



O PROCESSO DE ELETROCOALESCÊNCIA NA SEPARAÇÃO DE ÁGUA E ÓLEO EM EMULSÕES MODELO E DE PETRÓLEO

Bárbara de Farias Esteves

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Márcio Nele de Souza

Rio de Janeiro
Março de 2016

O PROCESSO DE ELETROCOALESCÊNCIA NA SEPARAÇÃO DE ÁGUA E
ÓLEO EM EMULSÕES MODELO E DE PETRÓLEO

Bárbara de Farias Esteves

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Márcio Nele de Souza, D. Sc.

Prof^a. Claudia Regina Elias Mansur, D.Sc.

Dra. Elizabeth Ferreira da Fonseca, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2016

Esteves, Bárbara de Farias

O Processo de Eletrocoalescência na Separação de Água e Óleo em Emulsões Modelo e de Petróleo / Bárbara de Farias Esteves. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XIX, 151 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 109-113.

1. Eletrocoalescência. 2. Emulsões de água em óleo. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

A minha família,

Fernando, Helena e Bernardo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de expressar minha gratidão aos meus orientadores Zé Carlos e Márcio Nele, por todo estímulo e orientação dados durante este trabalho. Toda confiança depositada em mim, e em minhas atividades, foram essenciais para meu desenvolvimento pessoal e como pesquisadora. Muito obrigada!

A toda equipe do LADEQ e LMSCP pelo apoio, companhia e aprendizado compartilhados ao longo desse ano.

À CAPES e as empresas Statoil e Sinochem pelo apoio financeiro nesse projeto.

À vó Nice e à Tia Cássia, minha família que sempre morou tão distante de mim, pôde se fazer presente e me encher de carinho e amor durante esta etapa de minha vida. Sou muito grata de poder ter compartilhado momentos felizes durante o último ano em que minha vó esteve entre nós.

À família que o Rio de Janeiro me proporcionou. Lony, pessoa sensacional e exemplo de vida a ser seguido, que de dona do apartamento em que aluguei meu quarto, tornou-se minha vó, mãe e amiga! Lu, minha eterna colega de moradia e parceira de luta e coragem para alcançarmos nossos objetivos. Ricardo, a pessoa mais especial e companheira que poderia ter surgido em minha vida. Sou muito feliz por ter sido uma das pessoas que você salvou no dia em que nos conhecemos: Eu te amo!

E acima de tudo, gostaria de agradecer a minha família maravilhosa, por quem dedico tudo em minha vida, e que, apesar de distantes fisicamente, são as pessoas mais presentes em meu coração e meus pensamentos. Pai, por ser o homem que mais amo e admiro nessa vida. Tua força, coragem e amor nunca vão me permitir parar de lutar: nem por mim, nem pela nossa família! Mãe, pela mulher apaixonada e dedicada às pessoas que ama, sempre ao meu lado em busca da minha felicidade e realização dos meus sonhos. Bernardo, o irmão que, apesar de tão diferente de mim, é a pessoa que mais consegue me entender e acreditar, comigo, nos meus sonhos. Amo vocês para sempre!

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

O PROCESSO DE ELETROCOALESCÊNCIA NA SEPARAÇÃO DE ÁGUA E ÓLEO EM EMULSÕES MODELO E DE PETRÓLEO

Bárbara de Farias Esteves

Março/2016

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Programa: Engenharia Química

O processo de eletrocoalescência é amplamente utilizado na indústria de petróleo para separação de emulsões de água em óleo. Porém, a compreensão dos mecanismos desse processo ainda não é completa devido à alta complexidade do sistema, que envolve interações eletrostáticas e dinâmicas. Assim, a presente dissertação busca compreender a relação entre os parâmetros de operação e o desempenho desse processo. Com esse intuito, foram desenvolvidas emulsões modelo e de petróleo, com diferentes estabilidades, diâmetros médios de gota e composição das fases oleosa e aquosa, para avaliação em um tratador eletrostático em batelada de escala laboratorial em relação aos efeitos ocasionados pela variação da tensão, frequência e tipo de onda aplicados a esses sistemas. Interpretações similares dos efeitos do processo de eletrocoalescência foram obtidas para as emulsões modelo e de petróleo. A presença de sal na fase aquosa, assim como menores diâmetros de gota e maiores concentrações de surfactantes, resultaram em emulsões mais estáveis. O aumento do valor dos parâmetros tensão e frequência foram acompanhados de menores teores de água ao final do processo, sendo que foi observado para a tensão a existência de um valor limite, característico de cada sistema, em que esse efeito torna-se contrário. O efeito da forma de onda relaciona-se com a tensão média, e conseqüentemente com a energia imposta ao sistema. Por isso, os efeitos das diferentes formas de onda sobre a eficiência de remoção de água se assemelham aos efeitos provocados pela tensão.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

WATER/OIL SEPARATION THROUGH ELECTROCOALESCENCE USING MODEL AND CRUDE OIL EMULSIONS

Bárbara de Farias Esteves

March/2016

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Department: Chemical Engineering

The electrocoalescence process is widely used in the petroleum industry for separation of water in oil emulsions. However, the understanding of process mechanisms is not yet complete due to the high complexity of the system, which involves electrostatic and dynamic interactions. Thus, this dissertation aims at understanding the relationship between the operating parameters and performance of this process. In order to do that, model and oil emulsions were developed with different stabilities, mean droplet diameters and composition of the oil and aqueous phases, treated in a laboratory scale batch electrostatic equipment, evaluating the effects caused by variations of the voltage, frequency and waveform of the electrical field. Similar results were obtained for the model and oil emulsions. The presence of salt in the aqueous phase, smaller drop diameters and larger surfactant concentrations allowed for preparation of more stable emulsions. The higher values of voltage and frequency were accompanied by lower water content at the end of the process, being observed that there is a limiting voltage value above which this effect is inverted. The effect of the waveform is related to the average voltage value, and consequently to the imposed energy. Therefore, the effect of the waveform on the water removal efficiency is similar to the effect of voltage.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS XII

LISTA DE TABELAS XVI

NOMENCLATURA XIX

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Motivação	2
1.2	Objetivos	3
1.2.1	Objetivos Específicos	4
1.3	Organização do Trabalho	4
2	REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1	Petróleo.....	6
2.1.1	Processo de Produção de Petróleo	8
2.1.1.1	Separação dos Fluidos Produzidos.....	12
2.2	Emulsões	15
2.2.1	Mecanismos de Estabilização.....	17
2.2.1.1	Repulsão Eletrostática	17
2.2.1.2	Estabilização Estérica.....	18
2.2.1.3	Efeito Gibbs-Marangoni.....	20
2.2.1.4	Estabilização por Partículas.....	20
2.3	Eletrocoalescência.....	21
2.3.1	Mecanismos do Processo de Eletrocoalescência	26
2.3.1.1	Forças Elétricas Envolvidas no Processo de Eletrocoalescência.....	29

2.3.1.1.1	Coalescência Dipolar	29
2.3.1.1.2	Eletroforese	30
2.3.1.1.3	Dieletroforese	30
2.3.2	Fatores que Afetam a Eletrocoalescência.....	32
2.3.2.1	Tensão	34
2.3.2.2	Frequência	35
2.3.2.3	Forma da Onda	35
2.4	Comentários Finais	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	Caracterização dos Óleos	38
3.1.1	Determinação da Viscosidade e da Densidade	38
3.1.2	Determinação da Tensão Interfacial	38
3.1.3	Determinação do Teor de Água.....	39
3.1.4	Determinação do Índice de Acidez Total (IAT).....	39
3.2	Preparo das Emulsões.....	39
3.3	Caracterização das Emulsões.....	42
3.3.1	Avaliação da Estabilidade da Emulsão	42
3.3.1.1	Perfilamento por <i>Laser - Backscattering</i>	42
3.3.1.2	Sedimentação em Tubo Graduado	42
3.3.2	Determinação do Diâmetro Médio de Gota	43
3.3.2.1	Microscópio Óptico.....	43

3.3.2.2	Espalhamento de Luz	43
3.3.3	Determinação da Viscosidade da Emulsão	44
3.3.4	Determinação da Condutividade das Fases Contínua e Dispersa da Emulsão 44	
3.4	Separação Eletrostática.....	44
3.4.1	Avaliação da Eficiência da Separação Eletrostática	47
3.4.1.1	Determinação do Teor de Água.....	47
3.4.1.2	Análise da Curva de Corrente Elétrica em Função do Tempo	47
3.4.1.3	Determinação do Tempo de Quebra da Emulsão	47
3.4.1.4	Determinação da Energia Gasta.....	47
3.4.1.5	Avaliação de Imagens Microscópicas da Emulsão.....	48
3.4.2	Análise Estatística dos Dados.....	48
3.4.2.1	Análise Univariável.....	48
3.4.2.2	Análise Multivariável.....	50
3.4.2.3	Cálculo do Erro Experimental	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1	Caracterização dos Óleos	52
4.2	Formulação e Caracterização das Emulsões	55
4.2.1	Formulação das Emulsões	55
4.2.2	Caracterização das Emulsões	58
4.3	Análise dos Resultados do Processo de Separação Eletrostática	64
4.3.1	Emulsão Modelo A.....	67

4.3.1.1	Conclusões Parciais: Emulsão Modelo A	75
4.3.2	Emulsão Modelo B	76
4.3.2.1	Conclusões Parciais: Emulsão B.....	82
4.3.3	Emulsão Modelo C	83
4.3.3.1	Conclusões Parciais: Emulsão C.....	90
4.3.4	Emulsão P Deionizada	91
4.3.4.1	Conclusões Parciais: Emulsão P Deionizada	97
4.3.5	Emulsão P Salina.....	98
4.3.5.1	Conclusões Parciais: Emulsão P Salina	104
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	105
5.1	Conclusões.....	105
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	108
6	BIBLIOGRAFIA	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas modelo de asfaltenos (ROMEIRO, 2003).	7
Figura 2: Mecanismo de estabilização por asfaltenos (FANCHI, 2006).	9
Figura 3: Repulsão estérica responsável por retardar a drenagem do filme e o processo de coalescência (FANCHI, 2006).	10
Figura 4: Agregado coloidal de asfaltenos e resinas (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).	11
Figura 5: Agregado coloidal de resinas e asfaltenos formando um filme interfacial (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).	11
Figura 6: Esquema ilustrativo de um separador trifásico (THOMAS, 2001).	13
Figura 7: Estrutura molecular básica de um surfactante (MYERS, 1999).	17
Figura 8: Gotas de água de uma emulsão do tipo água-em-óleo submetidas à repulsão elétrica, que as impedem de coalescerem (ALVES <i>et al.</i> , 2010).	18
Figura 9: Repulsão estérica na aproximação de duas superfícies com polímeros adsorvidos: (a) efeito da pressão osmótica, (b) efeito da restrição de volume (MYERS, 1999).	19
Figura 10: Partículas parcialmente molháveis por ambas as fases, orgânica e aquosa, e sua localização na interface do sistema (MYERS, 1999).	21
Figura 11: Esquema simplificado de um tratador eletrostático (WARREN <i>et al.</i> , 1998).	22
Figura 12: Tratador eletrostático de fluxo vertical com alimentação na parte inferior do vaso (STEWART e ARNOLD, 2009).	24
Figura 13: Tratador eletrostático de fluxo vertical com alimentação na parte superior do vaso (COUTINHO, 2005).	24

Figura 14: Esquema de um tratador eletrostático AC/DC. (NOIK <i>et al.</i> , 2006).	26
Figura 15: As etapas do processo de coalescência entre duas gotas (ALVES <i>et al.</i> , 2010).	27
Figura 16: Força dieletroforética de uma gota de água em meio oleoso (EOW, <i>et al.</i> , 2001).	31
Figura 17: Fórmula molecular do surfactante Span 80.	40
Figura 18: Fórmula molecular do surfactante Tween 80.	40
Figura 19: Dispersor T 25 digital ULTRA-TURRAX e o elemento dispersor N25 N-18 G.....	41
Figura 20: Amplificador de potência PD06035.....	45
Figura 21: Frasco de vidro encamisado acoplado ao amplificador de potência.	46
Figura 22: Conjunto de eletrodos do sistema de eletrocoalescência.	46
Figura 23: Gráfico representativo da quebra de uma emulsão, o seu ponto de inflexão e a área relacionada com a energia gasta no processo.	48
Figura 24: Gráfico da viscosidade dinâmica em função da temperatura para os óleos Exxsol e P.	52
Figura 25: Gráfico da viscosidade cinemática em função da temperatura para os óleos Exxsol e P.	53
Figura 26: Gráfico da densidade em função da temperatura para os óleos Exxsol e P. .	53
Figura 27: Imagem da Emulsão A na cubeta utilizada para avaliação do <i>backscattering</i> da amostra.....	57
Figura 28: Gráfico do <i>backscattering</i> em função da altura da amostra na cubeta para a Emulsão A.	59

Figura 29: Gráfico do <i>backscattering</i> em função da altura da amostra na cubeta para a Emulsão B.	60
Figura 30: Gráfico do <i>backscattering</i> em função da altura da amostra na cubeta para a Emulsão C.	60
Figura 31: Imagem das Emulsões P após 24 horas de repouso.	61
Figura 32: Imagem da Emulsão P Deionizada após uma semana de repouso.	61
Figura 33: Imagens microscópicas: a) Emulsão A, b) Emulsão B, c) Emulsão C, d) Emulsão P Deionizada e e) Emulsão P Salina.	62
Figura 34: Viscosidade das emulsões em função da taxa de cisalhamento.	64
Figura 35: Esquema ilustrativo das formas de onda.	66
Figura 36: Imagem da Emulsão Modelo A, após o processo de separação eletrostática, referente à Condição 10 (onda quadrada, 5 kV e 1000 Hz).	73
Figura 37: Gráfico da corrente elétrica em função do tempo para Emulsão Modelo A, referente à Condição 1.	74
Figura 38: Imagem da Emulsão Modelo A ao final do processo de separação eletrostática.	75
Figura 39: Gráfico da corrente elétrica em função do tempo para Emulsão B, referente à Condição 1.	77
Figura 40: Imagem do sistema formado pela Emulsão B, ao final do processo de separação eletrostática, referente à Condição 1.	81
Figura 41: Micrografia da Emulsão B, após o processo de separação eletrostática, referente à Condição 5.	82
Figura 42: Gráfico da corrente elétrica em função do tempo para Emulsão C, referente à Condição 3. As demais condições seguem a mesma tendência.	84

Figura 43: Imagem microscópica da Emulsão C após o processo de separação eletrostática, referente à Condição 2. As demais condições seguem a mesma tendência.	90
Figura 44: Imagem do sistema formado pela Emulsão C ao final do processo de separação eletrostática, referente à Condição 7. As demais condições seguem a mesma tendência.....	90
Figura 45: Gráfico da corrente elétrica em função do tempo para Emulsão P48 Deionizada, referente a Condição 5. As demais condições seguem a mesma tendência.	93
Figura 46: Micrografia da Emulsão P Deionizada após o processo de separação eletrostática, referente à Condição 4.....	96
Figura 47: Imagem do sistema formado pela Emulsão P Deionizada ao final do processo de separação eletrostática, referentes às Condição 12 e 4. As demais condições seguem a mesma tendência.	97
Figura 48: Gráfico da corrente elétrica em função do tempo para Emulsão P Salina, referente à Condição 5. As demais condições seguem a mesma tendência.	99
Figura 49: Micrografia da Emulsão P Salina após o processo de separação eletrostática, referente à Condição 4.	103
Figura 50: Imagem do sistema formado pela Emulsão P Salina ao final do processo de separação eletrostática, referente à Condição 12.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tensão interfacial calculada para os sistemas estudados.....	54
Tabela 2: Valores do teor de água e IAT para os óleos Exxsol e P.	54
Tabela 3: Condutividade das fases oleosas e aquosas.....	55
Tabela 4: Lista de surfactantes testados que não apresentaram estabilidade em um período de uma hora.....	56
Tabela 5: Composição da mistura de surfactantes.	57
Tabela 6: Resumo da formulação das emulsões em estudo.	58
Tabela 7: Diâmetro médio de gota das emulsões estudadas.	63
Tabela 8: Condições experimentais dos ensaios de separação eletrostática.	65
Tabela 9: Condições experimentais com valores normalizados.	67
Tabela 10: Resultados do teor de água, temperatura e diâmetro médio após o processo de separação eletrostática da Emulsão A.	68
Tabela 11: Parâmetros t , χ^2_{inf} , χ^2_{sup} , F_1 e F_2 calculados para cada conjunto de dados.....	69
Tabela 12: Resultados dos cálculos da análise univariável para os dados provenientes do processo de separação eletrostática da Emulsão A.	70
Tabela 13: Valores dos parâmetros estimados com base no Modelo Empírico 1.	72
Tabela 14: Valores dos parâmetros estimados com base no Modelo Empírico 2.	72
Tabela 15: Resultados do teor de água, tempo e energia de quebra para o processo de separação eletrostática da Emulsão B.	77
Tabela 16: Parâmetros t , χ^2_{inf} , χ^2_{sup} , F_1 e F_2 calculados para cada conjunto de dados.....	78

Tabela 17: Resultados dos cálculos da análise univariável para os dados provenientes do processo de separação eletrostática da Emulsão B.	79
Tabela 18: Valores dos parâmetros estimados com base no Modelo Empírico 1, para Emulsão B.	80
Tabela 19: Valores dos parâmetros estimados com base no Modelo Empírico 2, para a Emulsão B.	80
Tabela 20: Resultados do teor de água, tempo de quebra e energia média após o processo de separação eletrostática da Emulsão A.	83
Tabela 21: Parâmetros t , χ^2_{inf} , χ^2_{sup} , F_1 e F_2 calculados para cada conjunto de dados.	85
Tabela 22: Resultados dos cálculos da análise univariável para os dados provenientes do processo de separação eletrostática da Emulsão C.	86
Tabela 23: Valores dos parâmetros estimados com base no Modelo Empírico 1.	88
Tabela 24: Valores dos parâmetros estimados com base no Modelo Empírico 2.	89
Tabela 25: Resultados do teor de água e temperatura após o processo de separação eletrostática da Emulsão P Deionizada.	92
Tabela 26: Parâmetros t , χ^2_{inf} , χ^2_{sup} , F_1 e F_2 calculados para cada conjunto de dados.	93
Tabela 27: Resultados dos cálculos da análise univariável para os dados provenientes do processo de separação eletrostática da Emulsão P Deionizada.	94
Tabela 28: Valores dos parâmetros estimados com base no Modelo Empírico 1.	95
Tabela 29: Valores dos parâmetros estimados com base no Modelo Empírico 2.	95
Tabela 30: Resultados do teor de água e temperatura após o processo de separação eletrostática da Emulsão P Salina.	98
Tabela 31: Parâmetros t , χ^2_{inf} , χ^2_{sup} , F_1 e F_2 calculados para cada conjunto de dados referentes à Emulsão P Salina.	99

Tabela 32: Resultado dos cálculos da análise univariável para os dados provenientes do processo de separação eletrostática da Emulsão P Salina.	100
Tabela 33: Valores dos parâmetros estimados com base no Modelo Empírico 1.	101
Tabela 34: Valores dos parâmetros estimados com base no Modelo Empírico 2.	102

NOMENCLATURA

μ	viscosidade dinâmica
C_a	coeficiente de arrasto
d_g	diâmetro de gota
d	distância entre as superfícies próximas de duas gotas
E	intensidade do campo elétrico
f	frequência
F	F de Fisher
$F_{1/2}$	valor do parâmetro F de Fisher no limite superior ou inferior
F_n	força n
g	constante de aceleração gravitacional
GL	graus de liberdade
N	número de medidas independentes
η	viscosidade cinemática
P	potência
r	raio de gota
R	resistência
S_x^2	variância amostral
T	temperatura
U	energia
V_n	volume da espécie n
v_n	velocidade da espécie n
w_n	fração mássica do componente n
X	média amostral
x_i	dado amostrado
y_i	variável de entrada com valor i
z_i	variável de entrada i normalizada
ϵ_0	permissividade do vácuo
ϵ_n	permissividade ou constante dielétrica da espécie n
λ	forma de onda
μ_x	média verdadeira do conjunto de dados x
ρ	densidade
σ	tensão interfacial
σ_x	variância verdadeira do conjunto de dados x
τ	tensão de pico
τ_{RMS}	tensão RMS
$\chi^2_{inf/sup}$	valor do parâmetro Chi-quadrado no limite superior ou inferior

1 INTRODUÇÃO

O petróleo pode ser definido como uma mistura de ocorrência natural, constituído principalmente por hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados. Devido à mistura complexa, a caracterização completa dos compostos químicos presentes é praticamente impossível. Assim, a classificação dos petróleos é realizada com base em propriedades como ponto de ebulição, teor das frações SARA (teor de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) e a densidade na escala API. As características do óleo dependem do reservatório onde foi obtido. Viscosidade, densidade, coloração e presença de gás são características que variam significativamente com a região da exploração (THOMAS, 2001).

A produção de petróleo está associada à extração conjunta de água do reservatório. Essa se encontra, em parte, na forma de emulsão e tende a aumentar com a idade do reservatório. As emulsões de água em óleo são formadas em diversas etapas da produção e processamento do óleo e durante o transporte através de tubulações, válvulas e bombas, que ocasionam turbulência intensa na mistura, fornecendo energia suficiente para dispersão da água na fase contínua oleosa, ou vice-versa (FANCHI, 2006).

A existência de um sistema emulsionado é responsável pela geração de diversos problemas operacionais, além de aumentar os custos da unidade de produção, tendo em vista a necessidade de atingir certos padrões de especificação do produto, com o baixo teor de água. As emulsões são responsáveis por maiores perdas de carga nas tubulações, corrosão e deposição dos sais em equipamentos, aumento da utilização de produtos químicos, como os desemulsificantes, e maior consumo energético para aquecimento e vaporização da carga (THOMAS, 2001; FANCHI, 2006).

Diversas técnicas são utilizadas na indústria de petróleo para separação de água e óleo; ou seja, para promover a quebra da emulsão. Como exemplo dessas tecnologias, pode-se citar o uso de desemulsificantes químicos e métodos que utilizam energia mecânica, térmica e/ou elétrica para promover a coalescência das gotas de água e sua posterior separação. Devido à variedade de tipos de óleos e a complexidade das

emulsões e condições operacionais, que variam no decorrer do processo, os métodos de desemulsificação são de aplicações específicas (EOW e GHADIRI, 2002).

A técnica de eletrocoalescência é amplamente utilizada na indústria de petróleo, por conta da eficiência energética frente aos demais métodos. O processo se baseia na atuação das forças eletrostáticas geradas pelo campo elétrico aplicado ao sistema, responsável pela polarização das gotas de água dispersas no óleo, promovendo uma maior taxa de coalescência, que promove o aumento de tamanho suficiente para permitir a separação gravitacional (EOW e GHADIRI, 2002; SJOBLÖM, 2006; NOIK *et al.*, 2006).

Diversos fatores influenciam a eficiência desse processo, como a temperatura, natureza e intensidade do campo elétrico, geometria dos eletrodos e o tempo de residência no equipamento. Além dos parâmetros operacionais, as características do óleo e da emulsão são essenciais para melhor operação do sistema. Densidade e viscosidade dos fluidos, diâmetro das gotas de água, composição do óleo e fração de água na emulsão são parâmetros que devem ser avaliados durante a otimização do processo de eletrocoalescência (EOW *et al.*, 2001; STEWART e ARNOLD, 2009).

Apesar do processo de eletrocoalescência ser largamente difundido na indústria de petróleo, a complexidade dos fenômenos envolvidos nesse tratamento, devido às interações eletrostáticas e comportamentos hidrodinâmicos complexos, dificultam a completa compreensão do mecanismo de desemulsificação eletrostática de emulsões de água em petróleo (EOW *et al.*, 2001; CUNHA, 2008).

1.1 MOTIVAÇÃO

Nos dias atuais, uma demanda existe em relação a estudos sobre emulsões, visto nos últimos anos o crescente aumento de descobertas de novas reservas de petróleo pesado, caracterizados por apresentarem maiores quantidades de asfalto, um dos componentes responsáveis pela formação de emulsões estáveis (TREVISAN *et al.*, 2006).

Assim, no tratamento eletrostático de óleos pesados (densidade igual ou superior a 20°API), um dos principais problemas encontrados é a formação de uma emulsão de

água em petróleo muito estável. A separação efetiva dessa emulsão envolve altos custos de capital e operacionais e torna-se um grande desafio na produção de óleos pesados. Algumas das características que contribuem para maior dificuldade desse processo são a menor diferença de densidade entre as fases oleosa e aquosa, o que reduz a velocidade de separação gravitacional, a alta viscosidade do petróleo, maior presença de surfactantes naturais e gotas de água com menores diâmetros, resultante da produção desses tipos de petróleo (THOMASON *et al.*, 2005; BOSCHEE, 2012).

Um melhor conhecimento dos mecanismos envolvidos na separação eletrostática permitirão dimensionamento e operação mais eficientes dos equipamentos, e, conseqüentemente, redução no tamanho e peso dos equipamentos. Isto seria benéfico para a utilização na indústria de petróleo, visto as limitações das plataformas *offshore* e a redução dos custos operacionais dos equipamentos menores (EOW, 2001).

No Brasil, por exemplo, o campo de Peregrino, localizado a 85 km da costa do Rio de Janeiro, na parte sudoeste da Bacia de Campos, operado pela Statoil em parceria com a chinesa Sinochem (40% de participação), se destaca em relação à inovação tecnológica exigida para rentabilidade do processo de produção de óleo, visto que esse campo produz óleo com características diferentes dos demais óleos comumente processados no país, principalmente em relação à alta densidade e viscosidade, que elevam o teor de água produzida (STATOIL, 2015).

Além dos petróleos pesados, outros processos na indústria de petróleo com crescente demanda contribuem para a formação de emulsões estáveis, como os processos que envolvem aplicações com alta pressão e recuperação avançada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery* - EOR), dada a necessidade de aproveitamento dos poços já existentes (GRAVE e OLSON, 2014).

1.2 OBJETIVOS

O objetivo principal da presente dissertação é compreender a relação entre os parâmetros de operação e o desempenho do processo de eletrocoalescência usado para a separação de água e óleo em emulsões modelo e de petróleo.

1.2.1 Objetivos Específicos

Vários objetivos específicos são perseguidos no presente trabalho:

- a) Desenvolvimento e preparação de emulsões modelo para melhor avaliação dos efeitos do processo de eletrocoalescência sobre a eficiência da separação.
 - i. Obtenção de emulsões modelo com diferentes diâmetros médios de gota;
 - ii. Obtenção de emulsões modelo com formulação da fase aquosa dispersa composta por água deionizada e água salina;
- b) Desenvolvimento e preparação de emulsões com petróleo.
- c) Caracterização das emulsões desenvolvidas com base na estabilidade em campo gravitacional e propriedades físico-químicas.
- d) Realização de ensaios de eletrocoalescência, avaliando os efeitos da variação de tensão, frequência e tipo de onda, tendo como variáveis de resposta o teor de água, tempo de quebra da emulsão e energia gasta para a quebra da emulsão.
 - i. Utilizar nos ensaios de eletrocoalescência as emulsões modelo desenvolvidas;
 - ii. Utilizar nos ensaios de eletrocoalescência as emulsões de petróleo desenvolvidas.
- e) Avaliação estatística dos resultados obtidos nos ensaios de eletrocoalescência.
 - i. Utilização da análise univariável;
 - ii. Utilização de análise multivariável.
- f) Avaliar a eficiência da utilização de emulsões modelo para interpretação de dados obtidos com emulsões de petróleo.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O Capítulo 1 apresenta uma breve introdução do assunto dessa dissertação (o processo de eletrocoalescência), assim como a motivação e os objetivos a serem perseguidos nesse estudo.

A revisão da literatura é feita no Capítulo 2, em que são abordados os temas que envolvem o petróleo e sua produção, a formação de emulsões estáveis na indústria de petróleo, aspectos da teoria sobre emulsões e o processo de eletrocoalescência.

O Capítulo 3 descreve com detalhes os materiais e métodos empregados ao longo de todas as fases de desenvolvimento dessa dissertação.

O Capítulo 4 apresenta os resultados e discussões dos experimentos realizados e está dividido em três partes: caracterização dos óleos, desenvolvimento e caracterização das emulsões e o estudo de eletrocoalescência em bataelada em escala laboratorial.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões alcançadas e sugestões para trabalhos futuros provenientes dos estudos realizados neste trabalho.

Finalmente, no Capítulo 6 são encontradas as referências bibliográficas.

Essa dissertação foi integralmente realizada nos laboratórios LADEQ (Laboratório Avançado de Petróleo e Gás), LMSCP (Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos) e EngePol (Laboratório de Engenharia de Polimerização) do Programa de Engenharia Química da COPPE na Universidade Federal do Rio de Janeiro.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura apresentada neste capítulo é dividida em três seções: o petróleo, técnicas de produção e a formação de emulsões estáveis na indústria de petróleo, aspectos sobre a teoria de emulsões e a descrição do processo de eletrocoalescência.

2.1 PETRÓLEO

O petróleo é constituído predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos que contém outros elementos, como nitrogênio, enxofre e oxigênio. Metais também podem estar presentes na forma de sais de ácidos orgânicos (THOMAS, 2001).

As propriedades físicas e químicas do petróleo variam significativamente de acordo com o reservatório produtor. Os óleos podem variar de muito fluidos e claros, devido à grande proporção de destilados leves, a óleos viscosos e escuros, característicos de frações mais pesadas (FARAH, 2012).

Por conter centenas de compostos químicos, a separação em componentes puros ou misturas de composição conhecida é, na prática, impossível. Assim, uma maneira comum de caracterizar o petróleo é por meio da identificação dos principais grupos de componentes: hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos (THOMAS, 2001).

Os hidrocarbonetos saturados podem ser classificados como alcanos, normais ou de cadeia ramificada, e cicloalcanos. Na indústria de petróleo esses componentes são conhecidos, respectivamente, como hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos. Esses compostos são constituídos por ligações simples entre átomos de carbono e hidrogênio, o que define a baixa polaridade dessas moléculas. Os hidrocarbonetos aromáticos são aqueles que possuem um ou mais anéis benzênicos na molécula, podendo ainda apresentar grupos parafínicos ou benzênicos na estrutura. Esses compostos apresentam considerável estabilidade, odor característico e apresentam-se com maiores teores nas frações pesadas de petróleo (THOMAS, 2001).

Compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados são considerados como impurezas e tendem a se concentrar nas frações mais pesadas. A presença de compostos com enxofre aumenta a polaridade dos óleos, o que aumenta a estabilidade das emulsões, e são responsáveis pela corrosividade dos produtos derivados formados (H_2SO_4 e H_2SO_3 em meio aquoso). Compostos nitrogenados aumentam a capacidade de retenção de água em uma emulsão. Enfim, os composto oxigenados, aparecem na forma de ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos; tendem a se concentrar nas frações mais pesadas e são responsáveis pela acidez, odor e corrosividade dessas frações (THOMAS, 2001).

Resinas e asfaltenos são moléculas grandes e de estrutura aromática complexa com a presença de átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio na estrutura molecular. Essas moléculas apresentam alta polaridade e constituem unidades básicas de agregados moleculares. Os asfaltenos se diferenciam das resinas por possuírem maior número desses agregados (FARAH, 2012; THOMAS, 2001). A Figura 1 apresenta estruturas modelo de asfaltenos sugeridas pela literatura.

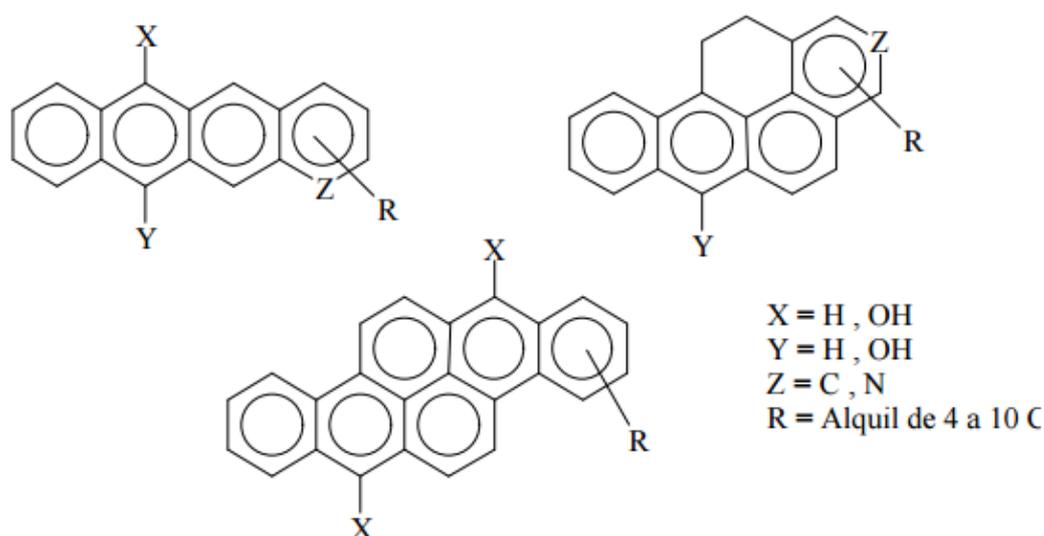


Figura 1: Estruturas modelo de asfaltenos (ROMEIRO, 2003).

As resinas são insolúveis em propano e solúveis em n-pentano e tolueno. Devido à sua inerente instabilidade, sofrem decomposição pela luz solar e pela presença de ar, sendo possivelmente precursoras de asfaltenos. As resinas apresentam menor polaridade do que os asfaltenos e são as principais responsáveis pela dispersão dos asfaltenos no petróleo (FARAH, 2012). Os asfaltenos podem ser definidos em termos de fração livre de parafinas que é insolúvel em n-pentano ou n-heptano, sendo solúvel em tolueno ou benzeno a quente. Também podem ser caracterizados pela insolubilidade em n-pentano (FARAH, 2012).

2.1.1 Processo de Produção de Petróleo

A produção de petróleo está associada à extração conjunta de gás e água do reservatório. A água pode estar na forma livre ou emulsionada, apresentando em sua composição a presença de contaminantes, tais quais sais, microorganismos, gases dissolvidos e material em suspensão. A quantidade de água produzida varia em função de diversos fatores, como as características do reservatório de produção, a idade dos poços produtores e os métodos de recuperação utilizados (THOMAS, 2001).

As emulsões de água em óleo são formadas em diversas etapas da produção e processamento do petróleo, como no interior dos reservatórios, durante o transporte através de tubulações, válvulas e bombas, que impõem turbulência intensa na mistura, fornecendo energia suficiente para dispersão da água na fase contínua oleosa (FANCHI, 2006).

Para a formação de uma emulsão estável, a presença de um agente emulsificante é indispensável. Componentes naturais do petróleo, como ácidos orgânicos, parafinas, resinas e asfaltenos, atuam de forma a estabilizar emulsões de água em óleo por meio da formação de um filme viscoelástico, rígido e mecanicamente forte, que resiste à coalescência das gotas dispersas (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002; FANCHI, 2006; SJOBLUM *et al.*, 2003).

Os asfaltenos apresentam a tendência de formar agregados e, mesmo na ausência de possíveis compostos sinérgicos, como as resinas, acredita-se que são os maiores contribuintes para a estabilidade das emulsões de água em petróleo. O comportamento

dominante está relacionado à capacidade de formação de um filme rígido, devido ao acúmulo desse componente na interface água-óleo. Assim, o mecanismo de retardamento do processo de coalescência das gotas se atrela à repulsão estérica ocasionada por esse componente surfactante e pela maior dificuldade de drenagem do filme intersticial, devido ao aumento da viscosidade na interface ocasionada pela presença dessas moléculas (SJOBLOM *et al.*, 2003; FINGAS e FIELDHOUSE, 2009; FANCHI, 2006). A Figura 2 ilustra o mecanismo de estabilização com asfaltenos e a Figura 3 ilustra o efeito da repulsão estérica.

Asfaltenos e resinas possuem estruturas básicas semelhantes, porém algumas diferenças são importantes. Asfaltenos não apresentam-se dissolvidos no petróleo: estão dispersos na forma coloidal. As resinas, ao contrário, encontram-se facilmente solúveis no óleo (THOMAS, 2001). Acredita-se então que as resinas solvatam naturalmente os asfaltenos, o que garante a estabilização da suspensão coloidal (FANCHI, 2006). Assim, a atuação conjunta de resinas e asfaltenos constitui um dos mecanismos para estabilização de emulsões de petróleo mais aceito e discutido na literatura.

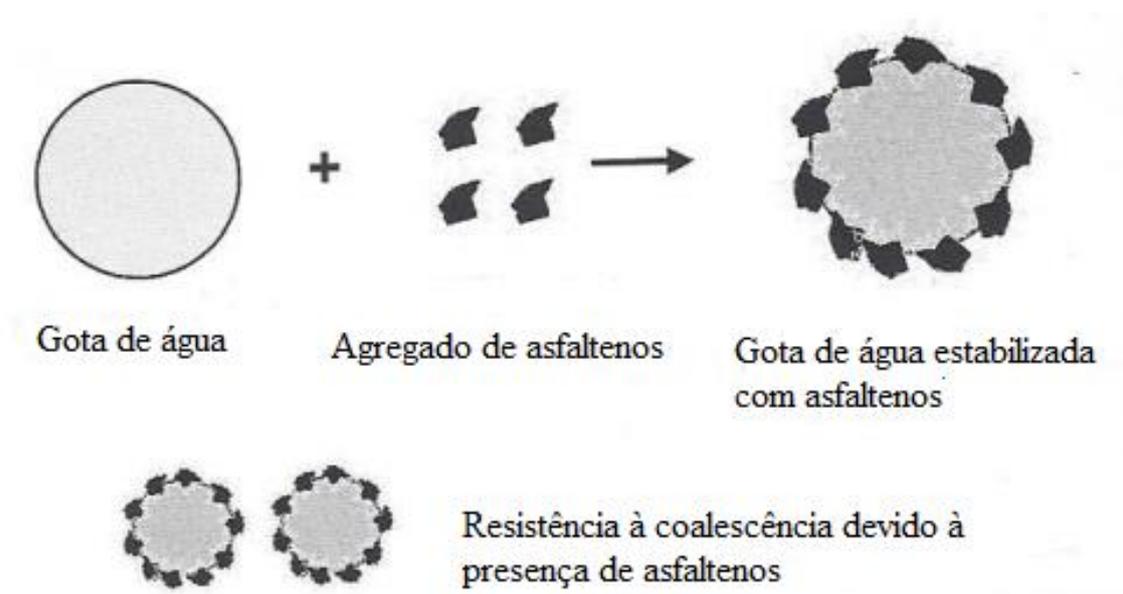


Figura 2: Mecanismo de estabilização por asfaltenos (FANCHI, 2006).

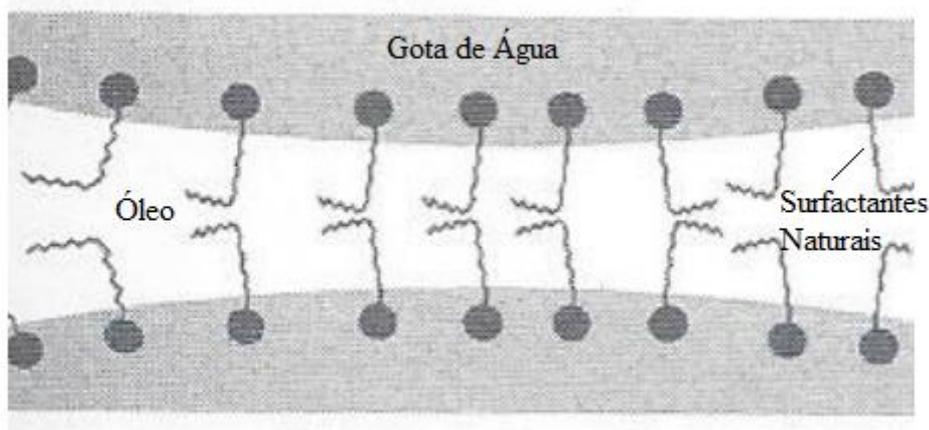


Figura 3: Repulsão estérica responsável por retardar a drenagem do filme e o processo de coalescência (FANCHI, 2006).

No petróleo, a extremidade polar das resinas interage com os núcleos polares dos asfaltenos, enquanto a parte apolar interage com o óleo, como é apresentado na Figura 4. Os núcleos polares dos asfaltenos também podem interagir entre si, o que gera a formação de agregados de asfaltenos solvatados por resina. Esses agregados apresentam a maior carga polar presente no petróleo, por conta dos heteroátomos presentes nas moléculas de asfaltenos que formam grupos polares, como aldeídos, carbonilas, corboxilas, aminas e amidas (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002; FANCHI, 2006).

Os agregados de asfaltenos podem se comportar como surfactantes, caso a interação com a interface seja energeticamente favorável em relação à interação destas moléculas com a fase orgânica. Além disso, o tamanho destes agregados deve ser pequeno, de maneira que a interação com a ponte de hidrogênio da água e a tensão interfacial sejam suficientes para mantê-los na interface (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002; FANCHI, 2006). SJOBLÖM *et al.* (2003) mostram que, em condições desfavoráveis do solvente, ou seja, na presença de água em uma emulsão, ocorre a saída das moléculas de resina, o que favorece a formação de maiores agregados de asfaltenos e a precipitação desses

agregados na interface. A Figura 5 ilustra o agregado de asfaltenos solvatado por resinas na interface água/óleo.

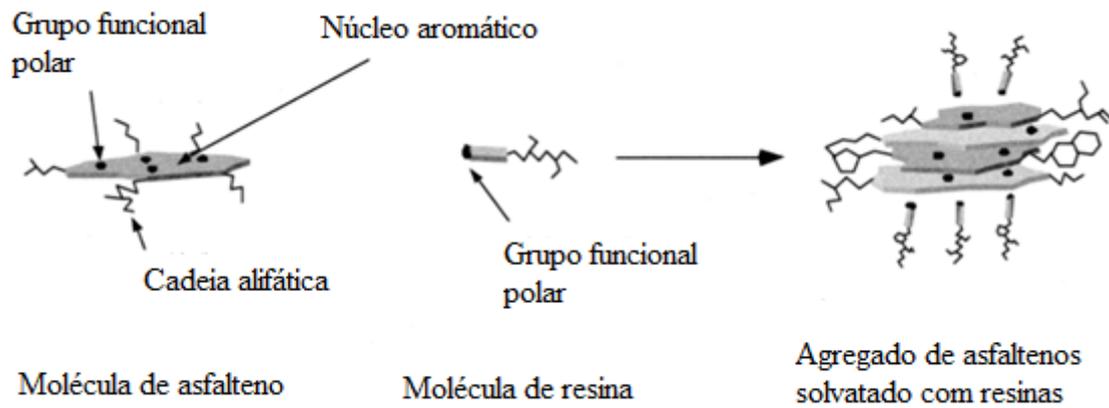


Figura 4: Agregado coloidal de asfaltenos e resinas (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

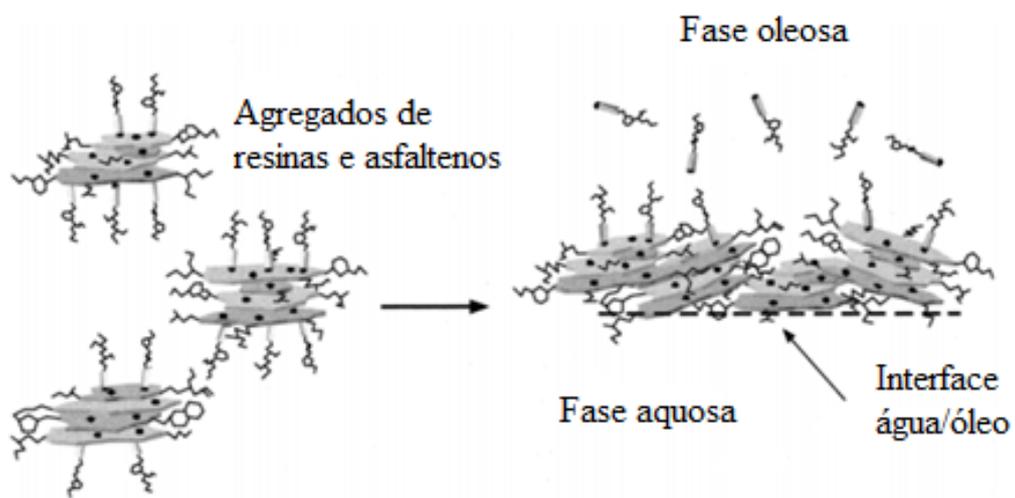


Figura 5: Agregado coloidal de resinas e asfaltenos formando um filme interfacial (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

A presença de água na produção do petróleo provoca inúmeros problemas nas etapas de produção, transporte e refino. Os maiores inconvenientes estão relacionados com (THOMAS, 2001; FANCHI, 2006):

- a) Superdimensionamento das instalações de coleta, armazenamento e transferência, incluindo bombas, linhas e tanques;
- b) Maior consumo energético;
- c) Corrosão nas tubulações;
- d) Incrustações, já que a presença de sais dissolvidos na água (cloretos, sulfatos e carbonatos de sódio, cálcio, bário e magnésio) pode provocar a deposição de materiais;
- e) Diminuição da vida útil e rendimentos dos catalisadores utilizados no refino, pela presença de sais de sódio;
- f) Corrosão nas colunas de destilação, pela presença de cloretos de cálcio e magnésio, responsáveis pela geração de ácido sulfúrico; as consequências podem estar relacionadas com poluição, perda de produto e até acidentes e explosões.

Assim, a separação da água produzida se torna necessária para que o petróleo atinja especificações de segurança e qualidade, com menor custo de processamento, visto que a presença de água pode levar a um tempo de operação mais longo nas unidades e equipamentos e a maiores custos com manutenção e consumo de produtos químicos (THOMAS, 2001; FANCHI, 2006).

2.1.1.1 Separação dos Fluidos Produzidos

O processamento primário dos fluidos produzidos (petróleo, água e gás) se inicia nos vasos de separação, ainda na plataforma. O separador bifásico atua na separação gás/líquido, enquanto o separador trifásico atua na separação gás/água/óleo. Separadores trifásicos, ou extratores de água livre, são utilizados para separar e remover a água livre que pode estar presente no processo.

A Figura 6 mostra o esquema de um separador trifásico. O fluido entra no separador e choca-se com defletores de entrada, que provocam mudança brusca na velocidade e direção do fluido, evitando a dispersão do líquido na fase gasosa pela diminuição da turbulência. A força da gravidade é responsável pela separação das gotículas líquidas mais pesadas que deixam o gás e se acumulam no fundo do vaso, onde um tempo de retenção apropriado é estipulado para desprendimento do gás do líquido. O gás flui para a parte superior do equipamento, onde existe um extrator de névoa, para aglutinação e coalescência de gotas pequenas ainda não separadas. Um condutor de líquido é utilizado para não perturbar a interface óleo/água e um condutor de gás (ou chaminé) é necessário para equalizar a pressão de gás entre a seção de coleta inferior de líquido e a seção superior de decantação. O espalhador abaixo da interface óleo/água faz com que o óleo suba a partir deste ponto, a água desça por ele e qualquer gotícula de óleo que for arrastada para a parte inferior tenda a subir em contracorrente com o fluxo de água (THOMAS, 2001).

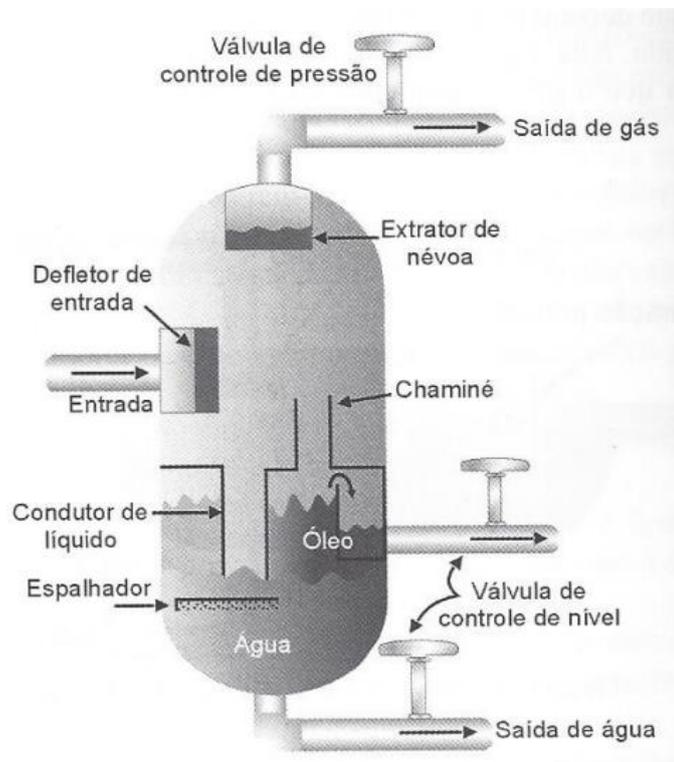


Figura 6: Esquema ilustrativo de um separador trifásico (THOMAS, 2001).

Após a passagem pelos tanques de decantação, grande parte da água na forma livre é separada do óleo. A fim de remover a água que permanece na forma emulsionada, outros processos devem ser aplicados para a separação efetiva da fase aquosa presente. É indicado um teor de água associada ao petróleo igual ou inferior a 1% v/v, quantidade essa que é exigida pelas refinarias (THOMAS, 2001; SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

Diversos métodos para remoção da água emulsificada no petróleo estão disponíveis, como a adição de agentes desmulsificantes, ajuste de pH, sedimentação gravitacional e centrífuga, filtração, separação por membranas, técnicas envolvendo tratamento térmico e eletrocoalescência. Além disso, é possível a utilização de combinações de técnicas para obter o processo mais adequado para um dado sistema (THOMAS, 2001; EOW, 2001).

O processo de eletrocoalescência, porém, é amplamente utilizado na indústria do petróleo para a separação de emulsões de água em óleo, visto ser considerado o melhor método por causa de elevada eficiência energética, quando comparado aos demais métodos (EOW *et al.*, 2001; SJOBLÖM, 2006). Além disso, apresentam vantagens em relação aos pontos de vista ambiental e econômico (NOIK *et al.*, 2006), por conta da redução do uso de fontes térmicas e desmulsificantes químicos no processo (LESAINTE *et al.*, 2009; FANCHI, 2006).

O mecanismo de eletrocoalescência baseia-se na atuação das forças eletrostáticas geradas pelo campo elétrico aplicado ao sistema, responsável pela polarização das gotas de água dispersas no óleo. A polarização promove uma maior taxa de coalescência das gotas, de maneira que as gotas atinjam um tamanho suficientemente grande para permitir a separação gravitacional das gotas em relação à fase contínua. (EOW e GHADIRI, 2002; EOW *et al.*, 2001; STEWART e ARNOLD, 2009).

Apesar da larga utilização e das vantagens intrínsecas da técnica, a compreensão dos mecanismos desse processo ainda não é completa, dada a complexidade do sistema, que envolve interações eletrostáticas e hidrodinâmicas. Um melhor conhecimento dos mecanismos envolvidos na separação eletrostática pode permitir dimensionamentos mais eficientes dos equipamentos e, conseqüentemente, a redução do tamanho e do peso dos

equipamentos, o que pode ser benéfico para a utilização na indústria de petróleo, dadas as limitações de peso e espaço das plataformas *offshore* (EOW, 2001).

Maiores detalhes do processo de separação eletrostática serão discutidos no decorrer desta dissertação.

2.2 EMULSÕES

Emulsões são dispersões coloidais em que um líquido é disperso em uma fase contínua líquida, de diferente composição (SCHRAMM, 2005). As gotas dispersas possuem dimensões que variam de 1 a 1000 nm (SCHRAMM, 1992). MYERS (1999) define emulsão como uma mistura heterogênea de, ao menos, um líquido imiscível disperso em outro na forma de gotas, com diâmetros maiores que 0,1 μm .

A maioria das emulsões é formada por uma fase aquosa e outra hidrofóbica, constituída de hidrocarbonetos e comumente chamada de fase oleosa. Assim, as emulsões podem ser classificadas como emulsões do tipo água em óleo (w/o), nas quais a água encontra-se dispersa no óleo (fase contínua), ou emulsões do tipo óleo em água (o/w), em que o óleo encontra-se disperso na água (MYERS, 1999).

A preparação de uma emulsão exige a formação de uma grande área interfacial entre os dois líquidos imiscíveis, o que exige um trabalho proporcional à tensão interfacial do sistema. Dessa forma, emulsões são caracterizadas como sistemas termodinamicamente instáveis por natureza, visto sua tendência de buscar o estado de menor energia livre por meio da redução de área interfacial, alcançado quando ocorre a separação das fases (MYERS, 1999).

Apesar das condições descritas, é possível a formação de emulsões que resistem ao processo de desemulsificação e permanecem estáveis por períodos que podem variar de semanas, meses ou anos (SCHRAMM, 2005). Para obtenção dessas emulsões meta-estáveis, além dos líquidos imiscíveis são utilizados agentes emulsificantes e intensa agitação, para tornar possível a dispersão da fase descontínua na fase contínua (STEWART e ARNOLD, 2009). A estabilidade de emulsões depende de diversos fatores, tais como: a diferença de densidade entre as fases aquosas e oleosa; o tamanho

das gotas da fase dispersa; a viscosidade; a tensão interfacial e a presença e concentração de agentes emulsificantes (STEWART e ARNOLD, 2009).

Emulsificantes ou estabilizantes têm como função diminuir a energia requerida para a formação das gotas (ou seja, diminuição da tensão interfacial do sistema) e retardar o processo de coalescência das gotas. Assim, espontaneamente os emulsificantes tendem a se localizar na interface líquido-líquido da emulsão (MYERS, 1999).

Existem quatro grupos de materiais que podem atuar como agentes emulsificantes e/ou estabilizadores: materiais iônicos, os quais são responsáveis pela formação de uma barreira eletrostática entre as gotas dispersas; partículas sólidas inorgânicas, que aumentam a estabilidade de emulsões por meio da formação de uma barreira física; polímeros, cujos efeitos são decorrentes da barreira estérica e física formada na interface; e surfactantes, capazes de aumentar a estabilidade do sistema por meio da diminuição da tensão interfacial entre a fase aquosa e o óleo (MYERS, 1999).

Surfactantes são classificados como substâncias anfifílicas, visto que sua estrutura, como representada na Figura 7, apresenta um componente que possui maior afinidade pela fase aquosa (hidrofílico) e outro com maior afinidade pela fase oleosa (hidrofóbico) (MYERS, 1999). A orientação energeticamente mais favorável para essas moléculas são as interfaces, onde cada parte da molécula fica em contato com a fase de maior afinidade, de modo a formar monocamadas de agentes tensoativos. Uma consequência dessa orientação é a diminuição da tensão interfacial inicial do sistema, visto que a adição de uma força de expansão (que age de forma contrária à tensão interfacial) diminui o trabalho necessário para migrar uma molécula de solvente para a superfície e, conseqüentemente, aumentar a área específica da mistura (SCHRAMM, 2005).

O conceito de HLB (*hydrophilic-lipophilic balance*) deriva do método possivelmente mais utilizado para predição do tipo de emulsão que é gerada a partir de um tipo ou mistura de surfactantes. O HLB é uma escala empírica que descreve o balanço entre tamanho e força dos grupos hidrofílicos e lipofílicos em uma molécula de emulsificante. Para surfactantes não iônicos, a escala de HLB varia de 0 a 20, enquanto

para surfactantes iônicos, os valores de HLB são superiores a 20. O valor do HLB para diversos surfactantes pode ser encontrado na literatura (SCHRAMM, 2005).

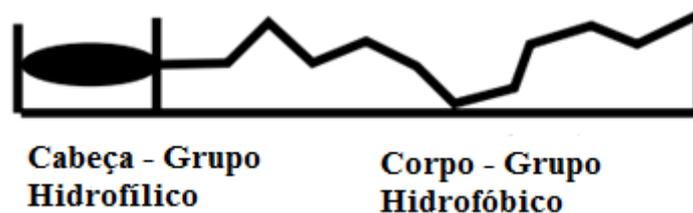


Figura 7: Estrutura molecular básica de um surfactante (MYERS, 1999).

O conceito de HLB (*hydrophilic-lipophilic balance*) deriva do método possivelmente mais utilizado para predição do tipo de emulsão que é gerada a partir de um tipo ou mistura de surfactantes. O HLB é uma escala empírica que descreve o balanço entre tamanho e força dos grupos hidrofílicos e lipofílicos em uma molécula de emulsificante. Para surfactantes não iônicos, a escala de HLB varia de 0 a 20, enquanto para surfactantes iônicos, os valores de HLB são superiores a 20. O valor do HLB para diversos surfactantes pode ser encontrado na literatura (SCHRAMM, 2005).

Em geral, para obter uma emulsão de água em óleo, o HLB do surfactante, ou da mistura de surfactantes, deve estar na faixa de 3 a 6, enquanto para obter uma emulsão de óleo em água essa faixa deve estar entre 8 e 18. A mistura de surfactantes, um mais solúvel na fase aquosa e outro na fase oleosa, pode se mostrar mais eficiente para a estabilização de emulsões, visto que o efeito sinérgico pode aumentar a eficácia da adsorção na interface, assim como as forças de repulsão na superfície (MYERS, 1999).

2.2.1 Mecanismos de Estabilização

2.2.1.1 Repulsão Eletrostática

A repulsão elétrica pode ser observada na etapa de aproximação das gotas dispersas em um processo de coalescência. Como mostra a Figura 8, duas superfícies

carregadas com mesmo sinal, ao se aproximarem, geram uma força de repulsão (repulsão de Coulomb) ocasionada pela superposição da dupla camada elétrica, que se opõe a diminuição a distância de separação entre as partículas (SCHRAMM, 2005). A ação de íons adsorvidos na superfície da fase dispersa está baseada na imposição de uma barreira eletrostática nas gotas que se aproximam. Além disso, podem ocasionar mudanças em propriedades físicas locais do sistema, tais como a viscosidade, a densidade e a constante dielétrica (MYERS, 1999). Forças eletrostáticas não exercem um papel dominante no processo de estabilização para emulsões de água em óleo, dada a baixa constante dielétrica da fase contínua (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

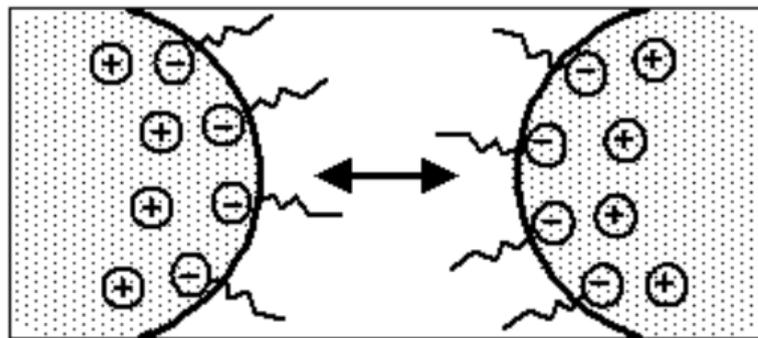


Figura 8: Gotas de água de uma emulsão do tipo água-em-óleo submetidas à repulsão elétrica, que as impedem de coalescerem (ALVES *et al.*, 2010).

2.2.1.2 Estabilização Estérica

A resistência de interação entre espécies adsorvidas nas superfícies das gotas dispersas é chamada de repulsão estérica (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002). Materiais poliméricos com características apropriadas podem ser utilizados de forma a adsorver fortemente na interface entre a fase contínua e a fase dispersa do sistema, promovendo uma barreira estérica entre as gotas. Além disso, as propriedades de solvatação servem para aumentar a espessura da camada adsorvida, aumentar a viscosidade interfacial e introduzir outros fatores que tendem a favorecer a estabilização do sistema (MYERS, 1999).

Na aproximação de duas superfícies adsorvidas com polímeros, dois fenômenos básicos responsáveis pela repulsão estérica podem ser visualizados: um efeito osmótico, devido ao aumento na concentração local das espécies adsorvidas, e um efeito de restrição entrópica (Figura 9). Antes do contato das camadas adsorvidas, a concentração local de cadeias de polímero entre as partículas aumenta, dando origem a um efeito de pressão osmótica, em que as moléculas de solvente tendem a se mover para a área entre as superfícies. No momento em que ocorre a interpenetração das camadas, as cadeias de polímero começam a perder graus de liberdade, devido à restrição de volume, o que gera uma diminuição da entropia. Assim, para recuperação da entropia perdida, as moléculas tendem a se afastar e o resultado é uma barreira de energia que retarda a aproximação e coalescência das gotas dispersas (MYERS, 1999).

