

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO – UFES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA – PPGEN



**COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE EMULSÕES DO TIPO ÁGUA
EM ÓLEO DE PETRÓLEOS PESADOS: ESTUDO EXPERIMENTAL E
AVALIAÇÃO DE CORRELAÇÕES EMPÍRICAS**

Ludian Anacleto Ferraz

SÃO MATEUS

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO – UFES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA – PPGEN

**COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE EMULSÕES DO TIPO ÁGUA
EM ÓLEO DE PETRÓLEOS PESADOS: ESTUDO EXPERIMENTAL E
AVALIAÇÃO DE CORRELAÇÕES EMPÍRICAS**

Ludian Anacleto Ferraz

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia – PPGEN, da Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Energia.

Orientador: Prof.º Dr. Fábio de Assis Ressel Pereira

SÃO MATEUS

2015

Membros da banca examinadora da dissertação de mestrado de **Ludian Anacleto Ferraz** apresentada ao programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo – UFES.

Prof. Dr. Fábio de Assis Ressel Pereira
Orientador/UFES

Prof^ª. Dr^ª. Ana Paula Meneguelo
Convidado/UFES

Prof. Dr. Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro
Convidado/UFES

Prof. Dr. André Luiz de Castro Machado
Convidado/PETROBRAS

SÃO MATEUS

2015

Breve Currículo do Autor

Ludian A. Ferraz nasceu em 1986 na Cidade de Vila Velha – ES. Graduou-se, em 2009, no curso de Engenharia Química oferecido pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Durante a graduação foi aluno de iniciação científica e bolsista do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC). Em 2007, foi agraciado com o “Prêmio Petrobras de Tecnologia”, na categoria de Refino e Petroquímica, mediante o trabalho: “Síntese e Otimização da Zeólita Beta”.

Em 2010, após aprovação em concurso público para o cargo de Engenheiro de Petróleo, foi admitido na Petróleo Brasileiro S/A (Petrobras) e realizou curso de formação, ministrado pela própria empresa, na área de engenharia de petróleo com ênfase em produção e reservatórios. Após a conclusão do curso, integrou-se à equipe de Elevação e Escoamento do Ativo de Produção Norte Capixaba e, atualmente, trabalha na execução de estudos de elevação artificial de fluidos, escoamentos multifásicos e garantia de escoamento, envolvendo principalmente poços produtores de petróleos pesados de alta viscosidade.

Em 2012, foi aceito no Programa de Pós-Graduação em Energia (PPGEN) ofertado pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), onde cursou o mestrado e defendeu, em 2015, a dissertação com o título: “Comportamento reológico de emulsões do tipo água em óleo de petróleos pesados: estudo experimental e avaliação de correlações empíricas”.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que criou e mantém o Universo, pela vida e oportunidade de concluir esta importante etapa profissional e acadêmica.

À Glaucia, minha querida e amada esposa, pelo carinho e compreensão, e ao Frederick, meu afetuoso filho. Sem vocês tudo seria mais difícil.

Aos familiares que depositaram recursos, expectativas e sonhos sobre mim.

Ao amigo e orientador, Prof. Dr. Fábio de Assis Ressel Pereira, pela dedicação, paciência, conhecimentos transmitidos, rigor científico e prestatividade.

À Profa. Dra. Taisa Shimosakai de Lira pelo apoio no que concerne aos conceitos de estatística deste trabalho.

À Profa. Maria de Fátima Pereira dos Santos pelos conhecimentos transmitidos na parte de caracterização de petróleos.

Ao amigo, Prof. Dr. José Teixeira Freire, pela amizade e convívio na UFSCar. Sua forma de lecionar, simplicidade, sentimento humanitário e abordagem científica são próprias de um homem honrado. Sinto-me grato por ter sido seu aluno.

Aos colegas de empresa, Carlos Henrique (CH), Márcia Khalil e Francis, pelas discussões técnicas enriquecedoras.

À PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S/A pela qualificação técnica fornecida.

À UFES – Universidade Federal do Espírito Santo e ao PPGEN – Programa de Pós-Graduação em Energia pela oportunidade de realizar este trabalho.

À banca examinadora que prontamente aceitou o convite de defesa desta dissertação.

“Feliz é o homem que encontra sabedoria e adquire conhecimento, pois ela é mais proveitosa do que a prata e dá mais lucro do que o ouro.”

Prov. 3: 13 -14 (*Bíblia Sagrada*, ARC).

RESUMO

De modo geral, à medida que campos de petróleo envelhecem a quantidade de água produzida aumenta. Este incremento tende a acarretar o surgimento de situações indesejáveis, como a produção de emulsões estáveis e muito viscosas, que para serem bombeadas requerem equipamentos de maior capacidade, além de, demandarem maior quantidade de energia para processamento. Do ponto de vista da elaboração de projetos, outra desvantagem consiste nos desvios encontrados nos cálculos termo-hidráulicos de tubulações em decorrência da utilização de informações inadequadas no que tange às propriedades reológicas das emulsões. Previsões inadequadas podem ocasionar dimensionamentos incorretos de equipamentos com potenciais impactos econômicos. Neste trabalho, com o intuito de avaliar algumas das principais correlações empíricas destinadas à previsão das viscosidades de emulsões do tipo água em óleo (A/O) e presentes em dois dos mais proeminentes simuladores de escoamento multifásico (OLGA[®], PIPESIM[®]), foram coletadas 4 (quatro) amostras de óleos oriundas de poços de petróleo de campos terrestres do Norte Capixaba, com grau API entre 13 e 23, e, por meio da técnica de planejamento de experimentos, foram avaliadas as significâncias dos fatores temperatura, fração volumétrica da fase dispersa e taxa de cisalhamento sobre as viscosidades relativas das emulsões. O efeito da fração volumétrica da fase dispersa mostrou-se de grande significância, enquanto, os efeitos da temperatura e da taxa de cisalhamento mostraram-se insignificantes. Por meio de testes adicionais foi possível comparar correlações empíricas propostas na literatura e concluir que as correlações de Brinkman (1952), Vand (1948) e Pal e Rhodes (1989) apresentaram resultados satisfatórios para previsão do comportamento de emulsões produzidas por poços produtores de óleos pesados.

Palavras-chave: Emulsão. Correlação. Petróleo Pesado

ABSTRACT

In general, when the oil fields get older the amount of produced water increases. This increase tends to cause the undesirable situations, such as the production of stable emulsions with high viscosities that to be pumped require larger capacity equipment, besides, they demand more energy for processing. From the point of view of project design, another disadvantage is the uncertainty found in the thermo-hydraulic calculations of pipes due to the use of inadequate information in regard to the rheological properties of emulsions. Inadequate predictions can result in incorrect sizing of equipment with potential economic impacts. In this work, in order to evaluate some of the main empirical correlations, aimed at predicting viscosities of the water-in-oil emulsions (W/O) and present in two of the most prominent multiphase flow simulators (OLGA[®], PIPESIM[®]), were collected four (4) oil samples from oil wells from petroleum fields of the North Capixaba, with API degree between 13 and 23, and through Design of Experiments (DOE), the influence of the temperature, volume fraction of dispersed phase and shear rate on the relative viscosities of the emulsions were evaluated. The effect of volume fraction of the dispersed phase proved to be highly significant, while the effect of temperature and shear rate proved to be insignificant. By way of further testing was possible to compare empirical correlations proposed in the literature and conclude that the correlations Brinkman (1952), Vand (1948) and Pal and Rhodes (1989) showed satisfactory results for predicting the behavior of emulsions produced by heavy oil.

Keywords: Emulsion. Correlation. Heavy oil

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxo de caixa típico de um projeto exploratório.	19
Figura 2 – Número de carbonos em moléculas de vários tipos de petróleo.	24
Figura 3 – Proposta de estrutura molecular de asfaltenos encontrados em petróleos do Athabasca.	25
Figura 4 – Fotomicrografias de aglomerados de asfaltenos precipitados com pentano (A) e heptano (B).	26
Figura 5 – Diagrama com etapas típicas empregadas na realização de análise do tipo SARA.	29
Figura 6 – Figura ilustrativa representando produção típica de petróleo em campos terrestres.	30
Figura 7 – Viscosidades de petróleos do Canadá em função das densidades relativas.	31
Figura 8 – Pressões disponíveis (IPR) e pressões requeridas (TPR) no fundo do poço para cenários com e sem a formação de emulsões.	33
Figura 9 – Estimativa de água produzida e previsões futuras em campos de produção terrestres e marítimos entre os anos de 1990 e 2015.	34
Figura 10 – Fotomicrografias de emulsões dos tipos água-em-óleo (A/O) e óleo-em-água (O/A).	36
Figura 11 – Diagrama esquemático representando a formação de emulsões de água-em-óleo (A/O).	36
Figura 12 – Distribuição de diâmetros de gota típicos para emulsões A/O fortes, médias e fracas.	39
Figura 13 – Quebra de gotas como função da razão de viscosidades das fases contínua e dispersa.	40
Figura 14 – Influência da concentração de asfaltenos na viscosidade relativa em xileno (T=20°C).	42
Figura 15 – Comportamento reológico de dispersões em função do teor da fase dispersa.	45
Figura 16 – Localização geográfica dos poços de onde foram coletadas as amostras de petróleo.	52

Figura 17 – Diagrama esquemático do sistema de destilação da água contida no petróleo.	54
Figura 18 – Diagrama esquemático representando etapas empregadas na preparação de emulsões de petróleo do tipo A/O.	55
Figura 19 – Agitador mecânico POLYTRON PT 3100.....	56
Figura 20 – Figura ilustrativa de reômetro de cilindros coaxiais empregado na realização de análises reológicas de fluidos.	57
Figura 21 – Reômetro de cilindros concêntricos HAAKE MARS II utilizado para determinação das viscosidades das emulsões de petróleo.	58
Figura 22 – Representação geométrica de um planejamento 2^3 com os efeitos principais e interações de segunda e terceira ordem e matriz de planejamento.	60
Figura 23 – Gráfico de probabilidade semi-normal de efeitos para a amostra de petróleo A1.	66
Figura 24 – Gráfico de probabilidade semi-normal de efeitos para a amostra de petróleo A2.	66
Figura 25 – Gráfico de probabilidade semi-normal de efeitos para a amostra de petróleo A3.	67
Figura 26 – Gráfico de probabilidade semi-normal de efeitos para a amostra de petróleo A4.	67
Figura 27 – Viscosidade relativa das emulsões em função da fração volumétrica da fase dispersa ($\square \approx$ BSW) para as amostras de petróleo A1, A2, A3 e A4.	70
Figura 28 – Comparação de viscosidades relativas experimental e calculadas por correlações empíricas para emulsões produzidas com petróleo da amostra A1.	71
Figura 29 – Comparação de viscosidades relativas experimental e calculadas por correlações empíricas para emulsões produzidas com petróleo da amostra A2.	71
Figura 30 – Comparação de viscosidades relativas experimental e calculadas por correlações empíricas para emulsões produzidas com petróleo da amostra A3.	72
Figura 31 – Comparação de viscosidades relativas experimental e calculadas por correlações empíricas para emulsões produzidas com petróleo da amostra A4.	72
Figura 32 – Comparação de desvios médios entre valores de viscosidades relativas preditas por cada correlação empírica e valores experimentais obtidos para as amostras A1, A2, A3 e A4.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise elementar de óleo cru típico.	23
Tabela 2 – Fórmula geral de componentes de elevada massa molecular de petróleos.....	41
Tabela 3 – Principais correlações empíricas para previsão das viscosidades relativas de emulsões de água em óleo disponíveis nos simuladores de fluxo multifásico PIPESIM® e OLGA®.	51
Tabela 4 – Análises realizadas com a amostra de petróleo.....	53
Tabela 5 – Fatores e níveis escolhidos para o planejamento fatorial 2 ³ das amostras A1, A2, A3 e A4.....	60
Tabela 6 – Caracterização dos petróleos das amostras A1, A2, A3 e A4.....	63
Tabela 7 – Comparação de viscosidades entre emulsões original e sintética (amostra A2).....	65
Tabela 8 – Resultados do planejamento 2 ³ sem réplicas para as amostras A1, A2, A3 e A4.	65
Tabela 9 – Viscosidades relativas médias das emulsões preparadas a partir das amostras de petróleo A1, A2, A3 e A4 em função da fração volumétrica da fase dispersa.....	69
Tabela 10 – Comparação de viscosidades relativas experimentais e valores previstos por correlações empíricas, para emulsões preparadas a partir da amostra de petróleo A1.....	73
Tabela 11 – Comparação de viscosidades relativas experimentais e valores previstos por correlações empíricas, para emulsões preparadas a partir da amostra de petróleo A2.	74
Tabela 12 – Comparação de viscosidades relativas experimentais e valores previstos por correlações empíricas, para emulsões preparadas a partir da amostra de petróleo A3.....	75
Tabela 13 – Comparação de viscosidades relativas experimentais e valores previstos por correlações empíricas, para emulsões preparadas a partir da amostra de petróleo A4.....	76

Tabela 14 – Viscosidades médias (γ) para as amostras A1 e A2 em cada um dos ensaios realizados.....	81
Tabela 15 – Viscosidades médias (γ) para as amostras A3 e A4 em cada um dos ensaios realizados.....	82

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras latinas

- A** Constante da equação proposta por Brauner (2004) para ajuste da viscosidade dinâmica de emulsões em função da temperatura.
- B** Constante da equação proposta por Brauner (2004) para ajuste da viscosidade dinâmica de emulsões em função da temperatura.
- C** Constante de ajuste da equação de previsão de viscosidade relativa de emulsões proposta por Richardson (1958).
- $\frac{dp}{dz}$ Gradiente de pressão (perda de carga) na direção “z”.
- $\frac{dp}{dz} - \rho a_z$ Parcela do gradiente de pressão devido à aceleração do fluido.
- $\frac{dp}{dz} - \rho g$ Parcela do gradiente de pressão devido à fricção.
- $\frac{dp}{dz} - \rho g \cos \theta$ Parcela do gradiente de pressão devido ao campo gravitacional.
- D** Constante de ajuste da equação de previsão de viscosidade relativa de emulsões proposta por Yaron e Gal-Or (1972).
- D_i** Diâmetro interno de tubulação de seção circular.
- E** Constante de ajuste da equação de previsão de viscosidade relativa de emulsões proposta por Barnea e Mizhari (1973).
- f** Fator de fricção de Darcy-Weisbach.
- l** Comprimento longitudinal do cilindro interno (*spindle*) do reômetro de cilindros concêntricos.
- P** Pressão.
- r** Parâmetro do número de capilaridade (*We*) referente ao raio da gotícula da fase dispersa.
- R** Raio interno do copo do reômetro de cilindros concêntricos.

Re	Número de Reynolds.
$d_{15,6^{\circ}\text{C}}$	Densidade relativa de um líquido, definida como a razão entre a massa específica deste líquido e a massa específica da água, ambos, geralmente, medidos na condição <i>Standard</i> de 15,6 °C e 101,325 kPa.
T	Temperatura.
\bar{v}	Velocidade média do fluido na seção da tubulação.
Y_{calc}	Variável resposta (viscosidade relativa) obtida experimentalmente.
Y_{exp}	Variável resposta (viscosidade relativa) calculada a partir de correlações empíricas da literatura.

Letras gregas

α	Coeficientes da correlação empírica proposta por Rønningsen (1995).
β	Coeficientes da correlação empírica proposta por Farah (2005).
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento ou gradiente de velocidade ($\frac{dv}{dy}$).
η	Viscosidade dinâmica da fase contínua.
ΔA	Variação da área superficial.
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs.
ΔS	Variação de entropia.
ϵ	Rugosidade da parede de tubulações.
ν	Viscosidade cinemática, definida como a razão entre a viscosidade dinâmica do fluido e sua massa específica.
τ	Momento linear ou torque.
λ	Razão entre o raio interno do copo do reômetro de cilindros concêntricos e o raio do cilindro interno (<i>spindle</i>).
η_{sp}/c	Viscosidade dinâmica obtida para fluidos Newtonianos pela razão $\frac{\eta_{\text{sp}}}{c}$

- _r Viscosidade relativa de emulsões calculada pela razão da viscosidade dinâmica da emulsão e a viscosidade dinâmica da fase contínua.
- _c Viscosidade dinâmica da fase contínua.
- _d Viscosidade dinâmica da fase dispersa.
- Massa específica do fluido, obtida pela razão entre a massa de determinada porção de matéria e o seu volume.
- Tensão superficial. □
- Tensão interfacial entre fluidos das fases contínua e dispersa. □
- Tensão de cisalhamento obtida pela equação constitutiva $\tau = k \dot{\gamma}^n$.
- Fração volumétrica da fase dispersa.
- _{máx} Máxima fração volumétrica da fase dispersa ainda capaz de gerar uma emulsão estável.
- ₁₀₀ Constante de ajuste da equação de previsão de viscosidade relativa de emulsões proposta por Pal e Rhodes (1989).
- Velocidade angular.

Siglas

- A/O** Emulsões do tipo água (fase interna) em óleo (fase externa).
- A/O/A** Emulsões múltiplas (complexas) do tipo água em óleo em água.
- ANP** Agência Nacional de Petróleo, Gás natural, Biocombustíveis e Derivados.
- API** *American Petroleum Institute*.
- °API** Escala hidrométrica idealizada pelo *American Petroleum Institute – API*, juntamente com a *National Bureau of Standards* e utilizada para medir a densidade relativa de líquidos.
- ASTM** *American Society for Testing and Materials*.

BP-SRWE	<i>British Petroleum Statistical Review World Energy.</i>
BSW	Termo em língua Inglesa “ <i>Basic Sediments and Water</i> ” que denota o teor de água e sedimentos de um petróleo (≈ BSW).
CAPEX	Termo em língua Inglesa “ <i>capital expenditure</i> ”, referindo-se as despesas de capital ou investimentos em bens de capital.
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras Leopoldo Américo Miguez de Mello.
IPR	<i>Inflow Performance Relationship.</i>
O/A	Emulsões do tipo óleo (fase interna) em água (fase externa), por vezes, denominadas de emulsões inversas.
O/A/O	Emulsões múltiplas (complexas) do tipo óleo em água em óleo.
OLGA[®]	Simulador transiente de fluxo multifásico de propriedade da empresa <i>Schlumberger</i> .
OPEX	Termo em língua Inglesa “ <i>operational expenditure</i> ”, referindo-se aos custos associados à manutenção dos equipamentos e aos gastos de consumíveis e outras despesas operacionais.
pH	Potencial hidrogeniônico.
PIPESIM[®]	Simulador permanente de fluxo multifásico de propriedade da empresa <i>Schlumberger</i> .
rpm	Rotações por minuto.
SARA	Análise destinada à classificação de petróleos em termos das frações de compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.
TIAC	Temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafina.
TPR	<i>Tubing Performance Relationship.</i>

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	18
1.1 Objetivos	21
1.2 Estrutura da dissertação	21
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Composição e Classificação do Petróleo	23
2.2 Escoamento de petróleo em campos terrestres	29
2.3 Emulsões de petróleo.....	34
2.4 Estabilidade de emulsões de petróleo.....	37
2.4 Fatores que influenciam a viscosidade de emulsões A/O	44
2.4.1 Fração volumétrica da fase dispersa	45
2.4.2 Temperatura	46
2.5 Previsão de viscosidades de emulsões A/O	46
2.5.1 Modelos de um único fator (\square)	47
2.5.2 Modelos de dois fatores ($\square \bar{e} T$).....	49
2.5.3 Correlações de emulsões A/O dos softwares PIPESIM [®] e OLGA [®]	50
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1 Origem e caracterização dos petróleos.....	52
3.2 Preparação das emulsões.....	53
3.3 Avaliação reológica	56
3.4 Planejamentos fatoriais 2 ^k	58
3.4 Comparação de correlações	61
CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	63
4.1 Caracterização das amostras de petróleo	63
4.2 Emulsão sintética <i>versus</i> emulsão natural de campo.....	64
4.3 Planejamento 2 ³ e significância de fatores.....	65
4.4 Comparativo de correlações empíricas	68
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS.....	79
APÊNDICE	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A indústria petrolífera apresenta grande impacto sobre as políticas e economias mundiais. Enquanto não houver fontes alternativas de energia, em quantidade suficiente, o petróleo permanecerá gerando efeitos de longo alcance sobre os povos, potencializando o estímulo econômico ou induzindo recessão (YERGIN, 2010).

O homem moderno, dos séculos XX e XXI, acostumou-se ao uso do petróleo como fonte de energia e não mostra disposição em abdicar das facilidades que cercam sua vida. Não apresenta disposição de desistir do uso dos petroquímicos, bem como, abdicar de um estilo de vida pautado na utilização de uma matriz energética fóssil. Nem mesmo nos países subdesenvolvidos, as populações mostram determinação em negar os benefícios de uma economia movida a petróleo, a despeito dos possíveis impactos ambientais (YERGIN, 2010).

Neste contexto, a demanda mundial de hidrocarbonetos tem se elevado de forma gradativa, ano após ano. Entre os anos 2003 e 2013, o consumo mundial de petróleo passou de 78 para 87 milhões de barris diários, um crescimento de 12 %. Neste mesmo período, as reservas mundiais provadas¹ saltaram de 1,3 para 1,7 trilhão de barris, um volume tão expressivo que seria capaz de sustentar a produção, em ritmo atual, por mais de 50 anos (BP, 2013). Algumas estimativas apontam que mesmo em 2050, oitenta por cento (80 %) da energia mundial ainda seria gerada a partir de fontes fósseis (MARTINEZ-PALOU *et al.*, 2010).

Além das reservas convencionais, segundo Hein (2006) existem no mundo, aproximadamente, 5,6 trilhões de barris de óleos pesados e extra-pesados, cuja produção pode ser viabilizada mediante a adoção de tecnologias adequadas. Tais reservas estariam essencialmente localizadas nos Estados Unidos, Canadá e

¹ **Reservas provadas** são tidas como a quantidade de petróleo ou gás natural que a análise de dados de geociências e engenharia indica com razoável certeza, como recuperáveis comercialmente, de reservatórios descobertos e com condições econômicas, métodos operacionais e regulamentação governamental definidos. Se forem usados métodos determinísticos de avaliação, o termo "razoável certeza" indica um alto grau de confiança de que a quantidade será recuperada. Quando são usados métodos probabilísticos, a probabilidade de que a quantidade recuperada seja igual ou maior que a estimativa deverá ser de pelo menos 90% (RESOLUÇÃO ANP N° 47, DE 3.9.2014 - DOU 5.9.2014).

Venezuela (CARVALHO e OLIVEIRA, 2000). No Brasil, uma estimativa de 2007 apontou que 30 % das reservas provadas eram de óleos pesados de alta viscosidade (10^2 a 10^5 mPa.s), estando os maiores volumes localizados em campos marítimos de águas profundas (RAJAGOPAL *et al.*, 2007).

Apesar dos volumes expressivos das reservas de óleos pesados e extra-pesados, historicamente, a produção destes têm sido modestas, sobretudo devido às elevadas viscosidades e complexa composição química, que acabam tornando dispendiosas as operações de produção, transporte e refino (MARTÍNEZ-PALOU *et al.*, 2010), acrescido do fato destes petróleos possuírem valores comerciais mais baixos do que os petróleos convencionais (EPE, 2006).

Em exploração e produção (E&P) de petróleo, o desenvolvimento dos campos é feito em condições de incertezas, não somente relacionadas às características geológicas do reservatório, mas também de natureza econômica, tecnológica e política (XAVIER, 2004). O custo de um projeto exploratório para produção de petróleo pode, tipicamente, ser representado por um fluxo de caixa similar ao apresentado na Figura 1. Nota-se nesta figura o significativo impacto dos custos de aquisição (CAPEX) e operação (OPEX) das instalações de produção sobre a rentabilidade do projeto.

