MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO ELETROSTÁTICA DE PETRÓLEOS

Patricia Suemar Mello Duarte da Cunha

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientadores:

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Dr. Elizabeth Ferreira da Fonseca, D.Sc.

Agosto de 2008

MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO ELETROSTÁTICA DE PETRÓLEOS

Patricia Suemar Mello Duarte da Cunha

Dissertação submetida ao corpo docente da Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Aprovada por:

_____ - Orientador

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

_____ - Orientador

Dr. Elizabeth Ferreira da Fonseca, D.Sc.

_____

Prof. Enrique Luis Lima, D.Sc.

_____

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

_____

Dr. Montserrat Fortuny Heredia, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2008

CUNHA, PATRICIA SUEMAR MELLO DUARTE DA

Modelagem Matemática do Processo de Desidratação Eletrostática de Petróleos / Patricia Suemar Mello Duarte da Cunha,

Rio de Janeiro: UFRJ/ EQ, 2008.

xvi, 125 f.: il.: 29,7 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2008.

Orientadores: Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Elizabeth Ferreira da Fonseca, D.Sc.

1. Eletrocoalescência; 2. Emulsões de água em petróleo; 3. Modelagem.

I. Título.

II. Dissertação (Mestrado – UFRJ / EQ)

"Tudo é loucura ou sonho no começo. Nada do que o homem fez no mundo teve início de outra maneira - mas já tantos sonhos se realizaram que não temos o direito de duvidar de nenhum."

(Monteiro Lobato)

A Deus,

À minha família,

À memória do meu querido pai e da amiga Luciana.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Márcio Nele, pela paciência, pela orientação, pelas brincadeiras para me acalmar e por ter acredito em mim.

À minha orientadora e amiga Beth, pelos abraços, pelas conversas, pelo ensinamento e pela convivência tão agradável.

Ao Xande, pelo amor, pelo carinho, pela paciência e por ter cuidado de tudo durante estes anos em que estive parte do tempo trancada no escritório.

Ao João Pedro, por todos os “eu te amo mamãe” que faziam toda preocupação e angustia desaparecerem na mesma hora. Por ter sido um homenzinho que entendeu que a mamãe, por muitas vezes, não podia brincar e dar atenção para ele, pois tinha que estudar. Por ter sido o DJ da trilha sonora da redação desta dissertação, High School Musical.

À minha mãe Sued, por ter sido meu braço direito e meu braço esquerdo nos últimos anos, cuidando tão bem do meu filho. Pelo amor e pela atenção que tem conosco.

Ao meu pai Itamar, que apesar de não estar mais aqui para comemorar esta conquista comigo, com certeza está cheio de orgulho de mais esta vitória de sua raspa da panela.

À minha irmã Alba, pela amizade e por ser este exemplo de pessoa e profissional.

Ao meu irmão Jorge, pela amizade e por todos os momentos divertidos.

Às minhas sobrinhas Camila, Natália e Ana Paula, por serem maravilhosas, inteligentes e autênticas.

À Zélia, por todo apoio e carinho durantes estes anos de convivência.

À minha grande amiga Elenice, por todos esses anos de cumplicidade, carinho e amizade.

À Raquel, minha amiga e fonte de inspiração para a execução deste estudo. Por ser a profissional que eu tanto admiro, a minha professora em dessalgação e a amiga de todas as horas.

À Beth Marsiglia, por ser uma referência na área de dessalgação, pelo carinho e pela amizade.

À Gabriela, pela amizade e pelos dias inesquecíveis na melhor fase da equipe de dessalgação.

Aos amigos Ana Lucia, Danilo e Aloísio, pela atenção, pelo carinho e por tornarem meu dia tão alegre.

À Vivian, por ter ajudado tanto com a pesquisa bibliográfica.

Aos amigos Rafael e Thiago, que muito mais que executantes dos testes em escala piloto, foram parceiros durante a obtenção dos dados industriais. Com certeza este estudo não seria o mesmo sem eles.

Ao Élson, nosso piloto da UPTE. Pela sabedoria e por ter se dedicado tanto a este trabalho.

Ao Cerbino, por ser meu professor de elétrica, por ter revisado minha dissertação e por ter me ajudado com o levantamento e análise dos dados de elétrica.

À Solange, por ter me trazido para a equipe de dessalgação, por ter me apoiado quando resolvi fazer o mestrado, pelo carinho e por acreditar no meu trabalho.

Ao Washington, pelo incentivo, pela amizade e pela sensibilidade.

Aos amigos do CS e da EB, pela convivência agradável e por todo apoio.

Aos colegas do TPAP, Roberto Carlos, Robson, Bianca, Ramalho e Alcimar, pela possibilidade de fazer este trabalho na UPTE e pelas discussões técnicas.

Aos colegas da QM, Maria Luiza, Álvaro, Alexandre, Rogério, Lélia, Flávio e Márcia Porto, pelas diversas amostras analisadas e pelas discussões técnicas.

Ao Edílson, Tabosa, Taís, José Roberto, Júnior, Leyla e demais colegas da RPBC que deram todo apoio durante o teste.

Ao Rudy e demais colegas da REPAR que deram todo apoio durante o teste.

Finalmente, à Petrobras, pela oportunidade de estudar e me capacitar na minha área de interesse.