Em emulsões do tipo água em óleo, a estabilização por repulsão estérica dá-se principalmente pela presença de agregados de resina e asfaltenos, caracterizados por grandes cadeias carbônicas que adsorvem na superfície das gotículas, atuando como uma barreira à aproximação de outras gotas, dada a tendência de interação com a fase orgânica contínua (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

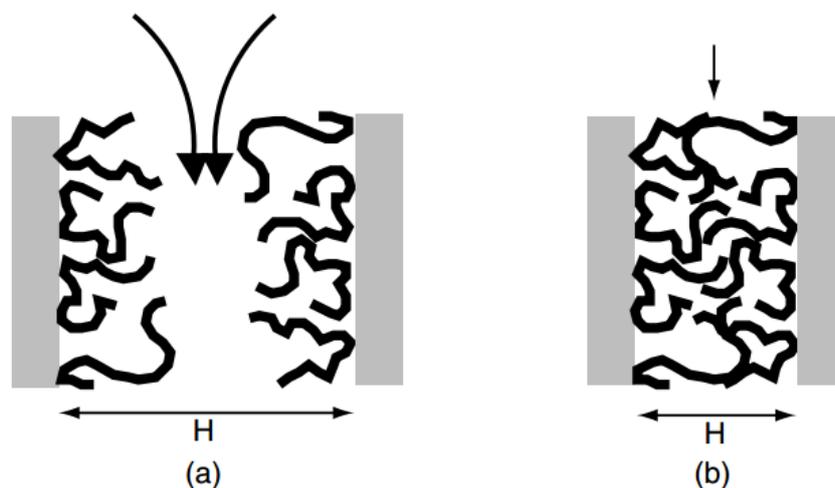


Figura 9: Repulsão estérica na aproximação de duas superfícies com polímeros adsorvidos: (a) efeito da pressão osmótica, (b) efeito da restrição de volume (MYERS, 1999).

2.2.1.3 Efeito Gibbs-Marangoni

O processo de coalescência das gotas dispersas em uma fase contínua envolve a redução do filme intersticial por meio da drenagem do líquido até um valor crítico, abaixo do qual ocorre o rompimento. A expansão do filme e o fluxo de líquido na região intersticial são responsáveis por menores quantidades de surfactantes entre as duas gotas e, conseqüentemente, maiores tensões interfaciais locais. Assim, um gradiente de concentração de surfactantes, e de tensão interfacial, pode ser observado. Esses gradientes são responsáveis por um fluxo reverso, por meio do qual os emulsificantes difundem das regiões de menores tensões interfaciais para regiões de maiores tensões, arrastando consigo o líquido. Esse processo é denominado efeito de Gibbs-Marangoni. Por atuar de forma contrária à drenagem do filme intersticial, esse efeito pode ser considerado um mecanismo adicional de estabilização de emulsões (SCHRAMM, 2005).

Para sistemas de água em petróleo, esse mecanismo pode não ser muito significativo, dada a presença de um filme rico em moléculas grandes, como asfaltenos, e a alta viscosidade interfacial, fatores que dificultam a mobilidade e, conseqüentemente a transferência de massa dos emulsificantes (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

2.2.1.4 Estabilização por Partículas

Partículas sólidas inorgânicas com dimensões coloidais quando adsorvidas na interface entre a água e o óleo são capazes de aumentar a estabilidade de emulsões devido à formação de um filme interfacial mais rígido e com maior resistência mecânica ao processo de coalescência (MYERS, 1999). Sílica, argila, carbonatos e sulfatos, e resíduos de corrosão (como óxidos e sulfeto de ferro) são exemplos de sólidos comumente encontrados dispersos no petróleo (KRALOVA, 2011).

As partículas sólidas devem ser pequenas, quando comparadas à fase dispersa, e serem umedecidas por ambas as fases. Para que sua localização seja a interface do sistema (Figura 10), a estabilidade em ambos os líquidos deve ser limitada. A molhabilidade da partícula está ligada ao ângulo de contato existente entre as três fases envolvidas, e deve ser preferencialmente maior para a fase contínua (MYERS, 1999).



Figura 10: Partículas parcialmente molháveis por ambas as fases, orgânica e aquosa, e sua localização na interface do sistema (MYERS, 1999).

SULLIVAN e KILPATRICK (2002) discutiram os efeitos de partículas sólidas sobre a estabilidade de emulsões, reafirmando que, quando partículas sólidas são parcialmente molháveis pela água e pelo óleo, elas podem interagir com as fases orgânicas e aquosas, gerando emulsões estáveis. Partículas hidrofóbicas tendem a estabilizar emulsões de água em óleo, enquanto as hidrofílicas estabilizam emulsões de óleo em água. Em relação ao comportamento de asfaltenos e agregados de asfaltenos adsorvidos, o estudo mostra que o aumento da quantidade de agregados adsorvidos nas partículas sólidas afeta o ângulo de contato e, para partículas hidrofílicas, aumenta a molhabilidade pela fase oleosa. Além disso, por meio da avaliação do campo elétrico crítico e do teor de água após o processo de centrifugação em sistemas modelos e com petróleo, foi observado que menores partículas em maiores concentrações aumentam a estabilidade do sistema.

2.3 ELETROCOALESCÊNCIA

A aplicação de campos elétricos externos para a separação de emulsões de água em óleo foi introduzida há mais de cem anos, com as patentes pioneiras desenvolvidas por COTTREL e SPEED (1911) e COTTRELL (1911). Desde então, o processo de eletrocoalescência, que visa ao aumento da taxa de coalescência entre as gotas dispersas em um fluido contínuo oleoso e a consequente melhora na separação de fases do

sistema, vem sendo amplamente utilizado para a quebra de emulsões na indústria de petróleo (EOW e GHADIRI, 2002; NOIK *et al.*, 2006; MHATRE, 2015).

O campo elétrico, porém, só é eficiente para o aumento da taxa de coalescência das gotas dispersas em uma emulsão quando a fase contínua apresenta permissividade (ou constante dielétrica), capacidade de uma material de polarizar frente a um campo elétrico, muito inferior em relação à fase dispersa. Além disso, a fase contínua deve apresentar baixa condutividade e agir como isolante entre os eletrodos (EOW e GHADIRI, 2002).

De maneira generalizada, um separador eletrostático é composto por um tanque equipado com eletrodos, onde um potencial elétrico deve ser aplicado. A emulsão de água em óleo a ser tratada é introduzida no equipamento e, na região próxima aos eletrodos e por meio da atuação do campo elétrico, a coalescência das gotas é promovida. Quando as gotas de água atingem tamanho suficiente para separação, a água sedimenta e é retirada pela parte inferior do tratador eletrostático, enquanto o óleo é retirado pela parte superior (EOW e GHADIRI, 2002). A Figura 11 apresenta um esquema simplificado do fluxo em um tratador eletrostático.

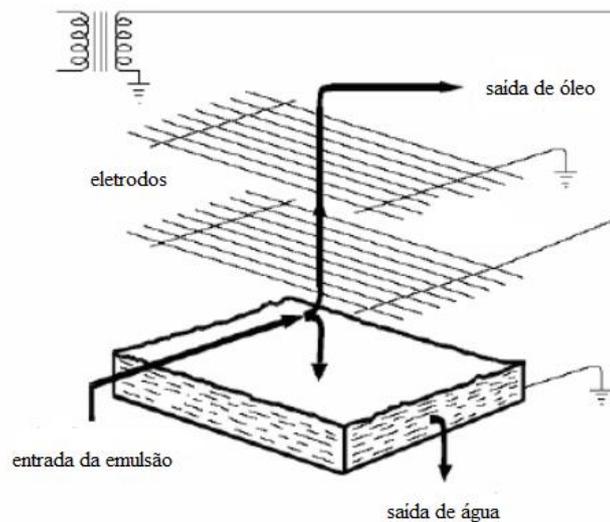


Figura 11: Esquema simplificado de um tratador eletrostático (WARREN *et al.*, 1998).

Diversos tipos de campo elétrico podem ser utilizados no processo de eletrocoalescência, embora quatro tipos podem ser enfatizados: campo alternado (*alternating current* - AC), campo contínuo (*direct current* - DC), combinação de campo alternado com campo contínuo (AC/DC) e campo contínuo pulsante (DC pulsante). Assim, o mecanismo do processo de separação eletrostática depende da natureza do campo aplicado, sendo que uma característica que deve ser levada em conta é a quantidade de água dispersa no sistema, dada a possibilidade de curto-circuito. (EOW, 2001; EOW e GHADIRI, 2002; NOIK *et al.*, 2006).

Equipamentos com campos AC são os mais antigos no mercado e comumente utilizados na indústria de petróleo, principalmente por conta da maior tolerância do teor de água e da baixa tendência à corrosão eletrolítica. O efeito predominante desse mecanismo é a polarização das gotas dispersas no sistema, que tendem a se polarizar, deformar e se atraírem mutuamente (EOW e GHADIRI, 2002; EOW, 2001).

Os tratadores eletrostáticos AC atuam unicamente com corrente alternada, com frequência usual entre 50-60 Hz, apresentando fluxo vertical ou horizontal. Tratadores verticais atuam de forma que, após a entrada do fluido no vaso com auxílio de distribuidores, que mantêm a emulsão a ser tratada homogênea, o fluido se desloca de forma ascendente ou descendente para a região dos eletrodos. A parte inferior do vaso se caracteriza pela seção de acúmulo de água (região de sedimentação) e a região dos eletrodos é denominada zona de eletrocoalescência. O óleo tratado é retirado pela parte superior do vaso, enquanto que a água é removida pela parte inferior (STEWART e ARNOLD, 2009; NOIK *et al.*, 2006). A Figura 12 exibe um tratador eletrostático vertical com fluxo ascendente, denominado de baixa velocidade. Nele, a emulsão é alimentada pela parte inferior, onde já se inicia alguma coalescência das gotas. À medida que a emulsão sobe em direção ao campo elétrico, e o gradiente de tensão aumenta para completar o processo de eletrocoalescência, a emulsão é “lavada” pela fase aquosa, que retém sais e outras partículas cristalinas. O modelo Silectric® do fabricante Petreco® segue este arranjo (STEWART e ARNOLD, 2009; COUTINHO, 2005).

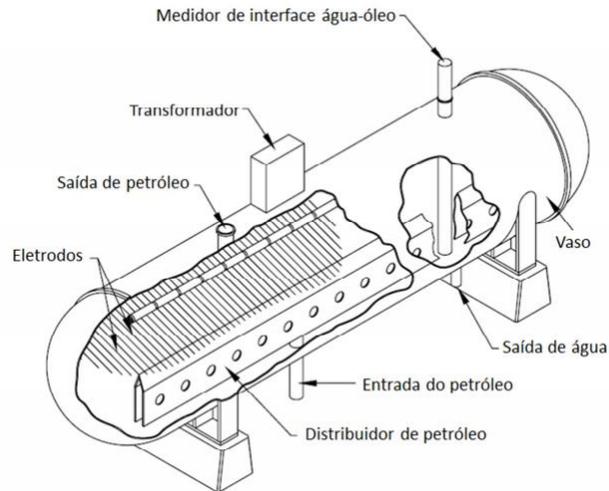


Figura 12: Tratador eletrostático de fluxo vertical com alimentação na parte inferior do vaso (STEWART e ARNOLD, 2009).

A Figura 13 apresenta um tratador eletrostático AC vertical com fluxo descendente de alta velocidade. Os eletrodos se apresentam em forma de grades horizontais e a emulsão é injetada diretamente entre os eletrodos. O modelo comercial Bielectric[®] do fabricante Petreco[®], o modelo EDGE[®] do fabricante Howe-Baker[®] e o modelo TriVolt[®] do fabricante Natco[®] seguem genericamente este arranjo.

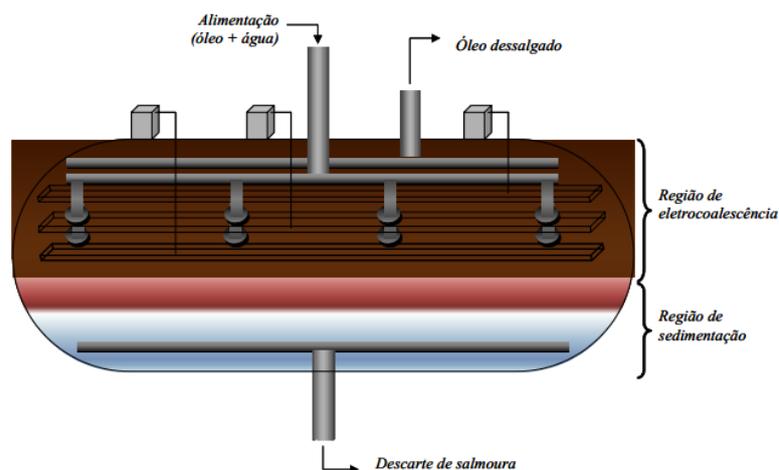


Figura 13: Tratador eletrostático de fluxo vertical com alimentação na parte superior do vaso (COUTINHO, 2005).

Tratadores de fluxo horizontal apresentam linhas de saída posicionadas nas extremidades laterais, o que força o escoamento a seguir a direção longitudinal do vaso. Por esse motivo, a emulsão é exposta a sucessões de campos elétricos, como múltiplos estágios, e o fluxo principal não compete com a sedimentação de água (STEWART e ARNOLD, 2009; ANZAI, 2013).

O campo DC é utilizado em sistemas com menores teores de água da fase dispersa, como na desitradção de produtos refinados de baixa condutividade, já que possibilita a corrosão eletrolítica em virtude das correntes elétricas unidirecionais, capazes de produzir arcos elétricos e curto-circuitos. O mecanismo predominante relaciona-se com o movimento eletroforético. Assim, o percurso médio das gotas em um campo contínuo é muito maior que em campo AC, onde as gotas tendem a oscilar em torno de sua posição média. O que pode ser observado então é que existe uma maior probabilidade da taxa de colisões das gotas, e da conseqüente coalescência das gotas, por conta do deslocamento das gotas entre os eletrodos. Logo, eliminando a sensibilidade ao teor de água no sistema, tratadores DC se mostrariam mais eficientes em relação aos tratadores AC (EOW e GHADIRI, 2002; NOIK *et al.*, 2006; SJOBLOM, 2006).

O campo de AC/DC combinados apresenta as características dos dois sistemas: tolerância a maiores teores de água do campo AC e alta eficiência do campo DC. Nesta tecnologia são utilizados os chamados eletrodos compostos, placas feitas de material não-condutivo que apresentam uma região central condutiva. A vantagem frente aos eletrodos convencionais (metálicos) diz respeito ao momento da ocorrência de arcos elétricos: quando o arco ocorre numa região localizada, a área da placa afetada é descarregada sem que o processo seja cessado, o que não ocorre nos eletrodos metálicos, em que toda a placa colapsa e o processo deve ser interrompido (NOIK *et al.*, 2006).

A tecnologia Dual Polarity[®] da Natco exemplifica essa configuração, que é esquematizada na Figura 14. Os eletrodos estão dispostos verticalmente na região onde é gerada uma corrente contínua por meio da alternância entre os pólos positivos e negativos a que os eletrodos estão conectados. Uma ponte retificadora é responsável

pela retificação da corrente alternada com frequência de 50-60 Hz, o que permite a passagem apenas de uma polaridade. A emulsão é colocada em contato com o campo AC na região entre os eletrodos e a interface água-óleo, que deve estar aterrada. A alimentação no vaso é realizada na região próxima à interface, onde o campo AC com gradiente baixo é capaz de coalescer as maiores gotas. A emulsão segue em direção ao campo DC, com maior gradiente, para a finalização do processo de separação (NOIK *et al.*, 2006; COUTINHO, 2005).

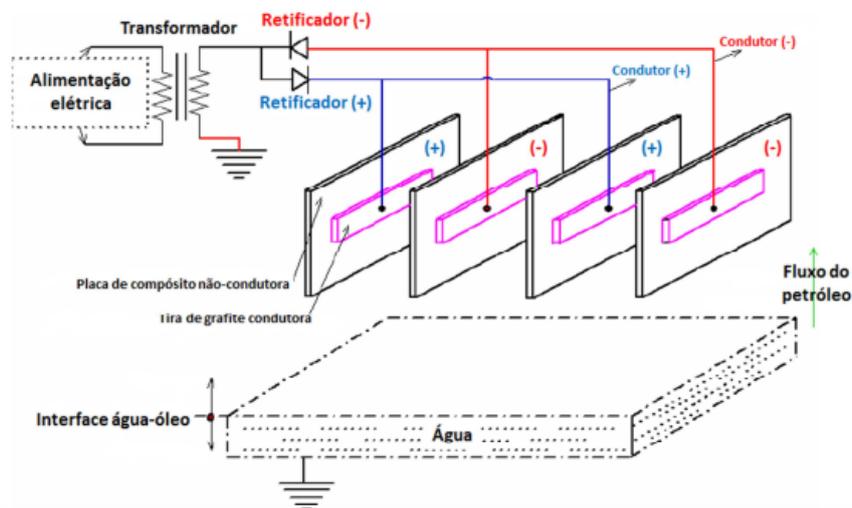


Figura 14: Esquema de um tratador eletrostático AC/DC. (NOIK *et al.*, 2006).

Finalmente, o campo DC pulsado baseia-se na formação de dipolos induzidos nas gotas dispersas, que sofrem atração e coalescência entre si. Esse mecanismo nos dias atuais é aplicado majoritariamente em tecnologias da indústria de alimentos (NOIK *et al.*, 2006; EOW e GHADIRI, 2002).

2.3.1 Mecanismos do Processo de Eletrocoalescência

O processo de coalescência entre gotas em um meio imiscível é descrito por três etapas (Figura 15): na primeira ocorre a aproximação das gotas, que se mantêm separadas por um filme do líquido da fase contínua; em seguida, observa-se a drenagem

desse filme intersticial até um valor crítico, abaixo do qual qualquer perturbação ou instabilidade ocasiona a ruptura; e a etapa final, com a coalescência entre as gotas (EOW *et al.*, 2001; MHATRE, 2015). O processo se dá até as gotas atinjam tamanho suficiente para serem separadas da fase contínua por sedimentação gravitacional e a separação entre as fases, ou quebra da emulsão, seja alcançada.

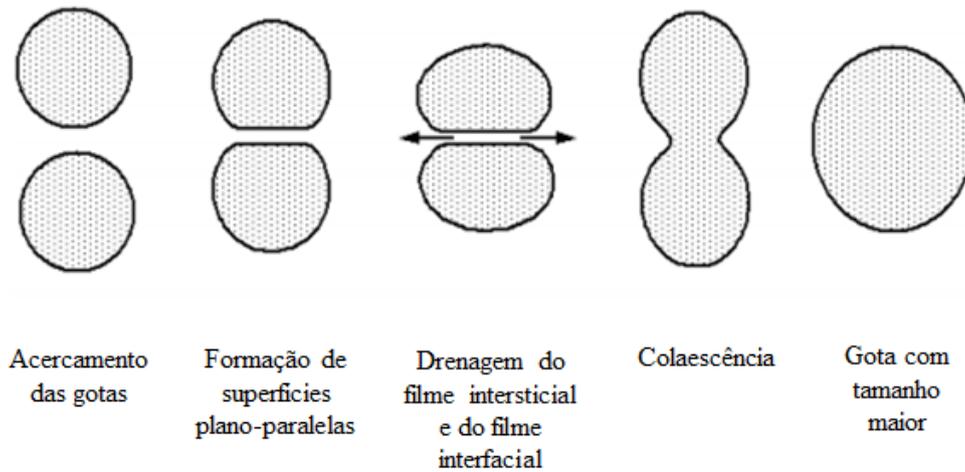


Figura 15: As etapas do processo de coalescência entre duas gotas (ALVES *et al.*, 2010).

A separação gravitacional das gotas é governada pela Lei de Stokes, admitindo a condição de que uma gota esférica e rígida, sob regime laminar, cai verticalmente num fluido viscoso. A Equação 1 descreve a Lei de Stokes, em que v_s é a velocidade relativa de sedimentação da gota de água em relação à fase oleosa, r é o raio da gota da fase dispersa, g é a constante de aceleração gravitacional, $\Delta\rho$ é a diferença entre as densidades da fase dispersa e contínua, e μ_c é a viscosidade dinâmica da fase contínua (EOW *et al.*, 2001; NOIK *et al.*, 2006).

Equação 1: Lei de Stokes

$$v_s = \frac{2r^2 g \Delta\rho}{9\mu_c}$$

A análise da Equação 1 indica, mesmo que de maneira simplificada, a importância dos parâmetros físicos que influenciam o processo de sedimentação. Embora evidenciadas a dependência direta entre a diferença de densidade entre as fases dispersa e contínua, e inversa da viscosidade dinâmica da fase contínua, o aumento do diâmetro das gotas dispersas se mostra a maneira mais eficiente para atingir a quebra da emulsão, dada a dependência quadrática (EOW *et al.*, 2001; NOIK *et al.*, 2006).

Independente da aplicação de um campo elétrico, a aproximação entre as gotas dispersas em uma emulsão pode ser decorrente de mecanismos que envolvem efeitos hidrodinâmicos e o movimento Browniano (NOIK *et al.*, 2006). Porém, a velocidade com que os líquidos imiscíveis se separam naturalmente em diversas emulsões de água em óleo podem gerar consequências significativas em operações na indústria de petróleo, como corrosão das tubulações e bombas, aumento da viscosidade pela presença da água, desativação de catalisadores do processo e maiores custos para eliminação da água dispersa no sistema (EOW e GHADIRI, 2002).

Forças mecânicas e elétricas atuam em um gota de água suspensa entre um par de eletrodos. As forças mecânicas são caracterizadas pela força gravitacional e de arrasto, descritas pela Equação 2 e pela Equação 3. A força gravitacional atua no sentido de mover a gota de água para o fundo do sistema, enquanto a força de arrasto move a gota para a parte superior, junto à fase oleosa. Nas equações, F_g é a força gravitacional, V_d é o volume da gota dispersa, ρ_d e ρ_c são as densidades da gota dispersa e da fase contínua, F_a é a força de arrasto, C_a é o coeficiente de arrasto e v é a velocidade (PEDERSEN *et al.*, 2004).

Equação 2: Força Gravitacional

$$F_g = V_d(\rho_d - \rho_c)g$$

Equação 3: Força de Arrasto

$$F_a = -\frac{\rho_c C_a v^2}{2}$$

A força de afinamento e drenagem do filme intersticial torna-se importante quando é avaliada a interação entre duas gotas (EOW *et al.*, 2001; NOIK *et al.*, 2006). A força de afinamento do filme, causada pela drenagem do filme entre as superfícies entre as duas gotas próximas, é descrita pela Equação 4, em que F_d é a força de afinamento e drenagem, η_c é a viscosidade cinemática da fase contínua, “a” é numericamente igual a $\frac{(r_1 r_2)}{(r_1 + r_2)}$, v_r é a velocidade relativa entre as duas gotas, f é igual a 1, para a consideração de uma esfera rígida, e e_r indica a direção relativa do movimento (SJOBLOM, 2006).

Equação 4: Força de Afinamento e Drenagem do Filme

$$\vec{F}_d = -\frac{6\pi\eta_c a^2 (\vec{v}_r \cdot \vec{e}_r)}{d} f \vec{e}_r$$

As forças eletrostáticas envolvidas no processo de eletrocoalescência podem ser de natureza dipolar, eletroforética e dieletroforética.

2.3.1.1 Forças Elétricas Envolvidas no Processo de Eletrocoalescência

2.3.1.1.1 Coalescência Dipolar

O principal efeito em uma gota de água em um meio com baixa constante dielétrica é a polarização ocasionada pela reorientação dos dipolos induzidos pelo campo elétrico externo aplicado. A magnitude e direção do campo induzido pelas duas gotas depende do campo elétrico externo aplicado ao sistema (EOW *et al.*, 2001). Assim, em um dipolo induzido, as cargas em cada hemisfério possuem a mesma magnitude, mas orientações opostas, o que ocasiona um campo nulo no interior de cada gota (SJOBLOM, 2006). A aproximação de dois dipolos induzidos e a interação entre os campos é responsável por gerar atração ou repulsão entre as gotas em contato (NOIK *et al.*, 2006).

Para que ocorra a coalescência dipolar, as gotas de água devem estar próximas e os mecanismos para essa condição podem ser os mais diversos, como o movimento Browniano, sedimentação, floculação, eletroforese e, caso exista escoamento do fluido, a mistura por fluxo laminar ou turbulento (EOW *et al.*, 2001). A força de interação de

dipolos entre duas gotas esféricas, pode ser descrita pela Equação 5, em que ϵ_0 é a permissividade do vácuo, ϵ_c é a permissividade da fase contínua, r é o raio da gota, E é o módulo do campo elétrico e d é a distância das superfícies próximas das duas gotas (EOW *et al.*, 2001).

Equação 5: Força de Interação de Dipolos

$$F_p = \frac{24\pi\epsilon_0\epsilon_c r^6 E^2}{(d + 2r)^4}$$

2.3.1.1.2 Eletroforese

A eletroforese, também denominada coalescência migratória, refere-se ao movimento de uma partícula/gota carregada através de um fluido estacionário sob efeito de um campo elétrico (EOW *et al.*, 2001). A maior carga em uma gota ocorre quando a gota está em contato com o eletrodo (SJOBLOM, 2006). A força eletroforética depende da polaridade da carga e da direção do campo elétrico, podendo ser descrita pela Equação 6 (NOIK *et al.*, 2006; SJOBLOM, 2006). Logo, em um campo AC apenas oscilação da gota pode ser visualizada, devido à frequência de alternância do sentido do campo, enquanto em um campo DC ocorre o deslocamento das cargas e colisões das gotas, devido à direção e sentido fixos do campo aplicado (SJOBLOM, 2006; LESS e VILAGINES, 2012).

Equação 6: Força Eletroforética

$$F_E = \frac{2\pi^3 r^2 \epsilon_c E^2}{3}$$

2.3.1.1.3 Dieletroforese

Dieletroforese pode ser definida como a movimentação de partículas devido ao efeito de polarização ocasionado por um campo elétrico não-uniforme aplicado ao sistema. Para gotas com constante dielétrica superior à do meio de dispersão, como é o caso de gotas de água em óleo, o movimento das partículas ocorre em direção ao campo com maior intensidade. A direção da força depende das constantes dielétricas do

meio e da partícula dispersa (SJOBLOM, 2006; EOW *et al.*, 2001). A Figura 16 ilustra essa força.

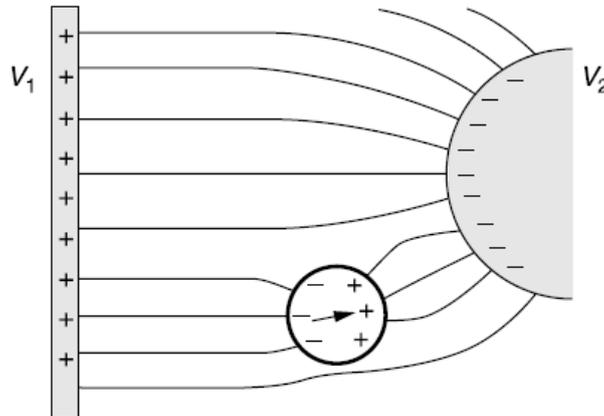


Figura 16: Força dieletroforética de uma gota de água em meio oleoso (EOW, et al., 2001).

A Equação 7 pode descrever a força dieletroforética em uma gota em um campo não uniforme. Com auxílio da Equação 7, vê-se a forte dependência das propriedades elétricas não só do meio, mas também das gotas dispersas. Na equação, β é definida como $\frac{\epsilon_d - \epsilon_c}{\epsilon_d + 2\epsilon_c}$ (NOIK *et al.*, 2006).

Equação 7: Força Dieletroforética

$$F_D = 2\pi r^3 \epsilon_c \beta \nabla |\vec{E}|^2$$

A dieletroforese pode ocorrer também em campos uniformes devido a perturbações resultantes da presença das demais gotas dispersas no meio. Assim, esse efeito pode ser mais importante para o processo de coalescência quando as gotas não são significativamente carregadas, como em campos AC e com eletrodos isolados (EOW *et al.*, 2001).

2.3.2 Fatores que Afetam a Eletrocoalescência

Diversos são os fatores responsáveis por afetar o processo de separação eletrostática: o campo elétrico, a tensão, a forma de onda, a frequência, os eletrodos, o tempo de residência (EOW *et al.*, 2001; EOW e GHADIRI, 2002). Os fatores estudados nessa dissertação são melhor descritos na sequência.

Vale ressaltar que não só parâmetros operacionais definem a qualidade do tratamento eletrostático. As características da emulsão relacionadas com a estabilidade, como viscosidade da fase contínua, tensão interfacial, tamanho das gotas da fase dispersa, presença e teor de agentes emulsificantes, salinidade da água, densidade das fases oleosa e aquosa e agitação, são essenciais para definição da eficiência do processo (STEWART e ARNOLD, 2009).

A influência da viscosidade da fase contínua é inversamente proporcional à taxa de coalescência das gotas dispersas. A Lei de Stokes (Equação 1), que descreve a velocidade de sedimentação de uma gota de água em uma fase contínua, mostra essa dependência. Além da menor velocidade para separação das fases, uma maior viscosidade da fase orgânica aumenta a resistência para movimentação das gotas dispersas em um sistema emulsionado. Logo, o efeito do campo elétrico se torna mais eficiente em uma emulsão com fase contínua menos viscosa, dada a maior movimentação das gotas e, conseqüentemente, maior chance de colisões e coalescência das mesmas (CHIESA *et al.*, 2006; STEWART e ARNOLD, 2009).

O tamanho das gotas dispersas também influencia a velocidade de sedimentação das gotas. Quanto maior é a gota, mais rápida é a movimentação para a parte inferior do vaso e mais rápida é a separação entre as fases. O tamanho das gotas está atrelado principalmente ao grau de agitação sofrido pela emulsão antes do tratamento eletrostático (STEWART e ARNOLD, 2009).

A presença de surfactantes em uma emulsão reduz significamente a tensão interfacial do sistema, até uma concentração crítica (CMC – concentração micelar crítica), acima da qual os efeitos da adição de surfactantes relativos à tensão interfacial são irrisórios. Um sistema emulsionado na presença de surfactantes e sob ação de um

campo elétrico é caracterizado por maiores deformações das gotas, quando comparado a emulsões isentas de agentes emulsificantes. Além disso, se a intensidade do campo elétrico exceder um valor crítico, não só a deformação e alongamento das gotas podem ser visualizados, mas também ocorre a quebra das gotas em gotas ainda menores, que formam um sistema mais estável (ZHANG, 2015).