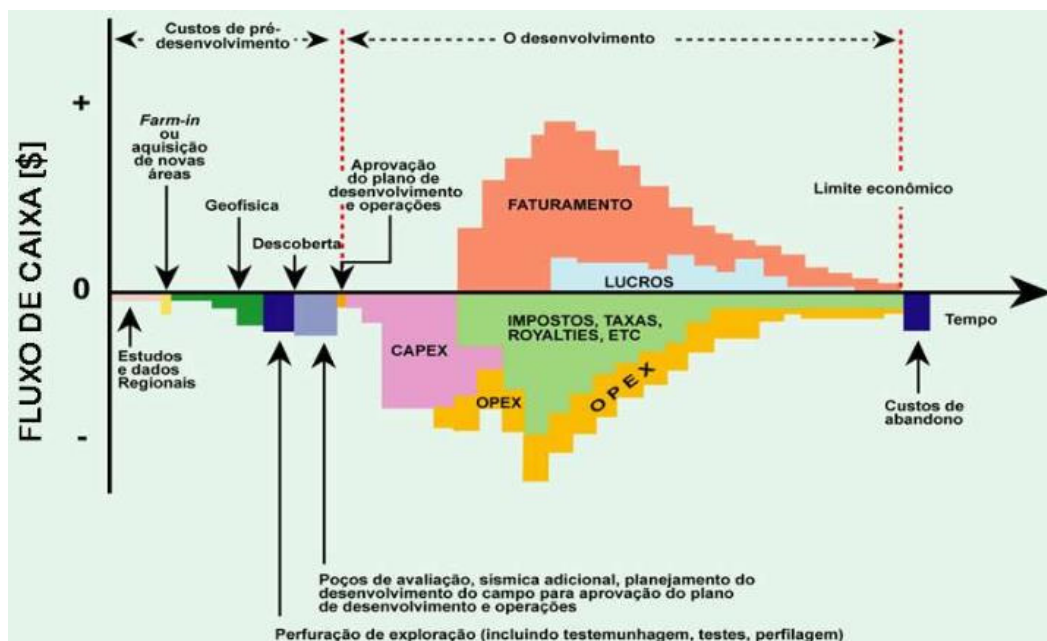


Figura 1 – Fluxo de caixa típico de um projeto exploratório.

Fonte: Murgich *et al.* (1999).

Segundo Xavier (2004), mesmo existindo, os riscos envolvidos na fase de desenvolvimento da produção podem ser reduzidos por meio da obtenção de informações adicionais capazes de atenuar ou mesmo extinguir determinadas incertezas. Para a elaboração de projetos, Lucena *et al.* (2005) indica o conhecimento adequado do comportamento dos fluidos como fator de redução de incertezas. Estas informações são utilizadas como insumos dos modelos adotados para dimensionamento e aquisição de equipamentos e, portanto, a ausência de dados adequados é suficiente para alterar a economicidade dos empreendimentos (PLASENCIA *et al.*, 2013).

Engenheiros de petróleo atuantes na área de projetos de dutos dependem de informações precisas sobre as viscosidades dos fluidos escoados, pois tal propriedade reológica determina os requisitos técnicos das tubulações projetadas, tais como: diâmetros, qualidade e tipos de isolantes térmicos, níveis de pressão requeridos e máximas vazões operacionais a serem adotadas. Segundo Urdahl *et al.* (1997), a viscosidade efetiva dos fluidos é o fator principal envolvido no cálculo hidráulico (perda de carga) de tubulações.

Uma vez que a formação de emulsões favorece o incremento de viscosidade do petróleo, identificar a possibilidade de ocorrência, assim como, ter a capacidade de prever os valores de viscosidades assumidos por elas torna-se imprescindível. De acordo com Madureira (2015), a compreensão do comportamento reológico dos petróleos e suas emulsões é fundamental para a definição das premissas empregadas no dimensionamento dos sistemas de produção. Deste modo, as viabilidades técnica e econômica dos processos de escoamento de petróleo podem ser comprometidas pela qualidade das previsões do comportamento das emulsões de petróleo, visto que, estas podem apresentar viscosidades muito superiores ao óleo cru desidratado.

Na literatura, diversos modelos destinados à descrição do comportamento das emulsões de petróleo do tipo água em óleo (A/O) estão disponíveis. Entretanto, boa parte foi desenvolvida para descrever emulsões originadas a partir de óleos leves, e, portanto, nota-se uma lacuna quanto à existência de correlações para previsão do comportamento de emulsões formadas a partir de óleos pesados (FRANÇA, 2006).

1.1 Objetivos

O objetivo geral desta dissertação consistiu em avaliar o comportamento reológico de emulsões de petróleos pesados do tipo água em óleo (A/O) a fim de auxiliar engenheiros e técnicos, que atuam como projetistas de dutos, a entenderem os fenômenos envolvidos na formação e estabilização de emulsões.

Os objetivos específicos foram:

- (i) Realização de planejamento de experimentos tendo em vista a determinação, dentre parâmetros citados pela literatura, daqueles que possuíam maior influência sobre a viscosidade relativas das emulsões de petróleo pesado do tipo água em óleo (A/O);
- (ii) Preparação de emulsões sintéticas, a partir de petróleos oriundos de poços terrestres do Norte Capixaba e, comparação com resultados reológicos de correlações empíricas, de mesma natureza, disponíveis na literatura;
- (iii) Avaliação e sugestão de uso de correlações empíricas presentes em simuladores de fluxo multifásico, para óleos pesados, similares aos estudados nesta dissertação.

1.2 Estrutura da dissertação

A presente dissertação foi estruturada da seguinte forma:

No Capítulo 2 foi apresentada a revisão bibliográfica sobre o tema e, a fim de fornecer uma visão geral do assunto ao leitor, além de, oferecer certa linearidade ao raciocínio, partiu-se de uma visão abrangente sobre a constituição do petróleo; o escoamento de óleos pesados; as definições e conceitos envolvidos na formação e estabilização de emulsões; apresentação dos fatores que afetam a viscosidade das emulsões; e apresentação de correlações empíricas empregadas para prever o

comportamento de emulsões (A/O), assim como a apresentação das principais correlações presentes em simuladores de fluxo consolidados na indústria petrolífera.

Reservou-se o capítulo 3 para tratar da metodologia e dos materiais e aparatos utilizados para preparação e avaliação das emulsões. Neste mesmo capítulo, as análises destinadas à caracterização dos óleos foram citadas, porém, não com riqueza extensa de detalhes, em função de boa parte das técnicas serem normatizadas e de conhecimento geral. Foram apresentados ainda conceitos gerais a respeito da aplicação das técnicas de planejamento de experimentos.

No Capítulo 4, os resultados reológicos e as discussões teóricas pertinentes foram apresentados. A influência do teor de água dispersa no óleo e da temperatura sobre as viscosidades das emulsões foram discutidas e, comparações entre os dados obtidos em laboratório e as previsões, fornecidas por correlações empíricas, foram conduzidas. Partindo-se de um viés pragmático, as correlações escolhidas para comparação foram, prioritariamente, àquelas cujas rotinas de cálculo estão nos principais simuladores de fluxo multifásico (ex. PIPESIM[®] e OLGA[®]) utilizados na indústria do petróleo.

As conclusões do trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros foram deixadas para o Capítulo 5.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Composição e Classificação do Petróleo

O petróleo constitui-se de uma mistura complexa de ocorrência natural, com predominância de hidrocarbonetos, e em menor quantidade, de derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos (OTHMAN, 2009; ABDEL-RAOUF, 2012).

A depender da matéria orgânica de origem e dos processos termoquímicos ocorridos ao longo do tempo de gênese, os óleos podem apresentar características distintas de coloração, viscosidade, quantidade de gás associado e massa específica (MANSOORI, 2009). Em termos atômicos, em geral, os óleos crus apresentam proporções similares, conforme apresentado na Tabela 1 (THOMAS, 2001).

Tabela 1 – Análise elementar de óleo cru típico.

Componente	Fração Mássica (%)
Hidrogênio	11-14%
Carbono	83-87%
Enxofre	0,06-8%
Nitrogênio	0,11-1,7%
Oxigênio	0,1-2%
Metais	< 0,3%

Fonte: Thomas (2001).

Com relação à estrutura e comprimento de cadeia carbônica, há grandes variações, desde moléculas de um único átomo de carbono, como o metano, até moléculas com cadeias de mais de cem átomos de carbono, como os asfaltenos e parafinas pesadas (MANSOORI, 2009). Na Figura 2 é apresentada uma relação

geral, citada por Mansoori (2009), entre vários tipos de petróleos e os comprimentos das cadeias carbônicas de seus constituintes.

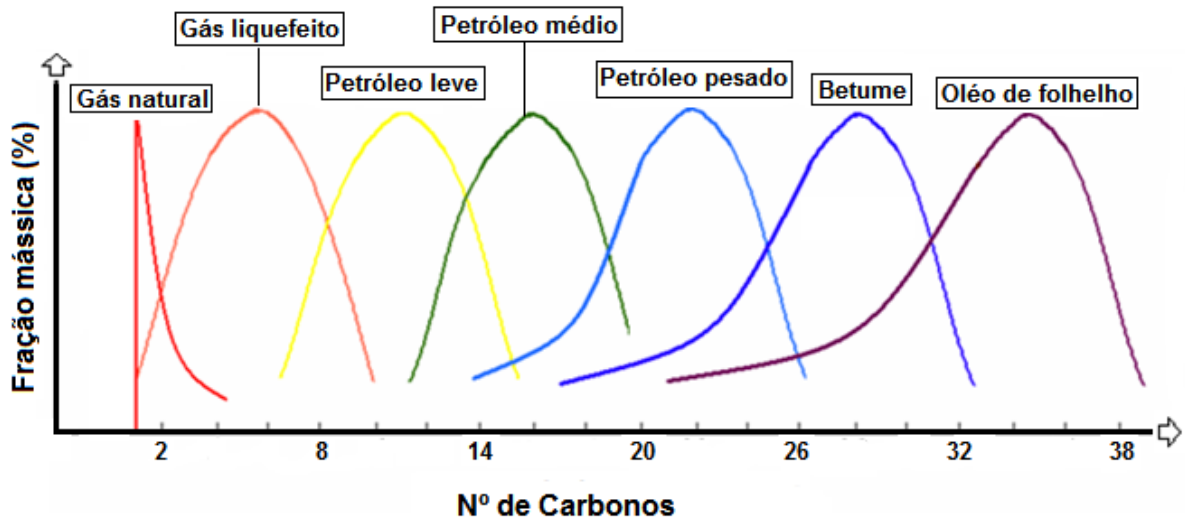


Figura 2 – Número de carbonos em moléculas de vários tipos de petróleo.
Fonte: Mansoori (2009).

Os principais grupos químicos encontrados nos petróleos são os hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, as resinas e os asfaltenos (BOBRA, 1992). Entre os saturados estão moléculas de cadeia normal (n-parafinas), ramificada (isoparafinas) e cíclica (naftenos). Dentre os aromáticos, o benzeno é o principal representante, havendo ainda outras moléculas com mais de um anel aromático ou ramificações.

Resinas são moléculas complexas com massas molares elevadas, características polares e com forte tendência à adsorção. São comumente tratadas como o material residual, obtido após remoção dos asfaltenos por precipitação. Quando comparadas aos asfaltenos, as massas molares das resinas são inferiores, com valores entre 800 e 1500 g.mol⁻¹ (BOBRA, 1992).

Os asfaltenos são definidos de acordo com suas solubilidades. Constituem-se na fração do óleo solúvel em aromáticos (tolueno) e insolúvel em solventes alifáticos (ex. heptano, hexano e pentano). São os componentes de maior caráter polar, com massas molares de 700 até mais de 2000 g.mol⁻¹ (POTEAU; ARGILLIER, 2005).

Devido à polaridade e a capacidade de associação, podem formar extensos aglomerados, cuja massa molar supera 10^5 g.mol^{-1} (KRALOVA *et al.*, 2011).

Quanto à forma estrutural, não há consenso sobre a organização ou distribuição espacial das moléculas de asfaltenos. Em geral, assumem-se estruturas hipotéticas que variam de acordo com os autores e origem do petróleo analisado (MANSOORI, 2009; MURGICH *et al.*, 1999). Na Figura 3 é apresentada uma estrutura que foi sugerida para asfaltenos encontrados em petróleos do Athabasca (MURGICH *et al.*, 1999). Nesta estrutura é importante notar a presença de núcleos aromáticos, heteroátomos de enxofre, heteroátomos de nitrogênio e funções orgânicas como: ésteres, tioéteres, álcoois e cetonas, que conferem algumas das características polares encontradas neste agrupamento.

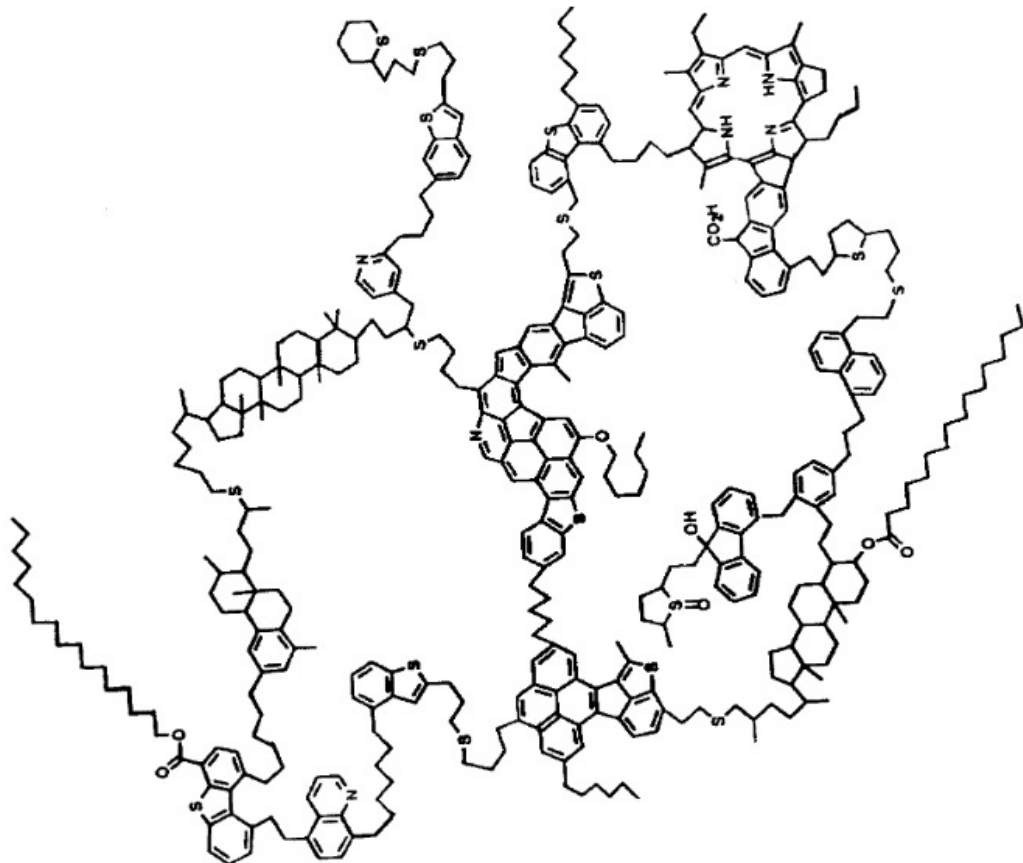


Figura 3 – Proposta de estrutura molecular de asfaltenos encontrados em petróleos do Athabasca. Fonte: Murgich *et al.* (1999).

Se por um lado, resinas e asfaltenos compartilham características comuns, como o fato de serem constituídos por estruturas policíclicas de elevada massa molecular, polares, com alta relação carbono-hidrogênio e presença de enxofre, nitrogênio e oxigênio; por outro lado, existem características que os tornam muito distintos. Por exemplo: resinas são facilmente solúveis no óleo, enquanto asfaltenos não se solubilizam, permanecendo dispersos na forma coloidal, podendo precipitar, caso sejam adicionados hidrocarbonetos alifáticos de pequena cadeia molecular à mistura. Quando puros, os asfaltenos são sólidos escuros e não voláteis, enquanto as resinas são líquidos pesados ou sólidos pastosos com volatilidade similar a um hidrocarboneto de cadeia molecular com o mesmo número de carbonos (THOMAS, 2001).

Quando submetidos à precipitação, diferentes morfologias de precipitados de asfaltenos têm sido notadas a depender do comprimento da cadeia do alcano usado. Utilizando-se heptano o processo ocorre de forma lenta e propicia a formação de estruturas coesas. Empregando-se pentano, a precipitação tende a ocorrer de modo mais rápido e, conseqüentemente, formam-se estruturas menos coesas (LUO *et al.*, 2010). Algumas fotomicrografias de aglomerados de asfaltenos precipitados com pentano e com heptano são mostradas na Figura 4.

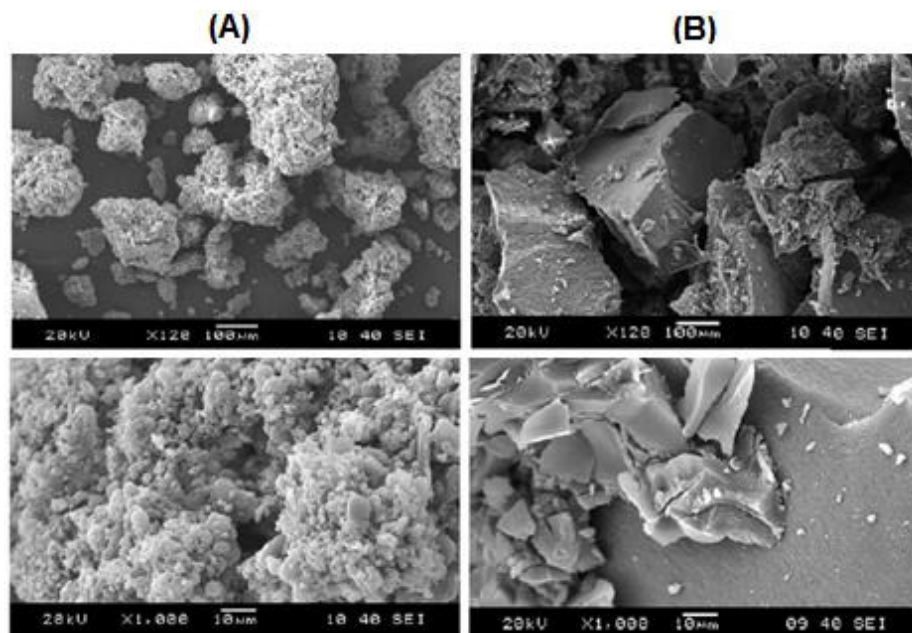


Figura 4 – Fotomicrografias de aglomerados de asfaltenos precipitados com pentano (A) e heptano (B).

Fonte: Luo *et al.* (2010).

Devido à complexidade composicional, a caracterização de petróleos, mediante análise individual de cada molécula, é praticamente inviável. Além disso, a análise elementar não é efetiva, pois as informações fornecidas são insuficientes para determinação da constituição do óleo (THOMAS, 2001).

Historicamente, a massa específica tem sido empregada para caracterizar o petróleo cru, pois foram observadas relações entre esta e a quantidade de querosene produzida após destilação. Contudo, a relação entre a densidade e sua composição foi estabelecida apenas para certos tipos de óleos e, portanto, sujeita a exceções (SPEIGHT, 2011).

O Instituto de Petróleo Americano (API) classifica os petróleos a partir da densidade relativa (massa específica), de acordo com uma escala própria medida em graus (°API), conforme Equação 1.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d_{15,6^{\circ}\text{C}}} - 131,5 \quad (1)$$

Onde $d_{15,6^{\circ}\text{C}}$ é a densidade relativa do líquido na condição *Standard*².

Nesta escala os petróleos são considerados:

- **Leves:** possuem grau API superior a 30, são constituídos essencialmente por alcanos e, apresentam de 15 a 25% de cicloalcanos;
- **Médios:** possuem grau API entre 22 e 30, com percentual de hidrocarbonetos aromáticos entre 25 e 30, além de alcanos;
- **Pesados:** possuem grau API inferior a 22 e superior a 10, e são constituídos essencialmente por aromáticos;
- **Extra-pesados:** possuem grau API inferior a 10, e são formados por hidrocarbonetos de cadeia carbônica longa.

² Condições Padrão (*Standard*): Temperatura = 15,6 °C e Pressão = 101,325 kPa.

Do ponto de vista mercadológico, petróleos mais leves possuem valores superiores aos mais pesados, pois, comumente, estes dispõem maiores recursos para processamento e refino (ANDRADE, 2009). As principais características de um petróleo, economicamente relevantes para o processo de refino, são a densidade relativa do óleo, o tipo de hidrocarboneto predominante na mistura e o teor de enxofre. Petróleos leves tendem a produzir derivados mais nobres, tais como, gasolina, gás liquefeito do petróleo e diesel (MADUREIRA, 2015); quanto ao tipo de hidrocarboneto predominante, o petróleo é classificado em três categorias: parafínico, naftênico ou aromático, sendo que os naftênicos e aromáticos produzem gasolina com maior octanagem quando comparado ao parafínico, porém são piores quanto à produção de diesel; com relação ao teor de enxofre, o petróleo pode ser considerado doce ou azedo. São considerados azedos os óleos com percentual de enxofre superior a 0,5%, estes têm o seu valor comercial reduzido devido à toxicidade e corrosividade do enxofre (EPE, 2006). Segundo França (2006), óleos pesados têm alto teor de acidez orgânica. Além disso, poucas refinarias no mundo estão preparadas para operar com petróleos nos níveis de acidez encontrados nestes óleos, e somado aos custos elevados relacionados à exploração, tais dificuldades acabam impactando os valores de mercado (BANNWART *et al.*, 2005).

Outra maneira de caracterizar os petróleos sem a necessidade de identificar e determinar a fração molar de cada molécula individual consiste em agrupá-los de acordo com suas características de solubilidade e polaridade, e quantificar o percentual mássico de cada um dos agrupamentos. A análise SARA é um desses métodos de caracterização, no qual o óleo é subdividido em: S – saturados; A – aromáticos; R – resinas e A – asfaltenos (SILSET, 2008; SJÖBLOM, 2001).

A técnica consiste em adicionar ao petróleo cru um solvente alifático, como o heptano, centrifugar e separar o precipitado (asfaltenos) da parte solúvel (maltenos). Em seguida, os maltenos constituídos pelas frações de saturados, aromáticos e resinas são separados (eluídos) em coluna cromatográfica, mediante o emprego de diferentes solventes. Em geral, os saturados são eluídos com heptano, os aromáticos com benzeno e as resinas com uma solução de etanol e diclorometano (PANTOJA, 2010; ABDEL-RAOUF, 2012). Na Figura 5 é apresentado um diagrama esquemático com a sequência das etapas necessárias à obtenção das frações mássicas dos agrupamentos.