A diferença de densidades entre as fases oleosa e aquosa também é um dos fatores que determinam a velocidade de sedimentação das gotas de água através do óleo. Quanto maior é a diferença entre as densidades da água e do óleo, mais rapidamente as gotas sedimentam através da fase contínua. Assim, óleos pesados tendem a manter as gotas de água em suspensão por um período mais longo, enquanto óleos leves tendem a diminuir a restrição da movimentação descendente das gotas (EOW *et al.*, 2001; STEWART e ARNOLD, 2009).

GHANNAM (2005) comparou a estabilidade em campo gravitacional de emulsões de água em óleo cru com fase dispersa caracterizada pela presença, ou não, de sal dissolvido (NaCl). Foi observada maior estabilidade nas emulsões que possuíam o sal na fase dispersa e concluiu-se que o aumento da força iônica (presença de íons) na solução aquosa pode reduzir a atração elétrica das gotas de água, além de reduzir a tensão interfacial entre as duas fases, o que dificulta os processos de floculação e coalescência dessas gotas dispersas.

Em estudos de estabilidade gravitacional e na presença de campo elétrico, PERLES *et al.* (2012) avaliaram os efeitos da adição de sais dissolvidos na fase aquosa de emulsões de petróleo. Por meio dos estudos de eletrocoalescência, foi observado que a presença de sais dissolvidos induz o aumento da estabilidade das emulsões, que pode ser explicado pela capacidade dos íons em mudar as propriedades físicas do filme interfacial. Logo, para as emulsões salinas, o filme se torna mais espesso e rígido pela adsorção dos sais, o que dificulta a deformação, diminui as forças coesivas entre as gotículas dispersas e também contribui com o efeito de estabilização estérica da emulsão. Além disso, menores diâmetros de gotas foram observados nas emulsões com presença de sais, o que corrobora a observação de maior estabilidade na presença de íons.

2.3.2.1 Tensão

A eficiência de separação de uma emulsão de água em óleo aumenta com o aumento da tensão aplicada ao sistema, devido ao aumento das forças que promovem a coalescência. Porém, caso o sistema atinja uma intensidade de campo elétrico muito elevado, efeitos contrários ao esperado e indesejados para o processo podem ser visualizados, como a deformação e quebra das gotas de água. Nesse caso, ao invés de coalescerem e favorecerem o processo de separação, as gotas tornam-se menores e consequentemente, favorecem a estabilidade da emulsão (EOW *et al.* 2001; EOW e GHADIRI, 2002).

Em estudos realizados em planta piloto e com análise dos dados obtidos em uma refinaria, sete diferentes óleos foram avaliados por SUEMAR *et al.* (2012). A observação obtida foi a diminuição final do teor de água para os maiores valores de campo aplicados aos sistemas. Tensões de até 23 kV foram utilizadas e os campos elétricos variaram de 1,2 a 3,6 kV/cm. Nas análises, o teor de água salina, assim como temperatura e tempo de residência, foram parâmetros também investigados no estudo.

Avaliações da influência da tensão aplicada ao sistema também foram realizadas em ensaios eletrorreológicos. LESAINTE *et al.* (2009), com a utilização de uma emulsão modelo com água salina, observaram que o aumento da intensidade do campo elétrico, de 3,5 kV/cm para 10 kV/cm, foi acompanhado por maior desestabilização da emulsão. A aplicação de um campo de 2,0 kV/cm se mostrou ineficiente para o aumento da taxa de coalescência, o que indica uma intensidade não suficiente para melhora do processo nesse sistema.

Para um sistema composto por uma emulsão com petróleo cru, RODIONOVA *et al.* (2014) observaram o aumento na taxa de coalescência em uma faixa de 2,0 kV/cm a 4,0 kV/cm. Para valores inferiores, mudanças na viscosidade do sistema não foram identificadas. Além disso, para intensidades superiores a 4,0 kV/cm, as modificações foram irrelevantes, o que indica que a intensidade excedeu os limites do sistema e que possivelmente a quebra das gotas foi um efeito ocorrido.

2.3.2.2 Frequência

ROBERTS (1934) discutiu o efeito de faixa de frequências na eficiência de separação para diferentes emulsões de petróleo. Tratadas com campos AC, com frequências entre 60 Hz e 10000 Hz. Essa faixa inclui a frequência ótima para sistemas de interesse, ao redor de 500 Hz, valor em torno do qual a maioria das emulsões apresentou resultados favoráveis.

Em estudos mais recentes, LESAINTE *et al.* (2009) avaliaram em um sistema modelo com água salina a temperatura de 40 °C, os efeitos das frequências de 100, 500, 1000, 5000 e 50000 Hz, aplicadas em um equipamento de eletroreologia. Os resultados mostraram que o aumento da frequência até 5000 Hz foi acompanhado da diminuição da viscosidade da emulsão, característica de maiores diâmetros de gotas, e conseqüentemente, do processo de coalescência. Quando avaliada a frequência de 50000 Hz, a coalescência não foi identificada graficamente, o que sugere que exista um limite máximo de frequência que favoreça o processo de separação.

RODIONOVA *et al.* (2014) em experimento similar ao conduzido por LESAINTE *et al.* (2009), porém com a utilização de óleo cru e a temperatura de 20 °C, avaliaram o efeito das frequências no intervalo de 50 a 5000 Hz, concluindo que maiores frequências são acompanhadas de maiores taxas de coalescência no sistema. Além disso, pode-se observar que altas frequências não estão associadas à deformação e à quebra das gotas.

Assim, é difícil a existência de uma frequência ótima única para todos os sistemas, parecendo depender do material de cobertura do eletrodo, da espessura do eletrodo e da composição da emulsão. Para eletrodos não isolados, a frequência ótima parece estar relacionada com as propriedades elétricas da fase contínua; porém, um consenso sobre os efeitos ainda não foi estabelecido (EOW e GHADIRI, 2002).

2.3.2.3 Forma da Onda

A influência da forma da onda na desestabilização de emulsões foi estudada por meio de experimentos de eletroreologia em campos alternados por LESAINTE *et al.* (2009) e RODIONOVA *et al.* (2014). A aplicação de um campo elétrico (3,5 kV/cm)

em uma emulsão modelo, usando água salina como fase dispersa, foi avaliada por LESAIN *et al.* (2009), medindo-se a viscosidade do sistema durante o processo para três formatos de onda: triangular, senoidal e quadrada. Foi observada maior eficiência do processo, em ordem decrescente, para as ondas quadrada, senoidal e triangular. A explicação foi relacionada à área da curva característica de cada geometria. Nesse caso, a onda quadrada é responsável por uma tensão 1,27 vezes maior que a onda senoidal e 2 vezes maior que a onda triangular.

RODIONOVA *et al.* (2014), após realizar um estudo similar (4,0 kV/cm) com uma emulsão de óleo cru, obteve resultado contrário, em que a onda quadrada apresentou a pior eficiência entre as ondas. Sugeriu-se que a taxa de coalescência foi reduzida por uma possível quebra das gotas devido a um campo elétrico muito elevado para o sistema utilizado.

Com o auxílio de experimentos de coalescência de uma gota de água na interface de um sistema modelo de óleo e água em campo pulsado, MOUSAVI *et al.* (2014) avaliaram os efeitos de três diferentes ondas (quadrada, semi-senoidal, dente-de-serra) por meio do volume das gotas secundárias formadas após a aplicação do campo elétrico. Idealmente, o processo completo de coalescência das gotas não está atrelado a formação de gotas secundárias. O resultado do estudo mostrou que o formato de onda quadrada é capaz de gerar maiores quantidades em volume de gotas secundárias, provenientes do processo de alongamento das gotas, dado o maior período de exposição ao campo elétrico. Assim, as ondas dente-de-serra e semi-senoidal, por levarem a menor tempo de exposição, levam ao enfraquecimento do processo de formação de gotas secundárias, o que sugere melhores opções do formato de onda para eficiência do processo.

Como pode ser observado, estudos sobre os efeitos relacionados à forma de onda mais eficiente para o processo de separação eletrostática são ainda necessários para melhor compreensão de seus efeitos e seu mecanismo.

2.4 COMENTÁRIOS FINAIS

Com base nessa breve revisão, pode-se dizer que o processo de eletrocoalescência, apesar de largamente utilizado na indústria de petróleo, ainda dá margens para estudos

que esclareçam de maneira mais completa os mecanismos envolvidos na desemulsificação eletrostática.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados nesta dissertação estão descritos por etapas desenvolvidas: caracterização dos óleos, preparo e caracterização das emulsões e separação eletrostática.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS

O óleo utilizado para formulação das emulsões modelo foi o Óleo Exxsol D130, fornecido pela ExxonMobil, um derivado de petróleo com baixos teores de compostos aromáticos, baixa toxicidade e sem odores característicos. O petróleo cru selecionado para o estudo foi identificado por P.

A caracterização dos óleos foi definida pelas viscosidades dinâmica e cinemática, densidade, tensão interfacial, teor de água, condutividade e índice de acidez total (IAT).

3.1.1 Determinação da Viscosidade e da Densidade

O Viscosímetro SVM 3000, fabricado pela Anton Paar, foi utilizado para medição da densidade e viscosidades dinâmica e cinemática do óleo.

A medição da viscosidade dinâmica e a densidade do óleo foram realizadas conforme a norma ASTM D7042. A partir deste resultado, o viscosímetro calcula automaticamente a viscosidade cinemática e fornece os resultados de medição equivalentes à norma ISO 3104 ou ASTM D445.

As medidas foram realizadas em triplicatas nas temperaturas de 20 °C, 40 °C, 60 °C e 80 °C.

3.1.2 Determinação da Tensão Interfacial

As tensões interfaciais óleo/água dos sistemas em estudo foram medidas em um tensiômetro de força K100, fabricado pela Kruss. Utilizou-se o método da placa de Wilhelmy, o qual é baseado na força vertical atuante na placa de platina imersa no líquido de interesse (GOODWIN, 2004). As medidas foram realizadas em triplicatas na temperatura ambiente.

3.1.3 Determinação do Teor de Água

A determinação do teor de água dispersa nos óleos foi realizada pelo método de titulação volumétrica Karl Fisher em um equipamento Karl-Fischer 836 Titrande, da Metrohm.

A reação de Karl Fisher se baseia na oxidação do enxofre pelo iodo na presença de água. O ponto final da titulação é indicado automaticamente pelos eletrodos de platina na presença de iodo livre, conforme a reação abaixo (BRUTTEL e SCHLINK, 2006):



Para realização da análise, alíquotas da amostra foram adicionadas com o auxílio de seringa e agulha, e a massa utilizada foi registrada no equipamento para o cálculo do teor de água. Os ensaios foram realizados em triplicatas.

3.1.4 Determinação do Índice de Acidez Total (IAT)

A determinação do IAT dos óleos utilizados no estudo foram realizadas com o auxílio de um titulador potenciométrico, fabricado pela Metrohm, de acordo com a norma ASTM D664. A análise baseia-se na neutralização da amostra com uma solução titulante de hidróxido de potássio em que o resultado é expresso em mg de KOH/g de amostra.

Os ensaios foram realizados em triplicatas e na temperatura ambiente de 25 °C.

3.2 PREPARO DAS EMULSÕES

Para o desenvolvimento das emulsões, água deionizada foi utilizada como fase dispersa dos sistemas. Quando preparada uma emulsão salina, à fase aquosa era adicionado 3,5% em massa de Cloreto de Sódio P.A. (NaCl), sal fornecido pela Vetec Química Fina LTDA/RJ.

Os surfactantes testados durante o desenvolvimento das emulsões modelo foram o Span 60 (monoestearato sorbitano), o Brij 93 (polietileno glicol éter oleílico), o Brij

52 (polietileno glicol éter hexadecil), os copolímeros Co-575 e Co-875 (polietileno-co-poli (etileno-glicol) com massa molar média, respectivamente, de 575 e 875), todos da fabricante Sigma-Aldrich; e o Span 80 e o Tween 80.

Os surfactantes selecionados para o estudo de eletrocoalescência foram o Span 80 e Tween 80. A fórmula química do Span 80, monooleato sorbitano, da Tokyo Chemical Industry Co. LTD, importado por Tédia Brazil Produtos para Laboratórios LTDA, é apresentado na Figura 17. A fórmula do surfactante Tween 80, polissorbato 80, da Vetec Química Fina LTDA/RJ, é apresentada na Figura 18.

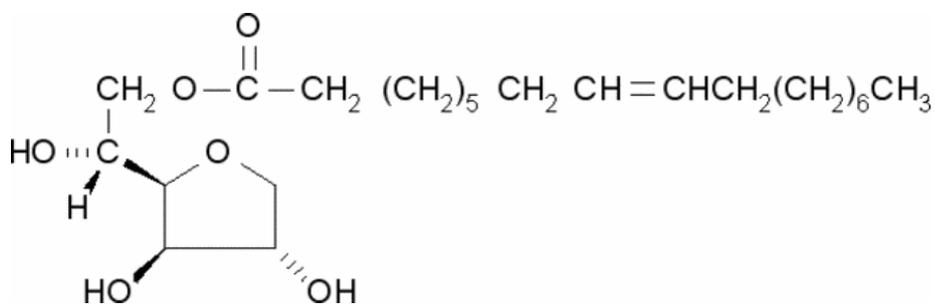


Figura 17: Fórmula molecular do surfactante Span 80.

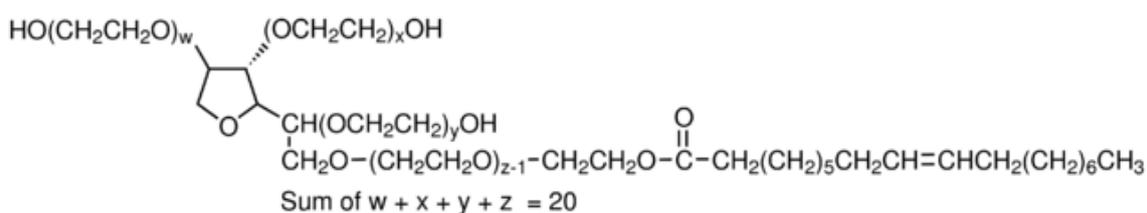


Figura 18: Fórmula molecular do surfactante Tween 80.

A fim de obter emulsões modelo estáveis apropriadas para os estudos de eletrocoalescência, diversas formulações foram preparadas e avaliadas em relação à

estabilidade por um período de 24 horas. Para essa avaliação, o procedimento experimental para o preparo das emulsões foi padronizado.

As emulsões foram preparadas em bateladas de 150 gramas em frascos de vidro de 300 mL, quando o objetivo era avaliação da estabilidade, e em bateladas de 200 gramas em frascos de 400 mL, quando o intuito era a separação eletrostática, dada a necessidade de usar maiores quantidades de amostra para realização do experimento.

O teor de água deionizada nas emulsões estudadas variou de 5% a 15% em massa. Os surfactantes eram adicionados e diluídos em sua fase preferencial, óleo ou água, com auxílio de um agitador magnético com aquecimento HS7 da IKA. As massas de todos os componentes foram medidas com o auxílio de uma balança de precisão centesimal, fabricada pela BEL ENGINEERING.

As emulsões de água em óleo foram então formadas com a utilização do dispersor T 25 digital ULTRA-TURRAX, equipado com o elemento dispersor N25 N – 18 G, ambos fornecidos pela IKA (Figura 19). O tempo de cisalhamento utilizado nos experimentos foi de 4 minutos e as velocidades de rotação variaram entre 5000 rpm e 13600 rpm. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.



Figura 19: Dispersor T 25 digital ULTRA-TURRAX e o elemento dispersor N25 N–18 G.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES

3.3.1 Avaliação da Estabilidade da Emulsão

3.3.1.1 Perfilamento por *Laser - Backscattering*

A estabilidade das emulsões modelo foram avaliadas por meio da observação da separação de fases realizada pelo equipamento Turbiscan LAB Expert. O equipamento mede a luz transmitida e refletida, parâmetros que dependem da concentração e tamanho das partículas presentes na amostra em análise. Nesse estudo foi avaliada apenas a luz refletida, visto que as amostras são opacas e apresentaram transmissão nula.

A medida é realizada em função da altura da amostra inserida em uma cubeta cilíndrica de vidro. Assim, é possível detectar mudanças no tamanho das partículas (coalescência e floculação) e separação de fases (sedimentação e clarificação, no caso da fase dispersa mais densa que a fase contínua).

O Turbiscan LAB Expert possui uma fonte que emite um feixe de radiação no infravermelho próximo ($\lambda=880$ nm) sobre a cubeta. Dois detectores de leitura óptica sincronizados são responsáveis pela medida da radiação transmitida e refletida pela amostra. A resposta do aparelho é apresentada em termos de curvas de percentual de fluxo de luz transmitida e refletida em função da altura da amostra. Todos os experimentos foram realizados à temperatura de 25 °C.

3.3.1.2 Sedimentação em Tubo Graduado

A estabilidade em campo gravitacional das emulsões de petróleo foram avaliadas por meio da medida do volume decantado de água em um tubo de centrífuga graduado. O volume do recipiente era de 50 mL e os ensaios foram realizados à temperatura ambiente. O comportamento da emulsão foi avaliado nas cinco primeiras horas, após um dia e um semana de experimento.

3.3.2 Determinação do Diâmetro Médio de Gota

A determinação do diâmetro médio de gota foi realizada por duas técnicas: microscopia óptica e espalhamento de luz. A primeira foi utilizada para partículas com diâmetros médios na ordem de micrômetros, enquanto a segunda técnica foi utilizada para diâmetros médios na ordem de nanômetros.

3.3.2.1 Microscópio Óptico

Imagens das emulsões foram obtidas a partir da utilização do microscópio óptico invertido Axiovert 40 MAT, modelo AxioCam MRc, equipado com uma câmera de 1,4 megapixels. Associado ao equipamento, um computador permite a atuação do *software* Axiovision, versão 4.8.1, que permite a aquisição de imagens, fornecimento de escalas e demais medidas. Todo aparato é da fabricante Carl Zeiss. A técnica utilizada foi a de campo claro com luz transmitida. Com o intuito de melhorar a qualidade das imagens obtidas, foi feita edição das imagens com o *software* Photoshop Lightroom, versão 4.4, da Adobe Systems.

Para obtenção do diâmetro médio das gotas de uma emulsão, uma quantidade entre 75 e 150 gotas eram identificadas, por meio de marcação manual dos diâmetros. O *software* gerava com essas informações uma planilha com os valores dos diâmetros das gotas identificadas. A média para cada emulsão foi calculada com quatro réplicas e admitindo erro experimental compatível com 95% de confiança.

A técnica de microscopia óptica para medição dos diâmetros médios é indicada para emulsões que apresentam gotas com diâmetros médios superiores a 1 μm devido aos limites de resolução do equipamento.

3.3.2.2 Espalhamento de Luz

O diâmetro médio das gotas de emulsões que possuíam tamanhos das gotas inferiores a 1 μm foi obtido através do equipamento Zetasizer Nano series, fabricado pela Malvern Instruments. A técnica é baseada no espalhamento dinâmico de luz (*Dinamic Light Scattering* – DLS), que através da medida do movimento browniano das partículas faz a determinação do tamanho das gotas. Esses parâmetros são obtidos pela

iluminação das partículas presentes na amostra com um laser e a análise da flutuação de intensidade da luz refletida.

Para realização do experimento, uma gota da emulsão era adicionada à cubeta de vidro, onde era diluída com a fase contínua (no caso das emulsões modelo, óleo Exxsol D130). Os experimentos foram realizados a uma temperatura média de 20 °C.

3.3.3 Determinação da Viscosidade da Emulsão

As análises reológicas de viscosidade das emulsões foram realizadas em um reômetro AR-G2, fabricado pela TA Instruments, acoplado a um banho térmico que manteve a temperatura dos ensaios constante a 25 °C. A geometria utilizada foi a de placa-cone com diâmetro de 60 mm. A taxa de cisalhamento variou de 0 a 100 s⁻¹ em um período de 5 minutos.

Os resultados obtidos por essas análises geraram um gráfico de viscosidade em função da taxa de cisalhamento que permite a caracterização da emulsão quanto ao tipo de fluido e determinação da viscosidade do sistema.

3.3.4 Determinação da Condutividade das Fases Contínua e Dispersa da Emulsão

A condutividade, capacidade de um material em conduzir corrente elétrica, das fases contínua e dispersa das emulsões foi determinada com o auxílio de dois condutivímetros digitais: condutivímetro CG 2000, fabricado pela Gehaka e o condutivímetro modelo 1152, fabricado pela EMCEE Electronics. A escolha do equipamento estava relacionada com a capacidade da faixa de medição. As medições foram realizadas à temperatura ambiente de 25 °C.

3.4 SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA

Os ensaios de separação eletrostática foram realizados em um amplificador de potência de alta tensão modelo PD06035 da Trek, apresentado na Figura 20. O software de controle do amplificador, fornecido pela Tecnoclade Sistemas e Projetos Eletrônicos, é destinado a gerar formas de ondas controladas de tensão. Os extremos operacionais do

equipamento estão limitados a tensão de pico em corrente alternada de ± 30 kV, corrente elétrica de ± 40 mA e potência de 600 W.



Figura 20: Amplificador de potência PD06035.

Nesse equipamento, 180 mL da emulsão são alimentados em um frasco de vidro encamisado, associado a um banho termostático, alojando os dois eletrodos, como apresentado na Figura 21. Os eletrodos de aço inoxidável possuem formato quadrado com dimensões de 2,5 cm e estão separados por uma distância de 2,8 cm, como apresentado na Figura 22 . Um eletrodo é conectado ao terra e o outro ao sistema de amplificação de potência. Com o auxílio do software de controle, são definidos os parâmetros operacionais do ensaio desejado: tensão de pico, frequência, forma de onda e duração do experimento.

Como resposta, o equipamento fornece, além da possibilidade de uma análise visual da separação de fases no frasco de vidro após o processo de eletrocoalescência, dados de corrente e tensão RMS (*Root Mean Square*) durante o intervalo em que o

experimento foi realizado. Os experimentos foram realizados em duplicata e na temperatura de 25 °C.



Figura 21: Frasco de vidro encamisado acoplado ao amplificador de potência.



Figura 22: Conjunto de eletrodos do sistema de eletrocoalescência.

3.4.1 Avaliação da Eficiência da Separação Eletrostática

3.4.1.1 Determinação do Teor de Água

A determinação do teor de água dispersa ainda presente na emulsão, após o processo de separação eletrostática, foi realizada conforme a técnica descrita na seção 3.1.3. A amostra era retirada com o auxílio de uma seringa descartável de 10 mL, na região central e superior do frasco de vidro acoplado ao amplificador de potência.

3.4.1.2 Análise da Curva de Corrente Elétrica em Função do Tempo

A representação gráfica fornecida pelo *software*, em que a corrente elétrica é apresentada em função do tempo, fornece informações importantes para avaliação da estabilidade da emulsão e eficiência do tratamento eletrostático.

Em uma curva ideal de corrente elétrica em função do tempo de uma emulsão do tipo água em óleo submetida à desidratação eletrostática, pode ser visualizado no primeiro momento um aumento da corrente elétrica até surgimento de um pico, que caracteriza a polarização e orientação das gotas de água dispersas. Após esse pico, a queda observada está ligada à coalescência, floculação e separação das fases aquosa e orgânica, até que um patamar mínimo de corrente é atingido, identificando o fim do processo de separação eletrostática.

3.4.1.3 Determinação do Tempo de Quebra da Emulsão

O tempo da aplicação da tensão até a corrente mínima indica o tempo requerido para quebrar a emulsão nas condições específicas em que os ensaios foram realizados. Assim, o tempo de quebra foi identificado nos gráficos no ponto de inflexão da curva, referente à queda da corrente elétrica até o patamar inferior alcançado.

3.4.1.4 Determinação da Energia Gasta

Com auxílio dos dados fornecidos pelo *software*, pôde-se obter a energia despendida durante o processo de separação eletrostática. A integral da potência despendida na separação foi calculada numericamente com auxílio da regra de Simpson (o gasto energético até a quebra da emulsão). A Figura 23 mostra um gráfico de corrente

em função do tempo, representativo da quebra de uma emulsão, identificando o ponto de inflexão e a área utilizada para o cálculo da energia.



Figura 23: Gráfico representativo da quebra de uma emulsão, o seu ponto de inflexão e a área relacionada com a energia gasta no processo.

3.4.1.5 Avaliação de Imagens Microscópicas da Emulsão

Imagens das emulsões foram obtidas com auxílio de um microscópio óptico para avaliação das tendências observadas das gotas dispersas após a separação eletrostática. A técnica utilizada, assim como o aparato experimental, foi descrita na seção 3.3.2.1.

3.4.2 **Análise Estatística dos Dados**

3.4.2.1 Análise Univariável

Os dados foram caracterizados com o auxílio do cálculo da média e variância amostral dos conjuntos de dados. A Equação 8 e a Equação 9 apresentam o cálculo dessas variáveis, em que x_i representa o dado amostrado, N é número de medidas independentes, \bar{X} a média amostral e S_x^2 é a variância amostral.

Equação 8: Equação para cálculo da média amostral

$$X = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

Equação 9: Equação para cálculo da variância amostral

$$S_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - X)^2}{N - 1}$$

A análise univariável dos dados foi realizada com a consideração de um intervalo de confiança de 95% e admitindo a distribuição normal, por meio da avaliação do intervalo da média e da variância verdadeiras pelo método de t de Student e Chi-Quadrado representadas pela Equação 10 e Equação 11. Os valores cujos intervalos de confiança apresentam interseção não podem ser considerados diferentes; ou seja, são resultados estatisticamente equivalentes. A avaliação através do método de F de Fisher complementa as análises estatística e é feita seguindo o critério de que F, calculado com auxílio da Equação 12, deve estar contido dentro do intervalo de confiança para que as variâncias verdadeiras dos dois conjuntos analisados sejam consideradas similares. Nas equações, a média verdadeira é representada por μ_x e a variância verdadeira por σ_x^2 . Os valores dos parâmetros t (t-Student), X^2_{inf} (Chi-quadrado inferior), X^2_{sup} (Chi-quadrado superior), F_1 (F de Fisher inferior) e F_2 (F de Fisher inferior) foram obtidos com auxílio do *software* Statistica, com a informação do grau de confiança (95% em todos os casos avaliados) e com o grau de liberdade (N-1) de cada conjunto de dados avaliados (SCHWAAB & PINTO, 2007).

Equação 10: Intervalo da média verdadeira

$$\bar{X} - \frac{t \cdot S_x}{\sqrt{N}} < \mu_x < \bar{X} + \frac{t \cdot S_x}{\sqrt{N}}$$

Equação 11: Intervalo da variância verdadeira

$$(N - 1) \cdot \frac{S_x^2}{X^2_{sup}} < \sigma_x^2 < (N - 1) \cdot \frac{S_x^2}{X^2_{inf}}$$

Equação 12: Intervalo de F de Fisher

$$F_1 < F = \frac{S_x^2}{S_y^2} < F_2$$

3.4.2.2 Análise Multivariável

A análise multivariável foi realizada com o objetivo de, com auxílio de mais um método estatístico, avaliar os efeitos obtidos nos processos de separação eletrostática. A modelagem empírica foi aplicada com o intuito de buscar identificar pequenas peculiaridades do processo e algumas tendências.

Os modelos lineares foram testados utilizando o software Statistica e seguiram as estruturas apresentadas na Equação 13 e Equação 14. No Modelo Empírico 1, as variáveis resposta são avaliadas em função da tensão e da frequência aplicadas ao sistema. O parâmetro a_1 está relacionado com a tensão e o parâmetro a_2 está relacionado com a frequência. O Modelo Empírico 2 inclui a forma de onda utilizada como variável da equação, representada pelo valor de RMS. Desse modo, o parâmetro a_3 é adicionado à equação e se relaciona com a forma de onda. Como resultados da análise multivariável, são apresentados os parâmetros estimados e o coeficiente de correlação. Os parâmetros estimados significativos para a análise dos sistemas foram destacados em itálico e negrito.

Equação 13: Modelo Empírico 1

$$\textit{Variável Resposta} = a_0 + a_1 \cdot \textit{Tensão} + a_2 \cdot \textit{Frequência}$$

Equação 14: Modelo Empírico 2

$$\textit{Variável Resposta} = a_0 + a_1 \cdot \textit{Tensão} + a_2 \cdot \textit{Frequência} + a_3 \cdot \textit{Forma de Onda}$$

As análises multivariáveis foram realizadas com os dados normalizados, conforme a Equação 15, em que z_i é a variável de entrada normalizada, com base nos valores máximo (y_i^{max}) e mínimo (y_i^{min}).

Equação 15: Fórmula para normalização dos dados

$$z_i = \frac{y_i - \left(\frac{y_i^{max} + y_i^{min}}{2}\right)}{\left(\frac{y_i^{max} - y_i^{min}}{2}\right)}$$

3.4.2.3 Cálculo do Erro Experimental

O erro experimental calculado para as variáveis respostas dos ensaios de eletrocoalescência foram realizados com a consideração de um intervalo de confiança de 95% e com auxílio da utilização do teste t-Student para cálculo do intervalo da média e do conseqüente erro experimental.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos experimentos realizados para caracterização dos óleos, formulação e caracterização das emulsões modelo e de petróleo, assim como ensaios de separação eletrostática.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS

A caracterização dos óleos utilizados nos estudos, Exxsol D130 e P, foi realizada por meio da identificação de variáveis físico-químicas que podem auxiliar com a melhor compreensão do comportamento das emulsões durante o processo de separação eletrostática.

Os resultados das medidas de viscosidades dinâmica e cinemática e de densidade realizados às temperaturas de 20 °C, 40 °C, 60 °C e 80 °C são apresentados, respectivamente, na Figura 24, Figura 25 e Figura 26. A partir dessas figuras é possível observar a relação inversa dessas variáveis com a temperatura. Além disso, é possível observar que o óleo cru P apresenta-se mais viscoso e denso que o óleo modelo utilizado, Exxsol D130.

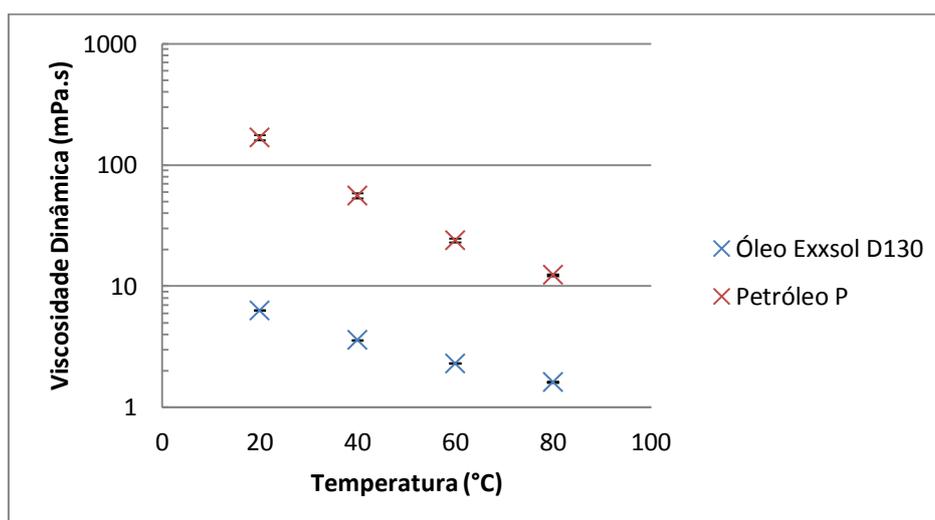


Figura 24: Gráfico da viscosidade dinâmica em função da temperatura para os óleos Exxsol e P.

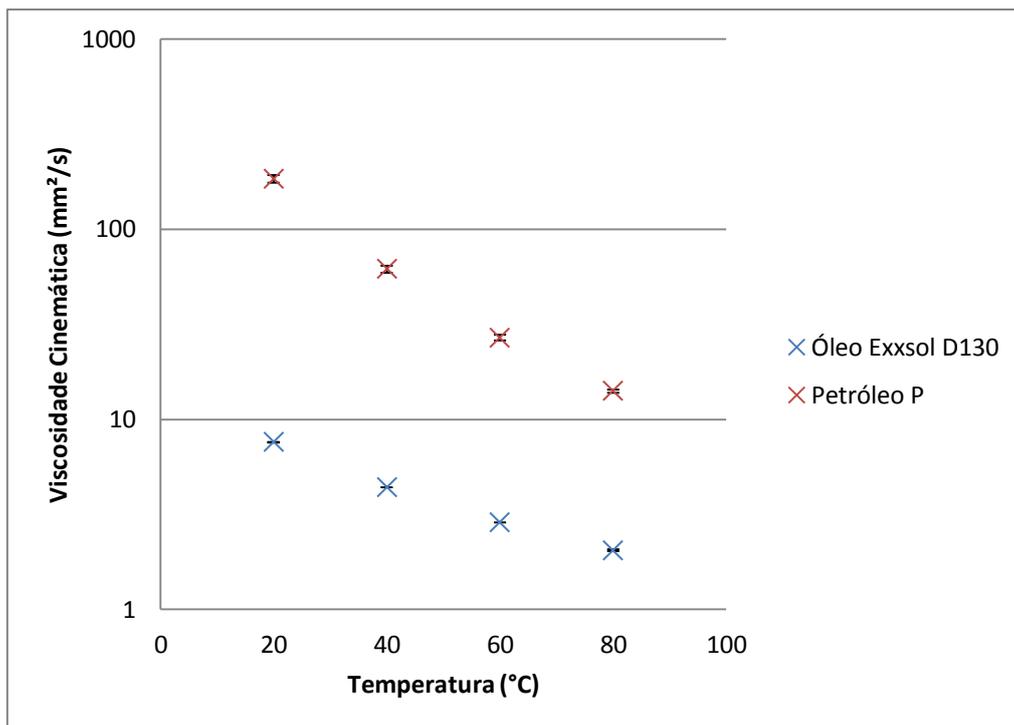


Figura 25: Gráfico da viscosidade cinemática em função da temperatura para os óleos Exxsol e P.

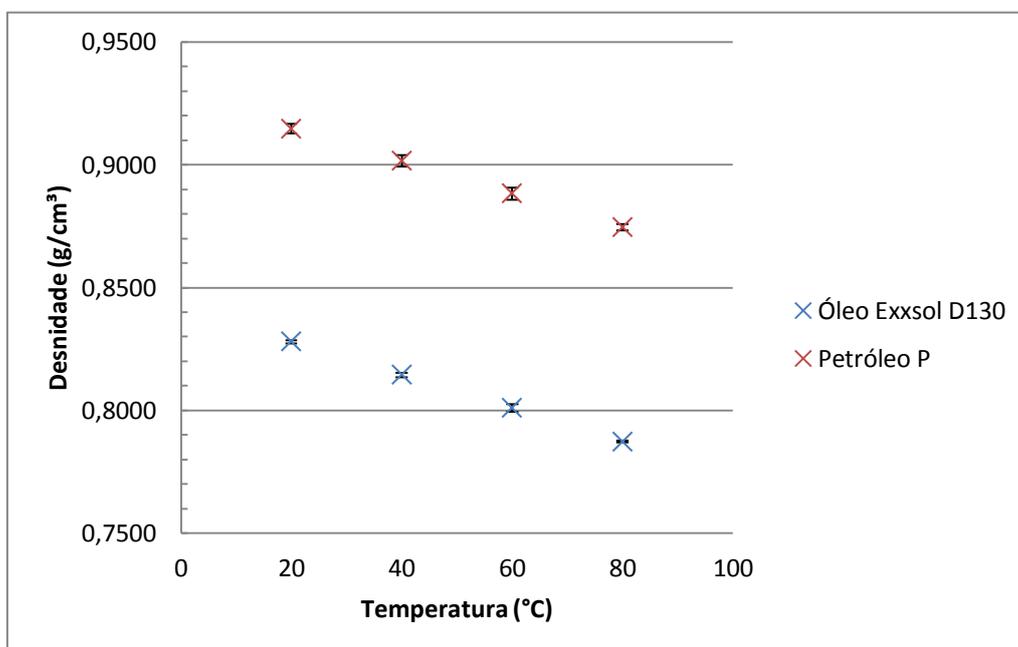


Figura 26: Gráfico da densidade em função da temperatura para os óleos Exxsol e P.

Os resultados referentes às tensões interfaciais dos óleos Exxsol e P com água deionizada e água salina (3,5% NaCl) são apresentados na Tabela 1. Os experimentos foram realizados por um período de 3 horas e a tensão média foi calculada entre o intervalo de 8000 e 10000 segundos. É possível observar os menores valores registrados para os sistemas com petróleo cru P. Essa tendência demonstra a presença de surfactantes naturais ativos responsáveis por melhor estabilização do sistema água-petróleo (SJOBLOM *et al.*, 2003; FINGAS e FIELDHOUSE, 2009; FANCHI, 2006; SULLIVAN e KILPATRICK, 2002). Os dados mostram ainda que o efeito do sal sobre a tensão interfacial parece não ser muito relevante.

Tabela 1: Tensão interfacial calculada para os sistemas estudados.

Sistema	Tensão Interfacial (mN/m)
Exxsol + Água Deionizada	42,54 ± 2,27
Exxsol + Água Salina	36,72 ± 2,27
P + Água Deionizada	9,94 ± 2,27
P + Água Salina	10,34 ± 2,27

A fração mássica de água e o índice de acidez total (IAT) dos óleos estão expostos na Tabela 2. O óleo usado para desenvolvimento da emulsão modelo, Exxsol D130, apresenta-se isento de água e com IAT inferior ao do petróleo P. Essas características refletem o maior grau de pureza do óleo comercial frente ao óleo cru, como esperado.

Tabela 2: Valores do teor de água e IAT para os óleos Exxsol e P.

Componente	w_{água} (%)	IAT (mg KOH/g)
Exxsol D130	-	0,219
P	0,45	1,000

As condutividades das fases oleosa e contínua que compõem as emulsões são apresentadas na Tabela 3. Pode-se observar que a presença de íons na solução aquosa eleva significativamente a condutividade. Além disso, o óleo comercial apresenta condutividade abaixo do limite de detecção, enquanto o óleo cru apresenta um valor da ordem de nanosiemens, em função da inevitável presença de contaminantes.

Tabela 3: Condutividade das fases oleosas e aquosas.

Componente	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Exxsol D130	-
P	0,000291
Água Deionizada	1,28
Água Salina (3,5%)	22600

As caracterizações realizadas nos óleos utilizados neste estudo refletem a maior complexidade do petróleo em relação ao óleo comercial, devido à presença de inúmeros constituintes em sua formulação.

4.2 FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES

4.2.1 Formulação das Emulsões

Para obtenção de emulsões modelo, diversas formulações preliminares foram testadas com diferentes surfactantes. Os surfactantes foram selecionados com base no HLB (*hydrophile-lipophile balance*), conceito bastante utilizado para iniciar a seleção de um surfactante para produção de uma emulsão estável. Para obtenção de uma emulsão de água em óleo, o emulsificante deve possuir um valor de HLB na faixa de 3 a 6 (MYERS, 1999).

A Tabela 4 apresenta os diversos surfactantes testados e suas respectivas frações mássicas na emulsão de água deionizada com óleo Exxsol D130, que não garantiram estabilidade ao sistema, sendo a separação de fases visível em um período inferior a uma hora. Além disso, são apresentados o HLB e a fração mássica de água utilizada em

cada emulsão. As condições de preparo se mantiveram fixas com velocidade de rotação de 13600 rpm, tempo de cisalhamento de 4 minutos e temperatura ambiente.

Tabela 4: Lista de surfactantes testados que não apresentaram estabilidade em um período de uma hora.

Surfactante	HLB	w_{água} (%)	w_{surf} (%)
Span 80	4,2	5	1
Span 80	4,2	5	3
Span 80	4,2	10	2
Span 80	4,2	15	1
Span 80	4,2	15	3
Span 80	4,2	10	1
Span 80	4,2	15	5
Span 80	4,2	15	7
Brij 93	4,0	10	3
Span 60	4,7	10	3
Brij 52	5,0	10	3
Co-575	4,0	10	3
Co-875	4,0	10	3

MYERS (1999) afirma que misturas de surfactantes são responsáveis por um efeito sinérgico capaz de produzir emulsões mais estáveis, quando comparadas a utilização de apenas um surfactante. A partir dessa informação, experimentos foram conduzidos com a utilização de combinações de surfactantes geradores de HLB na faixa de emulsões de água em óleo. Dessa forma, foi possível obter uma combinação de surfactantes capazes de estabilizar uma emulsão de água em óleo Exxsol D130, com 10% de fase dispersa, por um período de 24 horas. A combinação utilizou de 3% em massa da mistura 3:1 de Span 80 e Tween 80, surfactantes não-iônicos que foram dispersos em suas fases preferenciais, óleo e água, respectivamente.

Posteriormente, para a formação da emulsão, os surfactantes dispersos em suas fases preferenciais foram submetidos a uma velocidade de rotação de 13600 rpm por um período de 4 minutos. Essa emulsão foi nomeada Emulsão A. A Tabela 5 resume as características da mistura de surfactantes utilizada no estudo e a Figura 27 apresenta uma imagem da emulsão.

Tabela 5: Composição da mistura de surfactantes.

Surfactante	HLB	w_{surf} (%)	Fase Preferencial
Span 80	4,2	75	Oleosa
Tween 80	15,0	25	Aquosa



Figura 27: Imagem da Emulsão A na cubeta utilizada para avaliação do *backscattering* da amostra.

Para avaliar efeitos provenientes de diferentes diâmetros de gotas, uma nova emulsão foi desenvolvida, tomando como referência a formulação da Emulsão A e testando diferentes velocidades de rotação (5000 rpm e 10000 rpm) e teores de surfactantes na emulsão (0,5% – 3,0%). A nova emulsão, nomeada Emulsão B, foi

composta por 0,5% da mistura de surfactantes e produzida com uma velocidade de rotação de 5000 rpm. A Emulsão C, similiar à B, diferenciava-se pela utilização de uma solução salina com 3,5 % de NaCl como fase aquosa, para avaliação dos efeitos do sal na emulsão.

Finalmente, para avaliar a capacidade de uma emulsão modelo representar um sistema emulsionado com óleo cru, prepararam-se as Emulsões P Deionizada e Salina, respectivamente, similares às Emulsões B e C, apenas com a fase contínua representada pelo petróleo e com ausência de adição de surfactantes ao sistema. A Tabela 6 apresenta um resumo da formulação de cada emulsão desenvolvida.

Tabela 6: Resumo da formulação das emulsões em estudo.

Emulsão	Fase Dispersa	Fase Contínua	w_{água} (%)	w_{surf} (%)	v (rpm)	t (min)
Emulsão A	Água Deionizada	Exxsol D130	10	3,0	13600	4
Emulsão B	Água Deionizada	Exxsol D130	10	0,5	5000	4
Emulsão C	Água Salina	Exxsol D130	10	0,5	5000	4
Emulsão P Deionizada	Água Deionizada	Petróleo P	10	-	5000	4
Emulsão P Salina	Água Salina	Petróleo P	10	-	5000	4

4.2.2 Caracterização das Emulsões

As estabilidades das emulsões modelo foram avaliadas com auxílio da medida do *backscattering* como função da altura da amostra, por um período de 24 horas. A Figura 28, Figura 29 e Figura 30 apresentam os resultados, respectivamente, para as Emulsões A, B e C.

Pode-se observar a visível estabilidade da Emulsão A frente às demais, pela forma da curva apresentada na Figura 28. Apenas após 24 horas de experimento foi possível observar uma sedimentação na amostra, pela elevação do *backscattering* na

parte inferior da cubeta. Assim, é possível concluir que o conjunto de características da Emulsão A, preparada com maior percentual de surfactantes e maior velocidade de rotação, foram responsáveis por gerarem uma emulsão com gotas menores e com alta estabilidade à separação em campo gravitacional, o que está de acordo com os relatos da literatura (STEWART e ARNOLD, 2009; ZHANG *et al.*, 2015).

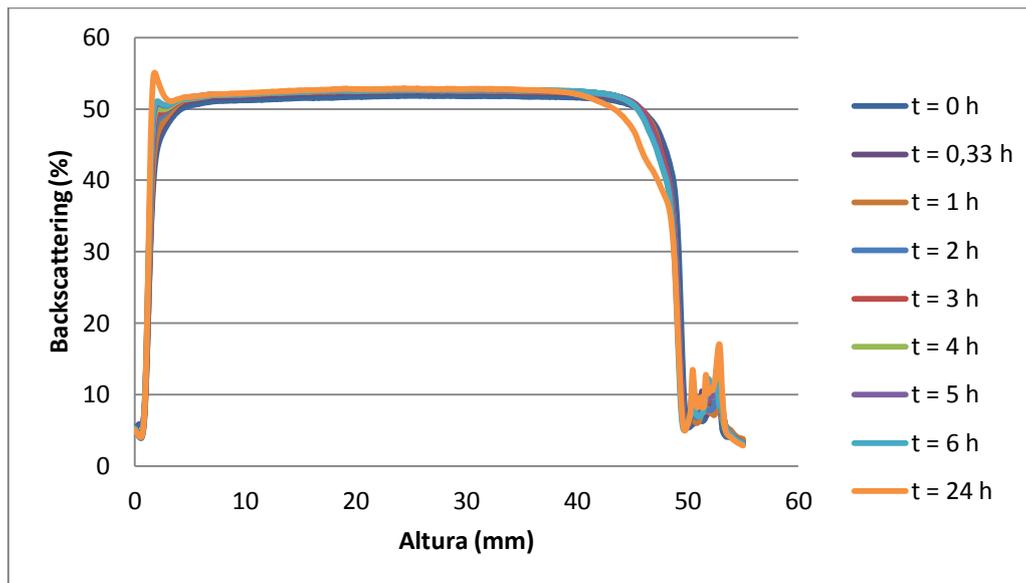


Figura 28: Gráfico do *backscattering* em função da altura da amostra na cubeta para a Emulsão A.

Quando avaliadas as Emulsões B e C, observou-se uma maior instabilidade, com início de sedimentação das amostras, respectivamente, após 20 minutos e 1 hora, por conta do aparecimento dos picos das curvas de *backscattering* na parte inferior da cubeta.

A maior estabilidade da Emulsão C em campo gravitacional relaciona-se à presença de sais na fase dispersa, característica que a difere da Emulsão B. O aumento da força iônica garante maior estabilidade à emulsão devido às menores forças coesivas e à formação de um filme mais rígido pela adsorção dos sais na interface água-óleo (GHANNAM, 2005; PERLES *et al.*, 2012).

As estabilidades das emulsões de petróleo, Emulsão P Deionizada e P Salina, foram avaliadas por sedimentação em tubo de centrífuga, uma vez que sua coloração não é apropriada para verificação de *backscattering* no Turbiscan.

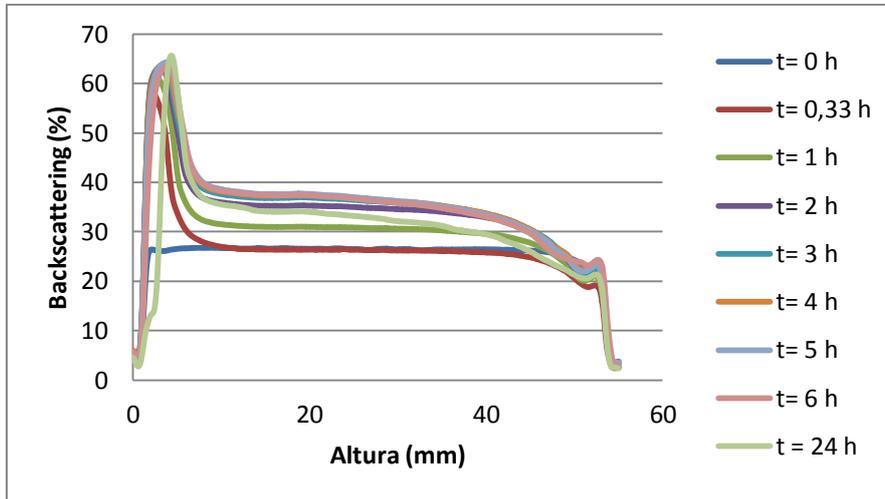


Figura 29: Gráfico do *backscattering* em função da altura da amostra na cubeta para a Emulsão B.

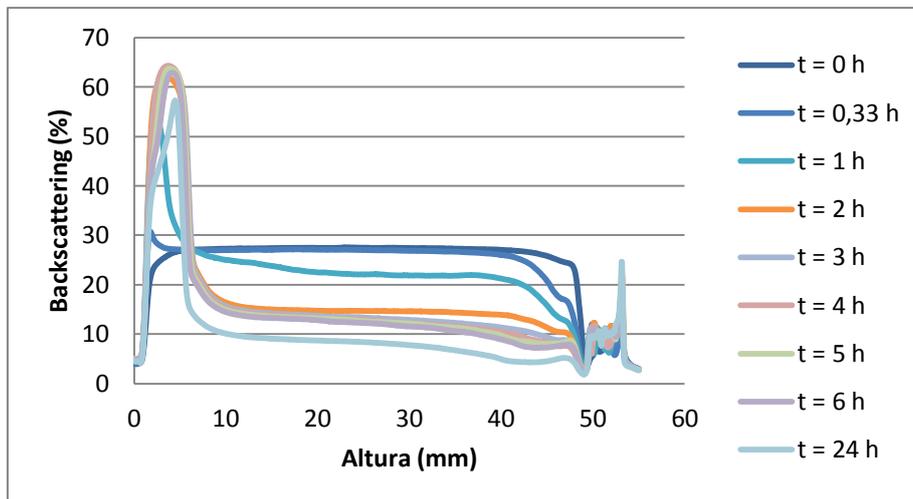


Figura 30: Gráfico do *backscattering* em função da altura da amostra na cubeta para a Emulsão C.

A Figura 31 exibe imagens das duas emulsões após o período de 24 horas de repouso. Nenhuma evidência de separação de fases ou sedimentação foi visualizada. Com auxílio da Figura 32 pode-se notar que, após uma semana com as amostras em repouso, a Emulsão P Deionizada apresentou separação de fases, já que quantidade pouco inferior a 1 mL (correspondente a menos que 10% do total de água) de água no fundo do frasco de centrífuga foi identificada. Esse efeito não foi identificado com a emulsão preparada na presença de sal. Mais uma vez, verifica-se maior estabilidade da emulsão com presença de íons, como no sistema modelo.

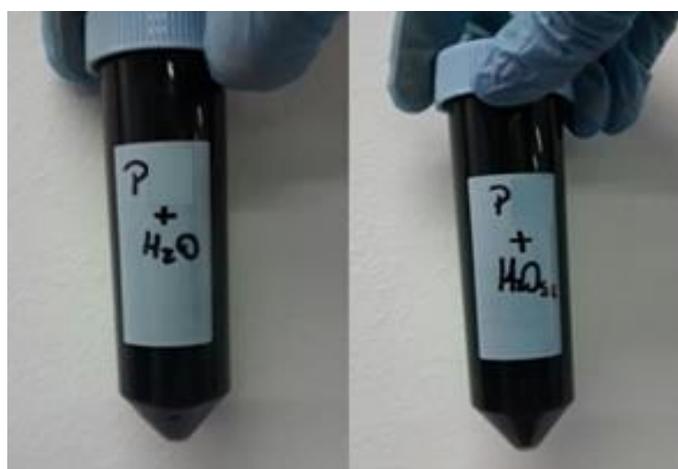


Figura 31: Imagem das Emulsões P após 24 horas de repouso.



Figura 32: Imagem da Emulsão P Deionizada após uma semana de repouso.

Imagens microscópicas das emulsões, obtidas logo após seu preparo, são apresentadas na Figura 33. Pode-se notar a significativa diferença entre os tamanhos médio de gotas entre a Emulsão A e as demais, ocasionada pela maior fração de surfactantes e maior velocidade de rotação usado no preparo. Além disso, podem ser evidenciados, menores tamanhos de gota, quando comparadas às Emulsões P e suas respectivas similares modelo.

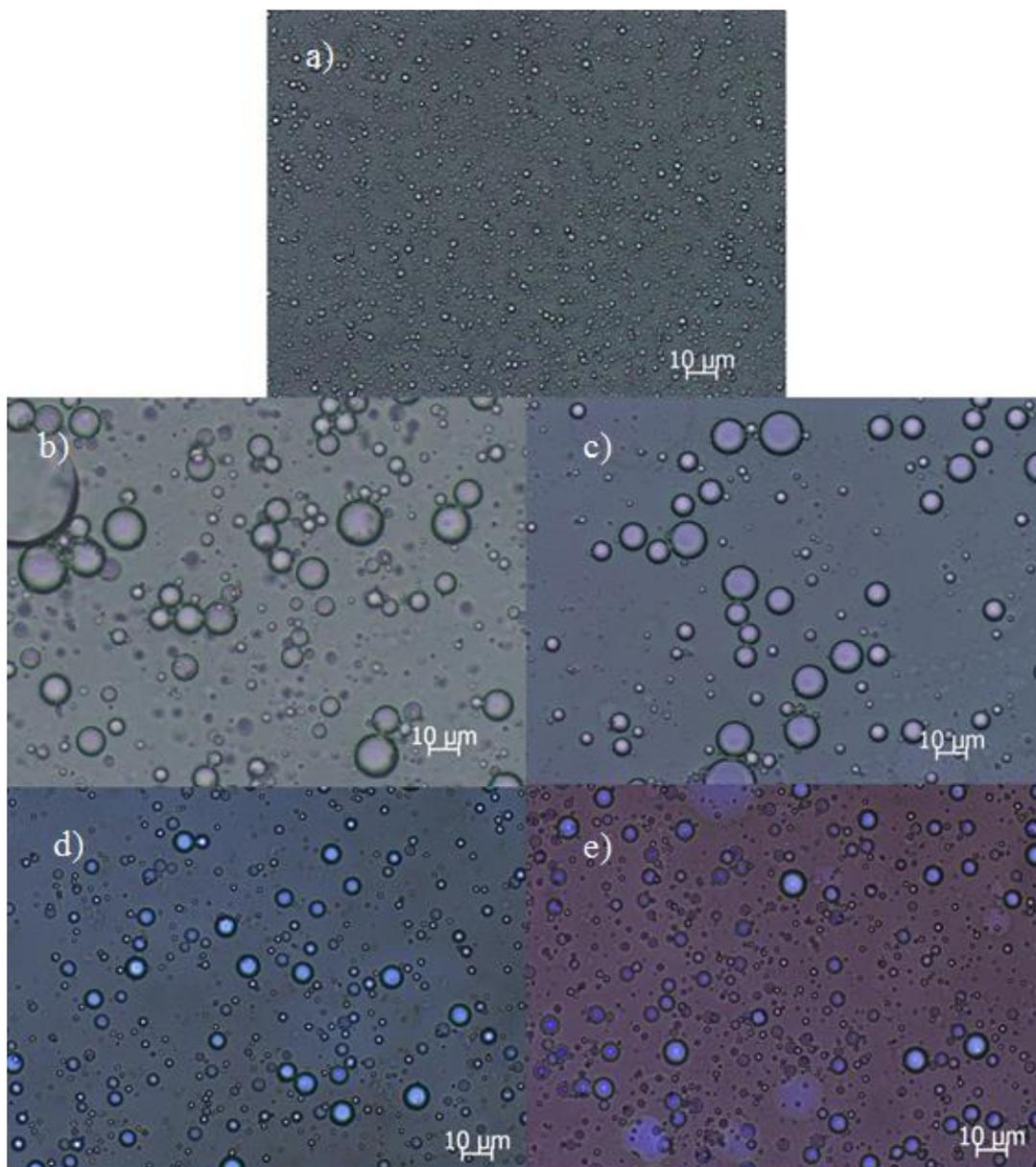


Figura 33: Imagens microscópicas: a) Emulsão A, b) Emulsão B, c) Emulsão C, d) Emulsão P Deionizada e e) Emulsão P Salina.

A quantificação do diâmetro médio das gotas de água dispersas nas emulsões é apresentada na Tabela 7. O diâmetro médio da Emulsão A foi calculado com o auxílio do equipamento Zeta Sizer, enquanto o diâmetro médio das demais foi caracterizado por meio de análise das imagens microscópicas. Além da significativa diferença do diâmetro de gota obtido para a Emulsão A frente às demais, outras tendências foram identificadas. A presença de sal na fase dispersa gerou menores diâmetros, que são mais fortemente evidenciados entre as Emulsões Modelo B e C. Esse efeito concorda com o observado na literatura PERLES *et al.* (2012) e evidencia maior estabilidade das emulsões salinas frente às emulsões similares preparadas com água deionizada como fase dispersa. Outra constatação foram os menores diâmetros obtidos na Emulsões P em relação às Emulsões B e C, o que indica maior estabilidade da emulsão com petróleo cru em relação às compostas pelo óleo modelo.

Tabela 7: Diâmetro médio de gota das emulsões estudadas.

Emulsão	Diâmetro Médio de Gota (μm)
Emulsão A	$0,26 \pm 0,02$
Emulsão B	$5,61 \pm 0,52$
Emulsão C	$4,25 \pm 0,62$
Emulsão P Deionizada	$3,24 \pm 0,31$
Emulsão P Salina	$2,55 \pm 0,61$

O comportamento reológico das emulsões foi avaliado por meio das viscosidades, como apresentado na Figura 34. As curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento caracterizam o comportamento Newtoniano das cinco emulsões.

Pode-se averiguar também que as emulsões de petróleo possuem viscosidades superiores às das emulsões modelo, na ordem de 10 vezes aproximadamente. Esse fato se relacionada com a viscosidade da fase contínua, que representa 90% do sistema. Sabe-se que a viscosidade da fase contínua está atrelada com a estabilidade do sistema. Quanto maior o valor da viscosidade, mais estável é a emulsão, devido à maior resistência para o deslocamento das gotas de água dispersas (STEWART e ARNOLD,

2009; CHIESA *et al.*, 2006). Assim, o petróleo P, por ser mais viscoso que o óleo modelo Exxsol D130, gerou emulsões mais viscosas e, conseqüentemente, mais estáveis.

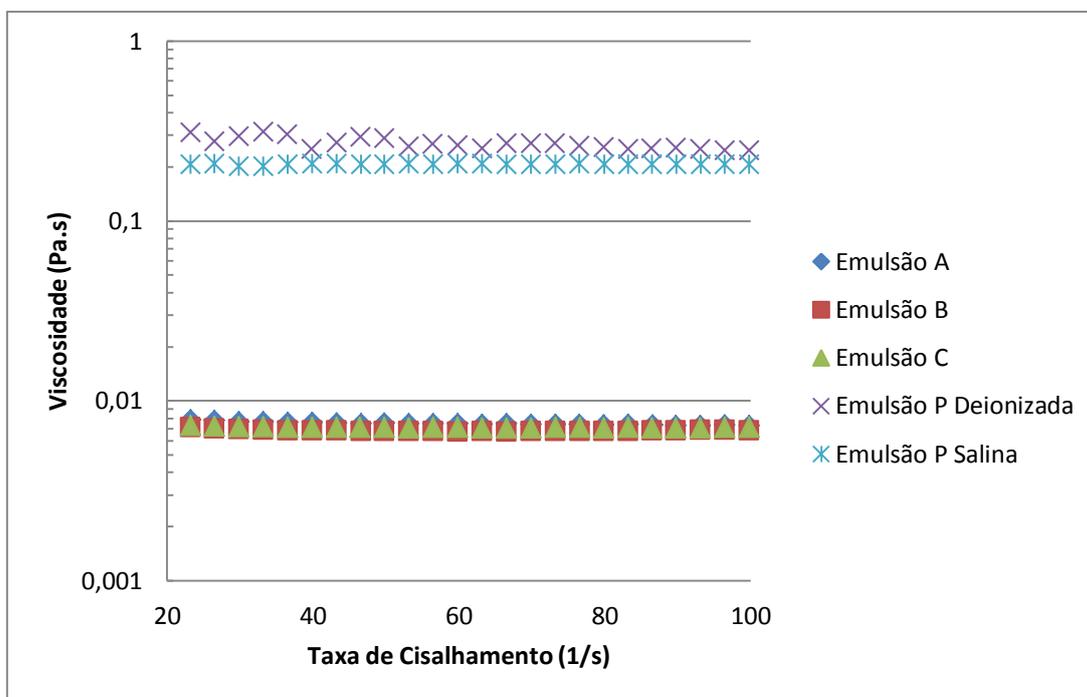


Figura 34: Viscosidade das emulsões em função da taxa de cisalhamento.

Baseado nos resultados obtidos, pode-se afirmar que é possível preparar emulsões modelo em condições similares às usadas para o preparo de emulsões de petróleo, o que é muito importante do ponto de vista prático para estudos de eletrocoalescência, visto a simplificação e reprodutibilidade dos sistemas modelo.

4.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA

Os ensaios de separação eletrostática foram realizados em doze diferentes condições, descritas na Tabela 8, todas em duplicatas, em que λ é a forma de onda utilizada, τ é a tensão de pico, τ_{RMS} é a tensão RMS, E é o campo elétrico aplicado ao

sistema (relacionado com a tensão de pico), E_{RMS} é o campo elétrico associado à tensão RMS e f é a frequência.