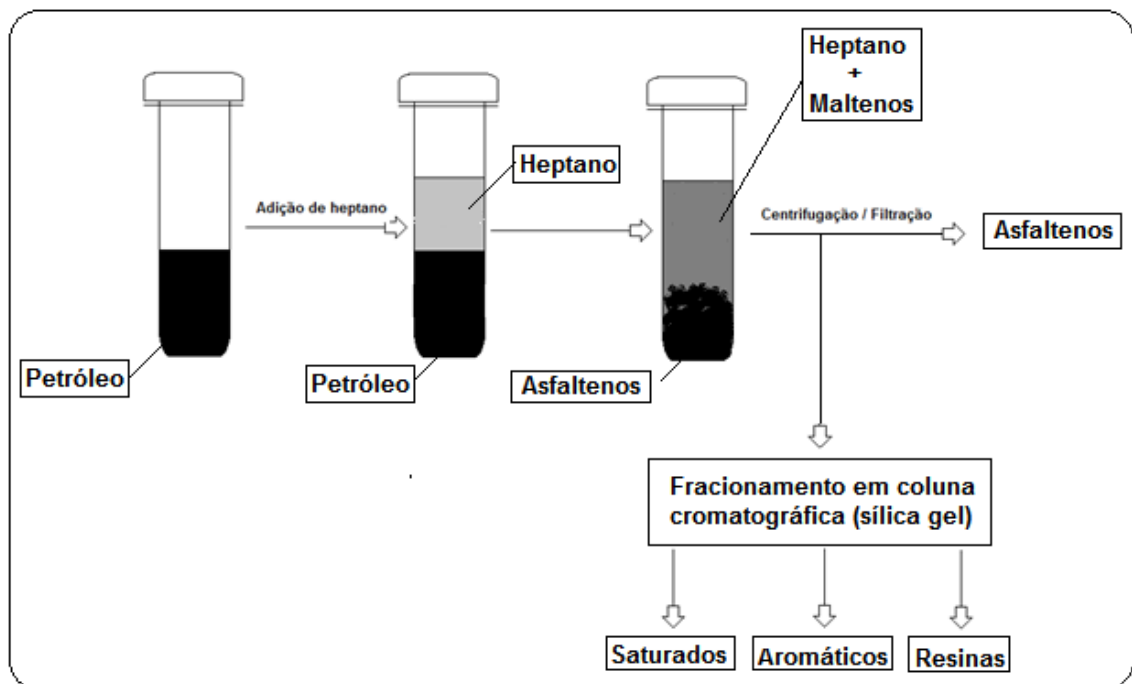


Figura 5 – Diagrama com etapas típicas empregadas na realização de análise do tipo SARA.
 Fonte: Elaborado a partir de Pantoja (2010) e Abdel-Raouf (2012).

2.2 Escoamento de petróleo em campos terrestres

A produção petrolífera está diretamente ligada aos escoamentos multifásicos. Desde o reservatório até as estações de tratamento, as fases óleo, água e gás, em geral, estão presentes e escoando de forma concomitante. Costuma-se dividir, conforme a Figura 6, o trajeto percorrido pelo petróleo em: **recuperação, elevação e coleta/escoamento** (RODRIGUEZ, 2011).

Conceitualmente, em qualquer parte deste trajeto, emulsões podem ser produzidas. Mesmo no interior do reservatório, estudos (ALBOUDWAREJ, 2005; DANTAS *et al.*, 2001) sugerem a ocorrência de perda de pressão ou dano (*skin factor*) à curta distância da parede dos poços (canhoneados) como resultado da formação de emulsões. A ocorrência deste processo está atrelada ao aumento das velocidades de deslocamento das fases água e óleo em virtude da redução da área aberta ao fluxo do reservatório.

Embora emulsões possam estar presentes na etapa de recuperação, são nos estágios de elevação e escoamento que elas mais se fazem presentes e, portanto, são cruciais nesta dissertação.

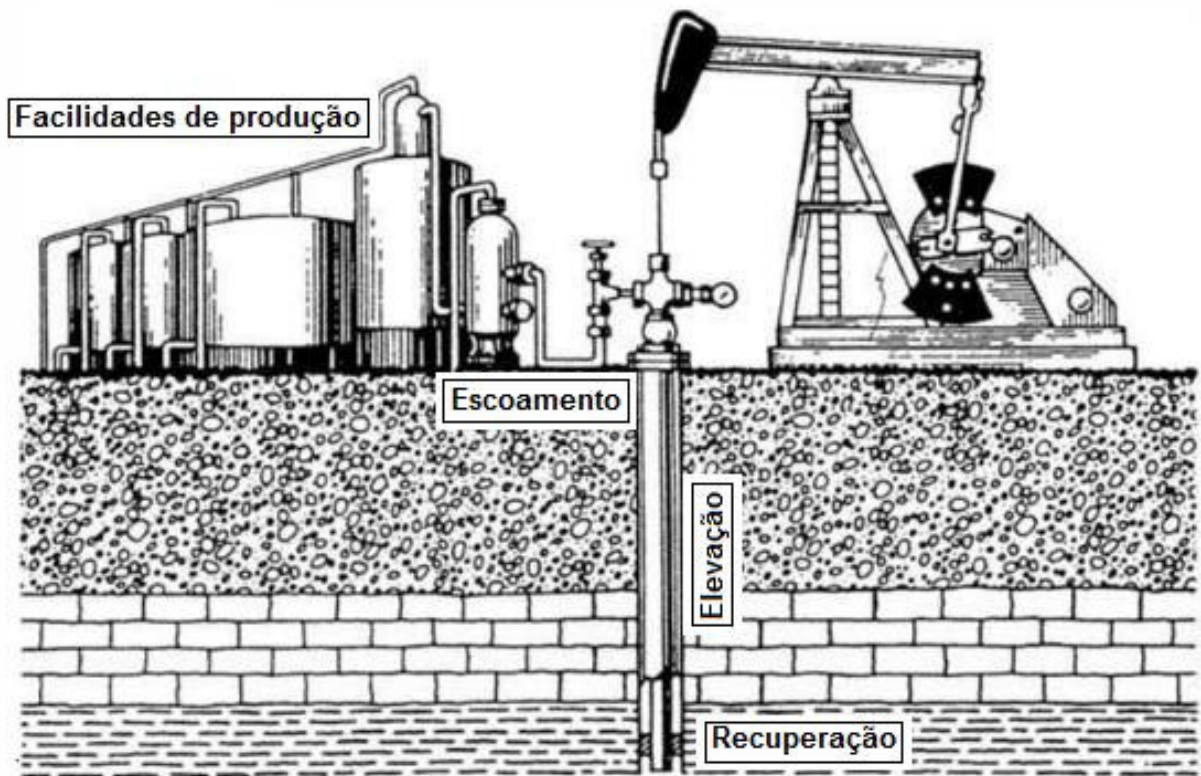


Figura 6 – Figura ilustrativa representando produção típica de petróleo em campos terrestres.
Fonte: Adaptado de SPEIGHT (1999).

Para o projeto da coluna de produção (*tubing*) e tubulação de escoamento (linha de surgência) de determinado poço de petróleo é necessário conhecer as perdas de pressão (carga) desde o reservatório até pontos de interesse previamente definidos, como as estações de tratamento. Diversas equações estão disponíveis com a finalidade de fornecer estimativas. Por meio destas, calcula-se a vazão de operação dos poços e avalia-se o quanto é necessário adicionar energia ao sistema, por meio da instalação de equipamentos de elevação artificial ou aquecimento de tubulações (RODRIGUEZ, 2011).

Tratando-se de petróleos pesados, o papel desempenhado pela viscosidade da mistura (água/óleo) torna-se crucial, pois determina o grau de dificuldade do transporte de fluidos (FRANÇA, 2006). Conforme a Figura 7, os óleos pesados são muito viscosos (SPEIGHT, 1999) e, deste modo, a mobilidade no interior da rocha reservatório é limitada, impondo baixas produtividades dos poços, com potencial de alterar, substancialmente, o perfil de produção de líquidos ao longo da vida útil do campo.

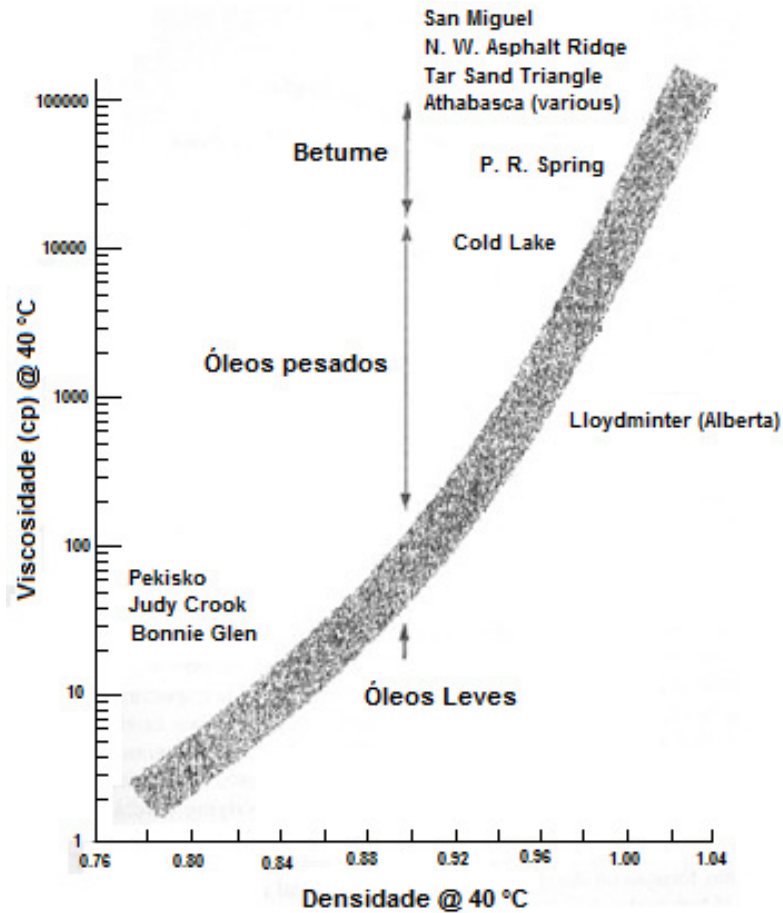


Figura 7 – Viscosidades de petróleos do Canadá em função das densidades relativas.
Fonte: Speight (1999).

Segundo Danielson *et al.* (2000), o gradiente de pressão de um fluido escoando em uma tubulação pode ser desmembrado em três componentes (conforme Equação 2): gradiente de pressão devido à gravidade, gradiente de pressão devido à fricção e gradiente de pressão devido à aceleração. Para obtenção da perda de carga em determinado trecho da coluna de produção ou linha de coleta, deve-se calcular cada uma das parcelas do lado direito da Equação 2.

$$\frac{dp}{dz} = \frac{dp}{dz} \Big|_g + \frac{dp}{dz} \Big|_f + \frac{dp}{dz} \Big|_a \quad (2)$$

Usualmente, o termo relacionado à aceleração é pequeno comparado às duas outras parcelas e, portanto, desprezado. Durante a elaboração de projetos de instalações de produção de petróleo, há exigência de se conhecer as características

físicas do sistema e, sobretudo, as propriedades químicas, reológicas e termodinâmicas dos fluidos escoados. Estas propriedades nem sempre estão disponíveis e, deste modo, os cálculos termo-hidráulicos são comumente baseados em modelos que, por sua vez, utilizam informações estimadas a partir de correlações empíricas.

Segundo Plasencia *et al.* (2013), no caso de fluxo monofásico (simplificação) em uma tubulação horizontal de seção circular, a parcela friccional que aparece na Equação 2 é dada pela Equação 3.

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{f \rho \bar{v}^3}{2 D_i} \quad (3)$$

Onde f representa o fator de fricção de Darcy, ρ é a massa específica do fluido, \bar{v} a velocidade média do fluido e D_i o diâmetro interno da tubulação.

Para escoamentos monofásicos em tubulações com seção circular, o fator de fricção para regimes de transição ($2100 < Re < 4000$) pode ser determinado pela equação de Colebrook-White (Equação 4). Nesta equação, ϵ é a rugosidade do tubo e, Re o número de Reynolds, descrito pela Equação 5.

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \log \left(\frac{\epsilon / D_i}{2.5 \sqrt{f}} + \frac{5.74}{Re \sqrt{f}} \right) \quad (4)$$

$$Re = \frac{\rho \bar{v} D_i}{\mu} \quad (5)$$

No caso de escoamentos em regime laminar, o fator de fricção é descrito como função apenas do número de Reynolds, conforme Equação 6.

$$f = \frac{64}{Re} \quad (6)$$

A partir das equações 5 e 6, nota-se que o fator de atrito é diretamente proporcional à viscosidade (μ) do fluido, e por conseguinte, à medida que a viscosidade de um fluido aumenta a perda de pressão ao longo de uma tubulação também aumenta.

Tratando-se de escoamento multifásicos, a conclusão é análoga apesar da forma de cálculo dos gradientes sofrerem alterações de acordo com a correlação multifásica escolhida.

Conforme a Figura 8, o aumento da perda de carga na coluna de produção e linhas de coleta têm efeito sobre o potencial de produção de um poço, pois o aumento da pressão de fundo implica no deslocamento de um ponto de equilíbrio (PE) de maior vazão para um ponto de equilíbrio de menor vazão (PE').

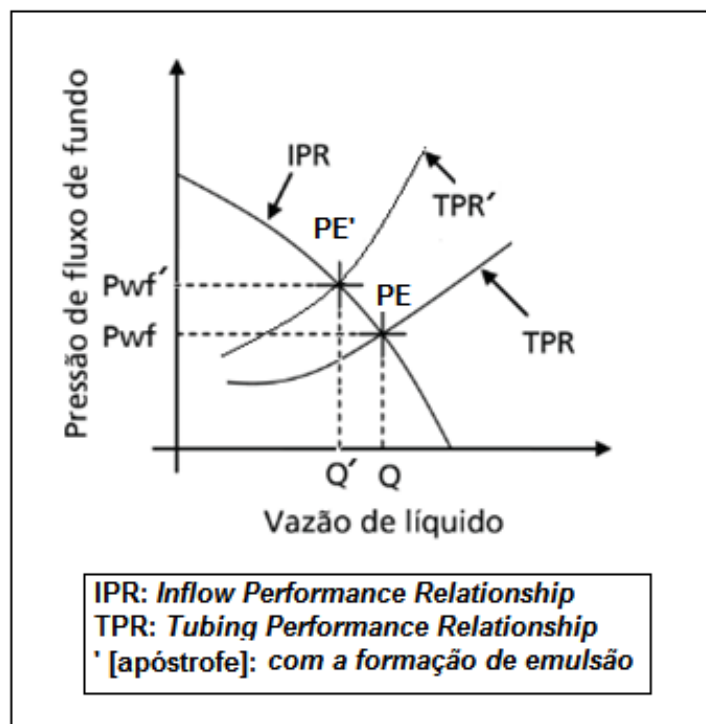


Figura 8 – Pressões disponíveis (IPR) e pressões requeridas (TPR) no fundo do poço para cenários com e sem a formação de emulsões.

Fonte: Elaborado a partir de Thomas (2001).

2.3 Emulsões de petróleo

Estima-se que mais de 80% do petróleo produzido no mundo vem à superfície com algum teor de água, seja na forma livre ou emulsionada. Em alguns casos, este percentual supera 98% (CHILLINGARIAN; JR. ROBERTSON; KUMAR, 1987), com algumas estimativas apontando para produções de mais de 200 milhões de barris diários de água, somente em campos terrestres, conforme Figura 9. A água associada ao óleo tem origem no próprio mecanismo de produção do reservatório (influxo de água) ou como resultado da utilização de métodos secundários de recuperação, como injeções de água e vapor (THOMAS, 2001; FAKHRU'I-RAZI *et al.*, 2009).

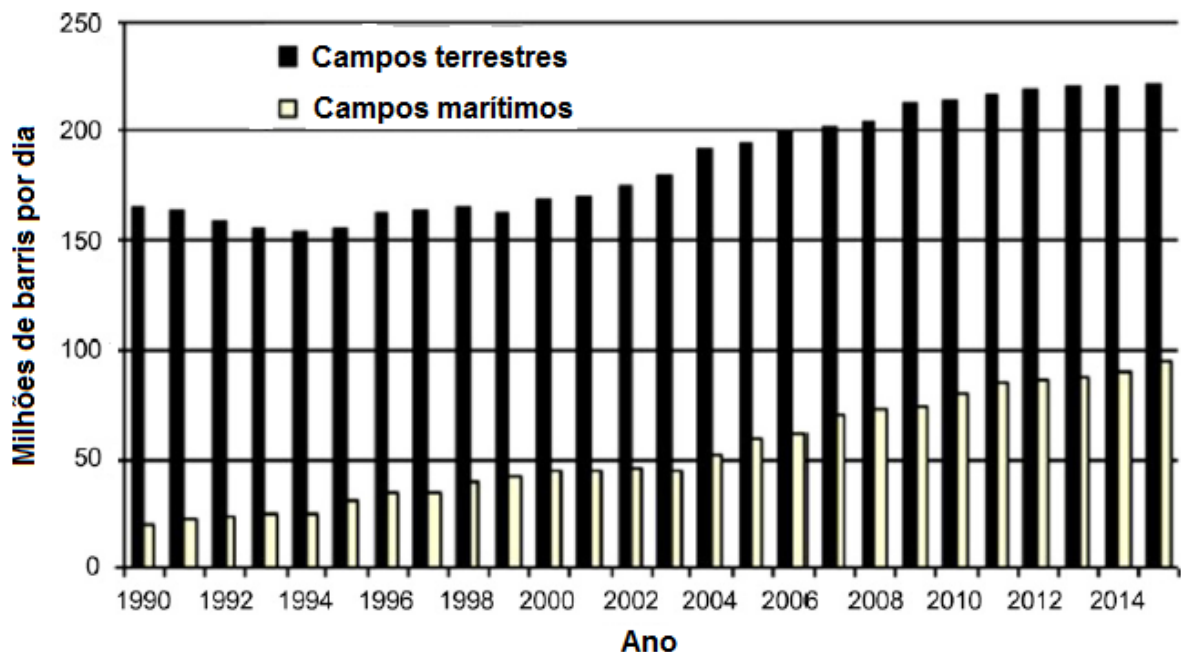


Figura 9 – Estimativa de água produzida e previsões futuras em campos de produção terrestres e marítimos entre os anos de 1990 e 2015.

Fonte: Adaptado de Fakhru'I-Razi *et al.*, 2009.

Em geral, o aumento da produção de água acarreta aumento da temperatura de escoamento. O efeito final é a resultante de três fatores: aumento da viscosidade da mistura devido à formação de emulsões, com impacto na redução da transferência de calor por convecção; redução da vazão e incremento do tempo de

residência do fluido no interior da tubulação (maior troca térmica); aumento do calor específico da mistura devido à maior quantidade de água na composição.

No interior da rocha reservatório, óleo e água encontram-se segregados (MILANKOVIC, 2005). Entretanto, logo após serem colocados em fluxo e escoarem por equipamentos que imprimem agitação ou cisalhamento, a depender das propriedades químicas do petróleo, emulsões são formadas (ALBOUDWAREJ, 2005).

Por definição, emulsões são sistemas heterogêneos constituídos por dois líquidos imiscíveis, onde um dos líquidos encontra-se disperso no outro na forma de pequenas gotículas, as quais permanecem estabilizadas devido à presença de agentes emulsificantes (ARIRACHAKARAN *et al.*, 1989; ROSSI e MORALES, 2005). Estes agentes migram para a interface das gotículas, reduzem a tensão interfacial das duas fases (água/óleo), promovem impedimentos mecânicos, estéricos e/ou elétricos e, conseqüentes, obstáculos à coalescência das gotas (ABDEL AZIZ *et al.*, 2002).

Com o decorrer do tempo (“envelhecimento”), as emulsões tornam-se mais estáveis devido à adsorção de quantidades crescentes de agentes emulsificantes na superfície das gotas e, por conseguinte, o aparecimento de um filme espesso e rígido, resultado do empacotamento das moléculas dos agentes, pode ser notado (BRADLEY, 1992).

Kokal (2005), baseado em critérios de distribuição de fases, classifica as emulsões em três tipos: água-em-óleo (A/O), óleo-em-água (O/A) e emulsões múltiplas (A/O/A ou O/A/O). Na literatura, as emulsões A/O recebem o termo “emulsão normal”, por serem mais comuns na indústria; e as emulsões O/A são designadas por “emulsão inversa” (SINGH *et al.*, 2004; BRADLEY, 1992). Na Figura 10 são apresentadas microfotografias de emulsões A/O e O/A. Para o primeiro caso é interessante notar o aspecto rígido das gotículas de água dispersas no óleo.

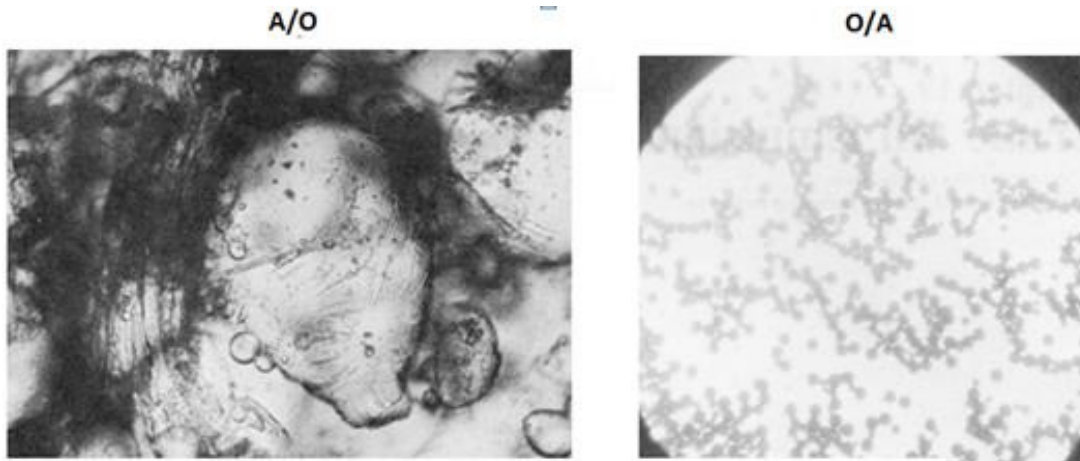


Figura 10 – Fotomicrografias de emulsões dos tipos água-em-óleo (A/O) e óleo-em-água (O/A).
Fonte: Bradley (1992); Schramm (2005).

Na Figura 11 é apresentado um diagrama esquemático representando a formação de emulsões do tipo água-em-óleo (A/O), resultado da agitação entre uma fase constituída por água e outra por óleo. Nota-se que a depender do diâmetro de gotas as emulsões podem ser estáveis ou instáveis. Além disso, fatores como a presença de agentes emulsificantes podem ser determinantes para estabilização (LEE, 1999).

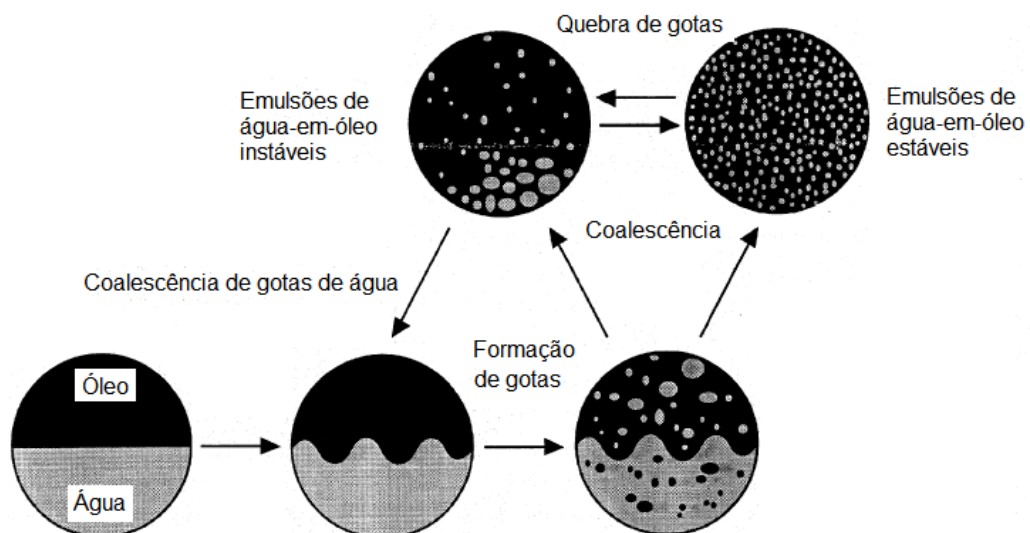


Figura 11 – Diagrama esquemático representando a formação de emulsões de água-em-óleo (A/O).
Fonte: Adaptado de Lee (1999).

Como regra geral, o tipo de emulsão a ser formada depende da quantidade relativa das fases, sendo que, as fases com maior e menor proporção tendem a serem, respectivamente, as fases contínuas e dispersas. Quando os dois líquidos se encontram em proporções equitativas, outros fatores serão preponderantes para o tipo de emulsão a ser formada (KOKAL, 2005).

Bradley (1992) condiciona a formação de emulsões a três requisitos:

- i. Presença de dois líquidos imiscíveis em contato;
- ii. Agitação suficiente para dispersar as gotículas de um líquido no outro;
- iii. Presença de agentes emulsificantes, capazes de estabilizar as gotículas dispersas.

A dispersão de um líquido em outro por si só não incorre em graves problemas, desde que não ocorra estabilização das gotículas dispersas. Neste caso, as gotículas em curto período de tempo tendem a coalescer e os líquidos voltam a se apresentarem segregados.

Petróleos pesados, além de viscosos, tendem a formar emulsões estáveis, devido à presença de agentes emulsificantes naturais, capazes de estabilizar as gotículas da fase dispersa (BRADLEY, 1992). A formação destas emulsões acaba dificultando ainda mais o escoamento, pois incrementam em várias vezes a viscosidade do óleo desidratado (ANDRADE, 2009), e requerem maiores níveis de energia de pressão para serem escoadas pelos sistemas de coleta e exportação, dispêndios de maiores recursos para aquisição de equipamentos necessários à especificação do óleo e adição de químicos com o intuito de acelerar o processo de coalescência das gotas dispersas na fase contínua (KOKAL, 2005).

2.4 Estabilidade de emulsões de petróleo

Em emulsões A/O, as altas viscosidades da fase contínua (óleo) suprimem a mobilidade das gotículas dispersas (água) e, como resultado, o tempo de coalescência é estendido. De maneira cumulativa, a presença, quantidade e

natureza dos agentes emulsificantes têm grande influência no processo de estabilização. Asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos, sólidos inorgânicos, parafinas, sólidos orgânicos e argilas são considerados alguns dos principais emulsificantes naturais do petróleo (FINGAS e FIELDHOUSE, 2009).

Embora, de natureza diversa, os agentes emulsificantes agem de forma similar promovendo interações na interface óleo-água, com redução da tensão interfacial e favorecimento da dispersão das gotas (KOKAL, 2002). Segundo Cunha (2007), a energia livre de formação de gotas a partir do líquido (ΔG – energia livre de Gibbs³) pode ser descrita pela Equação 7.

$$\Delta G = \sigma \Delta A + T \Delta S \quad (7)$$

Onde ΔA representa a variação da área superficial, σ a tensão interfacial entre os líquidos e $T \Delta S$ a contribuição da entropia para o aumento da quantidade de gotas dispersas.

A parcela $T \Delta S$ é desprezível comparada ao termo $\sigma \Delta A$ e, como no processo de formação de gotículas de pequeno diâmetro a área superficial é incrementada; a menos que a tensão interfacial seja muito baixa, a energia livre de Gibbs assumirá valores positivos e, portanto, configurará um sistema termodinâmico instável. Deste modo, por meio da Equação 7, conclui-se que gotículas de água dispersas no óleo, sem a presença de agentes emulsificantes capazes de reduzir a tensão interfacial, não permanecem estabilizadas (CUNHA, 2007).

Até mesmo emulsões de petróleo consideradas estabilizadas, quando em repouso, apresentam tendência de coalescer parte das gotículas dispersas devido à diferença de densidades entre as fases. Porém, existirão gotículas remanescentes com velocidades de segregação tão baixas que seria necessário tempo muito longo para completa segregação (estabilidade cinética) (BRADLEY, 1992).

As principais causas da estabilidade de emulsões são: cisalhamento imposto ao fluido (com conseqüente estabelecimento de um diâmetro médio das gotas da

³ O estado de equilíbrio de um sistema fechado é aquele estado no qual a energia livre de Gibbs total é um mínimo em relação a todas as possíveis mudanças de pressão e temperatura especificadas (SMITH, 2007).

fase dispersa); temperatura; fração de resinas e asfaltenos; fração de particulados sólidos; tempo decorrido após formação das emulsões (envelhecimento); massas específicas e viscosidades das fases dispersa e contínua; e pH (CHILLINGARIAN; JR. ROBERTSON; KUMAR, 1987; CUNHA, 2007).

Em geral, os diâmetros das gotas dispersas em emulsões convencionais de petróleo situam-se entre 1 e 100 μm , a depender de fatores, como: tensão interfacial, taxa de cisalhamento, natureza do agente emulsificante, presença de sólidos e propriedades do óleo e da água. De acordo com Kokal (2002), as emulsões com menores diâmetros médios de gotas da fase dispersa são mais estáveis. Alguns autores buscam classificar as emulsões, em termos deste parâmetro, em: forte, média ou fraca (WOELFLIN, 1942), conforme Figura 12.

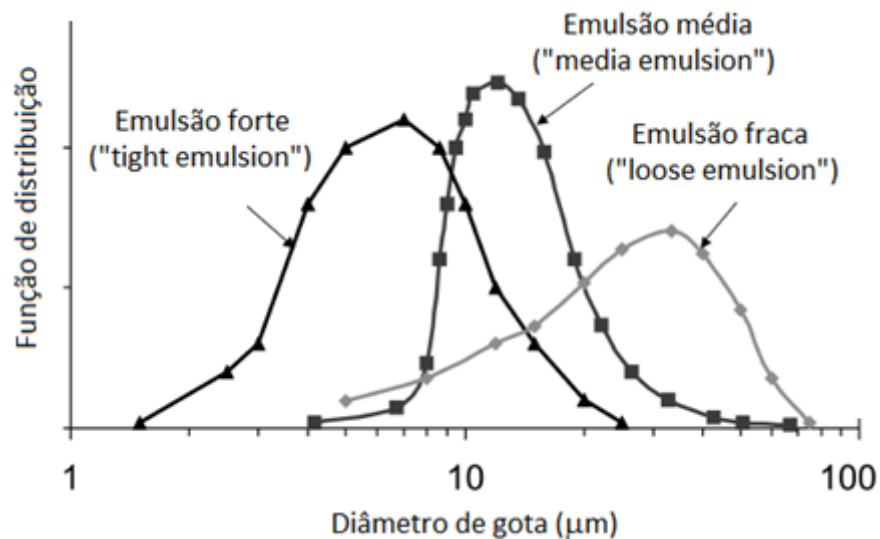


Figura 12 – Distribuição de diâmetros de gota típicos para emulsões A/O fortes, médias e fracas.

Fonte: Kokal (2002).

Poços com produção acentuada de gás associado, equipados com dispositivos capazes de imprimir cisalhamento expressivo tendem a formar emulsões com diâmetros de gotas reduzidos (WOELFLIN, 1942). Existem, entretanto, limites definidos que determinam o ponto a partir do qual o aumento da taxa de cisalhamento provocará a quebra de determinada gotícula em outras menores. O número de Weber (We), algumas vezes denominado de número de capilaridade, estabelece este ponto limítrofe, conforme Equação 8 (SCHRAMM, 2005).

$$We = \frac{\mu_c \dot{\gamma} r}{\sigma_{12}} \quad (8)$$

Onde μ_c é a viscosidade dinâmica da fase contínua; $\dot{\gamma}$ representa a taxa de cisalhamento; r o raio da gotícula dispersa; e σ_{12} a tensão interfacial entre os fluidos da fase contínua e dispersa.

Elaborando-se um gráfico, a partir da variação do número de Weber com a razão das viscosidades dinâmicas das fases contínua e dispersa, tipicamente, encontra-se uma relação conforme Figura 13. Nesta figura é possível identificar a curva limite, sobre a qual, acima dela a quebra de gotas deverá ocorrer. Do ponto de vista prático, no escoamento de emulsões em tubulações, caso o número crítico de Weber seja atingido, as emulsões formadas tenderão a apresentar gotículas de pequeno diâmetro e, conseqüentemente, serão mais estáveis (SCHRAMM, 2005).

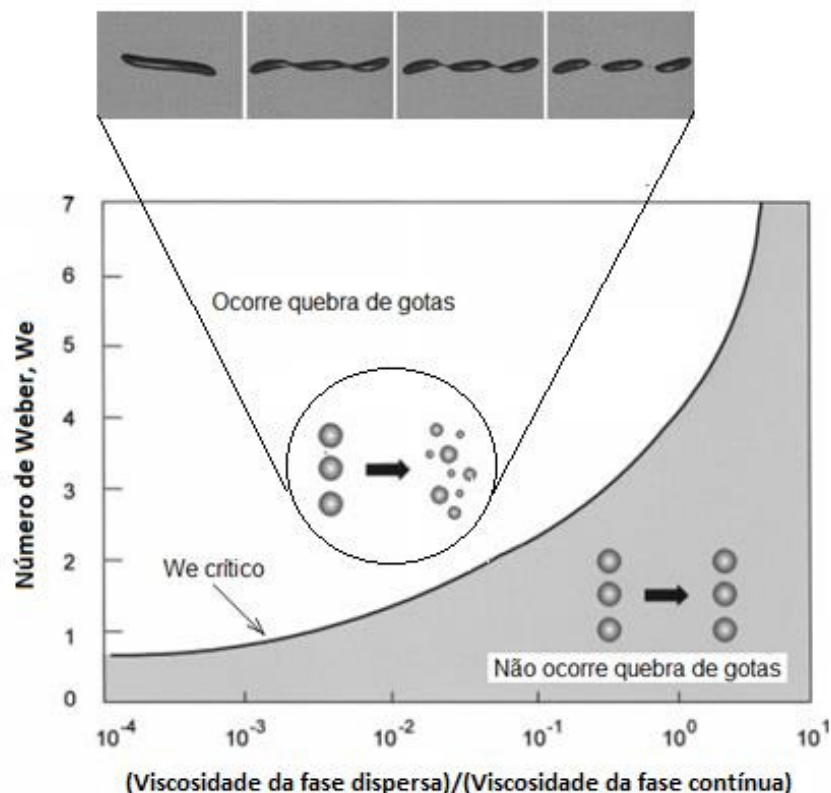


Figura 13 – Quebra de gotas como função da razão de viscosidades das fases contínua e dispersa.

Fonte: Adaptado de Schramm (2005).

A temperatura altera de modo significativo a estabilidade de emulsões. Afeta as propriedades físicas das fases, do filme interfacial e a solubilidade dos agentes emulsificantes. No caso de emulsões A/O, o incremento da temperatura provoca aumento dos choques efetivos entre gotículas circunvizinhas e, conseqüentemente, facilita a coalescência. Adicionalmente, provoca redução da viscosidade interfacial, incremento da taxa de drenagem do filme intersticial e diminuição da rigidez do filme interfacial (KOKAL, 2002).

Os principais emulsificantes naturais do petróleo são moléculas polares de elevadas massa molar e temperatura de ebulição. Neste grupo estão os asfaltenos, as resinas, os ácidos orgânicos solúveis (ácidos naftênicos e carboxílicos) e as bases orgânicas (KOKAL, 2002). Estes compostos possuem moléculas com regiões polares e apolares que conferem caráter anfifílico as suas estruturas. Ligações carbono-carbono duplas, triplas, anéis aromáticos, agrupamentos polares e a presença de heteroátomos aumentam o potencial de dissolução destes compostos em água e, portanto, acabam por exercer atividade de superfície. Assim, devido à afinidade pela água e por compostos orgânicos, estas espécies atuam como surfactantes ou tensoativos. (BECKER, 1997). Eles migram para a superfície das gotículas de água e formam um filme interfacial, muitas vezes de difícil drenagem (COSTA, 2011). Na Tabela 2 são apresentados alguns dos principais componentes de elevada massa molar e, suas respectivas fórmulas elementares.

Tabela 2 – Fórmula geral de componentes de elevada massa molecular de petróleos.

COMPONENTES	FÓRMULA GERAL
Asfaltenos	$C_m H_n N_i O_j S_k$
Ácidos asfaltogênicos	$C_m H_n N_i O_j S_k - COOH$
Diamantóides	$C_{4n+6} H_{4n+12}$
Mercaptanas	$C_m H_n N_i O_j S_k X$
Metal carbenos	$R_1 HC=CHR_2 X$
Organometálicos	Ex.: $R_1 - X - R_2$
Resinas	$C_m H_n N_i O_j S_k$ $i, j, k = 0 \text{ or } 1.0$
Parafinas	$C_m H_n$ $18 \leq m \leq 60 \quad n \leq 2m + 2$

C: Carbono; **H:** Hidrogênio; **O:** Oxigênio; **N:** Nitrogênio; **S:** Enxofre; **X:** Metais;
R: Cadeia carbônica.

Fonte: Mansoori (2009).

Entre os agentes emulsificantes, o papel desempenhado pelos asfaltenos na estabilização de emulsões é amplamente reconhecido (ABDEL-RAOUF, 2012). Pierre *et al.* (2004) realizaram experimentos, com incremento paulatino da concentração de asfaltenos em xileno, e notaram aumento da viscosidade relativa da mistura, conforme Figura 14. Estes autores concluíram que maiores concentrações de asfaltenos implicavam em maiores estabilidades das emulsões formadas.

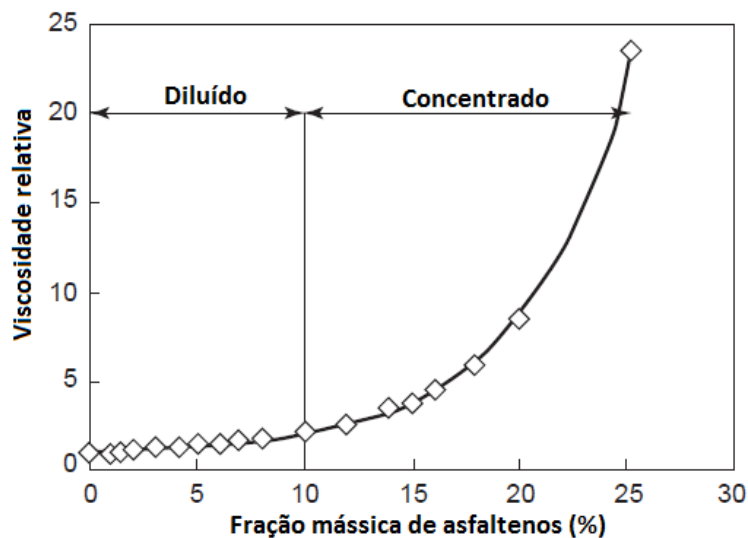


Figura 14 – Influência da concentração de asfaltenos na viscosidade relativa em xileno (T=20°C).
Fonte: adaptado de Pierre *et al.* (2004).

Segundo Kilpatrick e McLean (1997), a fração mássica de asfaltenos por si só não é suficiente para explicar a estabilidade de emulsões de petróleo. Eles demonstraram, em seus experimentos, que a razão entre a fração de resinas e asfaltenos (R/A) era mais significativa do que a fração absoluta de asfaltenos; segundo os autores, as moléculas de asfaltenos, quando na presença de grande quantidade de resinas, tendem a permanecer em solução e, com isso, tornam-se menos disponíveis para adsorverem-se nas gotas dispersas.

Além das moléculas polares de elevada massa molar, outros componentes podem atuar como agentes emulsificantes, este é o caso dos sólidos finos, com diâmetro de partícula inferior ao das gotículas da fase dispersa. Estes sólidos são capazes de agir no filme interfacial causando impedimentos históricos e, quando carregados, causar impedimentos elétricos (KOKAL, 2002). Segundo Kralova

(2011), partículas inorgânicas como argilas, sílicas e produtos de corrosão (sulfetos, óxidos), quando em contato com petróleo, podem ser modificados a partir da adsorção de asfaltenos e resinas sobre elas, gerando partículas com potencial de estabilização superior ao dos asfaltenos isolados.

Segundo Sztukowski e Yarranton (2005), partículas sólidas de grande diâmetro (1-10 μm) e em baixa concentração, competem com os asfaltenos e os expulsam da superfície das gotículas e, portanto, evitam a estabilização. Entretanto, caso estas partículas de grande diâmetro estejam em altas concentrações, elas formam multicamadas sobre as gotas e fornecem estabilidade ao filme. No caso de partículas de pequeno diâmetro ($< 0,5 \mu\text{m}$) elas atuam em sinergia com os asfaltenos propiciando a formação de um filme muito rígido e estável. A proporção entre particulados e asfaltenos de 2:1 foi a que propiciou a formação de emulsões mais estáveis.

O tempo é outro fator que tem efeito sobre o processo de estabilização. Emulsões envelhecidas tendem a ser mais estáveis, pois com o decorrer do mesmo, os agentes emulsificantes migram para a superfície das gotas e preenchem os espaços vazios, evitando-se a coalescência das gotículas e, a ação dos desemulsificantes que por ventura sejam empregados para desestabilização (MAIA FILHO, 2012).

Segundo Abdel-Raouf (2012), óleos pesados possuem a tendência de terem teores mais elevados de emulsificantes naturais, conseqüentemente, suas emulsões, em geral, são mais estáveis. Além disso, as viscosidades elevadas dificultam a migração das gotículas dispersas e, portanto, as colisões efetivas, necessárias à coalescência (SINGH *et al.*, 2004).

O filme rígido formado ao redor das gotículas da fase dispersa apresentam grupos químicos ionizáveis (ácidos, bases, etc.). Sendo assim, alterações do pH do meio interferem na rigidez do filme interfacial e, adicionalmente, no tipo de emulsão formada. Em meio ácido, emulsões do tipo água em óleo (A/O) são favorecidas, enquanto em meio básico, as emulsões inversas (O/A) são mais favoráveis (KOKAL, 2002).

2.4 Fatores que influenciam a viscosidade de emulsões A/O

As viscosidades das emulsões A/O são sempre superiores às das fases individuais (BRADLEY, 1992). Enquanto estas são propriedades intrínsecas dos fluidos, aquelas dependem do sistema disperso formado (BIRD, 2004). Tratando-se de emulsões A/O, monodispersas, com massas específicas das fases similares e baixa tensão interfacial, em condição de regime permanente, a viscosidade da emulsão é usualmente função das seguintes variáveis: viscosidades das fases dispersa (μ_d) e contínua (μ_c), fração volumétrica da fase dispersa (ϕ), diâmetro médio de gotas da fase dispersa (d), temperatura (T), pressão (P) e, nos casos em que as emulsões se comportam como fluidos não-Newtonianos, da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) (OLIVEIRA E GONÇALVES, 2005; RØNNINGSEN, 2003).

Em condições de pressão e taxas de cisalhamento constantes, as variáveis significativas passam a ser: temperatura (T) e fração volumétrica da fase dispersa (ϕ); e nos casos de emulsões concentradas, isto é, com $\phi > 5\%$, segundo BIRD (2004), a distribuição do diâmetro de gotas pode apresentar relevância (OLIVEIRA E GONÇALVES, 2005).

Na literatura, emprega-se com frequência, a viscosidade relativa das emulsões (μ_r), em detrimento da viscosidade dinâmica da emulsão (μ). Esta opção se deve à proporcionalidade existente entre a viscosidade dinâmica da emulsão e a viscosidade da fase contínua (μ_c), tornando possível comparar emulsões de petróleo com características muito distintas (OMER, 2009). A definição da viscosidade relativa de uma emulsão é dada pela Equação 9 (ALBOWDWAREJ, 2005).

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_c} \quad (9)$$

2.4.1 Fração volumétrica da fase dispersa

Omer (2009) aponta a fração volumétrica da fase dispersa como o fator de maior significância sobre a viscosidade relativa das emulsões. Quando $\phi \leq 5\%$, as emulsões são consideradas diluídas e se comportam como um fluido Newtoniano, isto é, a viscosidade relativa apresenta proporção linear com a fração volumétrica da fase dispersa (KARCHER, 2008).

Conforme Figura 15, para emulsões diluídas, as interações entre as gotículas são praticamente inexistentes e, elas podem ser consideradas uma suspensão de esferas rígidas, cujo movimento de uma esfera não altera o escoamento do fluido nas vizinhanças de qualquer outra esfera (BIRD, 2004). À medida que se tornam mais concentradas, as emulsões passam a apresentar comportamento reológico não-Newtoniano (pseudoplástico), ocasionado pelas interações e deformações das gotículas da fase dispersa (KOKAL, 2002). É importante notar que a variação de η_r com ϕ é gradual, ampliando-se à medida que o ponto de inversão se aproxima (MORALES HENRÍQUEZ, 2009).



Figura 15 – Comportamento reológico de dispersões em função do teor da fase dispersa. Fonte: Karcher (2008).

2.4.2 Temperatura

As propriedades reológicas do petróleo estão relacionadas às interações e mobilidades das diversas moléculas que constituem o óleo, em especial, asfaltenos, resinas e agregados de asfaltenos. Quando um líquido é resfriado sua energia térmica é reduzida e, conseqüentemente, as moléculas do líquido passam a ter maior proximidade entre si, acarretando no aumento da fricção intermolecular e, como causa aparente, o aumento da viscosidade. Outros efeitos ainda podem estar presentes como a existência de ligações fracas do tipo *Wander Walls* ($\pi - \pi$) ou ligações mais fortes como pontes de hidrogênio, que tendem a ser quebradas quando há elevação da temperatura (ABIVIN, 2012).

As viscosidades dinâmicas das emulsões diminuem com o aumento da temperatura, conforme Equação 10 (BRAUNER, 2004).

$$\mu = Ae^{-B/\dot{\gamma}} \quad (10)$$

Onde **A** e **B** são constantes que dependem da taxa de cisalhamento.

2.5 Previsão de viscosidades de emulsões A/O

Conforme comentado no item 2.2, o aumento da viscosidade de petróleos, em decorrência da formação de emulsões do tipo A/O, afeta significativamente a capacidade de escoamento e processamento de instalações de produção (HART, 2014). Além disso, ter meios de prever o incremento de viscosidade é fundamental para calcular as perdas de pressão nas tubulações e, conseqüentemente, projetar sistemas capazes de escoar estes fluidos (RODRIGUEZ, 2011).

Segundo França (2006), as características peculiares dos óleos pesados constituem desafios científicos e tecnológicos ainda a superar. Ele sugere que para enfrentá-los, uma abordagem possível e imediata consiste em estender, para os óleos pesados, os modelos já estabelecidos para os óleos leves. Evidentemente,

nesta linha de ação haverá lacunas, possível falta de representatividade e confiabilidade, porém, alguma previsibilidade pode ser alcançada (FRANÇA, 2006).

Seguindo a recomendação de França (2006), os principais modelos, encontrados na literatura e implementados em simuladores de escoamento multifásico, são apresentados na sequência deste texto. Optou-se por dividi-los entre aqueles que são descritos em termos de apenas um fator (μ_r) e, os de dois fatores (μ_r e T).