Tabela 8: Condições experimentais dos ensaios de separação eletrostática.

Condição	λ	τ (kV)	f (Hz)	E (kV/cm)	τ_{RMS} (kV)	E (kV/cm)
1	Senoidal	2	60	0,71	1,41	0,50
2	Triangular	2	60	0,71	1,15	0,41
3	Quadrada	2	60	0,71	2,00	0,71
4	Senoidal	8	60	2,86	5,66	2,02
5	Triangular	8	60	2,86	4,62	1,65
6	Quadrada	8	60	2,86	8,00	2,86
7	Senoidal	5	10	1,79	3,54	1,26
8	Triangular	5	10	1,79	2,89	1,03
9	Quadrada	5	10	1,79	5,00	1,79
10	Senoidal	5	1000	1,79	3,54	1,26
11	Triangular	5	1000	1,79	2,89	1,03
12	Quadrada	5	1000	1,79	5,00	1,79

Três diferentes tipos de ondas foram avaliados: senoidal, triangular e quadrada. Uma representação esquemática dessas formas de onda é apresentada na Figura 35. O efeito da tensão aplicada ao sistema foi estudado para os valores de tensão de pico de 2 kV, 5 kV e 8 kV. Finalmente, o efeito da frequência foi observado para os valores de 10 Hz, 60 Hz e 1000 Hz. A tensão RMS é dependente do tipo de onda; assim, para onda quadrada, senoidal e triangular, respectivamente, a tensão RMS é obtida com a multiplicação da tensão de pico pelo valor 1 , $\frac{1}{\sqrt{2}}$ e $\frac{1}{\sqrt{3}}$ (BOYLESTAD e NASHELSKY, 2001).

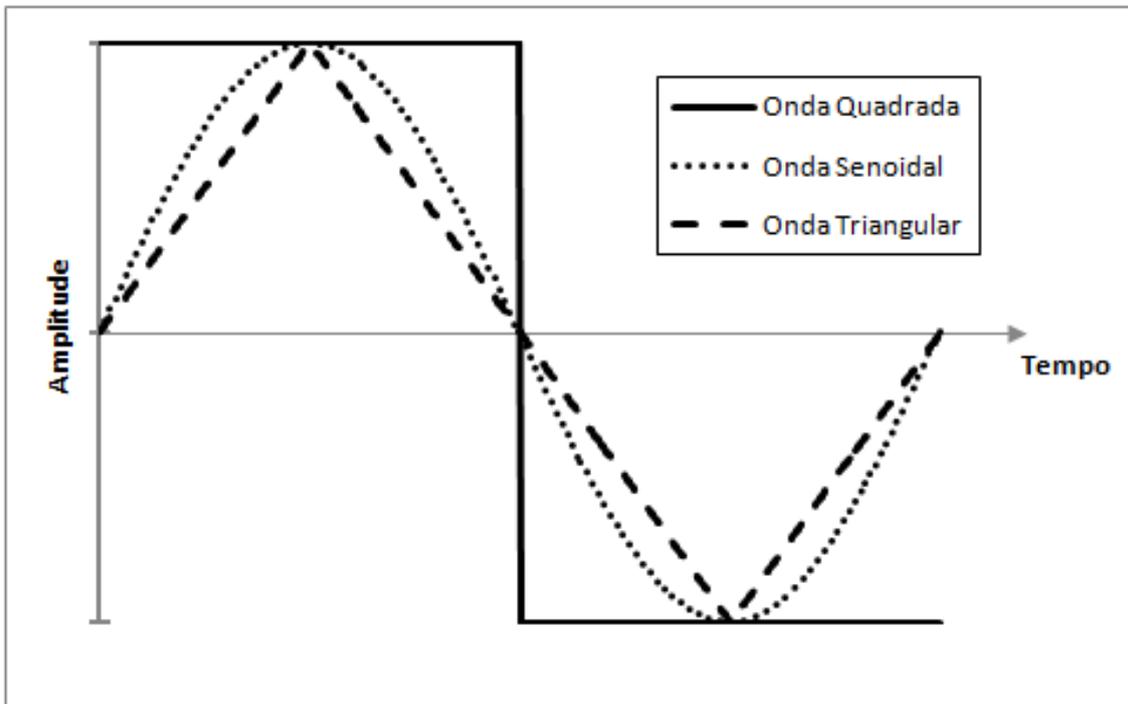


Figura 35: Esquema ilustrativo das formas de onda.

As análises estatísticas univariáveis foram realizadas inicialmente para grupos de dados: para avaliação da tensão aplicada, o conjunto de dados obtidos com tensão de 2 kV foi comparado ao conjunto formado por todos os dados obtidos com a tensão de 8 kV, na frequência de 60 Hz; para avaliação da frequência, os dados referentes a 10 Hz foram comparados com os dados obtidos a 1000 Hz, na tensão de 5 kV; e a avaliação do tipo de onda foi realizada com a comparação entre todos os dados obtidos para as ondas senoidal, triangular e quadrada.

Para a análise multivariável, os dados foram normalizados e os valores obtidos são apresentados Tabela 9. Os tipos de onda foram representados pelos seus valores/fatores de RMS (1 , $\frac{1}{\sqrt{2}}$ e $\frac{1}{\sqrt{3}}$).

Tabela 9: Condições experimentais com valores normalizados.

Condição	λ	τ	f
1	-0,386	-1	-0,899
2	-1	-1	-0,899
3	1	-1	-0,899
4	-0,386	1	-0,899
5	-1	1	-0,899
6	1	1	-0,899
7	-0,386	0	-1
8	-1	0	-1
9	1	0	-1
10	-0,386	0	1
11	-1	0	1
12	1	0	1

4.3.1 Emulsão Modelo A

Os resultados referentes ao teor de água ($w_{\text{Água}}$), temperatura (T) e diâmetro de gota (d_g) após o processo de separação eletrostática da Emulsão Modelo A, caracterizada pela presença de 3% da mistura de surfactantes e diâmetro médio de gota de 0,260 μm , são apresentados na Tabela 10. As análises de teor de água foram realizadas em duplicatas e o erro experimental é de $\pm 0,89\%$. O diâmetro médio final e a temperatura foram caracterizados para apenas uma das réplicas.

Observa-se que houve uma modesta variação entre o teor inicial e final de água na emulsão, sugerindo que, conforme os resultados de estabilidade frente ao campo gravitacional, esta emulsão apresenta elevada estabilidade.

Tabela 10: Resultados do teor de água, temperatura e diâmetro médio após o processo de separação eletrostática da Emulsão A.

Condição	λ	τ (kV)	f (Hz)	w _{Água} (%)	T (°C)	d _g (nm)
1	Senoidal	2	60	8,61	26,0	196,2
2	Triangular	2	60	9,35	26,0	209,0
3	Quadrada	2	60	6,99	27,0	215,0
4	Senoidal	8	60	7,73	40,0	136,5
5	Triangular	8	60	7,87	39,0	191,3
6	Quadrada	8	60	7,21	59,0	127,6
7	Senoidal	5	10	7,84	31,0	137,2
8	Triangular	5	10	8,34	28,0	141,8
9	Quadrada	5	10	7,85	46,0	130,1
10	Senoidal	5	1000	8,06	43,0	179,9
11	Triangular	5	1000	7,25	32,0	131,3
12	Quadrada	5	1000	7,06	52,0	121,6

Os resultados obtidos foram avaliados estatisticamente. Para análise univariável, os dados referentes aos parâmetros utilizados para os cálculos de média e variância amostral, assim como os intervalos de confiança, são apresentados na Tabela 11 e foram obtidos com base no grau de liberdade (GL) de cada conjunto de dados. O resultado dos cálculos para análise estatística são apresentados na Tabela 12, em que F representa o valor da variável F de Fisher (F_{S-T} em relação a onda senoidal e triangular, F_{S-Q} entre a onda senoidal e quadrada e F_{T-Q} em relação a onda triangular e quadrada). Os resultados destacados em *itálico* e **negrito** ressaltam os conjuntos de dados que apresentaram diferenças entre si.

Tabela 11: Parâmetros t , χ^2_{inf} , χ^2_{sup} , F_1 e F_2 calculados para cada conjunto de dados.

Variável Resposta	Parâmetro Avaliado	Conjunto de Dados	GL	t	χ^2_{inf}	χ^2_{sup}	F_1	F_2
Teor de Água	Tensão	2 kV	5	2,57	0,83	12,83	0,14	7,15
		8 kV	5	2,57	0,83	12,83	0,14	7,15
	Frequência	10 Hz	5	2,57	0,83	12,83	0,14	7,15
		1000 Hz	5	2,57	0,83	12,83	0,14	7,15
	Forma de Onda	Senoidal	7	2,36	1,69	16,01	0,20	4,99
		Triangular	7	2,36	1,69	16,01	0,20	4,99
		Quadrada	7	2,36	1,69	16,01	0,20	4,99
Temperatura Diâmetro	Tensão	2 kV	2	4,30	0,05	7,38	0,03	39,00
		8 kV	2	4,30	0,05	7,38	0,03	39,00
	Frequência	10 Hz	2	4,30	0,05	7,38	0,03	39,00
		1000 Hz	2	4,30	0,05	7,38	0,03	39,00
	Forma de Onda	Senoidal	3	3,18	0,22	9,35	0,06	15,44
		Triangular	3	3,18	0,22	9,35	0,06	15,44
		Quadrada	3	3,18	0,22	9,35	0,06	15,44

Pode-se notar que, independentemente das variações realizadas, segundo a análise estatística univariável, o sistema não apresentou diferenças significativas entre os teores de água e o diâmetro ao final do processo, o que indica que as condições utilizadas não alteraram as respostas significativamente para essa variável. Esse fator atesta a alta estabilidade da Emulsão A e a dificuldade elevada para a separação de emulsões formada por gotas muito pequenas.

Tabela 12: Resultados dos cálculos da análise univariável para os dados provenientes do processo de separação eletrostática da Emulsão A.

Teor de Água (%)								
Parâmetro Avaliado	Conjunto de Dados	Intervalo da Média		Intervalo da Variância		F		Conclusão
Tensão	2 kV	7,02	9,61	0,59	9,15	4,78		=
	8 kV	7,01	8,19	0,12	1,91			
Frequência	10 Hz	7,67	8,36	0,04	0,65	0,20		=
	1000 Hz	6,67	8,23	0,22	3,32			
Forma de Onda	Senoidal	7,55	8,56	0,16	1,50	F _{S-T}	0,43	=
	Triangular	7,43	8,97	0,37	3,51	F _{S-Q}	0,90	
	Quadrada	6,75	7,81	0,18	1,68	F _{T-Q}	2,09	
Temperatura (°C)								
Parâmetro Avaliado	Conjunto de Dados	Intervalo da Média		Intervalo da Variância		F		Conclusão
Tensão	2 kV	24,90	27,77	0,09	13,17	0,00		≠
	8 kV	18,01	73,99	34,43	5016,19			
Frequência	10 Hz	17,45	67,22	27,20	3962,92	1,08		=
	1000 Hz	11,04	58,96	25,21	3673,28			
Forma de Onda	Senoidal	22,47	47,53	19,90	861,93	F _{S-T}	1,88	=
	Triangular	22,12	40,38	10,56	457,61	F _{S-Q}	0,33	
	Quadrada	24,14	67,86	60,55	2622,86	F _{T-Q}	0,17	
Diâmetro (nm)								
Parâmetro Avaliado	Conjunto de Dados	Intervalo da Média		Intervalo da Variância		F		Conclusão
Tensão	2 kV	182,88	230,59	25,00	3642,20	0,08		=
	8 kV	66,11	237,49	322,59	47001,74			
Frequência	10 Hz	66,67	221,87	264,53	38542,67	28,09		=
	1000 Hz	121,72	151,01	9,42	1372,28			
Forma de Onda	Senoidal	114,23	210,67	294,65	12764,57	F _{S-T}	0,65	=
	Triangular	108,41	228,29	455,34	19725,80	F _{S-Q}	0,47	
	Quadrada	77,88	219,27	633,39	27439,04	F _{T-Q}	0,72	

Quando analisada a temperatura final do sistema, foi observado que a aplicação de uma tensão de 8 kV faz com que as temperaturas observadas ao final do processo sejam superiores às da condição de 2 kV. Ou seja, a aplicação de uma maior tensão está relacionada com uma maior temperatura ao final do processo, ocasionada pelo efeito Joule. Esse fenômeno indica que a energia utilizada nesse sistema não está sendo utilizada apenas para o processo de separação, mas que parte do gasto energético está associado ao aumento da energia térmica do sistema. A dissipação resistiva pode ser descrita pela Equação 16, em que P é a potência dissipada, τ é a diferença de potencial e R é a resistência do sistema (HALLIDAY *et al.*, 2008). Assim, quanto maior a tensão aplicada, maior deve ser a dissipação de energia térmica.

Equação 16: Dissipação resistiva de energia

$$P = \frac{\tau^2}{R}$$

Para melhor visualização das tendências do processo de separação aplicado à Emulsão A, não evidenciados pela análise univariável, foram propostos modelos empíricos lineares. Inicialmente, avaliaram-se os efeitos da tensão e frequência para as variáveis respostas para cada tipo de onda, conforme o Modelo Empírico 1. Os parâmetros estimados, assim como o coeficiente de correlação (R^2), são apresentados na Tabela 13. Os parâmetros significativos são evidenciados em itálico e negrito.

É possível observar que o teor de água do sistema apresentou algumas tendências significativas estatisticamente para a onda triangular referentes à tensão e à frequência. O aumento da tensão e da frequência aplicados ao sistema se mostram responsáveis por menores teores de água ao final do processo, tendência já observada na literatura (SUEMAR *et al.*, 2012; LESAINTE *et al.*, 2009; RODIONOVA *et al.*, 2014). Portanto, é possível afirmar que as mudanças operacionais afetam o desempenho da operação, embora pouco.

A análise das tendências das variáveis temperatura e diâmetro, não identificou dependência com a tensão e frequência aplicadas ao sistema.

Tabela 13: Valores dos parâmetros estimados com base no Modelo Empírico 1.

Variável	Forma de Onda	a0	a1	a2	R ²
Teor de Água	Senoidal	8,061	-0,440	0,007	0,305
	Triangular	7,908	-0,741	-0,649	0,768
	Quadrada	7,202	0,109	-0,168	0,073
Temperatura	Senoidal	37,496	7,000	5,554	0,993
	Triangular	31,531	6,500	0,624	0,867
	Quadrada	47,824	16,000	4,057	0,986
Diâmetro	Senoidal	168,162	-29,850	12,708	0,812
	Triangular	157,517	-8,850	-24,100	0,420
	Quadrada	140,674	-43,700	-17,577	0,792

Como pode ser observado, o coeficiente de correlação apresenta valores baixos na maioria dos casos, o que indica o desajuste do modelo para o sistema avaliado. Porém, deve-se ressaltar que o intuito da aplicação do modelo empírico é apenas observar as tendências comportamentais das variáveis em estudo e não prover um sistema de simulação.

A fim de realizar uma nova análise, o Modelo Empírico 2, que inclui o tipo de onda como variável independente do sistema, foi utilizado. Os parâmetros estimados para esse modelo são descritos na Tabela 14. Essa análise é importante para aumentar o número de graus de liberdade e melhorar as condições para detecção de efeitos significativos.

Tabela 14: Valores dos parâmetros estimados com base no Modelo Empírico 2.

Variável	a0	a1	a2	a3	R ²
Teor de Água	7,662	-0,357	-0,270	-0,478	0,433
Temperatura	39,911	9,833	3,412	7,470	0,868
Diâmetro	154,176	-27,467	-9,656	-9,908	0,446

A partir da estimação dos parâmetros do Modelo Empírico 2, além da dependência da temperatura final do sistema com a tensão utilizada, fica evidenciado o efeito da forma de onda utilizada no sistema sobre o desempenho do processo. A onda quadrada, geradora de uma maior tensão RMS ao longo do processo, é relacionada a menores teores de água ao final do processo. Esse efeito está de acordo com LESAINT *et al.* (2009) que observou maior desestabilização do seu sistema emulsionado quando utilizada a forma de onda quadrada no processo.

Além disso, a dependência da onda com a temperatura final do sistema também demonstra maior efeito da dissipação térmica de energia quando maiores médias de tensões são aplicadas ao sistema estudado, o que poderia ser esperado.

Imagens das emulsões após o processo de separação eletrostática foram obtidas através da utilização de um microscópio óptico. A Figura 36 apresenta uma imagem da emulsão após o tratamento eletrostático, que apresentou tendência semelhante para as doze condições avaliadas.

A tendência observada pela Figura 36 mostra o aumento do tamanho das gotas de água dispersas na emulsão, assim como a formação de aglomerados. Assim, pode-se concluir que, apesar de a remoção de água ter sido relativamente baixa para o sistema em estudo, o processo de coalescência entre as gotas dispersas é de fato iniciado e influenciado pelas condições de operação.

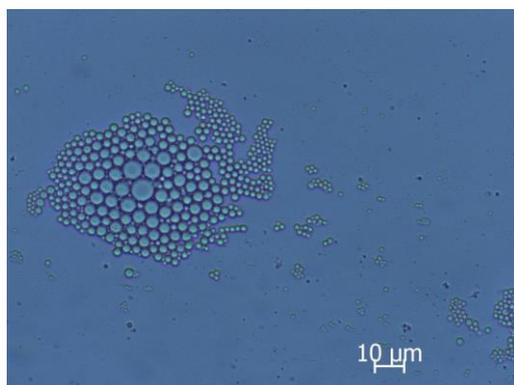


Figura 36: Imagem da Emulsão Modelo A, após o processo de separação eletrostática, referente à Condição 10 (onda quadrada, 5 kV e 1000 Hz).

Essa última observação contraria os dados obtidos com o Zetasizer, o que evidencia que a técnica utilizada, apesar de satisfatória para outros sistemas, pode não ser adequada para avaliação da Emulsão A, quando a emulsão se encontra em processo de desestabilização.

A baixa remoção de água e consequente não separação das fases oleosas e aquosas da Emulsão Modelo A, podem ser evidenciadas pelos gráficos de corrente elétrica em função do tempo durante o tratamento eletrostático. A Figura 37 apresenta a curva de corrente elétrica em função do tempo para a Condição 3 (onda senoidal, 2 kV e 60 Hz). As demais condições seguem a mesma tendência. Pode ser observado que não houve a quebra da emulsão, dada a ausência de um pico de corrente, seguido de uma redução de corrente até o valor de aproximadamente zero, comportamento correspondente às etapas de polarização, coalescência e quebra da emulsão.

Outro comportamento observado é a oscilação da corrente durante o tempo avaliado. Esse efeito pode estar associado à autodispersão das gotas de água no sistema. Esse efeito pode ser decorrente da alta concentração de surfactantes utilizada, o que gera maior tendência de deformação das gotas dispersas e quebra das mesmas, gerando gotas ainda menores, tornando a Emulsão A mais estável e com gotas na ordem de nanômetros, mais resistente ao processo de coalescência.

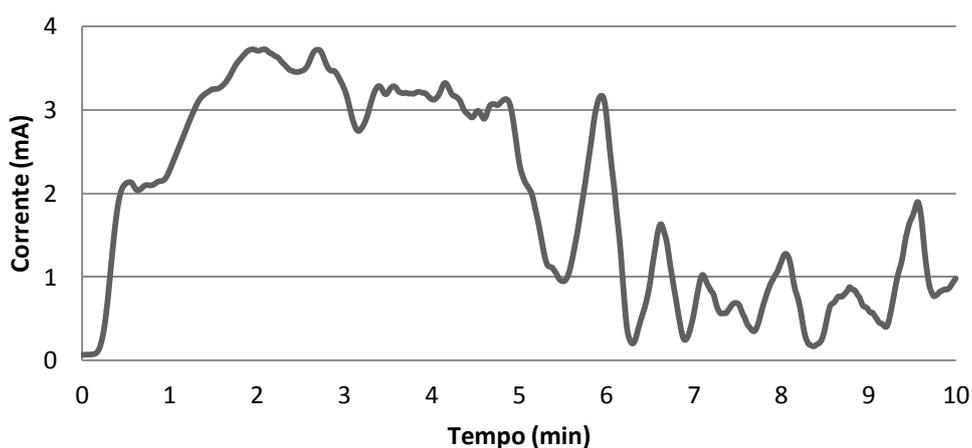


Figura 37: Gráfico da corrente elétrica em função do tempo para Emulsão Modelo A, referente à Condição 1.

A Figura 38 exibe uma imagem da Emulsão A após o processo de eletrocoalescência para a Condição 2. As doze condições avaliadas apresentaram mesmo comportamento no qual não são observadas as duas fases separadas.



Figura 38: Imagem da Emulsão Modelo A ao final do processo de separação eletrostática.

4.3.1.1 Conclusões Parciais: Emulsão Modelo A

A Emulsão A mostrou-se uma emulsão estável, não só em campo gravitacional mas também no campo elétrico. Essa observação pode ser explicada pela alta concentração de surfactantes e alta taxa de cisalhamento utilizadas durante o preparo, que foram responsáveis pelo diâmetro médio de gotas na ordem de centenas de nanômetros.

O aumento da variável operacional tensão é capaz de reduzir o teor de água ao final do processo devido à maior intensidade de forças que agem sobre as gotas, além de ser responsável por maiores valores de temperatura ao final do tratamento, que caracterizam dissipação térmica do sistema. O aumento da frequência gerou efeitos positivos em relação ao teor de água final, o que evidencia maior número de colisões e consequente aumento da taxa de coalescência.

O efeito do formato de onda aplicado ao sistema mostra relação com a tensão RMS aplicada ao longo do processo de eletrocoalescência. A onda com forma quadrada apresenta uma maior área de alta de tensão frente às ondas senoidal e triangular, respectivamente, sendo responsável, assim, por uma maior média de tensão considerando o mesmo tempo de aplicação de campo elétrico ao sistema. Por esse motivo, seus efeitos se assemelham aos gerados por diferentes tensões, em que maiores valores estão associados à maior eficiência do processo, levando a menores teores de água como resposta.

4.3.2 Emulsão Modelo B

Os resultados obtidos nos ensaios de eletrocoalescência para a Emulsão B são apresentados na Tabela 15 e evidenciam a menor estabilidade desta emulsão em relação à Emulsão A, por conta dos teores finais de água significativamente inferiores. Os cálculos do tempo e energia de quebra da emulsão foram realizados, já que a separação da emulsão ocorreu conforme indicado nos gráficos de corrente em função do tempo, como é apresentado na Figura 39 para Condição 1. As demais condições seguiram a mesma tendência. Os erros experimentais envolvendo as variáveis resposta fração mássica de água, tempo de quebra e energia para quebra da emulsão são, respectivamente, $\pm 0,16\%$, $\pm 0,21$ min e $\pm 0,74$ kJ.

Os parâmetros calculados para a análise univariável dos dados obtidos no tratamento eletrostático da Emulsão B são exibidos na Tabela 16 e os resultados dessa análise são apresentados na Tabela 17.

Tabela 15: Resultados do teor de água, tempo e energia de quebra para o processo de separação eletrostática da Emulsão B.

Condição	λ	τ (kV)	f (Hz)	w _{água} (%)	t (min)	U (kJ)
1	Senoidal	2	60	1,64	1,43	1,09
2	Triangular	2	60	1,02	2,13	1,59
3	Quadrada	2	60	1,15	1,03	1,67
4	Senoidal	8	60	0,87	1,30	1,34
5	Triangular	8	60	1,05	1,02	0,73
6	Quadrada	8	60	0,66	1,84	1,96
7	Senoidal	5	10	0,75	0,72	0,70
8	Triangular	5	10	0,89	0,59	0,40
9	Quadrada	5	10	0,74	0,78	0,69
10	Senoidal	5	1000	0,71	0,86	0,52
11	Triangular	5	1000	0,77	1,29	2,66
12	Quadrada	5	1000	0,56	0,84	1,65

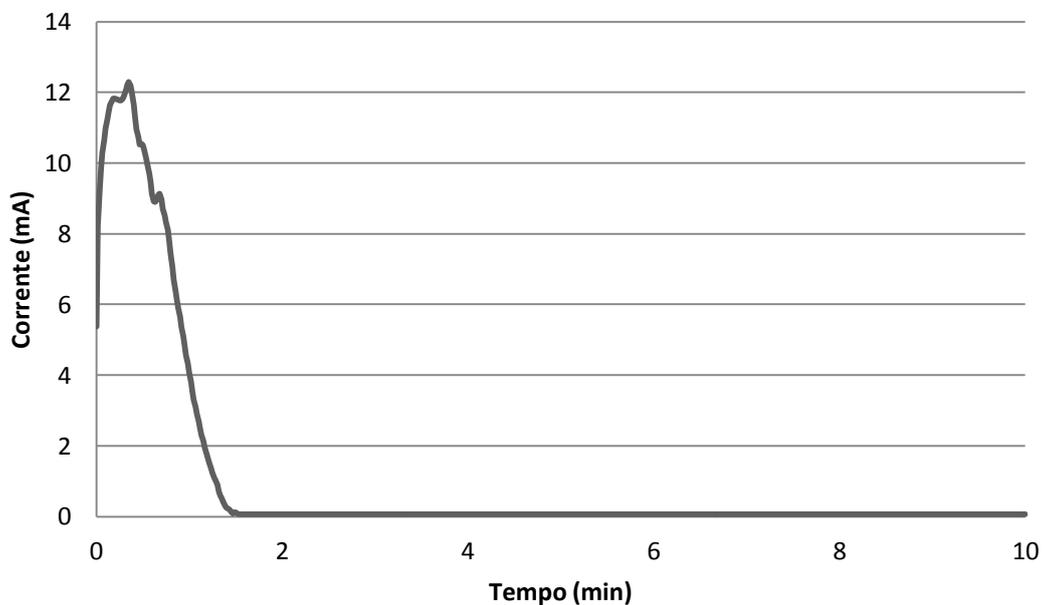


Figura 39: Gráfico da corrente elétrica em função do tempo para Emulsão B, referente à Condição 1.

Tabela 16: Parâmetros t , χ^2_{inf} , χ^2_{sup} , F_1 e F_2 calculados para cada conjunto de dados.

Variável Resposta	Parâmetro Avaliado	Conjunto de Dados	GL	t	χ^2_{inf}	χ^2_{sup}	F_1	F_2
Teor de Água Tempo de Quebra Energia de Quebra	Tensão	2 kV	5	2,57	0,83	12,83	0,14	7,15
		8 kV	5	2,57	0,83	12,83	0,14	7,15
	Frequência	10 Hz	5	2,57	0,83	12,83	0,14	7,15
		1000 Hz	5	2,57	0,83	12,83	0,14	7,15
	Forma de Onda	Senoidal	7	2,36	1,69	16,01	0,20	4,99
		Triangular	7	2,36	1,69	16,01	0,20	4,99
		Quadrada	7	2,36	1,69	16,01	0,20	4,99

Com base nas análises da Tabela 17, verifica-se o efeito do tipo de onda sobre teor de água ao final do processo, que é inferior para a onda senoidal em relação à onda de forma triangular. Essa tendência, já observada para Emulsão A, confirma os resultados obtidos por LESAINT *et al.* (2009), que observaram maior desestabilização das emulsões submetidas a ondas geradoras de maior tensão RMS.

O aumento da frequência aplicada ao sistema resultou em maior energia para quebra da emulsão. Esse comportamento pode ser interpretado pelo fato da frequência estar em um limite superior em que as gotas dispersas atingem um estágio vibracional que pode favorecer a ruptura do filme interfacial, e não o de translação, que é responsável pela maior taxa de colisões entre as gotas e maiores taxas de coalescência.

Os parâmetros estimados para os Modelos Empíricos 1 e 2 são apresentados na Tabela 18 e na Tabela 19 e evidenciam mais efeitos nas variáveis respostas, quando analisados os parâmetros operacionais tensão, frequência e tipo de onda.

Tabela 17: Resultados dos cálculos da análise univariável para os dados provenientes do processo de separação eletrostática da Emulsão B.

Teor de Água (%)								
Parâmetro Avaliado	Conjunto de Dados	Intervalo da Média		Intervalo da Variância		F		Conclusão
Tensão	2 kV	0,93	1,61	0,04	0,63	2,84		=
	8 kV	0,66	1,06	0,01	0,22			
Frequência	10 Hz	0,71	0,88	0,00	0,04	0,58		=
	1000 Hz	0,56	0,79	0,00	0,07			
Forma de Onda	Senoidal	0,64	1,34	0,08	0,72	F_{S-T}	8,03	$T \neq S$
	Triangular	0,81	1,05	0,01	0,09	F_{S-Q}	2,85	
	Quadrada	0,57	0,98	0,03	0,25	F_{T-Q}	0,35	
Tempo de Quebra da Emulsão (min)								
Parâmetro Avaliado	Conjunto de Dados	Intervalo da Média		Intervalo da Variância		F		Conclusão
Tensão	2 kV	1,00	2,06	0,10	1,52	1,68		=
	8 kV	0,98	1,79	0,06	0,90			
Frequência	10 Hz	0,57	0,82	0,01	0,09	0,18		=
	1000 Hz	0,70	1,30	0,03	0,49			
Forma de Onda	Senoidal	0,81	1,35	0,05	0,44	F_{S-T}	0,27	=
	Triangular	0,73	1,78	0,17	1,62	F_{S-Q}	0,51	
	Quadrada	0,74	1,51	0,09	0,86	F_{T-Q}	1,89	
Energia para Quebra da Emulsão (kJ)								
Parâmetro Avaliado	Conjunto de Dados	Intervalo da Média		Intervalo da Variância		F		Conclusão
Tensão	2 kV	1,14	1,76	0,03	0,52	0,18		=
	8 kV	0,61	2,07	0,19	2,92			
Frequência	10 Hz	0,39	0,80	0,02	0,23	0,03		\neq
	1000 Hz	0,38	2,85	0,54	8,29			
Forma de Onda	Senoidal	0,51	1,32	0,10	0,97	F_{S-T}	0,23	=
	Triangular	0,51	2,18	0,44	4,17	F_{S-Q}	0,47	
	Quadrada	0,91	2,08	0,22	2,05	F_{T-Q}	2,04	

Tabela 18: Valores dos parâmetros estimados com base no Modelo Empírico 1, para Emulsão B.