2.5.1 Modelos de um único fator (μ_r)

Einstein desenvolveu um modelo termodinâmico para descrever o comportamento de coloides e, conforme Equação 11, sugeriu dependência linear entre a viscosidade relativa das emulsões e a fração volumétrica da fase dispersa (EINSTEIN, 1911). Este modelo aplica-se às emulsões cujas gotículas da fase dispersa podem ser consideradas esféricas sem interações entre elas e/ou o fluido (ALADAG et. al., 2012). A fração volumétrica da fase dispersa (ϕ), nesse tipo de emulsão, situa-se em valores próximos a 1%.

$$\mu_r = 1 + 2.5\phi \quad (11)$$

Taylor (1932) avaliou a influência das viscosidades das fases dispersa (μ_d) e contínua (μ_c) e propôs uma correlação, conforme Equação 12, válida para emulsões com baixa concentração da fase dispersa.

$$\mu_r = 1 + 2.5 \frac{\mu_d + \mu_c}{\mu_c} \phi \quad (12)$$

Para dispersões de partículas esféricas rígidas, a viscosidade da fase dispersa tende a infinito e, portanto, a Equação 12 se reduz à Equação 11.

Vand (1948) apresentou uma correlação, com base fenomenológica, para emulsões concentradas, conforme Equação 13.

$$\mu_r = e^{\frac{C \phi}{1 - \phi}} \quad (13)$$

Brinkman (1952) derivou, a partir da correlação de Einstein, a Equação 14, adequada para o cálculo das viscosidades de suspensões moderadas (ALADAG et. al., 2012). Essa correlação é indicada para o cálculo de viscosidade relativa de emulsões, em especial, com alto teor de asfaltenos (RAJAGOPAL, 2007).

$$\mu_r = \frac{1}{1 - \phi} \quad (14)$$

Tendo em vista a tendência exponencial da viscosidade relativa de algumas emulsões em função da fração volumétrica da fase dispersa, Richardson (1958) propôs a correlação 15:

$$\mu_r = e^{C\phi} \quad (15)$$

Onde **C** representa uma constante de ajuste que varia para cada emulsão. No PIPESIM[®], o valor padrão (*default*) desta constante é 6,6.

Estudando suspensões concentradas, Yaron e Gal-Or (1972) propuseram a Equação 16.

$$\mu_r = 1 + \frac{D \phi}{1 - \phi} \quad (16)$$

Onde **D** representa uma constante de ajuste.

Baseado na Equação de Vand (1948), Barnea e Mizarhi (1973) propuseram a Equação 17.

$$\mu_r = e^{\frac{\phi_{00} \phi}{\phi_{00} - \phi}} \quad (17)$$

Empregando o conceito de empacotamento máximo das suspensões, Pal e Rhodes (1985 e 1989) sugeriram a Equação 18.

$$\mu_r = \frac{1}{1 - \frac{\phi}{\phi_{00}} - \frac{\phi}{\phi_{00}} \left(\frac{\phi}{\phi_{00}} \right)^2} \quad (18)$$

Onde o parâmetro ϕ_{00} representa a fração volumétrica da fase dispersa que torna a viscosidade relativa igual a 100. Este parâmetro também é utilizado como fator de ajuste quando se dispõe de dados experimentais. No OLGA[®], o valor padrão (*default*) deste parâmetro é 0.765.

Além das correlações apresentadas, outras estão disponíveis na literatura e podem ser consultadas no trabalho de Barnea e Mizarhi (1973).

2.5.2 Modelos de dois fatores (μ_r e T)

Rønningsen (1995), a partir de análises envolvendo oito óleos oriundos do Mar do Norte, com diferentes características e, tomando por base a correlação proposta por Richardson, derivou uma expressão que descreve a viscosidade relativa em função da fração volumétrica da fase dispersa (ϕ) e da temperatura (T). A Equação 19 representa esta correlação empírica.

$$\ln \mu_r = \alpha_\phi \phi + \alpha_T T + \alpha_\phi \phi + \alpha_T T \quad (19)$$

Em que α_1 , α_2 , α_3 e α_4 são constantes que dependem do tipo de óleo.

Baseado no método ASTM, comumente utilizado na descrição da dependência da viscosidade de óleos desidratados com a temperatura, Farah (2005) propôs equações para previsão das viscosidades de emulsões de petróleo (μ) em função da fração volumétrica da fase dispersa (ϕ) e da temperatura (T). Na Equação 20 é apresentada a correlação apresentada por Farah (2005), aplicável à emulsões com viscosidades cinemáticas superiores a 2.10^{-6} mm²/s em temperaturas acima da TIAC.

$$\ln \ln \frac{\mu}{\mu_0} - 0.7 \phi = \beta_1 \phi + \beta_2 \phi^2 + \beta_3 \ln T + \beta_4 \phi \ln T \quad (20)$$

Em que α_1 , α_2 , α_3 e α_4 são constantes que dependem do tipo de óleo, e μ_0 representa a viscosidade cinemática da emulsão.

2.5.3 Correlações de emulsões A/O dos softwares PIPESIM[®] e OLGA[®]

Na Tabela 3 são apresentadas as principais correlações, empregadas para previsão da viscosidade relativa de emulsões A/O, presentes nos simuladores PIPESIM[®] e OLGA[®]. Algumas das correlações, como a de Woelflin (1942), estão presentes em ambos os simuladores, apesar de apresentarem diferenças, sobretudo devido a publicação do autor não ter apresentado uma equação, mas tão somente, resultados gráficos, que são ajustados por funções distintas, a depender do simulador.

Tabela 3 – Principais correlações empíricas para previsão das viscosidades relativas de emulsões de água em óleo disponíveis nos simuladores de fluxo multifásico PIPESIM® e OLGA®.

CORRELAÇÃO:	PIPESIM®(*)	OLGA®(**)
Leviton & Leighton (1936)	$\mu_r = \exp\left[\frac{2.5\mu_o + 0.4\mu_w}{\mu_o + \mu_w + \frac{\mu_o}{\rho} + \frac{\mu_w}{\rho}}\right]$	-
Woelflin (1942)	$\mu_r = 1 + 0.00123\frac{\rho}{\mu_o}$	$\mu_r = \exp\left[4.2\frac{\rho}{\mu_o} + 2.5\frac{\rho}{\mu_w}\right]$
Vand (1948)	$\mu_r = \exp\left(\frac{2.5\rho}{1 + 0.609\rho}\right)$	-
Brinkman (1952)	$\mu_r = \frac{1}{1 + \frac{\rho}{\mu_o}}$	-
Richardson (1958)	$\mu_r = \exp\left[-6.6\frac{\rho}{\mu_o}\right]$	-
Barnea & Mizrahi (1973)	$\mu_r = \exp\left[2.66\left(\frac{\rho}{1 + \rho}\right)\right]$	$\mu_r = \exp\left[\frac{5}{2}\frac{\rho}{\mu_o} + \frac{\rho}{1 + \rho}\right]$
Pal & Rhodes (1989)	-	$\mu_r = 1 + \frac{\frac{\rho}{0.765}}{1.19 + \frac{\rho}{0.765}}$
Rønningsen (2003)	-	$\ln\mu_r = a + bT + c\rho + d\frac{\rho}{\mu_o}$ $a = 6.671 \times 10^{-4}$ $b = 7.75 \times 10^{-4}$ $c = 3.484 \times 10^{-4}$ $d = 5 \times 10^{-4}$

*Versão 11.02 ** Versão 7.2.0.

Conforme os itens 2.5.1 e 2.5.2, diversas correlações estão disponíveis para previsão do comportamento de emulsões de petróleo do tipo A/O. Parte delas considera a influência do teor da fase dispersa (ρ) sobre a viscosidade relativa (μ_r), enquanto outras consideram, de modo adicional, o efeito da temperatura (T).

A maioria das correlações disponíveis foram desenvolvidas para previsão do comportamento de emulsões originadas a partir de óleos leves ou levemente pesados e, portanto, tratando-se de óleos pesados, a aplicação não é evidente. Entretanto, nesta dissertação optou-se por testá-las e investigar os limites de aplicabilidade destas correlações para óleos de alta densidade.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Origem e caracterização dos petróleos

As amostras de petróleo empregadas neste trabalho são originárias de poços terrestres, equipados com sistema de elevação artificial do tipo bombeio mecânico, localizados no Norte do Estado do Espírito Santo (Figura 16). Foram coletadas à jusante da cabeça de produção dos poços e armazenadas em bombonas plásticas lacradas até a realização das análises.



Figura 16 – Localização geográfica dos poços de onde foram coletadas as amostras de petróleo.
Fonte: Adaptado de IBGE, 2015.

As amostras foram caracterizadas de acordo com metodologias normatizadas. As principais análises executadas e, respectivos padrões, constam na Tabela 4.

Tabela 4 – Análises realizadas com a amostra de petróleo.

ANÁLISE	DESCRIÇÃO	PADRÃO
°API	Determinação da massa específica do óleo	ASTM D 4052
Teor de água	Determinação do teor de água e sedimentos presentes na amostra de petróleo	ASTM D 4377
SARA	Determinação da composição do óleo em termos dos agrupamentos: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos	ASTM D 6560
Viscosidade dinâmica	Determinação das viscosidades dinâmicas das emulsões	ASTM D 2196 ⁴
TIAC	Determinação da temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafina	ASTM D4419 ⁵

3.2 Preparação das emulsões

As amostras de petróleo que apresentaram teores de água emulsionada superiores a 5 % (v/v) foram desidratadas, por processo de destilação simples, sendo as frações mais leves do óleo, posteriormente, recombinadas com as frações mais pesadas.

A destilação das amostras de petróleo foi realizada em equipamento similar ao apresentado no esquemático da Figura 17. A metodologia de desidratação empregada foi resumida em:

- I. Colocar no balão volumétrico, envolto pela manta térmica, quantidade de amostra de petróleo a ser destilada suficiente para preencher de 50 a 75 % da capacidade volumétrica do balão;
- II. Iniciar o aquecimento da amostra de petróleo, de forma lenta, até atingir 180 °C e, em seguida, interromper o aquecimento, de modo a garantir a condensação dos componentes leves;
- III. Aguardar resfriamento do balão com a amostra até que seja atingida a temperatura de 60 °C e retirar o balão coletor atentando para o

⁴ Procedimento similar ao normatizado, porém com reômetro Haake Mars II.

⁵ Procedimento interno da Petrobras baseado em microcalorimetria de varredura diferencial (Diferential Scanning Calorimetry).

- escoamento das gotículas de água residuais, e levar ao *freezer* a fim de congelar a água;
- IV. Após o congelamento da água, retornar a parte líquida (nafta) para a amostra de petróleo de origem e homogeneizar;
 - V. Realizar balanço de massa do processo de desidratação e, caso haja perda superior a 1 %, executar todo o procedimento novamente.

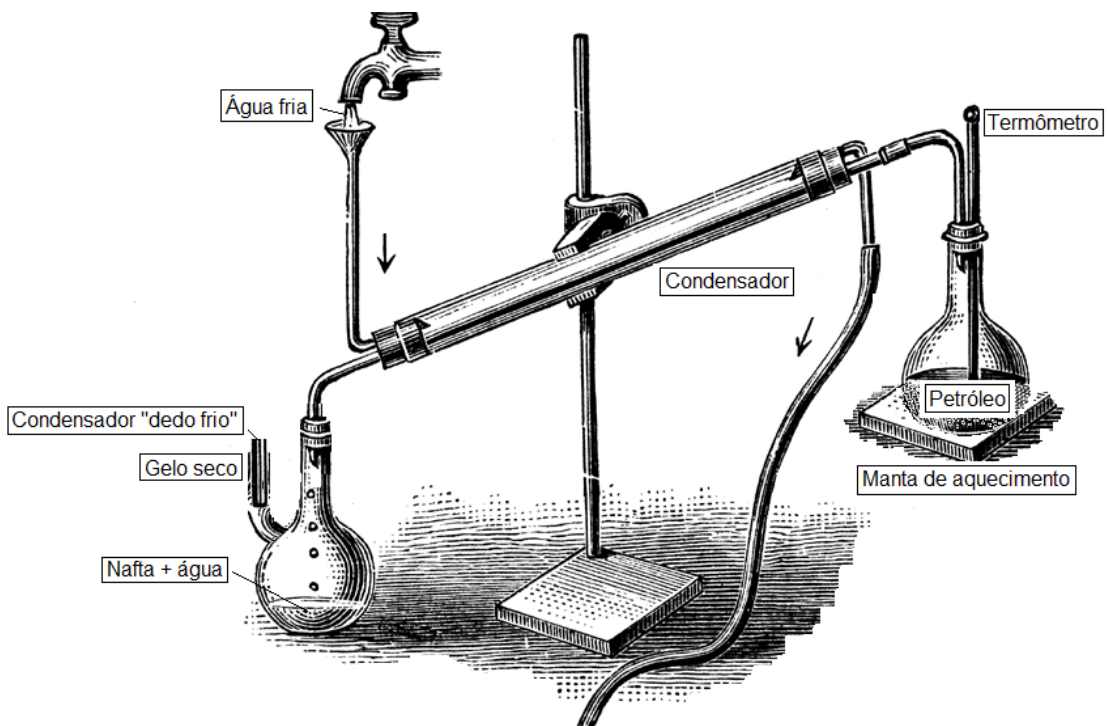


Figura 17 – Diagrama esquemático do sistema de destilação da água contida no petróleo.

A preparação das emulsões sintéticas, a partir das amostras de petróleos pesados, foi realizada de modo similar à metodologia citada por Maia Filho (2012) e Oliveira e Gonçalves (2005).

A partir dos petróleos já com teor residual de água inferior a 5%, foram preparadas emulsões sintéticas com frações volumétricas de água (\square) variáveis, para cada uma das amostras de petróleo A1, A2, A3 e A4.

A estabilidade das emulsões foi avaliada, mantendo-se as mesmas em repouso, por quatro horas (4 h) em banho térmico a 60°C. Somente as emulsões que permaneceram estáveis, sem liberação de água, durante todo o período foram consideradas estabilizadas.

Cabe destacar que o comportamento reológico de emulsões depende da distribuição de diâmetros das gotículas da fase dispersa, deste modo, a rotação foi fixada em 8000 rpm para todas as emulsões preparadas, estando de acordo com autores (FARAH *et al.*, 2005; OLIVEIRA E GONÇALVES, 2005) que apontam este valor como sendo adequado para representar o cisalhamento encontrado em situações reais de campo.

Na Figura 18 é apresentado, de forma sucinta, um esquemático com a metodologia empregada na preparação das emulsões.

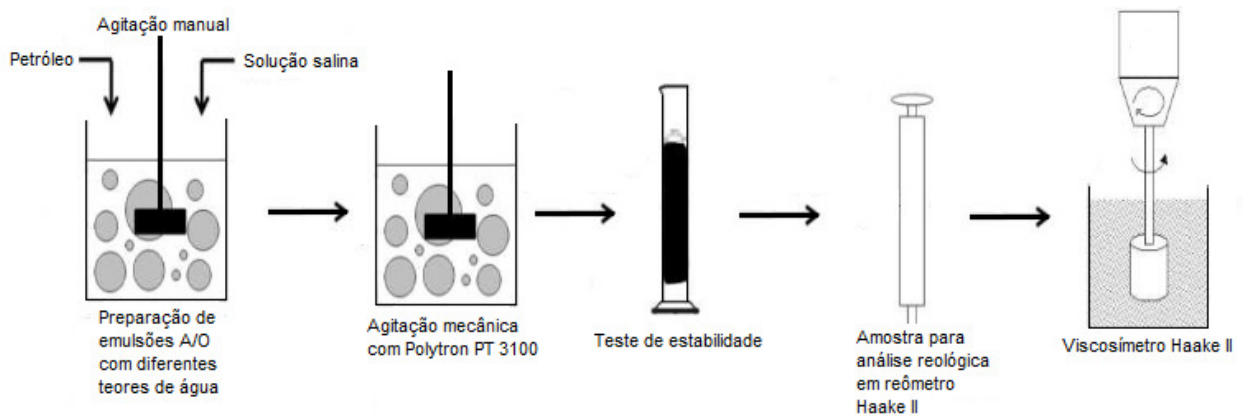


Figura 18 – Diagrama esquemático representando etapas empregadas na preparação de emulsões de petróleo do tipo A/O.

- I. Preparação de 2000 mL de solução salina de Cloreto de Sódio (NaCl) com concentração de 50 g.L⁻¹;
- II. Aquecimento da solução, por 15 minutos, em estufa mantida a 65 °C;
- III. Aquecimento das amostras de petróleo por 30 minutos em estufa a 65 °C;
- IV. Transferência de 250 mL de óleo para recipiente plástico identificado e adição, paulatina, de solução salina em quantidade suficiente para formar emulsão com o teor de água desejado;
- V. Agitação manual até completa incorporação da solução salina ao óleo;
- VI. Agitação vigorosa da dispersão com agitador mecânico, modelo POLYTRON PT 3100 (conforme Figura 19), durante 3 min em rotação de 8000 revoluções por minuto (rpm);
- VII. Avaliação da estabilidade da emulsão produzida mediante permanência da mesma em banho térmico mantido a 60 °C por 4 horas, em regime estático;

VIII. Transferência das emulsões sintéticas estabilizadas para recipiente adequado e, realização de análise reológica, por meio do uso de reômetro de cilindros concêntricos modelo HAAKE MARS II, acoplado a microcomputador e equipado com banho térmico.



Figura 19 – Agitador mecânico POLYTRON PT 3100.

3.3 Avaliação reológica

Segundo Schramm (2005), o princípio empregado na determinação de viscosidades de fluidos, a partir de reômetros de cilindros concêntricos, consiste em medir a rotação do cilindro interno (de menor diâmetro) e o torque empregado para vencer a resistência do fluido posicionado no espaço anular entre os dois cilindros. Na Figura 20 é apresentado um diagrama esquemático de um reômetro de cilindros concêntricos.

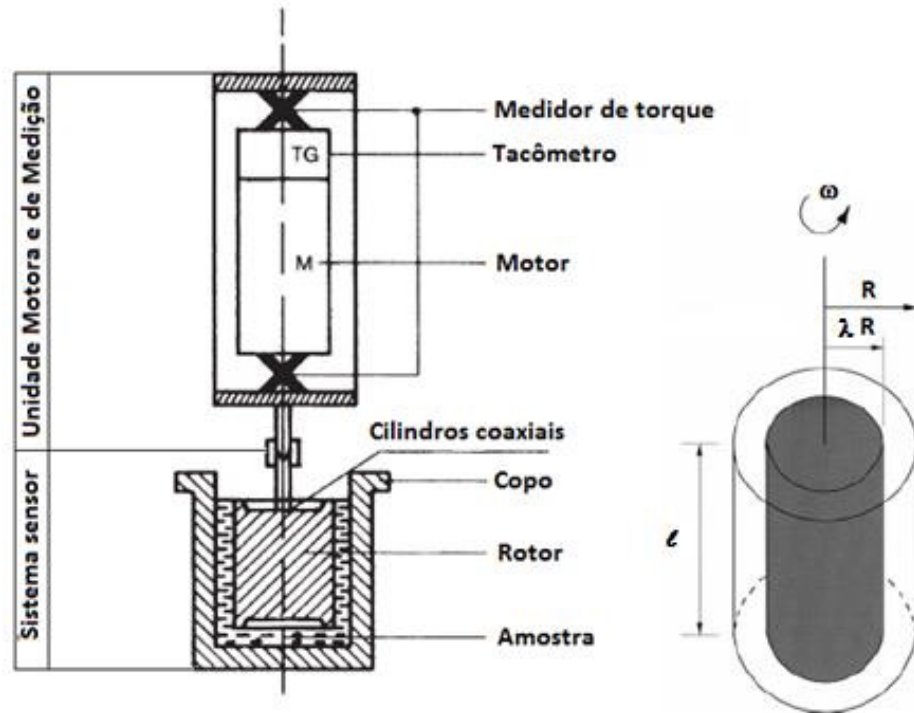


Figura 20 – Figura ilustrativa de reômetro de cilindros coaxiais empregado na realização de análises reológicas de fluidos.
Fonte: adaptado de Schramm (2005).

Mediante medição de torque (τ) e da velocidade angular (ω), determina-se a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa cisalhante ($\dot{\gamma}$), conforme Equações 21 e 22 e, pela razão destes dois parâmetros (Equação 23), obtém-se a viscosidade do fluido.

$$\tau = \frac{\theta}{\pi \ell \lambda^3 \omega} \quad (21)$$

$$\dot{\gamma} = 2\omega \frac{\lambda}{\lambda - R} \quad (22)$$

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (23)$$

Para realização das análises reológicas foi empregado um reômetro de cilindros concêntricos (coaxiais) do tipo HAAKE MARS II, conforme mostrado na Figura 21.



Figura 21 – Reômetro de cilindros concêntricos HAAKE MARS II utilizado para determinação das viscosidades das emulsões de petróleo.

3.4 Planejamentos fatoriais 2^k

Planejamentos fatoriais são empregados com frequência quando se deseja estudar o efeito conjunto de vários fatores sobre determinada resposta. Para execução do planejamento é preciso especificar os níveis em que os fatores serão estudados, isto é, os valores que assumirão no experimento. Cada experimento realizado em cada uma das combinações entre os níveis e fatores, constitui-se em um ensaio. Em geral, se houver N_1 níveis do fator 1, N_2 do fator 2 e N_k do fator k , o planejamento será um fatorial $N_1 \times N_2 \times \dots \times N_k$. Isto não significa, entretanto, que serão realizados apenas $N_1 \times N_2 \times \dots \times N_k$ experimentos, pois pode ser desejoso ao experimentador realizar réplicas a fim de obter uma estimativa do erro experimental.

Para se analisar a significância de determinado efeito de um fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação. Isso implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis. Dentre os planejamentos

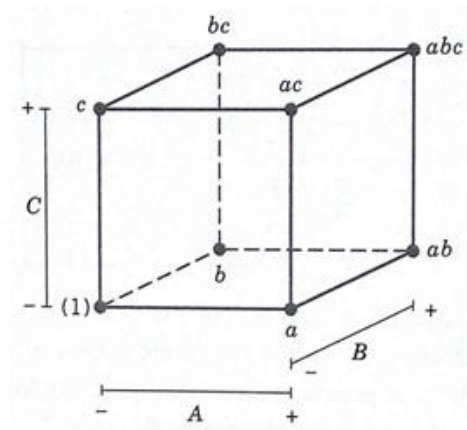
possíveis, o mais simples é aquele constituído por apenas dois fatores (k) e dois níveis (N) ($2^2 = 4$, $k = 2$; $N = 2$) (MONTGOMERY e RUNGER, 2012).

Nesta dissertação, com o intuito de delimitação de algumas das variáveis que apresentam maior influência sobre a viscosidade relativa das emulsões de petróleo, foram elaborados quatro planejamentos fatoriais 2^3 , sendo um para cada uma das amostras A1, A2, A3 e A4. Cada experimento foi realizado tomando-se 2 (dois) níveis e 3 (três) fatores, sem que houvesse réplicas.

Na análise de dados provenientes de planejamentos fatoriais sem réplicas, uma forma de avaliar a significância dos efeitos e interações consiste em construir um gráfico das estimativas dos efeitos em uma escala de probabilidade semi-normal (*half-normal*). Os efeitos que forem desprezíveis são normalmente distribuídos, com média zero e variância σ^2 , e tenderão a recair sobre uma reta imaginária; enquanto os efeitos significativos não terão média nula e não repousarão sobre esta reta (MONTGOMERY e RUNGER, 2012). Os efeitos que recaíram sobre uma linha reta imaginária foram considerados insignificantes.

Em um planejamento 2^3 completo, oito ensaios são necessários, sendo possível a representação geométrica, por meio de um cubo, com cada vértice representando um ensaio (BARROS NETO *et al.*, 2010). Na Figura 22 são listadas as oito corridas e os sinais “-” e “+” indicam os níveis baixo e alto, respectivamente, para cada um dos fatores. Esta tabela é comumente denominada de “matriz de planejamento”. Este planejamento permite que sejam avaliadas de forma conjunta os efeitos principais de três fatores (A, B e C), juntamente, com as interações de segunda (AB, AC e BC) e terceira ordem (ABC).

Entende-se por efeito de um fator a variação na resposta produzida pela mudança no nível deste fator. Quando refere-se aos fatores primários é dito que o efeito é principal. Há experimentos para o qual a diferença na resposta entre os níveis de um fator não são iguais em todos os níveis dos demais fatores e, neste caso, considera-se haver interação entre os fatores.



Tratamento	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
(1)	-	-	-	+	+	+	-
a	+	-	-	-	-	+	+
b	-	+	-	-	+	-	+
ab	+	+	-	+	-	-	-
c	-	-	+	+	-	-	+
ac	+	-	+	-	+	-	-
bc	-	+	+	-	-	+	-
abc	+	+	+	+	+	+	+

Figura 22 – Representação geométrica de um planejamento 2^3 com os efeitos principais e interações de segunda e terceira ordem e matriz de planejamento.

Fonte: Montgomery e Runger (2012).

Na Tabela 5 são apresentados os fatores e níveis adotados para cada amostra de petróleo (A1 a A4). Os níveis foram escolhidos baseados em intervalos, geralmente, encontradas em situações reais de produção de campos de petróleo terrestres (*onshore*).

Tabela 5 – Fatores e níveis escolhidos para o planejamento fatorial 2^3 das amostras A1, A2, A3 e A4.

Fatores:	Níveis:			
	A1	A2	A3	A4
A – fração de água (%)	10 (-); 30 (+)	10 (-); 30 (+)	15 (-); 45 (+)	20 (-); 40 (+)
B – temperatura (°C)	40 (-); 60 (+)	40 (-); 60 (+)	40 (-); 60 (+)	40 (-); 60 (+)
C – taxa de cisalhamento (s^{-1})	20 (-); 80 (+)	5 (-); 20 (+)	10 (-); 100 (+)	10 (-); 100 (+)

Segundo Montgomery e Runger (2012), os efeitos principais de um planejamento fatorial 2^3 sem réplicas podem ser calculados pelas Equações 24, 25 e 26.

$$A = \frac{1}{8} [a + ab + ac + abc - 1 - b - c - bc] \quad (24)$$

$$B = \frac{1}{8} [b + ab + bc + abc - 1 - a - c - ac] \quad (25)$$

$$C = \frac{1}{3} [c + ac + bc + abc - 1 - a - b - ab] \quad (26)$$

Os efeitos da interação de segunda ordem são calculados pelas Equações 27, 28 e 29.

$$AB = \frac{1}{3} [abc + bc + ab + b + ac + c + a - 1] \quad (27)$$

$$AC = \frac{1}{3} [1 + a + b + ab + c + ac + bc + abc] \quad (28)$$

$$AC = \frac{1}{3} [1 + a + b + ab + c + ac + bc + abc] \quad (29)$$

E o efeito da interação de terceira ordem é calculado pela Equação 30.

$$ABC = \frac{1}{3} [abc + bc + ac + c + ab + b + a - 1] \quad (30)$$

As equações de cálculo dos efeitos principais e interações apresentadas estão implementadas em ferramentas computacionais de análise estatística. Neste trabalho, utilizou-se o *software* comercial Statistica[®], versão 7, desenvolvido pela empresa Statsoft, para realização das avaliações técnicas.

3.4 Comparação de correlações

As equações empíricas empregadas para previsão das viscosidades relativas das emulsões e comparação com os resultados experimentais foram apresentadas no item 2.5.3. No caso das correlações com parâmetros ajustáveis, foram assumidos os valores padrão (*default*) encontrados nas rotinas de cálculo do PIPESIM[®] e/ou OLGA[®].

Com o intuito de tecer comparações entre os resultados experimentais e os dados calculados pelas correlações da literatura, utilizou-se o parâmetro **Desvio** expresso pela Equação 31.

$$\text{Desvio} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum (Y_{\text{exp}} - Y_{\text{calc}})^2}{n}} \quad (31)$$

Onde Y_{exp} é a viscosidade relativa obtida experimentalmente e Y_{calc} a viscosidade relativa calculada a partir da correlação empírica.

Para comparar a acurácia de cada uma das correlações, empregou-se o **Desvio médio**, expresso pela Equação 32. Nesta, n representa o número de pontos experimentais.

$$\text{Desvio médio} = 100 \times \frac{\sum |Y_{\text{exp}} - Y_{\text{calc}}|}{n} \quad (32)$$

resultado coerente com observações de outros autores (ABDEL-RAOUF, 2012). Observou-se ainda que a temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) das amostras situavam-se em patamares inferiores as temperaturas empregadas nos ensaios de reologia (40 - 60 °C) e, portanto, os resultados reológicos não sofreram influência da deposição de parafinas.

Fingas e Fieldhouse (2009) estabeleceram critérios gerais para a formação de emulsões estáveis. Para eles, emulsões estáveis permanecem, em condição estática, sem liberar água livre por tempo superior a trinta dias. Algumas características do óleo que predispõem a obtenção seriam: possuir massa específica superior 0.9 g.cm^{-3} , apresentar viscosidade dinâmica de 300 mPa.s e possuir composição tal que a razão entre asfaltenos e resinas seja superior a 0.6. As amostras de petróleo deste trabalho não atenderam todos os critérios estabelecidos pelos autores, entretanto, todas as emulsões preparadas foram consideradas estáveis, pois permaneceram por 4 (quatro horas), em banho térmico a 60 °C, sem que houvesse liberação de água livre.

4.2 Emulsão sintética *versus* emulsão natural de campo

Com o intuito de avaliar a representatividade do método de preparação das amostras de emulsão sintéticas em relação às emulsões geradas nas situações operacionais de campo, procedeu-se com a comparação entre os dados de reologia de uma emulsão com teor de água original conhecido e outra emulsão preparada de forma sintética com mesmo teor de água. Escolheu-se a amostra de petróleo A2, cujo teor original de água na emulsão era de 5 % e, realizaram-se ensaios de reologia nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C. A amostra A2 foi desidratada (BSW = 0,1%) e a emulsão sintética, posteriormente produzida com o mesmo teor de 5 % de água, teve os ensaios reológicos realizados nas mesmas temperaturas.

Na Tabela 7 são apresentados os dados de viscosidade dinâmica das amostras original e sintética obtidos em cada um dos níveis dos fatores Temperatura (T) e taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).

Os desvios encontrados entre as viscosidades das emulsões original e sintética situaram entre 10 e 12,6 %. Estes foram considerados pequenos, em

virtude das incertezas, geralmente, associadas aos dados empregados em modelos de simulações de escoamento de petróleo.

Tabela 7 – Comparação de viscosidades entre emulsões original e sintética (amostra A2).

ORIGINAL ($\square = 5\%$)			SINTÉTICA ($\square = 5\%$)			ORIGINAL X SINTÉTICA
T [°C]	$\square [s^{-1}]$	$\eta [mPa.s]$	T [°C]	$\square [s^{-1}]$	$\eta [mPa.s]$	Desvio (%)
40	5	6131	40	5	6854	11,8
40	10	6098	40	10	6800	11,5
40	20	6072	40	20	6760	11,3
50	5	2343	50	5	2599	10,9
50	10	2343	50	10	2594	10,7
50	20	2348	50	20	2583	10,0
60	5	1021	60	5	1150	12,6
60	10	1022	60	10	1145	12,0
60	20	1028	60	20	1145	11,4

4.3 Planejamento 2³ e significância de fatores

Foram selecionados, conforme descrito na Tabela 6, os níveis e fatores para realização dos ensaios, com o intuito de avaliar a influência dos fatores temperatura, teor de água e taxa de cisalhamento sobre a viscosidade relativa das emulsões e, deste modo, escolher as equações empíricas a serem comparadas no item 4.4. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados do planejamento 2³ sem réplicas para as amostras A1, A2, A3 e A4.

Fator T	Fator \square	Fator \square	$\eta [mPa.s]$				\square			
			A1	A2	A3	A4	A1	A2	A3	A4
-	-	-	16637	6689	1075	124	1,22	1,14	1,69	1,82
+	-	-	2702	1127	323	53	1,47	1,17	1,80	1,60
-	+	-	27077	15160	2841	247	1,99	2,59	4,47	3,62
+	+	-	4455	2613	949	109	2,10	2,71	5,29	3,33
-	-	+	15497	6601	1037	123	1,18	1,14	1,61	1,89
+	-	+	2631	1134	294	50	1,24	1,17	1,64	1,91
-	+	+	21130	13910	2334	238	1,61	2,40	3,63	3,65
+	+	+	4060	2571	741	105	1,92	2,64	4,13	3,96

Conforme Capítulo 3, uma forma de avaliar a significância dos fatores de um planejamento completo 2^k sem réplicas consiste na elaboração de um gráfico de probabilidade semi-normal (*half-normal*) e identificação dos efeitos que recaem sobre uma linha reta imaginária. Os efeitos que não recaem sobre esta reta são considerados significativos. Nas Figuras 23, 24, 25 e 26 são apresentados, para as emulsões produzidas a partir das amostras A1, A2, A3 e A4, os valores calculados dos efeitos primários e das interações de segunda e terceira ordem.

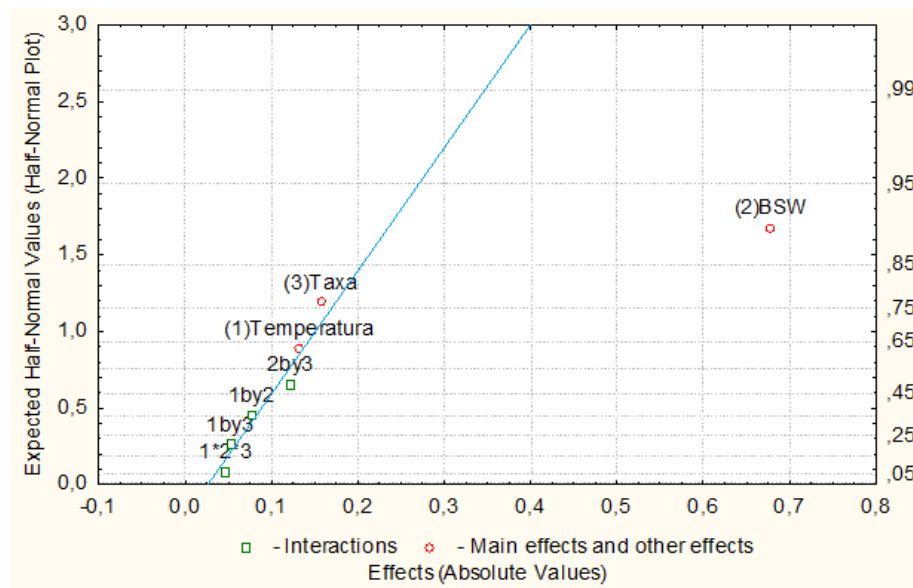


Figura 23 – Gráfico de probabilidade semi-normal de efeitos para a amostra de petróleo A1.

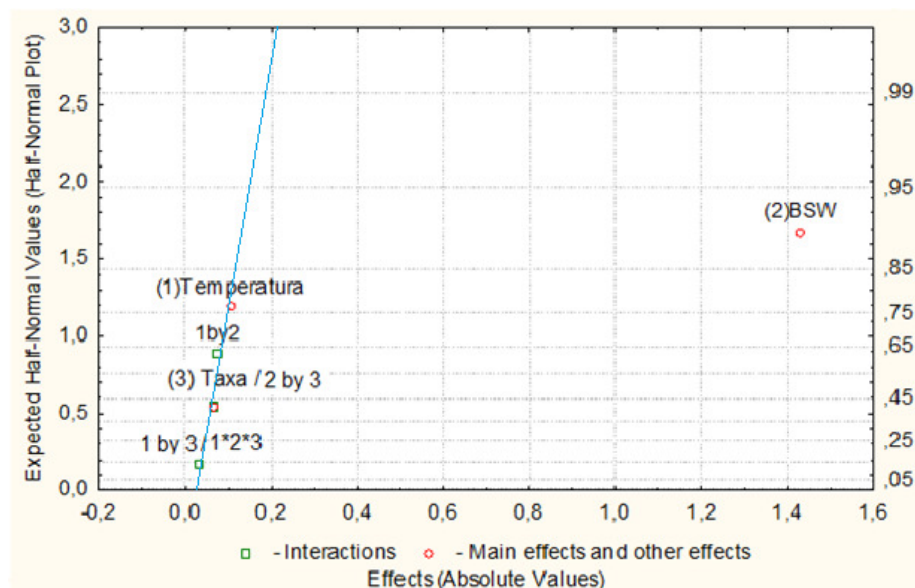


Figura 24 – Gráfico de probabilidade semi-normal de efeitos para a amostra de petróleo A2.

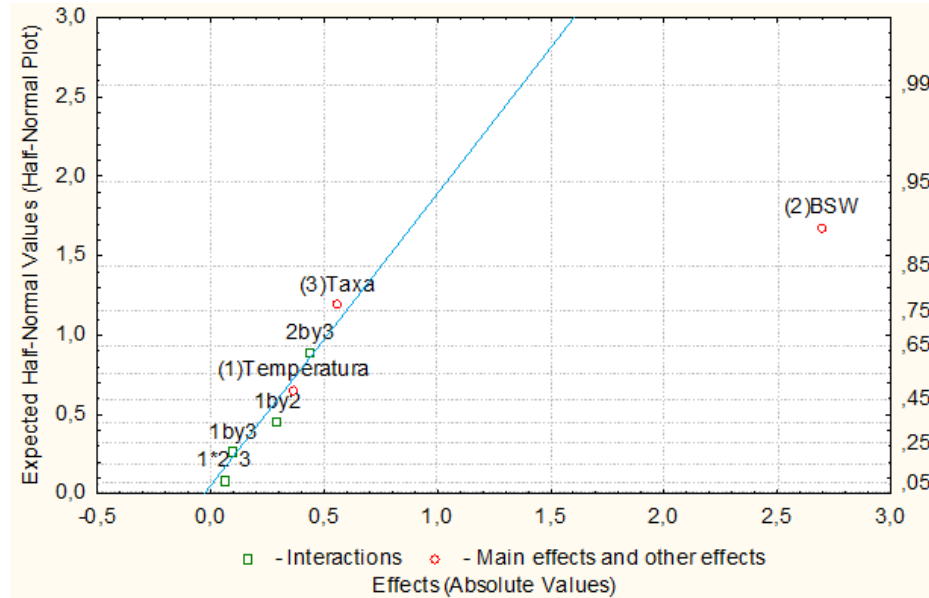


Figura 25 – Gráfico de probabilidade semi-normal de efeitos para a amostra de petróleo A3.

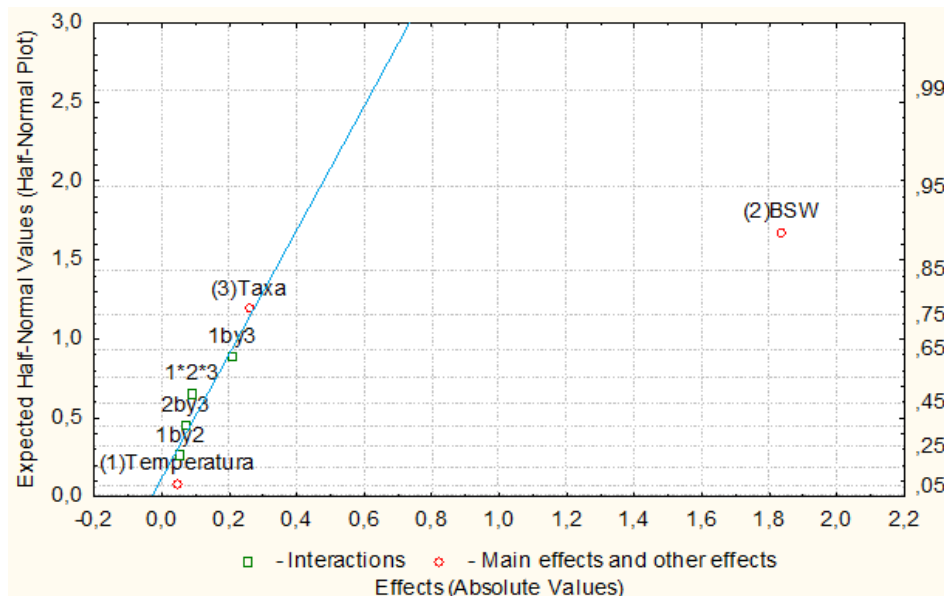


Figura 26 – Gráfico de probabilidade semi-normal de efeitos para a amostra de petróleo A4.

A partir das Figuras 23 a 26, nota-se que a fração volumétrica da fase dispersa (\square) é muito significativa sobre a viscosidade relativa das emulsões, pois, com exceção deste parâmetro, todos os demais efeitos principais e interações de segunda e terceira ordem recaíram sobre uma reta imaginária, independente da amostra. Esta observação não é exclusividade deste trabalho, Woelflin (1942) e Arirachakaran *et al.* (1989) relataram a mesma conclusão, estando, inclusive, o conceito incorporado a simuladores de fluxo multifásico, como o PIPESIM[®], no qual

se requer do usuário a inserção dos dados de viscosidade relativa das emulsões e os teores de água (BSW), sem a necessidade de especificar as medidas de temperatura em cada ponto experimental.

Neste ponto, cabe esclarecer que a temperatura apresentou efeito significativo sobre a viscosidade dinâmica das emulsões, porém, não sobre a viscosidade relativa. A variação da viscosidade das emulsões (água + óleo) e a variação da viscosidade da fase contínua (óleo) ocorreram na mesma proporção, independentemente da temperatura e, portanto, a razão das mesmas se manteve constante.

As correlações propostas por Rønningesen (2003) e Farah *et al.* (2005), que levam em conta o efeito da temperatura sobre a viscosidade relativa das emulsões, não foram empregadas nas comparações apresentadas no item 4.4, pelo fato da fração volumétrica da fase dispersa (ϕ) ter sido a única a apresentar significância.

4.4 Comparativo de correlações empíricas

Para comparar as correlações empíricas apresentadas no item 2.5.3, realizaram-se ensaios em níveis adicionais aos citados na Tabela 6. As viscosidades dinâmicas obtidas e viscosidades relativas calculadas constam nas Tabelas 14 e 15 do Apêndice. Nestas tabelas as viscosidades são apresentadas como médias, pois durante o processo de medição, em cada um dos ensaios, foram realizadas três leituras espaçadas no tempo em sessenta segundos. Foram observados coeficientes de variação máximos de 1,2 %, atestando excelente concordância entre as leituras.

Na Tabela 9, optou-se por apresentar viscosidades relativas médias, para cada uma das quatro amostras de petróleo, em função da fração volumétrica da fase dispersa. A elaboração da Tabela 9 foi possível, pois a viscosidade relativa das emulsões não apresentou dependência com a temperatura nem com a taxa de cisalhamento, conforme comentado no item 4.3.

Tabela 9 – Viscosidades relativas médias das emulsões preparadas a partir das amostras de petróleo A1, A2, A3 e A4 em função da fração volumétrica da fase dispersa.

Amostra A1		Amostra A2		Amostra A3		Amostra A4	
ϕ (%)	$\eta_{r[-]}$	ϕ (%)	$\eta_{r[-]}$	ϕ (%)	$\eta_{r[-]}$	ϕ (%)	$\eta_{r[-]}$
0	1,00	0	1,00	0	1,00	0	1,00
10	1,23	10	1,15	15	1,68	20	1,83
20	1,55	20	1,69	30	2,59	30	2,74
30	1,91	30	2,59	45	4,31	40	3,71

Conforme a Tabela 9, as viscosidades relativas das emulsões incrementam com o aumento da fração volumétrica da fase dispersa. Com teores de água de, respectivamente, 45 e 40 %, as amostras A3 e A4 apresentaram viscosidades, cerca de quatro vezes superior à viscosidade do óleo desidratado. Este resultado corrobora com os comentários tecidos quanto à necessidade de se conhecer com precisão o incremento da viscosidade da mistura decorrente da formação de emulsões. Caso tivesse sido elaborado um projeto de tubulação sem que este efeito houvesse sido considerado, poder-se-ia incorrer na redução da produção ou até mesmo inviabilização da mesma.

A Figura 27 representa de forma gráfica os dados da Tabela 9. É possível notar, com exceção da amostra A1, que as viscosidades das emulsões não podem ser descritas, adequadamente, mediante um modelo de variação linear com a fração volumétrica da fase dispersa, sendo indicativo de que as interações entre gotículas e gotículas e a fase contínua são significativas. De modo adicional, é de ser esperar um baixo nível de ajuste com a correlação empírica, proposta por Einstein (1911).

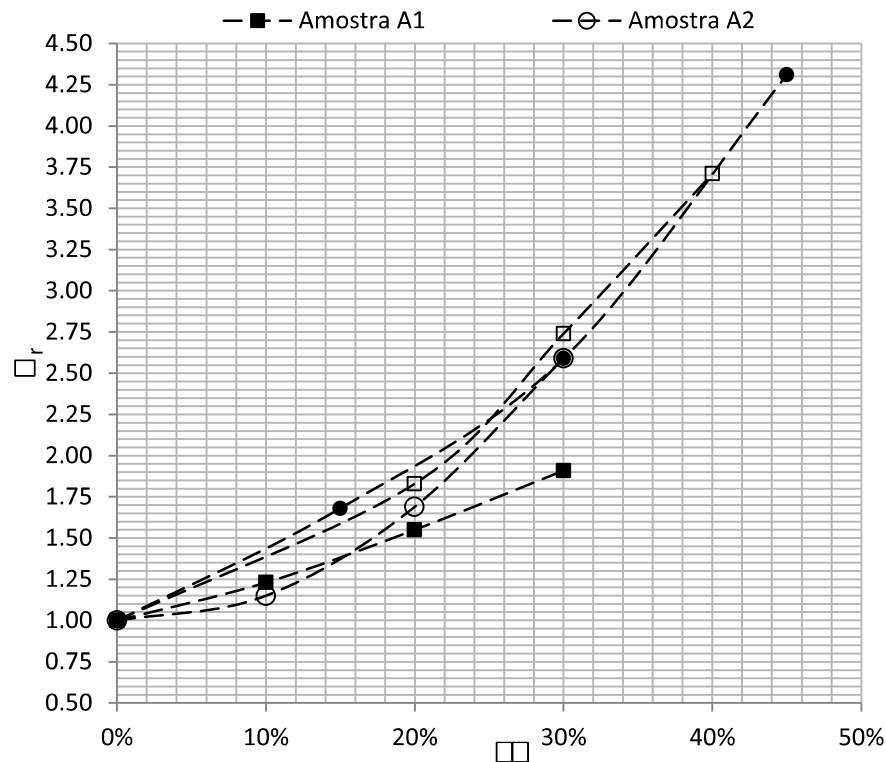


Figura 27 – Viscosidade relativa das emulsões em função da fração volumétrica da fase dispersa (\square BSW) para as amostras de petróleo A1, A2, A3 e A4.

De maneira geral, para o mesmo teor de água ($\square = 30\%$), as emulsões produzidas a partir das amostras de petróleos mais pesados apresentaram menores viscosidades relativas. Este resultado não era esperado, pois óleos mais pesados possuem maior tendência à formação de emulsões mais estáveis. De acordo com o resultado exposto parece não haver relação direta entre a estabilidade de uma emulsão e sua viscosidade relativa, porém, devido ao limitado número de dados experimentais, novos estudos deverão ratificar ou não a tendência observada.