Variável	Forma de Onda	a0	a1	a2	R ²
Teor de Água	Senoidal	0,910	-0,388	-0,184	0,647
	Triangular	0,881	0,012	-0,110	0,453
	Quadrada	0,712	-0,243	-0,145	0,829
Energia	Senoidal	0,798	0,126	-0,257	0,266
	Triangular	1,762	-0,434	0,926	0,790
	Quadrada	1,556	0,142	0,137	0,054
Tempo de Quebra	Senoidal	1,016	-0,067	-0,135	0,163
	Triangular	1,278	-0,554	0,048	0,454
	Quadrada	1,044	0,404	-0,179	0,575

A análise do Modelo Empírico 1 reforça diferentes dependências no teor de água com as variáveis tensão e frequência, quando cada tipo de onda é avaliada individualmente, e a tendência de menores valores na aplicação de um campo elétrico, quando maiores áreas de amplitude de tensão são aplicadas ao sistema. Os efeitos da frequência, observados nos Modelos Empíricos 1 e 2, também indicam que a frequência influencia o teor de água inversamente; ou seja, que o aumento da frequência para 1000 Hz favorece a taxa de coalescência das gotas dispersas para esse sistema, seja por causa da maior taxa de colisão ou por efeitos vibracionais nas gotas, conforme já foi observado na literatura (LESAINTE *et al.*, 2009; RODIONOVA *et al.*, 2014).

Tabela 19: Valores dos parâmetros estimados com base no Modelo Empírico 2, para a Emulsão B.

Variável	a0	a1	a2	a3	R ²
Teor de Água	0,823	-0,206	-0,147	-0,090	0,504
Energia	1,389	-0,549	0,269	0,133	0,114
Tempo de Quebra	1,107	-0,072	-0,089	-0,049	0,046

A Figura 40 exibe uma imagem do sistema formado pela Emulsão B após o processo de separação para a Condição 1. Observa-se, visivelmente, a separação entre as fases aquosa e oleosa, comportamento não observado com a Emulsão A, que não perdeu a estabilidade nas condições avaliadas. A Figura 41 exibe uma imagem microscópica da Emulsão B após o processo, referente à Condição 5, e reforça a ocorrência da separação ocorrida, dada a escassez de gotas dispersas e de menor tamanho, quando comparadas às gotas no início do processo. Todas as condições avaliadas seguiram as mesmas tendências observadas nas imagens.



Figura 40: Imagem do sistema formado pela Emulsão B, ao final do processo de separação eletrostática, referente à Condição 1.

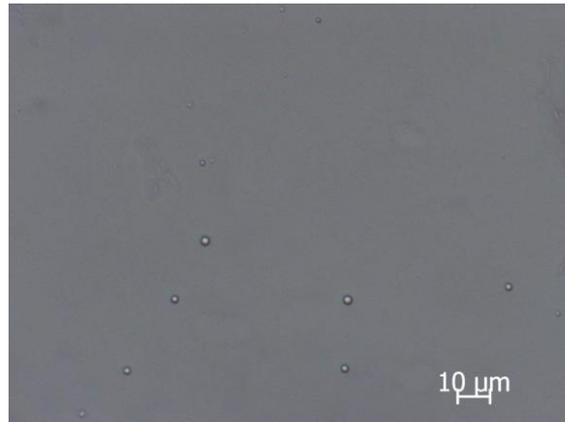


Figura 41: Micrografia da Emulsão B, após o processo de separação eletrostática, referente à Condição 5.

4.3.2.1 Conclusões Parciais: Emulsão B

A Emulsão B mostrou-se menos estável em relação à Emulsão A sob campo gravitacional e também sob campo elétrico. Os maiores diâmetros de gotas, decorrentes de menor concentração de surfactantes utilizado no sistema e menor velocidade de rotação usado no preparo, justificam esse comportamento.

Os efeitos observados no estudo da tensão aplicada mostram relação inversa com o teor de água ao final do processo, assim como ocorrido para a Emulsão A e normalmente observado na literatura (SUEMAR *et al.*, 2012; LESAINTE *et al.*, 2009; RODIONOVA *et al.*, 2014).

O aumento da frequência resulta em menores teores de água ao final do processo, sendo esse um parâmetro que, ao ser maximizado, atua de forma favorável ao aumento da taxa de separação. Porém, foi observado em um caso, que o aumento da frequência também aumenta a energia gasta para a quebra da emulsão, o que indica que, apesar de menores teores de água ao final do processo, o aumento da frequência pode estar relacionado também ao aumento do processo vibracional das gotas dispersas favorecendo a ruptura do filme interfacial, mas requerendo mais energia para estabelecer a colisão entre as gotas dispersas.

O efeito do tipo de onda aplicado ao sistema sugere, como na Emulsão A, relação com a tensão e, conseqüentemente, o campo elétrico aplicado ao sistema: maiores áreas de tensão geram maiores tensões RMS ao longo do processo, que para esse sistema, favorecem a quebra da emulsão.

4.3.3 Emulsão Modelo C

Os resultados referentes ao teor de água, tempo e energia para quebra da Emulsão C, caracterizada pela presença de 0,5% de surfactantes, solução salina (3,5% NaCl) como fase dispersa e diâmetro médio de gota de 4,25 μm , são apresentadas na Tabela 20. O objetivo da análise da Emulsão C se relaciona com a avaliação dos efeitos da presença de sal na fase dispersa da emulsão. Os erros experimentais das variáveis resposta teor de água, tempo de quebra e energia de quebra da emulsão são, respectivamente, iguais a $\pm 0,13\%$, $\pm 0,44$ min e $\pm 0,55$ kJ.

Tabela 20: Resultados do teor de água, tempo de quebra e energia média após o processo de separação eletrostática da Emulsão A.

Condição	λ	τ (kV)	f (Hz)	w _{Água} (%)	t (min)	U (kJ)
1	Senoidal	2	60	1,88	2,38	1,62
2	Triangular	2	60	1,73	2,13	1,00
3	Quadrada	2	60	2,24	2,57	1,98
4	Senoidal	8	60	4,14	3,78	5,20
5	Triangular	8	60	3,90	3,38	3,30
6	Quadrada	8	60	3,96	3,76	7,03
7	Senoidal	5	10	3,08	3,10	2,66
8	Triangular	5	10	2,79	2,77	2,13
9	Quadrada	5	10	3,09	3,05	3,42
10	Senoidal	5	1000	1,45	1,15	1,38
11	Triangular	5	1000	1,55	1,88	1,86
12	Quadrada	5	1000	1,96	2,33	3,80

A Figura 42 mostra uma curva típica de corrente elétrica em função do tempo obtido para uma das condições avaliadas (Condição 3). As outras condições apresentam tendências similares. Observa-se claramente um patamar de corrente na curva mais extenso, quando comparado à curva da Emulsão B (Figura 39). Esse efeito ilustra a maior estabilidade sob campo elétrico da emulsão contendo sal em sua composição, comportamento esse observado por GHANNAM (2005) e PERLES *et al.* (2012), que sugeriram menores forças coesivas entre as gotas dispersas pelo aumento da força iônica e também uma interface mais rígida decorrente da adsorção e complexação dos íons com os surfactantes do sistema.

Outra justificativa para a maior estabilidade da emulsão com fase dispersa composta por uma solução aquosa salina é o valor da permissividade. Sabe-se que o aumento da salinidade é responsável por menores valores de permissividade do meio (GAVISH e PROMISLOW, 2012). Assim, além de afetar a força dieletrorética, que depende da permissividade da em relação à fase dispersa, sabe-se que o processo de separação eletrostática é tanto melhor quanto maior é a diferença entre as permissividades da fase contínua e oleosa (EOW e GHADIRI, 2002).

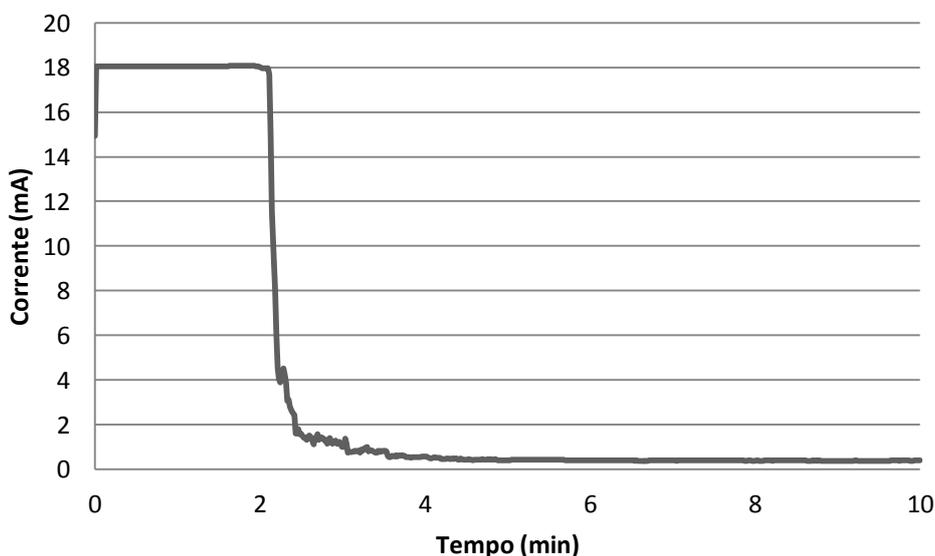


Figura 42: Gráfico da corrente elétrica em função do tempo para Emulsão C, referente à Condição 3. As demais condições seguem a mesma tendência.

Os resultados obtidos foram avaliados estatisticamente. Para análise univariável, os dados referentes aos parâmetros utilizados para os cálculos de média e variância amostral, assim como os intervalos de confiança, são apresentados na Tabela 21 e foram obtidos com base no número de graus de liberdade de cada conjunto de dados. Os resultados dos cálculos para análise estatística univariável são apresentados na Tabela 22.

Tabela 21: Parâmetros t , χ^2_{inf} , χ^2_{sup} , F_1 e F_2 calculados para cada conjunto de dados.

Variável Resposta	Parâmetro Avaliado	Conjunto de Dados	GL	t	χ^2_{inf}	χ^2_{sup}	F_{inf}	F_{sup}
Teor de Água Tempo de Quebra Energia	Tensão	2 kV	5	2,57	0,83	12,83	0,14	7,15
		8 kV	5	2,57	0,83	12,83	0,14	7,15
	Frequência	10 Hz	5	2,57	0,83	12,83	0,14	7,15
		1000 Hz	5	2,57	0,83	12,83	0,14	7,15
	Forma de Onda	Senoidal	7	2,36	1,69	16,01	0,20	4,99
		Triangular	7	2,36	1,69	16,01	0,20	4,99
Quadrada		7	2,36	1,69	16,01	0,20	4,99	

A avaliação dos resultados do teor de água ao final do processo de separação, apresentado na Tabela 22, indica que existe uma diferença significativa entre os efeitos observados nas diferentes tensões e frequências utilizadas.

O aumento da tensão no sistema foi acompanhado de um aumento do teor de água ao final do processo. Esse efeito, citado por (EOW *et al.*, 2001; EOW e GHADIRI, 2002), se relaciona com uma tensão capaz de gerar um campo elétrico muito intenso e responsável pela maior deformação e quebra das gotas. Assim, ao invés de favorecer coalescência das gotas, torna mais difícil esse processo. Assim, o sistema representado pela Emulsão C, com solução salina em sua fase dispersa, parece ter atingido esse limite superior de tensão. Isso mostra que a presença de sal perturba muito a operação do sistema.

Tabela 22: Resultados dos cálculos da análise univariável para os dados provenientes do processo de separação eletrostática da Emulsão C.

Teor de Água (%)								
Parâmetro Avaliado	Conjunto de Dados	Intervalo da Média		Intervalo da Variância		F		Conclusão
Tensão	2 kV	1,69	2,21	0,02	0,37	3,46		≠
	8 kV	3,86	4,14	0,01	0,11			
Frequência	10 Hz	2,80	3,17	0,01	0,18	0,50		≠
	1000 Hz	1,40	1,91	0,02	0,36			
Forma de Onda	Senoidal	1,70	3,58	0,55	5,25	F _{S-T}	1,25	=
	Triangular	1,65	3,33	0,44	4,19	F _{S-Q}	1,78	
	Quadrada	2,11	3,52	0,31	2,94	F _{T-Q}	1,43	
Tempo de Quebra da Emulsão (min)								
Parâmetro Avaliado	Conjunto de Dados	Intervalo da Média		Intervalo da Variância		F		Conclusão
Tensão	2 kV	2,05	2,66	0,03	0,51	1,55		≠
	8 kV	3,39	3,88	0,02	0,33			
Frequência	10 Hz	2,64	3,30	0,04	0,59	0,26		≠
	1000 Hz	1,13	2,44	0,15	2,32			
Forma de Onda	Senoidal	1,68	3,52	0,53	4,99	F _{S-T}	2,87	=
	Triangular	2,00	3,08	0,18	1,74	F _{S-Q}	3,34	
	Quadrada	2,42	3,43	0,16	1,49	F _{T-Q}	1,16	
Energia para Quebra da Emulsão (kJ)								
Parâmetro Avaliado	Conjunto de Dados	Intervalo da Média		Intervalo da Variância		F		Conclusão
Tensão	2 kV	1,04	2,02	0,09	1,32	0,07		≠
	8 kV	3,36	6,99	1,16	17,93			
Frequência	10 Hz	2,10	3,37	0,14	2,20	0,25		=
	1000 Hz	1,08	3,61	0,56	8,70			
Forma de Onda	Senoidal	1,33	4,10	1,19	11,31	F _{S-T}	3,51	T≠Q
	Triangular	1,33	2,81	0,34	3,22	F _{S-Q}	0,68	
	Quadrada	2,38	5,74	1,76	16,71	F _{T-Q}	0,19	

Este fenômeno pode ser mais facilmente entendido através do número de Weber (Equação 17), que relaciona a importância entre as forças elétrica induzida e de tensão interfacial. Pode-se observar que a diminuição da tensão interfacial e o aumento do campo elétrico aplicado a um sistema são responsáveis por um aumento desse número adimensional, que, como relata a literatura (EOW e GHADIRI, 2003), está ligado diretamente à deformação e ruptura de uma gota. Assim, o comportamento da Emulsão C frente ao aumento da tensão, que resultou em um ineficácia do processo, resposta contrária à obtida na Emulsão B, mostra estar ligado ao aumento do Número de Weber pela diminuição da tensão interfacial quando o sal foi adicionado ao sistema.

Equação 17: Número Weber

$$W_e = \frac{2 \cdot r \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_c \cdot E^2}{\sigma}$$

Além disso, o aumento da frequência seguiu as tendências observadas por (LESAINTE *et al.*, 2009; RODIONOVA *et al.*, 2014), em que menores teores de água foram observados na maior frequência utilizada.

O tempo de quebra foi afetado também pela tensão e frequência. O aumento da tensão foi responsável por um maior tempo de quebra, enquanto a frequência de 1000 Hz se relacionou com menores valores dessa variável. Verifica-se novamente que o aumento da tensão prejudicou o processo, de forma a elevar o tempo para quebra da emulsão.

A energia gasta para a quebra da emulsão se mostrou superior quando uma tensão de 8 kV foi utilizada. Ou seja, a aplicação de uma tensão de 8 kV no sistema composto pela Emulsão C se mostra indesejado, requerendo maior gasto energético e resultando em menores eficiências em relação ao teor de água e o tempo gasto no processo.

Além disso, a forma de onda afetou a energia gasta no processo, já que a onda quadrada apresentou maior gasto energético em relação às ondas senoidal e triangular, respectivamente. Uma hipótese pode estar relacionada com a média de tensão e, conseqüentemente, de energia gasta durante o processo, proporcional à área da onda.

Para melhor visualização das tendências do processo de separação aplicado à Emulsão A, não evidenciados pela primeira análise, foram propostos modelos empíricos lineares. Inicialmente, avaliaram-se os efeitos da tensão e frequência para as variáveis respostas para cada tipo de onda. Os parâmetros estimados com a utilização do Modelo Empírico 1, assim como o coeficiente de correlação (R^2), são apresentados na Tabela 23. Os parâmetros significativos são evidenciados em itálico e negrito.

Tabela 23: Valores dos parâmetros estimados com base no Modelo Empírico 1.

Variável	Forma de Onda	a0	a1	a2	R²
Teor de Água	Senoidal	<i>2,270</i>	<i>1,127</i>	<i>-0,818</i>	0,997
	Triangular	<i>2,199</i>	<i>1,086</i>	<i>-0,646</i>	0,997
	Quadrada	<i>2,549</i>	<i>0,860</i>	<i>-0,588</i>	0,986
Tempo de Quebra	Senoidal	<i>2,150</i>	<i>0,704</i>	<i>-1,002</i>	0,904
	Triangular	<i>2,335</i>	<i>0,625</i>	<i>-0,451</i>	0,921
	Quadrada	<i>2,741</i>	<i>0,596</i>	<i>-0,410</i>	0,937
Energia	Senoidal	<i>2,308</i>	<i>1,790</i>	<i>-0,903</i>	0,910
	Triangular	<i>2,006</i>	<i>1,149</i>	<i>-0,146</i>	0,991
	Quadrada	<i>3,993</i>	<i>2,523</i>	-0,148	0,907

Os parâmetros calculados através do Modelo Empírico 1 para o teor de água e o tempo de quebra confirmam a dependência dessas variáveis com a tensão e frequências aplicadas ao sistema. Em relação à energia gasta no sistema, além dos efeitos provenientes da tensão e formato da onda, pôde ser observado, para as ondas senoidal e triangular, uma dependência inversa com a frequência utilizada no processo. Esse comportamento pode ser causado pela maior possibilidade de colisões entre as gotas, induzida pelo aumento de frequência. Isso favorece a taxa de coalescência, com redução da energia necessária para a quebra. Além disso, é possível que a alta frequência, e consequente estado vibracional das gotas, para um sistema com interface mais rígida se torne favorável, favorecendo a instabilidade da interface.

O Modelo Empírico 2 inclui o tipo de onda como variável independente do sistema. Os parâmetros estimados para esse modelo são descritos na Tabela 24.

Tabela 24: Valores dos parâmetros estimados com base no Modelo Empírico 2.

Variável	a0	a1	a2	a3	R²
Teor de Água	<i>2,359</i>	<i>1,024</i>	<i>-0,684</i>	<i>0,156</i>	0,979
Tempo de Quebra	<i>2,434</i>	<i>0,642</i>	<i>-0,621</i>	<i>0,201</i>	0,831
Energia	<i>2,896</i>	<i>1,821</i>	<i>-0,399</i>	<i>0,990</i>	0,851

O Modelo Empírico 2 confirma os resultados obtidos pela análise univariável e pela análise das tendências observadas através do Modelo 1. A forma de onda aplicada influencia o processo e está relacionada com a tensão média utilizada, mostrando-se superior para as ondas quadrada, senoidal e triangular respectivamente (LESAINT *et al.*, 2009). Conclui-se que a utilização de ondas de maior RMS ao longo do processo, exerce efeito no sistema similar à utilização de maiores tensões. No caso da Emulsão C, a onda quadrada intensificou o campo elétrico em um patamar que prejudicou a coalescência, tanto em relação ao teor de água, quanto em relação ao tempo e energia gasta para a quebra da emulsão.

A Figura 43 exibe a microscopia da emulsão após o processo de separação e a Figura 44 apresenta uma imagem do sistema após ao tratamento eletrostático. Pode-se observar a escassez de gotas ao final do processo e a separação de fases visível no sistema emulsionado. Todas as condições seguiram a mesma tendência.

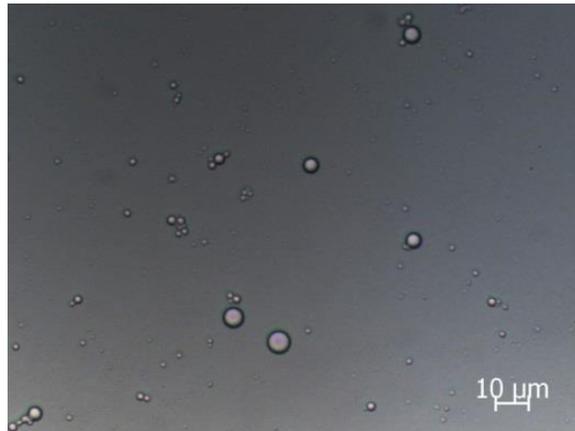


Figura 43: Imagem microscópica da Emulsão C após o processo de separação eletrostática, referente à Condição 2. As demais condições seguem a mesma tendência.



Figura 44: Imagem do sistema formado pela Emulsão C ao final do processo de separação eletrostática, referente à Condição 7. As demais condições seguem a mesma tendência.

4.3.3.1 Conclusões Parciais: Emulsão C

A Emulsão C, desenvolvida para visualização dos efeitos ocasionados pela presença de sais dissolvidos na fase dispersa da emulsão, mostrou-se mais estável em

campo gravitacional e elétrico. Especula-se que esse comportamento é decorrente de uma interface mais rígida e forças coesivas de menor intensidade para quando comparado a um sistema composto por água deionizada. Além disso, a permissividade do meio aquoso, que na presença de sal diminui de valor, age de forma a prejudicar o processo de eletrocoalescência, pois diminui a diferença entre as permissividades entre fase oleosa e aquosa, além de diminuir a força dieletrorética atuante no sistema.

O aumento da tensão influenciou de forma negativa o processo, responsável pela geração de maiores teores de água, tempo e energia de quebra da emulsão. O efeito pode ser explicado pela demasiada intensidade de campo elétrico obtida para esse sistema, que foi capaz de deformar e quebrar as gotas dispersas, tornando o sistema mais estável e resistente ao processo de eletrocoalescência.

A forma de onda aplicada aos sistemas seguiu a mesma tendência que o aumento da tensão: ondas de maior área (quadrada>senoidal>triangular) geradoras de maior tensão média (RMS) ao longo do processo intensificaram o campo elétrico, sendo atingido um patamar em que a quebra das gotas prejudicou o processo de coalescência das mesmas.

Finalmente, dentro dos limites testados, frequências superiores se mostraram mais eficientes no processo de separação, dados os menores teores de água, tempo e energia para a quebra das emulsões. Pode-se justificar os efeitos pela maior probabilidade de colisões e ao estado vibracional, que instabiliza a interface rígida das gotas dispersas.

4.3.4 Emulsão P Deionizada

A Tabela 25 apresenta os resultados obtidos para Emulsão P Deionizada após o processo de separação eletrostática em relação ao teor de água e temperatura. A Emulsão P Deionizada é caracterizada pela presença de petróleo P como fase contínua e água deionizada como fase dispersa, sendo que as gotas possuem um diâmetro médio de 3,24 μm . Os erros experimentais das variáveis fração mássica de água e temperatura, são respectivamente $\pm 0,38\%$ e $\pm 4,76\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 25: Resultados do teor de água e temperatura após o processo de separação eletrostática da Emulsão P Deionizada.

Condição	λ	τ (kV)	f (Hz)	w _{água} (%)	T (°C)
1	Senoidal	2	60	7,88	26,3
2	Triangular	2	60	9,50	25,5
3	Quadrada	2	60	5,67	28,3
4	Senoidal	8	60	2,95	39,3
5	Triangular	8	60	3,24	36,3
6	Quadrada	8	60	3,66	53,8
7	Senoidal	5	10	3,00	39,0
8	Triangular	5	10	3,48	32,0
9	Quadrada	5	10	3,18	50,0
10	Senoidal	5	1000	2,58	41,0
11	Triangular	5	1000	3,13	36,5
12	Quadrada	5	1000	1,87	44,3

Os resultados de tempo de quebra e energia gasta no processo não foram calculados, visto que a quebra da emulsão não foi observada pelos gráficos de corrente em função do tempo gerados pelo amplificador de tensão, como pode ser exemplificado na Figura 45.

Esse comportamento evidencia a estabilidade em campo elétrico da Emulsão P Deionizada em comparação a sua similar modelo, além de reiterar que as características observadas na caracterização das fases que compõem o sistema emulsionado e da própria emulsão com petróleo cru frente ao óleo modelo, como maior viscosidade da fase contínua e da própria emulsão (CHIESA *et al.*, 2006; STEWART e ARNOLD, 2009), menor tensão interfacial entre as fases oleosa e aquosa (SCHRAMM, 2005), maior condutividade (EOW e GHADIRI, 2002) e maior IAT do petróleo (FANCHI, 2006; SJOBLUM *et al.*, 2003), são propriedades já estudadas na literatura e, de acordo com o previsto, são responsáveis por garantirem uma maior estabilidade ao sistema.

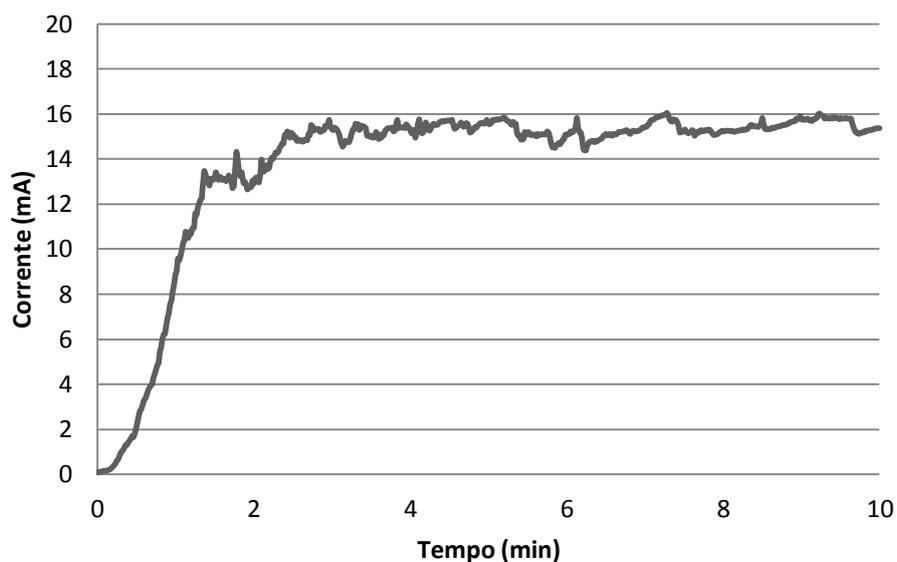


Figura 45: Gráfico da corrente elétrica em função do tempo para Emulsão P48 Deionizada, referente a Condição 5. As demais condições seguem a mesma tendência.

Para as variáveis teor de água e temperatura após o processo eletrocoalescência, foi realizada a análise univariável. A Tabela 26 mostra os parâmetros estatísticos calculados para cada conjunto de dados e a Tabela 27 mostra os resultados obtidos.

Tabela 26: Parâmetros t , χ^2_{inf} , χ^2_{sup} , F_1 e F_2 calculados para cada conjunto de dados.

Variável Resposta	Parâmetro Avaliado	Conjunto de Dados	GL	t	χ^2_{inf}	χ^2_{sup}	F_{inf}	F_{sup}
Teor de Água Temperatura	Tensão	2 kV	5	2,57	0,83	12,83	0,14	7,15
		8 kV	5	2,57	0,83	12,83	0,14	7,15
	Frequência	10 Hz	5	2,57	0,83	12,83	0,14	7,15
		1000 Hz	5	2,57	0,83	12,83	0,14	7,15
	Forma de Onda	Senoidal	7	2,36	1,69	16,01	0,20	4,99
		Triangular	7	2,36	1,69	16,01	0,20	4,99
		Quadrada	7	2,36	1,69	16,01	0,20	4,99

Tabela 27: Resultados dos cálculos da análise univariável para os dados provenientes do processo de separação eletrostática da Emulsão P Deionizada.

Teor de Água (%)								
Parâmetro Avaliado	Conjunto de Dados	Intervalo da Média		Intervalo da Variância		F		Conclusão
Tensão	2 kV	5,86	9,50	1,17	18,04	22,76		≠
	8 kV	2,90	3,66	0,05	0,79			
Frequência	10 Hz	2,97	3,47	0,02	0,34	0,14		=
	1000 Hz	1,85	3,20	0,16	2,47			
Forma de Onda	Senoidal	2,15	6,06	2,40	22,70	F _{S-T}	0,66	=
	Triangular	2,42	7,25	3,64	34,47	F _{S-Q}	2,50	
	Quadrada	2,35	4,83	0,96	9,09	F _{T-Q}	3,79	
Temperatura (°C)								
Parâmetro Avaliado	Conjunto de Dados	Intervalo da Média		Intervalo da Variância		F		Conclusão
Tensão	2 kV	24,99	28,35	1,00	15,44	0,03		≠
	8 kV	33,30	52,87	33,88	522,98			
Frequência	10 Hz	31,49	49,18	27,69	427,49	4,38		=
	1000 Hz	36,35	44,81	6,33	97,70			
Forma de Onda	Senoidal	30,76	41,99	19,70	186,63	F _{S-T}	1,65	=
	Triangular	28,20	36,93	11,91	112,86	F _{S-Q}	0,38	
	Quadrada	34,99	53,14	51,50	488,04	F _{T-Q}	0,23	

Com auxílio da Tabela 27 pode ser observado que a tensão aplicada ao sistema foi responsável por comportamentos diferentes para as duas variáveis avaliadas. A utilização de uma tensão de pico de 8 kV gerou menor teor de água em comparação à tensão de 2 kV, assim como uma maior temperatura ao final do processo. Os comportamentos observados seguem as tendências das emulsões modelo e também dos dados da literatura (EOW e GHADIRI, 2002; SUEMAR *et al.*, 2012; RODIONOVA *et al.*, 2014; LESAINTE *et al.*, 2009), em que uma maior tensão aplicada a um sistema é capaz de gerar um maior campo elétrico, o qual é responsável por uma maior taxa de coalescência das gotas dispersas, o que facilita a separação das fases. Além disso, o

aumento da temperatura observado para a maior tensão aplicada está relacionado com o maior efeito térmico decorrente da energia dissipada em forma de calor no processo, que se relaciona diretamente com a tensão aplicada ao sistema.

A estimação de parâmetros para a análise de tendências do sistema é apresentada na Tabela 28, caracterizada pelo Modelo Empírico 1, e na Tabela 29 caracterizada pelo Modelo Empírico 2, que inclui a forma de onda como variável independente da equação. Os valores em itálico e negrito indicam que o parâmetro é significativo.

Tabela 28: Valores dos parâmetros estimados com base no Modelo Empírico 1.

Variável	Forma de Onda	a0	a1	a2	R²
Teor de Água	Senoidal	<i>3,659</i>	<i>-2,462</i>	-0,988	0,775
	Triangular	<i>4,340</i>	<i>-3,129</i>	-1,104	0,790
	Quadrada	<i>3,075</i>	-1,002	<i>-1,152</i>	0,747
Temperatura	Senoidal	<i>37,738</i>	<i>6,500</i>	3,033	0,700
	Triangular	<i>33,768</i>	<i>5,375</i>	2,683	0,818
	Quadrada	<i>44,024</i>	<i>12,750</i>	-0,087	0,789

Tabela 29: Valores dos parâmetros estimados com base no Modelo Empírico 2.