As emulsões com valores de \square próximos, preparadas a partir de diferentes amostras de petróleo, apresentaram diferenças de viscosidades relativas, porém, os valores situaram-se em uma faixa estreita indicando que a adoção da viscosidade relativa como parâmetro de avaliação reduz o impacto causado pela diferença de grau API, que possui grande influência sobre as viscosidades dinâmicas dos óleos.

Nas Figuras 28 a 31 são apresentadas as viscosidades relativas previstas por correlações empíricas e as obtidas experimentalmente para as emulsões sintéticas preparadas a partir das amostras de petróleo A1, A2, A3 e A4.

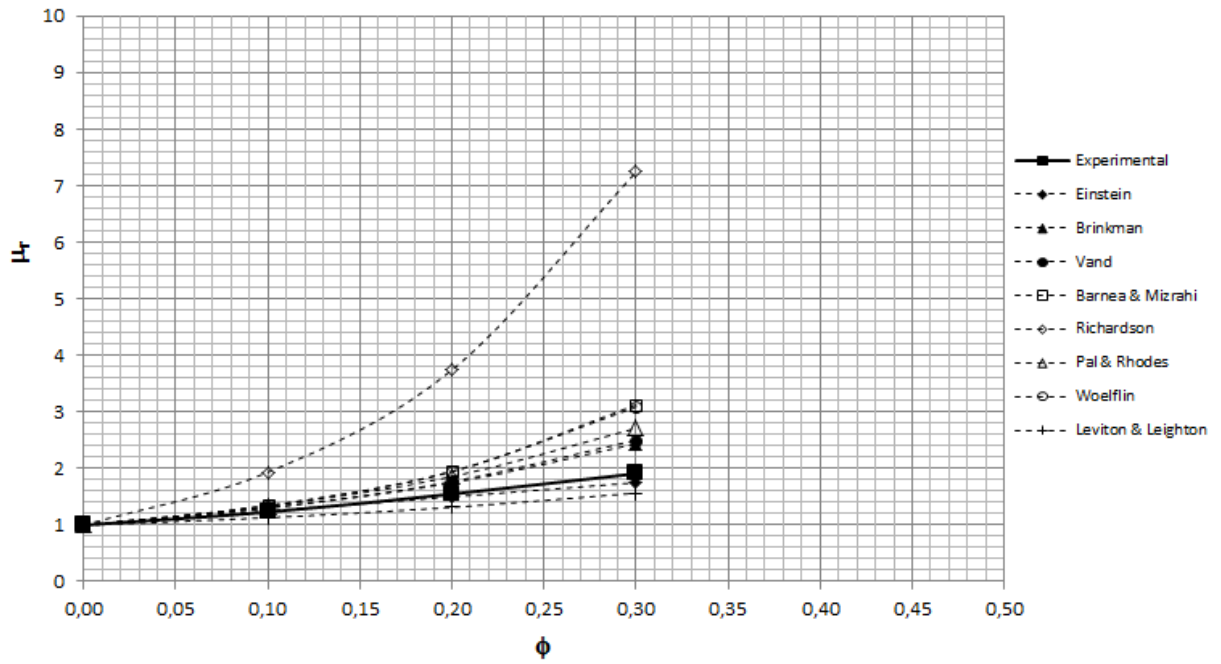


Figura 28 – Comparação de viscosidades relativas experimental e calculadas por correlações empíricas para emulsões produzidas com petróleo da amostra A1.

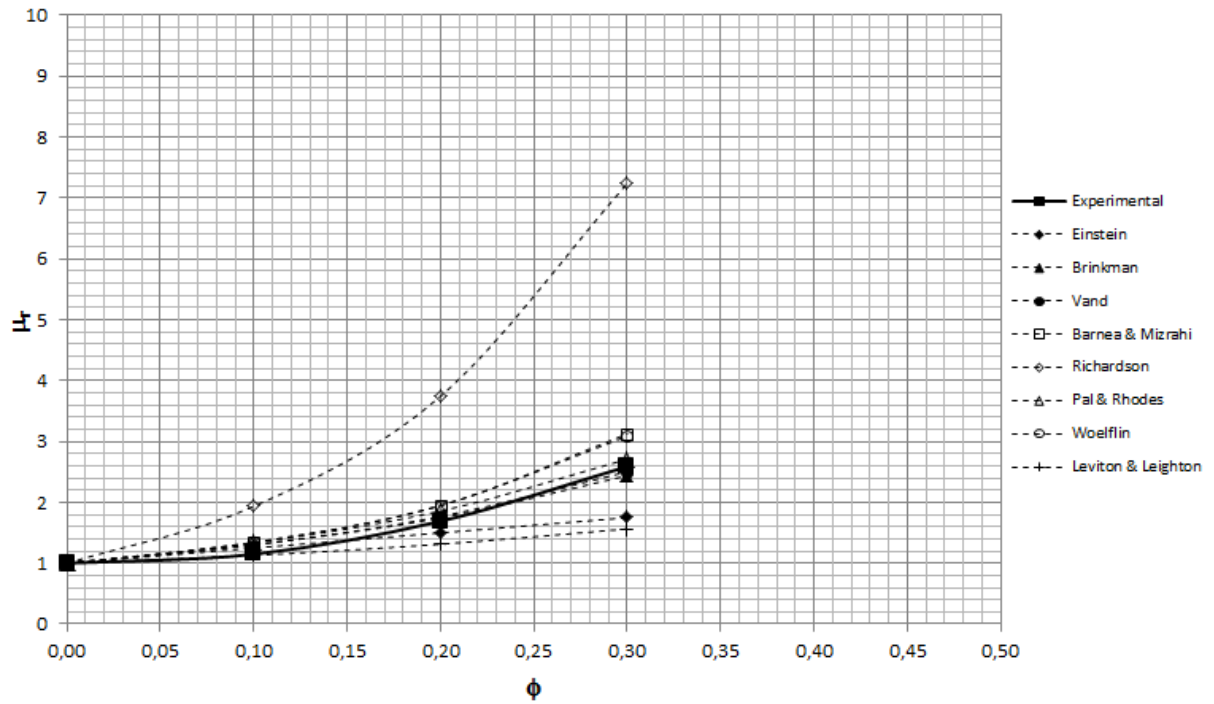


Figura 29 – Comparação de viscosidades relativas experimental e calculadas por correlações empíricas para emulsões produzidas com petróleo da amostra A2.

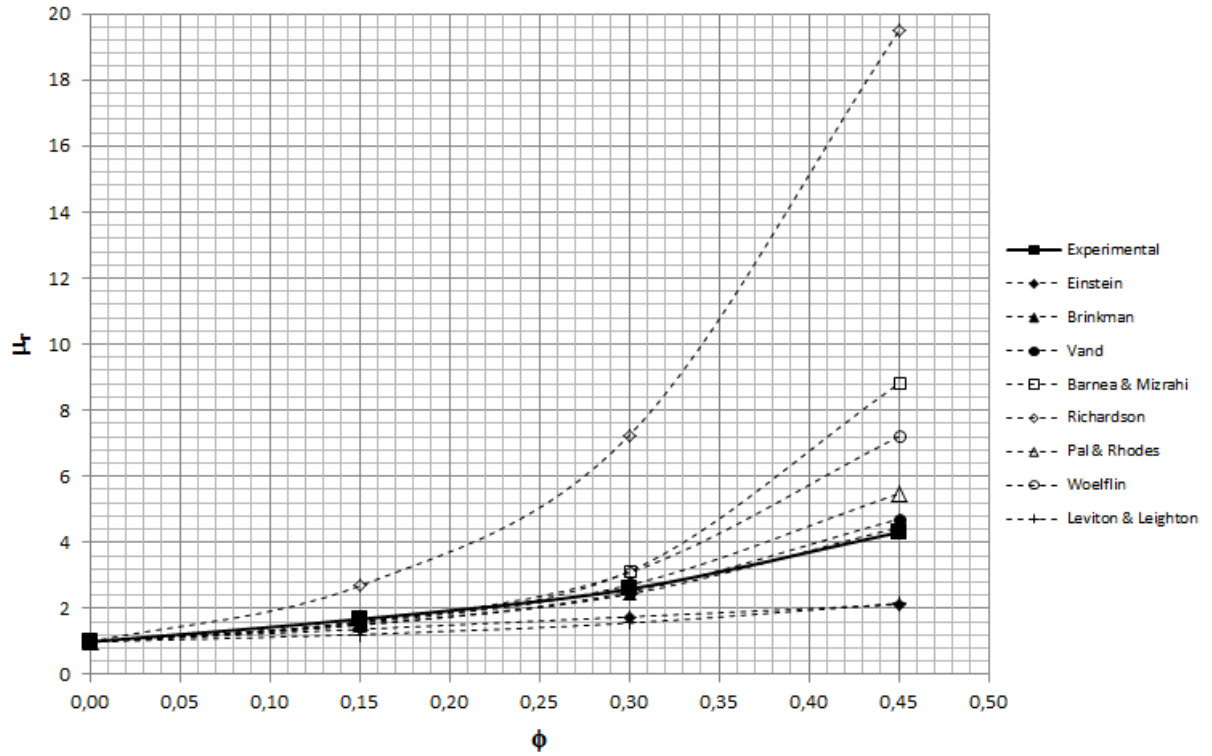


Figura 30 – Comparação de viscosidades relativas experimental e calculadas por correlações empíricas para emulsões produzidas com petróleo da amostra A3.

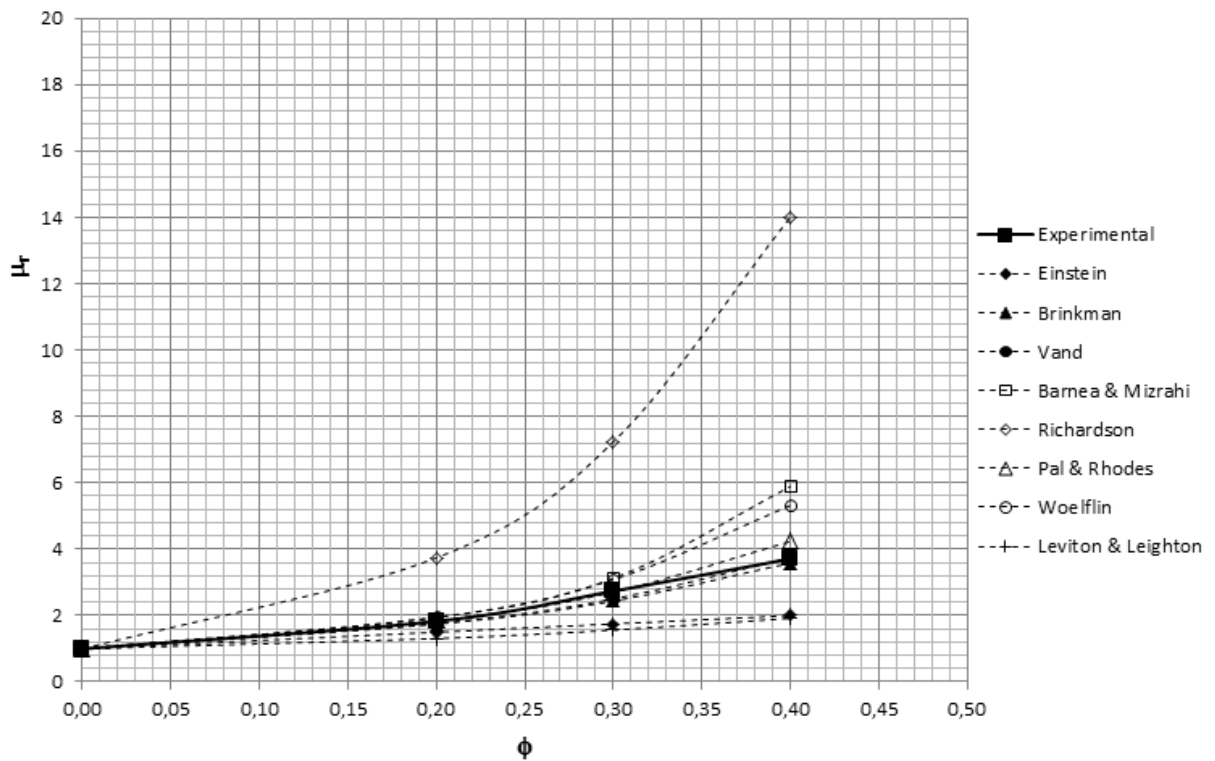


Figura 31 – Comparação de viscosidades relativas experimental e calculadas por correlações empíricas para emulsões produzidas com petróleo da amostra A4.

Na Tabela 10 são apresentados os desvios encontrados entre as previsões fornecidas pelas correlações empíricas e os dados experimentais da emulsão produzida a partir da amostra de petróleo A1. Nota-se que a correlação com melhor ajuste (menor desvio médio) foi a de Einstein, indicando que as emulsões produzidas a partir desta amostra de petróleo podem ser bem descritas por uma equação linear, apesar da fração volumétrica da fase dispersa ser bem superior ao recomendado (1 – 4%). A correlação proposta por Leviton e Leighton (1936) também apresentou resultados satisfatórios, com desvio médio inferior a 15 %.

Tabela 10 – Comparação de viscosidades relativas experimentais e valores previstos por correlações empíricas, para emulsões preparadas a partir da amostra de petróleo A1.

Correlação / η_r(%)	0	10	20	30	Desvios	Desvio médio
Einstein	0,0	1,6	3,2	8,4	13,2	4,4
Brinkman	0,0	5,8	12,7	27,7	46,2	15,4
Vand	0,0	6,1	14,0	31,1	51,2	17,1
Barnea & Mizarhi	0,0	9,3	25,5	63,7	98,4	32,8
Richardson	0,0	57,3	141,5	279,2	478,0	159,3
Pal & Rhodes	0,0	8,7	19,8	41,9	70,4	23,5
Woelflin	0,0	8,9	25,8	61,8	96,5	32,2
Leviton & Leighton	0,0	8,1	15,3	18,1	41,5	13,8

Na Tabela 11 são apresentadas as comparações dos dados experimentais com as previsões das mesmas correlações empíricas, porém, para as emulsões preparadas a partir da amostra de petróleo A2. Neste caso, as correlações de Brinkman, Vand e Pal e Rhodes apresentaram os menores desvios médios.

Tabela 11 – Comparação de viscosidades relativas experimentais e valores previstos por correlações empíricas, para emulsões preparadas a partir da amostra de petróleo A2.

Correlação / $\eta_r(\%)$	0	10	20	30	σ Desvios	Desvio médio
Einstein	0,0	8,7	11,2	32,4	52,4	17,5
Brinkman	0,0	13,2	3,4	5,8	22,4	7,5
Vand	0,0	13,5	4,6	3,3	31,4	7,1
Barnea & Mizarhi	0,0	16,9	15,1	20,7	52,6	17,5
Richardson	0,0	68,2	121,5	179,6	369,4	123,1
Pal & Rhodes	0,0	16,2	9,8	4,7	30,7	10,2
Woelflin	0,0	16,4	15,4	19,3	51,1	17,0
Leviton & Leighton	0,0	1,8	22,3	39,6	63,7	21,2

Na Tabela 12 são apresentadas comparações entre os valores de viscosidades relativas calculadas pelas correlações empíricas e os dados experimentais obtidos com as emulsões produzidas a partir da amostra A3. As correlações de Brinkman e Vand apresentaram desvios médios inferiores a 10 %.

Tabela 12 – Comparação de viscosidades relativas experimentais e valores previstos por correlações empíricas, para emulsões preparadas a partir da amostra de petróleo A3.

Correlação / η_r(%)	0	15	30	45	σ Desvios	Desvio médio
Einstein	0,0	18,2	32,4	50,7	101,3	33,8
Brinkman	0,0	10,6	5,8	3,4	19,9	6,6
Vand	0,0	10,1	3,3	9,3	22,7	7,6
Barnea & Mizarhi	0,0	4,8	20,7	104,5	130,0	43,3
Richardson	0,0	60,2	179,6	352,2	592,1	197,4
Pal & Rhodes	0,0	6,7	4,7	27,1	38,5	12,8
Woelflin	0,0	4,8	19,3	67,3	91,4	30,5
Leviton & Leighton	0,0	27,7	39,6	49,9	117,2	39,1

Conforme Tabela 13, para o caso das emulsões produzidas com a amostra de petróleo A4, as correlações de Brinkman, Vand e Pal e Rhodes apresentaram desvios médios inferiores a 10 %; no caso da correlação de Brinkman este desvio foi inferior a 5 %.

Tabela 13 – Comparação de viscosidades relativas experimentais e valores previstos por correlações empíricas, para emulsões preparadas a partir da amostra de petróleo A4.

Correlação / η_r(%)	0	20	30	40	σ Desvios	Desvio médio
Einstein	0,0	18,0	36,1	46,1	100,3	33,4
Brinkman	0,0	4,5	11,0	3,3	18,9	6,3
Vand	0,0	3,4	8,6	1,1	13,2	4,4
Barnea & Mizarhi	0,0	6,3	14,1	58,8	79,1	26,4
Richardson	0,0	104,6	164,3	277,7	546,6	182,2
Pal & Rhodes	0,0	1,4	1,1	14,2	16,7	5,6
Woelflin	0,0	6,6	12,8	43,5	62,8	20,9
Leviton & Leighton	0,0	28,3	42,9	48,2	119,4	39,8

Em razão dos valores calculados com a correlação de Richardson terem sido muito superiores aos demais para todas as amostras estudadas, eles foram desconsiderados na Figura 32, a fim de evitar interpretações errôneas devido à escala gráfica. Observa-se nesta figura que as correlações de Einstein (1911) e Leviton e Leighton (1936) forneceram os melhores resultados para as emulsões preparadas com a amostra de petróleo A1. As emulsões preparadas com as demais amostras de petróleo apresentaram valores de viscosidades relativas mais próximas às previsões fornecidas pelas correlações empíricas de Brinkman (1952), Vand (1948) e Pal e Rhodes (1989). Neste trabalho, houve surpresa com relação às correlações de Brinkman e Vand, pois, apesar de serem simples e possuírem mais de meio século, forneceram resultados relativamente precisos, mesmo para óleos muito pesados.

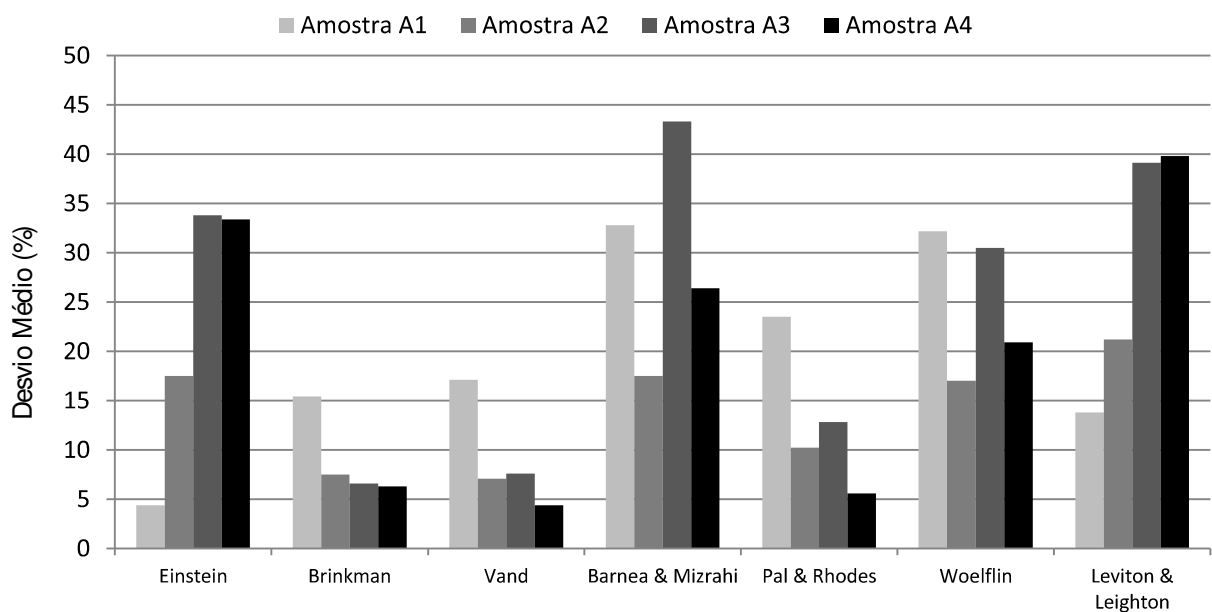


Figura 32 – Comparação de desvios médios entre valores de viscosidades relativas preditas por cada correlação empírica e valores experimentais obtidos para as amostras A1, A2, A3 e A4.

As comparações entre os dados experimentais e os valores previstos por correlações empíricas mostraram que, apesar dos óleos empregados nos experimentos terem sido de massa específica elevada, algumas das principais correlações, presentes nos simuladores PIPESIM® e OLGA®, são capazes de fornecer previsões acuradas para a viscosidade relativa das emulsões do tipo A/O.

Mediante técnica estatística de planejamento de experimentos foi possível desconsiderar os efeitos da temperatura e da taxa de cisalhamento sobre a viscosidade relativa das emulsões, reduzindo substancialmente as corridas experimentais. Somente a fração volumétrica da fase dispersa (ϕ) demonstrou significância dentre os fatores analisados e, portanto, justifica-se a inexistência de modelos reológicos de emulsões que consideram outros fatores além de ϕ , em muitos dos simuladores comerciais da indústria petrolífera.

Baseado nos resultados apresentados para petróleos pesados sugere-se a utilização das correlações de Vand (1948) ou Brinkman (1952), nos casos de simulações envolvendo o PIPESIM[®]; e o uso da correlação de Pal e Rhodes ao se utilizar o OLGA[®]. Caso estejam disponíveis dados experimentais, outras correlações poderão ser ajustadas aos dados experimentais permitindo a realização de estimativas confiáveis.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

Os resultados do planejamento de experimentos 2³ indicaram que os fatores temperatura e taxa de cisalhamento não apresentaram efeitos significativos sobre as viscosidades relativas das emulsões produzidas a partir dos petróleos pesados do Norte Capixaba.

Nas análises reológicas das emulsões de petróleo sintetizadas, a fração volumétrica da fase dispersa (\square) apresentou alto grau de significância, sendo este resultado compatível com dados existentes na literatura (WOELFLIN, 1942).

A comparação entre as viscosidades das emulsões produzidas naturalmente nos poços de petróleo e as preparadas de forma sintética no laboratório, com os mesmos teores de água, apresentaram desvios situados entre 10 e 12,6%, permitindo-se concluir que no estudo de emulsões A/O de petróleos pesados, o uso da metodologia de preparação de emulsões citada por Oliveira e Gonçalves (2005) é razoável e capaz de fornecer boa representatividade quanto aos cenários de produção de poços de petróleo equipados com Bombeio Mecânico.

As correlações de Brinkman e Vand apresentaram os melhores resultados, com desvios médios, em geral, abaixo de 10 %. A correlação de Pal e Rhodes também apresentou resultados satisfatórios com desvios médios, em geral, inferiores a 15 %.

Inexistindo dados de campo disponíveis e confiáveis para modelagem do comportamento reológico de emulsões produzidas em poços de petróleos pesados, para a realização de cálculos termo-hidráulicos com o PIPESIM[®], sugere-se o uso das correlações de Vand ou Brinkman; no caso de cálculos empregando o OLGA[®], sugere-se a correlação de Pal e Rhodes.

Em trabalhos futuros recomenda-se a utilização de um maior número de amostras de petróleos, de preferência com um intervalo de massa específica mais amplo, considerando inclusive óleos leves, que permitam generalizações e comparações mais robustas. Além disso, seria importante avaliar o diâmetro médio das gotas da fase dispersa nas emulsões produzidas de forma sintética e comparar

com o diâmetro médio das gotas de água das emulsões produzidas diretamente em poços de petróleo.

Sugere-se ainda investigar a máxima fração volumétrica da fase dispersa ($\phi_{\text{máx}}$) capaz de gerar uma emulsão estável em petróleos pesados, propondo correlações empíricas capazes de prever esta condição limite. Em trabalhos desta natureza seria desejável propor correlações que permitam prever o comportamento reológico da fase líquida (emulsão + água livre) para $\phi > \phi_{\text{máx}}$, pois tais informações são fundamentais nos cálculos termo-hidráulicos de poços com alto teor de água.

APÊNDICE

Tabela 14 – Viscosidades médias ($\bar{\eta}$) para as amostras A1 e A2 em cada um dos ensaios realizados.

A1				A2			
T [°C]	\square [%]	\square [s ⁻¹]	η [mPa.S]	T [°C]	\square [%]	\square [s ⁻¹]	η [mPa.S]
40	0	20	13590	40	0	5	5864
40	0	50	13320	40	0	10	5830
40	0	80	13130	40	0	20	5807
40	10	20	16637	40	10	5	6689
40	10	50	16000	40	10	10	6638
40	10	80	15497	40	10	20	6601
40	20	20	21097	40	20	5	9739
40	20	50	19500	40	20	10	9586
40	20	80	18503	40	20	20	9412
40	30	20	27077	40	30	5	15160
40	30	50	23147	40	30	10	14647
40	30	80	21130	40	30	20	13910
50	0	20	4992	50	0	5	2226
50	0	50	4965	50	0	10	2227
50	0	80	4928	50	0	20	2225
50	10	20	6240	50	10	5	2575
50	10	50	6162	50	10	10	2572
50	10	80	6075	50	10	20	2566
50	20	20	8035	50	20	5	3746
50	20	50	7739	50	20	10	3726
50	20	80	7511	50	20	20	3689
50	30	20	10390	50	30	5	5839
50	30	50	9597	50	30	10	5791
50	30	80	9121	50	30	20	5651
60	0	20	2126	60	0	5	965
60	0	50	2118	60	0	10	967
60	0	80	2115	60	0	20	973
60	10	20	2702	60	10	5	1127
60	10	50	2645	60	10	10	1129
60	10	80	2631	60	10	20	1134
60	20	20	3530	60	20	5	1702
60	20	50	3388	60	20	10	1721
60	20	80	3326	60	20	20	1687
60	30	20	4455	60	30	5	2613
60	30	50	4135	60	30	10	2623
60	30	80	4060	60	30	20	2571

Tabela 15 – Viscosidades médias ($\bar{\eta}$) para as amostras A3 e A4 em cada um dos ensaios realizados.

A3				A4			
T [°C]	ϕ [%]	$\dot{\gamma}$ [s ⁻¹]	$\bar{\eta}$ [mPa.S]	T [°C]	ϕ [%]	$\dot{\gamma}$ [s ⁻¹]	$\bar{\eta}$ [mPa.S]
40	0	10	635	40	0	10	68
40	0	50	642	40	0	50	65
40	0	100	644	40	0	100	65
40	15	10	1075	40	20	10	124
40	15	50	1058	40	20	50	123
40	15	100	1037	40	20	100	123
40	30	10	1645	40	30	10	186
40	30	50	1603	40	30	50	186
40	30	100	1553	40	30	100	187
40	45	10	2841	40	40	10	247
40	45	50	2532	40	40	50	242
40	45	100	2334	40	40	100	238
50	0	10	322	50	0	10	45
50	0	50	324	50	0	50	40
50	0	100	326	50	0	100	40
50	15	10	560	50	20	10	77
50	15	50	539	50	20	50	76
50	15	100	529	50	20	100	76
50	30	10	858	50	30	10	115
50	30	50	835	50	30	50	114
50	30	100	808	50	30	100	114
50	45	10	1522	50	40	10	156
50	45	50	1359	50	40	50	155
50	45	100	1264	50	40	100	152
60	0	10	179	60	0	10	33
60	0	50	178	60	0	50	27
60	0	100	179	60	0	100	26
60	15	10	323	60	20	10	53
60	15	50	301	60	20	50	50
60	15	100	294	60	20	100	50
60	30	10	501	60	30	10	76
60	30	50	478	60	30	50	75
60	30	100	459	60	30	100	75
60	45	10	949	60	40	10	109
60	45	50	802	60	40	50	107
60	45	100	741	60	40	100	105

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL AZIZ, H.; DARWISH, S. F.; ABDEEN, F. M. Downhole emulsion problem, the causes and remedy, Ras Budran Field. **SPE – Society Petroleum Engineers**, Melbourne, SPE 77847, p. 1-13, 2002.

ABDEL-RAOUF, M. Factors affecting the stability of crude oil emulsions. In: **Crude oil emulsion: composition, stability and characterization**. edition 1. Croatia: InTech, 2012. cap. 10, p. 183-204.

ABIVIN, P.; TAYLOR, S. D.; FREED, D. Thermal behavior and viscoelasticity of heavy oils. **Energy Fuels**, Edmonton, v. 26, p. 3448-3461, 2012.

FAKHRU'I-RAZI, A.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R.; MADAENJ, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, Malaysia, v. 170, p. 530-551, 2009.

ALADAG, B.; HALELFALDL, S.; DONER, N.; MARÉ, T.; DURET, S.; ESTELLÉ, P. Experimental investigations of the viscosity of nanofluids at low temperatures. **Applied Energy**, local de publicação, 2012, 876-880, 2012.

ALBOUDWAREJ, H.; MUHAMMAD, M.; DUBEY, S.; VREENEGOOR, L.; SALEH, J. Rheology of heavy-oil emulsions. **SPE – Society Petroleum Engineers**, Calgary, 2005, PS2005-398, 2005.

ALI, J. Evaluation of correlations for estimating the viscosities of hydrocarbon fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Amsterdam, v.5, p. 351-369, 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4377**: Standard test method for water in crude oils by potentiometric Karl Fischer titration. West Conshohocken, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4052**: Standard test method for density, relative density, and API gravity of liquids by digital density meter. West Conshohocken, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4124**: Standard test method for separation of asphalt into four fractions. West Conshohocken, 2009.

ANDRADE, G. **Análise termo-fluido-dinâmica de escoamento bifásico óleo-água em tubulações compostas de multicamadas com aquecimento elétrico ativo**. 2009. 137 f. Dissertação (mestrado) – Programa de Engenharia Oceânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro.

ARIRACHAKARAN, U.; OGLESBY, K. D.; MALINOWSKY, M. S.; SHOHAM, O.; BRILL, J. P. An analysis of oil/water flow phenomena in horizontal pipes. **SPE – Society of Petroleum Engineers**, Oklahoma, SPE 18836, p.1-13, 1989.

- AZODI, M.; NAZAR, A. An experimental study on factors affecting the heavy crude oil in water emulsions viscosity. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Isfahan, v. 106, p. 1-8, 2013.
- BANNWART, A. C.; VIEIRA, F. F.; CARVALHO, C. H. M.; OLIVEIRA, A. P. Water-assisted flow of heavy oil and gas in a vertical pipe. In: **Proceedings of the SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium**, Alberta, SPE 97875, p. 1-9, 2005.
- BARNEA, E.; MIZRAHI, J. A generalized approach to the fluid dynamics of particulate systems. Part 1. General correlation for fluidization and sedimentation in solid multiparticle systems. **The Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 5, p. 171-189, 1973.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.; BRUNS, R. **Como fazer experimentos**, Editora Bookman, 4ª edição, Rio, 2012.
- BECKER, J. R. **Crude oil waxes, emulsions, and asphaltenes**, first edition, Tulsa: Pennwell Books, 1997.
- BOBRA, M. **A study of water-in-oil emulsification**. Ottawa, Ontario, K1S5B4, 1992.
- BP. Statistical Review of World Energy. London: BP plc, 2013.
- BRADLEY, H. **Petroleum engineering handbook**. Third printing. Texas: SPE-Society Petroleum Engineers, 1992.
- BRAUNER, N. Liquid-liquid two-phase flow systems. Tel-Aviv, 2004.
- BRINKMAN, H. The viscosity of concentrated suspensions and solutions. **Journal Chemistry Physics**. V. 20, p. 571-584, 1952.
- CARVALHO, C.; OLIVEIRA, R. Emulsão, problema ou solução para o escoamento de óleos pesados. Rio de Janeiro, 2000.
- CHILINGARIAN, G.; JR. ROBERTSON, G.; KUMAR, S. **Surface operations in petroleum production**. 1 st edition. Los Angeles: Elsevier, 1987.
- COSTA, R. **Processamento primário de petróleo**. Salvador; 2011. [Apostila do curso de formação em engenharia de petróleo ofertado pela PETROBRAS].
- CUNHA, R. E. P. **Modelagem matemática da separação gravitacional de emulsões de petróleo**. 2007. 148 f. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Sergipe.
- DANIELSON, T.; BROWN, L.; BANSAL, K. Flow management: steady-state and transiente multiphase pipeline simulation. **OTC - Offshore Technology Conference**, Houston, OTC 11965, p. 1-11, 2000.
- DANTAS, T.; DANTAS NETO, A.; MOURA, E. Microemulsion systems applied to breakdown petroleum emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Natal, v.32, p. 145-149, 2001.

DANTE, R.; GEFFROY, E.; CHÁVES, A. Adam-Gibbs theory applied to a unifying rheological model of crude oil and alkanes. **Energy and Fuels**, v. 21, p. 903-911, 2007.

DERKACH, S. Rheology of emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, Murmansk, v. 151, p. 1-23, 2009.

DUAN, L.; JING, J.; WANG, J. Study on phase inversion characteristics of heavy oil emulsions. In: PROCEEDINGS OF THE TWENTIETH INTERNATIONAL OFFSHORE AND POLAR ENGINEERING CONFERENCE, 2010, Beijing. **Anais**...Beijing: ISOPE, 2010.

EINSTEIN, A. Elementary consideration of the thermal conductivity of dielectric solids. **Ann. Phys.**, German, v. 34, p. 591, 1911.

ERSOY, G.; YU, M.; SARICA, C. Modeling of inversion point for heavy oil-water emulsion systems. **SPE – Society of Petroleum Engineers**, Colorado, SPE 115610, p.1-11, 2008.

FAN, Y.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Interfacial shear rheology of asphaltenes at oil-water interface and its relation to emulsion stability: Influence of concentration, solvent aromaticity and nonionic surfactant. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Trondheim, v. 366, p. 120-128, 2010.

FARAH, M.; OLIVEIRA, R. C.; CALDAS, J. N.; RAJAGOPAL, K. Viscosity of water-in-oil emulsions: Variation with temperature and water volume fraction. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Rio de Janeiro, v.48, p. 169-184, 2005.

FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B. Studies on crude oil and petroleum product emulsions: Water resolution and rheology. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Alberta, v. 333, p. 67-81, 2009.

FRANÇA, F. A. **Novas tecnologias (e desafios) na produção de petróleo no Brasil**.: Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, 2006. Disponível em: <http://www.sbpnet.org.br/livro/58ra/atividades/TEXTOS/texto_890.html>. Acesso em: 08 fev. 2015.

GOUVEIA, F. Tecnologia nacional para extrair petróleo e gás do pré-sal. **Conhecimento e Inovação**, Campinas, v. 6, n. 1, p. 1-6, 2010.

HART, A. A review of technologies for transporting heavy crude oil and bitumen via pipelines. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, Edgbaston, v.4, p. 327-336, 2014.

HEIN, F. Heavy oil and oil (Tar) sands in North America: An overview and summary of contributions. **Natural Resources Research**, Dallas, 2006.

HENRÍQUEZ, C. J. M. **W/O emulsions: formulation, characterization and destabilization**. 2009. 121 f. Thesis. Caracas.

HILDEBRAND, J. An improvement in the theory of regular solutions. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, California, v. 76, n. 12, p. 6040-6041, 1979.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Mapa Mudo – Brasil com divisão de Estados**, 2010. Disponível em: <<http://portaldemapas.ibge.gov.br/portal.php#mapa165>>, acesso em: 08 fev. 2015.

KARCHER, V. **Determinação da energia interfacial de emulsões de água em óleo pesado**. 2008. 112 f. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar de Ciências e Engenharia de Petróleo. Universidade de Campinas – Unicamp, São Paulo.

KILPATRICK, P. K.; SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; TRAIL, C. B. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, North Carolina, v. 220, p. 9-27, 2003.

KILPATRICK, P. K.; MCLEAN, J. Effects of asphaltenes solvency on stability of water-in-crude-oil emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, North Carolina, v. 189, p. 242-253, 1997.

KOKAL, S. Crude-oil emulsions: A state-of-the-art review. **SPE – Society of Petroleum Engineers**, San Antonio, SPE 77497, p.1-9, 2005.

KRALOVA, I.; SJÖBLOM, J.; OYE, G.; SIMON, S.; GRIMES, B. A.; PASO, K. Heavy crude oils/particle stabilized emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, Trondheim, v. 169, p. 106-127, 2011.

LEE, R. Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions. **Spill Science and Technology Bulletin**, Savannah, v. 5, n. 2, p. 117-126, 1999.

LEVITON, A.; LEIGHTON, A. Viscosity relationships in emulsion containing milk fat. **The Journal of Physics Chemistry**, v. 40, p. 71-80, 1936.

LUCENA, K. F. M.; TORRES, E. G.; LACERDA, I. S.; MACHADO, E. C. M. N. Influência da viscosidade cinemática sobre o custo energético no escoamento de petróleo. In: RIO PIPELINE CONFERENCE AND EXPOSITION 2005, Rio de Janeiro. **Anais...Rio de Janeiro: Rio Pipeline Conference and Exposition 2005**, 2005.

LUO, P.; WANG, X.; GU, Y. Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions. **Fluid Phase Equilibria**, Regina, v. 291, p. 103-110, 2010.

MADUREIRA, D., F. **Predição da viscosidade de emulsões para petróleos leves brasileiros**. 2015. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática da Informação. Escola de Matemática Aplicada – EMAp, Rio de Janeiro.

MAIA FILHO, D. C.; RAMALHO, J. B. V. S.; SPINELLI, L. S.; LUCAS, E. F. Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Rio de Janeiro, v. 396, p. 208-212, 2012.

MANSOORI, G. A unified perspective on the phase behaviour of petroleum fluids. **International Journal Oil, Gas and Coal Technology**, Chicago, v. 2, n. 2, p. 141-166, 2009.

MARTINEZ-PALOU, R.; GUZMÁN-LUCERO, D.; FLORES, P.; ROJO, T. Ionic Liquids as Demulsifiers of Water-in-Crude Oil Emulsions: Study of the Microwave Effect. **Energy and Fuels**, v. 24, p. 3610-3615, 2010.

MILANKOVIC, A. **Modelagem matemática e simulação numérica do escoamento em emulsão de água em óleo (A/O) em tubulações**. 2005. 79 f. Monografia – Departamento Acadêmico de Mecânica, Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná – CEFET-PR, Curitiba.

MONTGOMERY, D.; RUNGER, G. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**, Editora LTC, 5ª edição, Rio de Janeiro, 2012.

MOONEY, M. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. New Jersey, 1950.

MURGICH, J.; ABANERO, J. A.; STRAUSZ, O. P. Molecular recognition in aggregates formed by asphaltene and resin molecules from Athabasca oil sand. **Energy and Fuels**, v. 13, p. 278-286, 1999.

OLIVEIRA, R.; GONÇALVES, M. Emulsion rheology – Theory vs. field observation. **OTC - Offshore Technology Conference**, Houston, OTC 17386, p. 1-9, 2005.

OMER, A. **Pipeline flow behavior of water-in-oil emulsions**. 2009. 184 f. Thesis (Doctor of Philosophy in Chemical Engineering) – University of Waterloo, Ontario.

OTHMAN, A. **Study on emulsion stability and chemical demulsification characteristics**. 2009. 82 p. thesis – Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering Universiti Malaysia Pahang, Pahang.

PAL, R.; RHODES, E. A novel viscosity correlation for non-Newtonian concentrated emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, Waterloo, v. 107, n. 2, p. 301-307, 1985.

PAL, R.; RHODES, E. Transport characteristics of emulsions. **Petroleum Society of CIM**, Waterloo, n. 85-36-12, p. 423-442, 1985.

PAL, R.; RHODES, E. Emulsion flow in pipelines. **International Journal Multiphase Flow**, Waterloo, v. 15, n. 6, p. 1011-1017, 1989.

PAL, R. On the viscosity behavior of multiple emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, Waterloo, v. 313, p. 751-756, 2007.

PAL, R. Viscosity models for multiple emulsions. **Food Hydrocolloids**, Waterloo, v. 22, p. 428-438, 2008.

PANTOJA, P. A. **Caracterização do petróleo por técnicas espectroscópicas e sua utilização na avaliação e desenvolvimento de métodos de inferência em**

processos de refino. 2010. 162 f. Tese – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP, São Paulo.

PIERRE, C.; BARRÉ, L.; PINA, A.; MOAN, M. Composition and heavy oil rheology. **Oil and Gas Science and Technology – Rev. IFP**, v. 59, p. 489-501, 2004.

PINEDA-FLORES, G.; MESTA-HOWARD, A. M. M. Petroleum asphaltenes: generated problematic and possible biodegradation mechanisms. **La Revista Latinoamericana de Microbiología**, v.43, p. 143-150, 2001.

PLASENCIA, J.; PETTERSEN, B.; NYDAL, O. Pipe flow of water-in-crude oil emulsions: Effective viscosity, inversion point and droplet size distribution. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Trondheim, v. 101, p. 35-43, 2013.

POTEAU, S.; ARGILLIER, J. Influence of pH on stability and dynamic properties of asphaltenes and other amphilic molecules at the oil-water interface. **Energy and Fuels**, v. 19, p. 1337-1341, 2005.

RAJAGOPAL, K.; ROBAINA, A. A.; MORAES, G. F.; CORREIA, V. S. L. A. A viscosidade de óleos pesados com diluentes. In: 4º PDPETRO, Campinas. **Anais...Campinas: Associação Brasileira de Petróleo e Gás**, 2007.

RAMALHO, J. B. V. S.; LECHUGA, F. C.; LUCAS, E. F. Effect of the structure of commercial poly (Ethylene oxide-B-propylene oxide) demulsifier bases on the demulsification of water-in-crude oil emulsions: elucidation of the demulsification mechanism. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 33, n.8, p. 1664-1670, 2010.

RICHARDSON, E. G. The Propagation of Ultrasonics in Suspensions of Liquid Globules in Another Liquid, **Proceedings of the Physical Society**, England, v. 72, p. 833,1958.

RODRIGUEZ, O. M. H. **Escoamento multifásico**. São Paulo: Editora da USP, v.1, 2011.

RØNNINGSEN, H. P. Correlations for predicting viscosity of W/O-emulsions based on North Sea Crude oils. **SPE-Society of Petroleum Engineers**, Houston, SPE28968, 1995.

RØNNINGSEN, H. P.; JOHNSEN, E. E. Viscosity of “live” water-in-crude-oil emulsions: experimental work and validation of correlations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**., Trondheim, v. 38, p. 23-36, 2003.

SOUZA, A. T.; SCHEER, A. P.; KHALIL, M. C.; YAMAMOTO, C. I.; LUZ, L. F. L. Emulsion inversion using solid particles. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Curitiba, v. 96-97, p. 49-57, 2012.

ROSSI, L.; MORALES, R. Modelagem matemática do escoamento em emulsão envolvendo água e óleo. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, **anais...: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP**, Salvador, 2005.

SCHRAMM, L. **Emulsions, foams and suspensions: Fundamentals and applications**. First edition. Weinheim: WILEY-VCH, 2005.

SILSET, A. **Emulsions (w/o and o/w) of heavy crude oil. Characterization, stabilization, desestabilization and produced water quality.** 2008. 88 p. Thesis (Doctor of Philosophy in Chemical Engineering) – Norwegian University of Science and Technology Faculty of Natural Science and Technology Department of Chemical Engineering, Trondheim.

SINGH, P.; THOMASON, W. H.; GHARFEH, S.; NATHANSON, L. D.; BLUMER, D. J. Flow properties of Alaskan heavy-oil emulsions. **SPE – Society of Petroleum Engineers**, Houston, SPE 90627, p.1-7, 2004.

SHERMAN, P. The viscosity of emulsions. **Rheologica Acta** **2**, London, p. 74-82, 1962.

SJÖBLOM, J. **Encyclopedic handbook of emulsion technology**, New York: Marcel Dekker, Inc., 1st edition, c. 24, p. 544-598, 2001.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química.** Rio de Janeiro: LTC, 7^a edição, c. 14, p. 430, 2007.

SOUZA, M. A.; OLIVEIRA, G. E.; LUCAS, E. F.; GONZÁLEZ, G. The onset of precipitation of asphaltenes in solvents of different solubility parameters. **Progress in Colloid and Polymer Science**, Rio de Janeiro, v. 128, p. 283-287, 2004.

SOUZA, T. **Inversão de emulsões de petróleo usando partículas sólidas.** 2009. 95 f. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum.** 3rd edition. New York: Marcel Dekker Inc, 1999.

SPEIGHT, J. G. Petroleum asphaltenes part 2: The effect of asphaltenes and resin constituents on recovery and refining process. **Oil and Gas Science and technology – rev. IFP**, Laramie, v. 59, n. 5, p. 479-488, 2004.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of industrial hydrocarbon processes**, Oxford: Gulf professional Publishing, 1st edition, c. 9, p. 325-353, 2011.

STRASSNER, J. E. Effect of pH on interfacial films and stability of crude oil-water emulsions. **Journal of Petroleum Technology**, v. 20, p. 303-312, 1968.

SZTUKOWSKI, D. M.; YARRANTON, H. W. Oilfield solids and water-in-oil emulsion stability. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, p. 821-833, 2005.

TAYLOR, G. I. The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 138, p. 41-48, 1932.

TCHOUKOV, P.; CZARNECKI, J.; DABROS, T. Study of water-in-oil thin liquid films: Implications for the stability of petroleum emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Alberta, v. 372, p. 15-21, 2010.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence**, Berlim: Springer-Verlag, p. 375-423, 1984.

URDAHL, O.; FREDHEIM, A. O.; LOKEN, K. Viscosity measurements of water-in-crude-oil emulsions under flowing conditions: A theoretical and practical approach. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Norway, p. 623-634, 1997.

VAND, V. Viscosity of solutions and suspensions. II Experimental determination of the viscosity-concentration function of spherical suspensions, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 52, p. 277-299, 1948.

WOELFLIN, W. The viscosity of crude-oil emulsions. **Miscellaneous**, Los Angeles, p. 148-153, 1942.

XAVIER, A. M. **Análise do valor da informação na avaliação e desenvolvimento de campos de petróleo**. 2004. 177 f. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar de Ciências e Engenharia de Petróleo, Universidade de Campinas – Unicamp, Campinas.

YARON, I.; GAL-OR, B. On viscous flow and effective viscosity of concentrated suspensions and emulsions: Effect of particle concentration and surfactant impurities. **Rheologica Acta 11**, Israel, p. 241-252, 1972.

YERGIN, D. **O petróleo: uma história mundial de conquistas, poder e dinheiro**. São Paulo: Paz e Terra, 2010.

ZÍLIO, E.; PINTO, U. Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros. **Boletim Técnico da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 45, p. 21-25, jan./mar. 2002.