Variável	a0	a1	a2	a3	R²
Teor de Água	<i>3,617</i>	<i>-2,198</i>	<i>-1,081</i>	-0,579	0,704
Temperatura	<i>39,245</i>	<i>8,208</i>	1,876	<i>5,715</i>	0,754

Com auxílio dos modelos empíricos analisados, confirma-se a influência da tensão para o teor de água e a temperatura. Além disso, é evidenciada uma dependência do teor de água com a frequência aplicada ao sistema, sendo que uma frequência maior está associada a um menor teor ao final do processo, comportamento já evidenciado nas emulsões modelo. A não identificação de maiores temperaturas com frequências mais

altas pode confirmar que altos valores dessa variável não induzem deformação e quebra das gotas, que podem aumentar a resistência a coalescência das gotas dispersas (RODIONOVA *et al.*, 2014).

Em relação aos formatos de onda utilizados, por meio do Modelo Empírico 1, observa-se diferentes dependências em relação à tensão e à frequência para o teor de água. Pode-se notar também que a onda quadrada parte de valores significativamente menores que a onda triangular, o que corrobora o comportamento similar entre tensão e tipo de onda aplicados ao processo discutido anteriormente.

Em relação à temperatura após o tratamento eletrostático, obtiveram-se maiores valores dessa variável não só para as maiores tensões, mas também para as ondas de maior área.

Imagens microscópicas e do sistema foram registradas. A Figura 46 mostra que ao final do processo existe uma escassez de gotas dispersas na parte superior da amostra, tendência observada para todas as condições avaliadas. A Figura 47 apresenta a imagem de dois sistemas que caracterizam as respostas obtidas: separação de fases e formação de bolsões, que podem ser visualizados no frasco encamisado em que os ensaios eram realizados. Assim, observa-se que, apesar de não ser identificada a total quebra da emulsão, o processo de eletrocoalescência foi iniciado, assim como a separação das fases aquosa e oleosa.

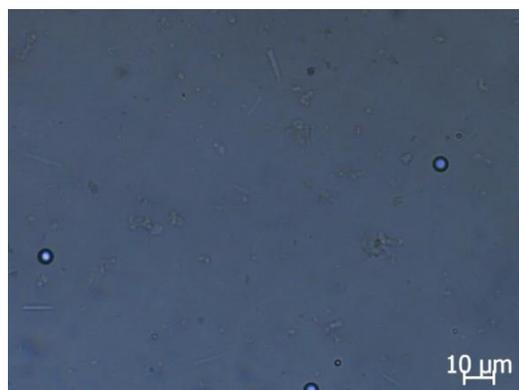


Figura 46: Micrografia da Emulsão P Deionizada após o processo de separação eletrostática, referente à Condição 4.



Figura 47: Imagem do sistema formado pela Emulsão P Deionizada ao final do processo de separação eletrostática, referentes às Condição 12 e 4. As demais condições seguem a mesma tendência.

4.3.4.1 Conclusões Parciais: Emulsão P Deionizada

A Emulsão P Deionizada não foi separada completamente para as condições avaliadas devido à alta estabilidade. A viscosidade, densidade, IAT e condutividade do petróleo, superiores as do óleo Exxsol, e a presença de surfactantes naturais presente no óleo, parecem garantir maior estabilidade ao sistema em campo gravitacional e elétrico.

Maiores tensões aplicadas ao sistema favoreceram menores teores de água ao fim do processo, assim como as ondas de maiores áreas. Porém, esses efeitos foram acompanhados de maiores temperaturas, que sugerem uma perda térmica de energia que se relaciona diretamente com a tensão no sistema.

A frequência influenciou a eficiência de separação de forma positiva quando maiores valores foram aplicados, sem o aumento simultâneo de perda térmica ao sistema.

4.3.5 Emulsão P Salina

Os resultados obtidos no processo de separação eletrostática da Emulsão P Salina, constituída de petróleo P como fase contínua e água salina (3,5% NaCl) como fase dispersa, são apresentados na Tabela 30. Através dela, observam-se que maiores teores de água são observados nas condições avaliadas em relação à Emulsão P Deionizada: mais uma evidência da superior estabilidade gerada pela presença de sais no sistema. Os erros experimentais do teor de água e temperatura ao final do processo são de $\pm 0,90\%$ e $\pm 3,51\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabela 30: Resultados do teor de água e temperatura após o processo de separação eletrostática da Emulsão P Salina.

Condição	λ	τ (kV)	f (Hz)	w _{água} (%)	T ($^{\circ}\text{C}$)
1	Senoidal	2	60	9,23	24,8
2	Triangular	2	60	9,71	25,3
3	Quadrada	2	60	5,96	26,3
4	Senoidal	8	60	3,50	35,3
5	Triangular	8	60	4,51	36,0
6	Quadrada	8	60	4,47	48,0
7	Senoidal	5	10	4,27	35,8
8	Triangular	5	10	5,52	26,3
9	Quadrada	5	10	4,16	37,5
10	Senoidal	5	1000	4,13	41,5
11	Triangular	5	1000	3,49	39,3
12	Quadrada	5	1000	3,82	48,8

Assim como observado na Emulsão P Deionizada, a quebra da emulsão não foi identificada pelos gráficos de corrente elétrica em função do tempo. A Figura 48 exemplifica esse comportamento gráfico observado nas 12 condições avaliadas.

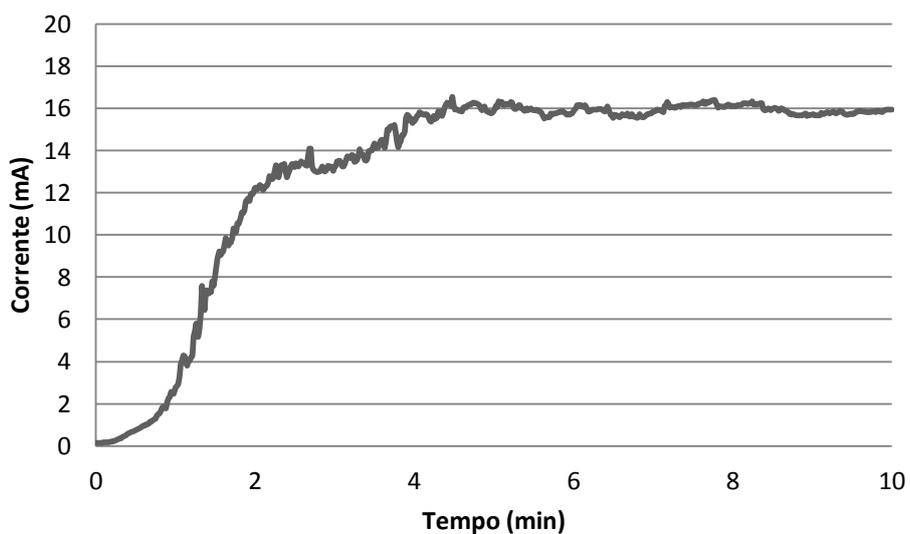


Figura 48: Gráfico da corrente elétrica em função do tempo para Emulsão P Salina, referente à Condição 5. As demais condições seguem a mesma tendência.

A Tabela 31 mostra os parâmetros calculados para análise univariável dos dados da Emulsão P Salina e os resultados dessa análise são apresentados na Tabela 32.

Tabela 31: Parâmetros t , χ^2_{inf} , χ^2_{sup} , F_1 e F_2 calculados para cada conjunto de dados referentes à Emulsão P Salina.

Variável Resposta	Parâmetro Avaliado	Conjunto de Dados	GL	t	χ^2_{inf}	χ^2_{sup}	F_{inf}	F_{sup}
Teor de Água Temperatura	Tensão	2 kV	5	2,57	0,83	12,83	0,14	7,15
		8 kV	5	2,57	0,83	12,83	0,14	7,15
	Frequência	10 Hz	5	2,57	0,83	12,83	0,14	7,15
		1000 Hz	5	2,57	0,83	12,83	0,14	7,15
	Forma de Onda	Senoidal	7	2,36	1,69	16,01	0,20	4,99
		Triangular	7	2,36	1,69	16,01	0,20	4,99
Quadrada		7	2,36	1,69	16,01	0,20	4,99	

Tabela 32: Resultado dos cálculos da análise univariável para os dados provenientes do processo de separação eletrostática da Emulsão P Salina.

Teor de Água (%)								
Parâmetro Avaliado	Conjunto de Dados	Intervalo da Média		Intervalo da Variância		F		Conclusão
Tensão	2 kV	6,34	10,26	1,36	21,02	4,62		≠
	8 kV	3,25	5,07	0,29	4,55			
Frequência	10 Hz	3,77	5,52	0,27	4,18	4,42		=
	1000 Hz	3,40	4,23	0,06	0,95			
Forma de Onda	Senoidal	3,18	7,38	2,76	26,17	F _{S-T}	0,94	S ≠ Q T ≠ Q
	Triangular	3,64	7,97	2,92	27,71	F _{S-Q}	7,28	
	Quadrada	3,82	5,38	0,38	3,59	F _{T-Q}	7,71	
Temperatura (°C)								
Parâmetro Avaliado	Conjunto de Dados	Intervalo da Média		Intervalo da Variância		F		Conclusão
Tensão	2 kV	24,30	26,54	0,44	6,87	0,02		≠
	8 kV	32,26	47,24	19,86	306,63			
Frequência	10 Hz	27,13	39,20	12,88	198,91	1,65		=
	1000 Hz	38,47	47,87	7,82	120,71			
Forma de Onda	Senoidal	28,68	39,95	19,86	188,16	F _{S-T}	0,96	=
	Triangular	25,95	37,43	20,61	195,26	F _{S-Q}	0,47	
	Quadrada	31,86	48,39	42,68	404,40	F _{T-Q}	0,48	

Com base na Tabela 32, pode ser observado que a tensão provoca efeitos equivalentes aos observados na Emulsão P Deionizada, em que o maior valor avaliado, 8 kV, gerou menores teores de água ao final do processo e temperaturas mais elevadas. Essa tendência já foi observada e discutida para as Emulsões A e B e concorda com dados da literatura (SUEMAR *et al.*, 2012; LESAINTE *et al.*, 2009; RODIONOVA *et al.*, 2014; HALLIDAY *et al.*, 2008). A Emulsão C mostrou um comportamento inverso, já explicado, possivelmente, por um sistema em que a tensão de 8 kV ultrapassa o valor limite para benefício da eficiência do processo para aquele sistema (EOW *et al.*, 2001; EOW e GHADIRI, 2002).

Outro comportamento identificado foi a diferença da onda quadrada, em relação às ondas triangular e senoidal, para o teor final de água no processo. Pode-se indicar que, novamente, a onda quadrada, responsável por uma maior tensão média ao longo do processo decorrente de seu valor RMS, é capaz de garantir maiores forças elétricas que atuam em benefício da taxa de coalescência do sistema (LESAINT *et al.*, 2009).

Os modelos empíricos evidenciaram as conclusões obtidas pela análise univariável e identificaram efeitos ainda não observados.

A Tabela 33 mostra os parâmetros obtidos na estimação pelo Modelo Empírico 1. Os tipos de onda avaliados mostram dependências diferentes em relação à tensão e frequência aplicados para o teor de água, o que evidencia sua influência no comportamento do sistema.

Tabela 33: Valores dos parâmetros estimados com base no Modelo Empírico 1.

Variável	Forma de Onda	a0	a1	a2	R ²
Teor de Água	Senoidal	4,949	-2,865	-0,743	0,813
	Triangular	5,107	-2,599	-1,556	0,868
	Quadrada	4,370	-0,743	-0,513	0,607
Temperatura	Senoidal	36,474	5,250	4,809	0,755
	Triangular	34,074	5,375	5,310	0,830
	Quadrada	42,789	10,875	5,927	0,981

Além disso, para a variável temperatura, a onda quadrada apresenta maiores valores em relação as ondas senoidal e triangular, respectivamente, o que evidencia o aumento da dissipação térmica com o aumento da tensão média aplicada ao longo do processo. O parâmetro operacional frequência mostrou relação com a temperatura final do sistema, efeito ainda não observado e possivelmente explicado pela existência de dissipação térmica de energia no sistema. Uma melhor compreensão dos efeitos de altas

frequências em relação ao movimento predominante das gotas dispersas, vibracional ou translacional, poderia ser útil para entendimento desse efeito.

A estimação pelo Modelo Empírico 2 é apresentada na Tabela 34 e confirma, para o teor de água, a dependência com a tensão e frequência. Para a temperatura, todos os parâmetros avaliados se mostraram importantes para os efeitos gerados ao final do processo.

Tabela 34: Valores dos parâmetros estimados com base no Modelo Empírico 2.

Variável	a0	a1	a2	a3	R²
Teor de Água	<i>4,733</i>	<i>-2,069</i>	<i>-0,937</i>	-0,584	0,698
Temperatura	<i>38,321</i>	<i>7,167</i>	<i>5,348</i>	<i>4,215</i>	0,857

A Figura 49 apresenta uma imagem microscópica do sistema ao final do processo e a Figura 50 apresenta uma imagem do sistema como um todo. Todas as condições seguem a mesma tendência, como observado também para a Emulsão P Deionizada, que apesar de não ter perdido a estabilidade completamente, teve a separação de fases iniciada. A escassez de gotas na parte superior da amostra é evidenciada.

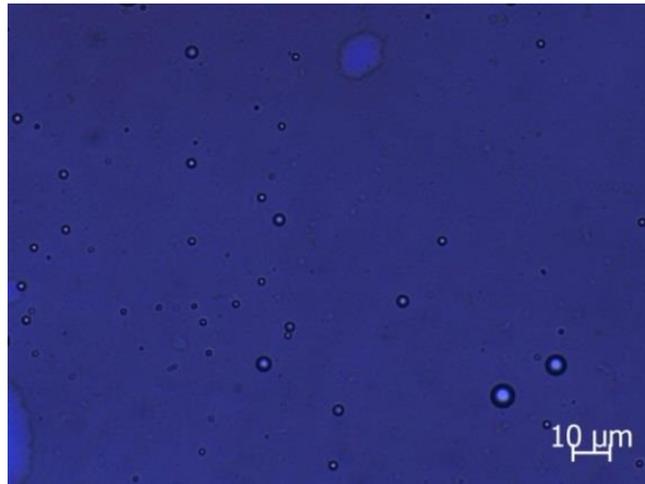


Figura 49: Micrografia da Emulsão P Salina após o processo de separação eletrostática, referente à Condição 4.



Figura 50: Imagem do sistema formado pela Emulsão P Salina ao final do processo de separação eletrostática, referente à Condição 12.

4.3.5.1 Conclusões Parciais: Emulsão P Salina

A Emulsão P Salina apresentou, em campo gravitacional e elétrico, superior estabilidade em relação à sua similar com fase dispersa composta por água deionizada. Esse efeito corrobora a maior estabilidade promovida pela adição de sal na fase aquosa de uma emulsão de água em petróleo.

A tensão e a forma de onda aplicados apresentaram a tendência de aumentar a eficiência do processo em relação a menores teores de água, quando maiores tensões médias foram fornecidas ao sistema. Porém, em paralelo, maiores temperaturas foram observadas decorrentes da dissipação térmica, que é diretamente dependente da tensão aplicada ao sistema.

Para as maiores frequências utilizadas, foram identificados menores teores de água; porém, maior temperatura ao final do processo. As causas deste resultado não estão claras, o que sugere que uma melhor compreensão nesse aspecto é necessária.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Buscou-se nesta dissertação uma melhor compreensão entre os parâmetros de operação (tensão, frequência e forma de onda) e o desempenho do processo de eletrocoalescência para a separação de água e óleo em emulsões modelo e de petróleo. Para isso, emulsões foram desenvolvidas e avaliadas em um sistema laboratorial de eletrocoalescência em batelada.

Foram desenvolvidas três emulsões modelo que utilizaram como fase orgânica o óleo comercial Exxsol D130, uma mistura de surfactantes composta por 75% de Span 80 e 25% de Tween 80 e um tempo de cisalhamento de quatro minutos. Suas formulações se diferenciaram pelo uso de diferentes velocidades de rotação, frações mássicas da mistura de surfactantes na emulsão e composição da fase aquosa. A Emulsão A caracteriza-se pela presença de 3% de surfactantes, velocidade de rotação de 13600 rpm e fase aquosa composta por água deionizada. A Emulsão B utilizou 0,5% da mistura de surfactantes, água deionizada como fase dispersa e foi preparada com um velocidade de 5000 rpm. Enfim, a Emulsão C, similar à Emulsão B, diferenciou-se desta por utilizar uma solução salina (3,5% NaCl) como fase dispersa.

As emulsões de petróleo desenvolvidas se basearam na formulação das Emulsões B e C: a Emulsão P Deionizada caracteriza-se pela presença de água deionizada como fase dispersa e o petróleo P como fase orgânica, sem acréscimo da mistura de surfactantes, dada a presença de emulsificantes naturais no petróleo; a Emulsão P Salina, similar à anterior, diferencia-se pelo uso da solução salina (3,5%) como fase dispersa no sistema. Ambas foram preparadas com velocidade de rotação de 5000 rpm e tempo de cisalhamento de quatro minutos.

Foi verificado que o aumento da velocidade de rotação e do teor da mistura de surfactantes está atrelado à obtenção de uma emulsão mais estável em campo gravitacional, apresentando menores tamanhos de gotas na fase dispersa, que dificultam

o processo de desestabilização das gotas, dada a maior dificuldade para atingirem tamanho suficiente para a separação de fases. A estabilidade em campo elétrico também se mostrou superior, visto a não obtenção da quebra da Emulsão A, que pode ser explicada também pela maior fração de surfactantes, responsável pela melhor dispersão das gotas quando submetidas a um campo elétrico.

A presença de sal nas emulsões, tanto modelo quanto de petróleo, mostrou estar relacionada à maior estabilidade das emulsões. A possível formação de uma camada de interface mais rígida, ocasionada pela adsorção dos sais na mesma, dificulta o processo de coalescência das gotas, em campo gravitacional e elétrico. Além disso, a mudança da permissividade da fase aquosa, para menor valor quando na presença de sal, contribui para maior dificuldade do processo de eletrocoalescência, dado que se relaciona diretamente com a força dieletrorética atuante nas gotas sob efeito de campo elétrico e com a diminuição da tensão interfacial do sistema.

A utilização de análises estatísticas univariável por conjunto de dados mostrou-se aplicável, porém tendências mais discretas foram observadas com auxílio das análises multivariáveis, capazes de melhor interpretar o comportamento do sistema, permitindo uma análise mais global e conjunta das variáveis respostas e de entrada. Entretanto, os modelos empíricos utilizados no estudo apresentaram, de maneira geral, baixo coeficiente de correlação, o que indica não serem indicados para os conjuntos de dados avaliados, sendo utilizados, portanto, apenas para observação de tendências do sistema.

De forma geral, o aumento da tensão está atrelado a uma maior eficiência no processo de eletrocoalescência em relação ao teor final de água e o tempo de quebra nos sistemas, até que uma tensão limite é atingida. A partir do limite, o processo é prejudicado pela maior deformação e quebra das gotas. Essa tensão limite está associada às propriedades físico-químicas de cada emulsão. Como foi observado para a Emulsão C, a salinidade parece ser uma propriedade relevante, já que a permissividade da fase dispersa obtida, pode justificar a menor força dieletrorética que atua nas gotas. Além disso, a obtenção de menores tensões interfaciais para esses sistemas colabora para o aumento do número de Weber, relacionado diretamente com a tendência de deformação e quebra das gotas.

O aumento da tensão em alguns sistemas foi acompanhado por maiores temperaturas ao final do processo de eletrocoalescência, que caracterizam dissipação de energia na forma térmica decorrente do efeito Joule, que é proporcional à tensão aplicada ao sistema.

A influência da utilização de maiores frequências nos sistemas avaliados se mostrou favorável em relação aos teores finais de água obtidos ao final do processo. Porém, a análise dos resultados de energia para quebra e temperatura não deixou claro o mecanismo que predomina nesses sistemas, sendo possível que ele varie de acordo com as propriedades desses sistemas. O estado vibracional decorrente de altas frequências, pode mostrar-se favorável em relação à instabilização do filme interfacial e a movimentação translacional alternada, em menores frequências, pode resultar em maior taxa de coalescência das gotas, dado o maior deslocamento e tendência de colisões entre as gotas.

O efeito ocasionado pelo formato de onda se mostrou relacionado com o valor RMS característico de cada tipo de onda, e consequente área de amplitude de tensão ao longo do processo de eletrocoalescência. Ondas com forma quadrada apresentam maior área, e maior tensão média (RMS), em relação às ondas de forma senoidal e triangular, respectivamente. Assim, de forma análoga ao efeito da tensão, até que o limite do sistema de efeito benéfico do aumento da tensão seja atingido, ondas geradoras de maiores tensões médias contribuem para menores teores de água e menores tempo de quebra. Para sistemas com pouca, ou nenhuma, remoção de água, a tensão RMS relaciona-se com maiores temperaturas atingidas ao final do processo.

A partir dos resultados obtidos com as emulsões modelo e as emulsões de petróleo, foi mostrado que as emulsões modelo são capazes de representar os efeitos da aplicação de um campo elétrico sobre o desempenho do processo de maneira similar a emulsões de petróleo. Assim, a utilização de um sistema modelo se mostra adequada, e uma alternativa importante do ponto de vista prático, para os estudos de eletrocoalescência, visto a simplificação e reprodutibilidade proporcionadas pelas emulsões modelo.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As recomendações que surgem das observações e estudos realizados neste trabalho são sumarizadas abaixo:

- As análises multivariáveis foram realizadas com modelos empíricos simples, que alcançaram baixos valores do coeficiente de correlação. Esforços são necessários para o desenvolvimento de modelos fenomenológicos capazes de melhor representar o processo de separação eletrostática;
- Estudos que esclareçam os fatores responsáveis pela determinação da tensão limite de um determinado sistema mostram-se necessários para melhor aproveitamento do processo de eletrocoalescência e, conseqüentemente, menores desperdícios de energia;
- A quantificação da energia térmica dissipada nos sistemas é necessária para avaliação quantitativa da perda térmica de energia no sistema;
- Investigações em relação aos mecanismos envolvidos na variação da frequência em um determinado sistema podem ajudar na definição da frequência ótima, pela identificação dos limites no qual o efeito das colisões ou estado vibracional seja predominante;
- Realização de caracterizações do petróleo mais detalhadas, como por exemplo, SARA (teor das frações de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos), contribuirão para melhor esclarecimento dos mecanismos envolvidos no processo de eletrocoalescência com petróleos;
- A utilização de petróleos com diferentes características físico-químicas mostra-se necessária para obtenção de dados a respeito da influência dessas propriedades no processo de eletrocoalescência.

6 BIBLIOGRAFIA

ALVES, R. P., OLIVEIRA, R. C. G. D. e RAMALHO, J. B. V. D. S., 2010. *Tecnologias de Tratamento Eletrostático no Processamento Primário de Petróleo*. s.l.:Petrobras - Apostila do Curso de Formação de Engenheiros de Processamento.

ANZAI, T. K., 2013. *Modelagem Híbrida do Processo de Eletrocoalescência em Emulsões de Água em Óleo*. Dissertação de M.Sc. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BOSCHEE, P., 2012. "Advances in Electrostatic Treatment of Crude Oil". *Oil and Gas Facilities*, pp. 17-21.

BOYLESTAD, R. e NASHELSKY, L., 2001. *Electronic Devices and Circuit Theory*. 7^a ed. Columbus, Ohio: PRENTICE HALL.

BRUTTEL, P.; SCHLINK, R., 2006. *Water Determination by Karl-Fischer Titration*. Monografia Metrohm 8.026.5013.

CHIESA, M. et al., 2006. Investigation of the role of viscosity on electrocoalescence. *Separation and Purification Technology*, Volume 50, pp. 267-277.

COTTREL, F. e SPEED, J., 1911. *Separating and collecting particles of one liquid suspended in another liquid*. US, Patente N° 987 115.

COTTRELL, F., 1911. *Process for separating and collecting particles of one liquid suspended in another liquid*. US, Patente N° 987 114.

COUTINHO, R., 2005. *Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleo*. Dissertação de M.Sc. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

CUNHA, P. S. M. D., 2008. *Modelagem Matemática do Processo de Desidratação Eletrostática de Petróleos*. Dissertação de M.Sc. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

EOW, J. e GHADIRI, M., 2003. “Motion, deformation and break-up of aqueous drops in oils under high electric field strengths”. *Chemical Engineering and Processing*, 42(4), pp. 259-272.

EOW, J., GHADIRI, M., SHARIF, A. e WILLIAMS, T. J., 2001. “Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the current understanding”. *Chemical Engineering Journal*, Issue 84, p. 173–192.

EOW, J. S. e GHADIRI, M., 2002. “Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the technology”. *Chemical Engineering Journal*, Volume 85, p. 357–368.

FANCHI, J., 2006. *Petroleum Engineering Handbook*. Richardson: SPE.

FARAH, M., 2012. *Petróleo e seus Derivados*. Rio de Janeiro: LTC.

FINGAS, M. e FIELDHOUSE, B., 2009. “Studies on crude oil and petroleum product emulsions: Water resolution and rheology”. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Volume 333, pp. 67-81.

GAVISH, N. e PROMISLOW, K., 2012. “Dependence of the dielectric constant of electrolyte solutions on ionic concentration”. E-print arXiv:1208.5169.

GHANNAM, M., 2005. “Water-in-Crude Oil Emulsion Stability Investigation”. *Petroleum Science and Technology*, Volume 23, pp. 649-667.

GOODWIN, J., 2004. *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers*. 1^a ed. West Sussex, England. John Wiley and Sons, Ltd.

GRAVE, E. e OLSON, M., 2014. *Performance Testing of an in-Line Electrocoalescer Device with Medium and Heavy Crudes*. Houston, USA, Offshore Technology Conference, OTC-25373-MS.

HALLIDAY, D., ROBERT, R. e JEARL, W., 2008. *Fundamentos de Física 3 - Eletromagnetismo*. 8^a ed. s.l.:LTC.

- KRALOVA, I., 2011. “Heavy Crude Oils/Particle Stabilized Emulsions”. *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 169, pp. 106-127.
- LESAIN, C., GLOMMA, W., LUNDGAARDB, L. e SJOBLUM, J., 2009. “Dehydration efficiency of AC electrical fields on water-in-model-oil emulsions”. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. Volume 352, p. 63–69.
- LESS, S. e VILAGINES, R., 2012. “The electrocoalescers' technology: Advances, strengths and limitations for crude oil separation”. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Volume 81, pp. 57-63.
- MHATRE, S., 2015. “Electrostatic phase separation: A review”. *Chemical Engineering Research and Design*, Volume 96, p. 177–195.
- MOUSAVI, S., GHADIRI, M. e BUCKLEY, M., 2014. “Electro-coalescence of water drops in oils under pulsatile electric fields”. *Chemical Engineering Science*, Volume 120, p. 130–142.
- MYERS, D., 1999. *Surfaces, Interfaces, And Colloids*. New York: Wiley- VCH.
- NOIK, C., CHEN, J. e DALMAZZONE, C., 2006. “Electrostatic Demulsification on Crude Oil: A State-Of-The-Art Review”. *SPE International*, Volume SPE-103808-PP.
- PEDERSEN, A., ILDSTAD, E. e NYSVEEN, A., 2004. “Forces and movement of water droplets in oil”. *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*.
- PERLES, C., VOLPE, P. e BOMBARD, A., 2012. “Study of the Cation and Salinity Effect on Electrocoalescence of Water/Crude Oil Emulsions”. *Energy and Fuels*, Volume 26, pp. 6914-6924.
- ROBERTS, C.H.M., 1934. *Electrical Processes and Apparatus for Separating Emulsions*. Estados Unidos, Patente N° 1,959,385.

RODIONOVA, G., KELESOGLU, S. e SJOBLUM, J., 2014. “AC field induced destabilization of water-in-oil emulsions based on North Sea acidic crude oil”. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Volume 448, p. 60–66.

ROMEIRO, T.F., PEREIRA, A., CHRISMAN, E.C.A.N e SEIDL, P.R. “Síntese de substâncias modelo simplificadas de asfaltenos”. *2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás*. Rio de Janeiro, Brasil, Junho, 2003.

SCHRAMM, L., 1992. *Emulsions: fundamentals and applications in the petroleum industry*. 1ª ed. Washington: American Chemical Society.

SCHRAMM, L., 2005. *Emulsions, foams and suspensions*. Weinheim: Wiley-VCH.

SCHWAAB, M. e PINTO, J. C., 2007. *Análise de dados Experimentais I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros..* Rio de Janeiro: E-Papers.

SJOBLUM, J., 2006. *Emulsions and Emulsion Stability*. 2ª ed. Berge: CRC.

SJOBLUM, J., ASKE, N. e AUFLEM, I., 2003. “Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance”. *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 100, p. 399–473.

STATOIL, 2015. *STATOIL*. Disponível em: <http://www.statoil.com/>. Acesso em 15 jan 2016, 16:00.

STEWART, M. e ARNOLD, K., 2009. *Emulsions and Oil Treatment Equipment*. 1ª ed. Burlington: Elsevier.

SUEMAR, P., FONSECA, E. F. e COUTINHO, R. C., 2012. “Quantitative Evaluation of the Efficiency of Water-in-Crude-Oil Emulsions Deydration by Electrocoalescence in Pilot-Plant and Full-Scale Units”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Volume 51, pp. 13423-13437.

SULLIVAN, A. e KILPATRICK, P., 2002. “The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Volume 41, pp. 3389-3404.

THOMAS, J., 2001. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. 2ª ed. Rio Janeiro: Interciência.

THOMASON, W., BLUMER, D., SINGH, P. e COPE, D., 2005. *Advanced electrostatic technologies for dehydration of heavy oils*. Alberta, Canadá, SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium, SPE 97786.

TREVISAN, O., FRANÇA, F. e LISBOA, A., 2006. *Heavy oil production in offshore fields: a technology development program devised for Brazil*. Rio de Janeiro, Rio Oil & Gas Expo and Conference.

WARREN, K., SAMS, G. e NAKAYAMA, T., 1998. *Electrostatic fields: essential tools for desalting*. New Orleans, LA, AIChE Spring Meeting.

ZHANG, L., HEA, L., GHADIRI, M. e HASSANPOUR, A., 2015. “Effect of surfactants on the deformation and break-up of an aqueous drop in oils under high electric field strengths”. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Volume 125, pp. 38-47.