Resumo da Dissertação apresentada ao corpo docente da Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO ELETROSTÁTICA DE PETRÓLEOS

Patricia Suemar Mello Duarte da Cunha

Agosto, 2008

Orientadores: Márcio Nele de Souza, D.Sc.
Elizabeth Ferreira da Fonseca, D.Sc.

A indústria de petróleo trata emulsões de água em óleo nas unidades de produção e refino, sendo a eletrocoalescência empregada largamente para este fim. A complexidade dos fenômenos envolvidos em eletrocoalescência dificulta o uso de modelos fenomenológicos rigorosos para a modelagem matemática do processo, restando como opção prática a construção de modelos empíricos e/ou semi-empíricos. Neste estudo foram utilizados dados de desidratação eletrostática obtidos em planta piloto, com emulsões artificialmente geradas a partir de sete petróleos nacionais, para a proposição de um modelo matemático empírico do processo. As variáveis do processo foram analisadas, concluindo-se que o gradiente de tensão entre eletrodos, o tempo de residência entre eletrodos, a viscosidade dinâmica do petróleo na temperatura de operação e a diferença de massa específica entre a fase aquosa e o petróleo deveriam ser contemplados no modelo. Dados em escala industrial foram obtidos em refinarias da PETROBRAS S.A. e reproduzidos em escala piloto. O modelo desenvolvido com os dados obtidos em escala piloto foi testado para os dados industriais e mostrou-se eficiente para a predição do desempenho do processo em unidades industriais, correlacionando as variáveis do processo com o teor de água no petróleo tratado.

Abstract of the Dissertation presented to the Curso de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - EQ / UFRJ, as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master Science (M.Sc.).

MATHEMATICAL MODELING OF THE CRUDE OIL ELECTROSTATIC DEHYDRATION PROCESS

Patricia Suemar Mello Duarte da Cunha

August, 2008

Advisors: Márcio Nele de Souza, D.Sc.
Elizabeth Ferreira da Fonseca, D.Sc.

The oil industry treats water in oil emulsion in the production and refining steps and uses predominately electrostatic coalescence to carry it. The complexity of the phenomena involved in electrostatic coalescence hinders the development of rigorous phenomenological models to describe the process, as a result empirical or semi-empirical models for practical purposes. In this study, electrostatic dehydration pilot plant data from artificially generated emulsions, from seven Brazilian crude oils, was used to propose an empirical mathematical model. The process variables were investigated, concluding that voltage gradient between electrodes, residence time between electrodes, dynamic viscosities (at the treatment temperature) and the density difference between water and crude oil should be used in the model. Industrial data was collected in PETROBRAS refineries and reproduced in pilot plant. The model developed from pilot plant data was tested against industrial data and it was efficient to predict the performance of the industrial units, correlating the process variables and final water cut.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÂO 1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3
2.1 Eletrocoalescência 14
2.1.1 Mecanismos Envolvidos na Separação Eletrostática 16
2.1.2 Fatores que Afetam a Eletrocoalescência 23
2.1.3 Tecnologias Típicas para Eletrocoalescência 26
2.2 Modelagem do Processo de Tratamento Eletrostático de Petróleos 37
2.2.1 Modelo Proposto por Lucas (1969) 39
2.2.2 Modelo Proposto por Oliveira *et al*. (1995a,b; 1996a,b) e Oliveira e Oliveira (2000) 40
2.2.3 Modelos Propostos por Fonseca e Coutinho (2005) 42
2.2.4 Modelo Proposto por Coutinho (2005) 44
2.2.5 Modelos Baseados em Vazão de Petróleo por Área de Eletrodo 45
2.3 *Scale-up* do Modelo do Processo de Tratamento Eletrostático de Petróleos . 48
3 MATERIAIS E MÉTODOS 50
3.1 Caracterização dos Petróleos e Emulsões 51
3.1.1 Determinação do Teor de Água em Petróleos e Emulsões 52
3.1.2 Determinação dos Teores de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA) no Petróleo 53
3.1.3 Determinação da Tensão Interfacial do Petróleo 53
3.1.4 Determinação da Distribuição de Tamanho de Gotas na Emulsão 54
3.2 Obtenção de Dados na Unidade Piloto de Tratamento Eletrostático (UPTE) 55
3.2.1 Obtenção da Emulsão Sintética 59
3.3 Obtenção de Dados na Refinaria Presidente Bernardes (RPBC) 60
3.4 Obtenção de Dados na Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR) 61
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 63
4.1 Variáveis do Processo de Desidratação Eletrostática de Petróleos 63
4.2 Análise dos Dados Experimentais Obtidos na Unidade Piloto de Tratamento Eletrostático (UPTE) 66

4.2.1 Avaliação da Contribuição Individual das Variáveis Ensaiadas 70
4.2.2 Correlação entre a Variável de Resposta e as Variáveis Livres 75
4.2.3 Análise dos Efeitos no Ponto Central 81
4.3 Análise dos Dados Obtidos na Refinaria Presidente Bernardes (RPBC) 84
4.3.1 Correlação entre as Variáveis do Processo 87
4.3.2 Avaliação do Erro Experimental 89
4.4 Análise dos Dados Obtidos na Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR) 90
4.5 Comparação entre a Eficiência do Processo de Desidratação Eletrostática nas Unidades Piloto e Industrial 94
4.6 Modelagem Matemática Empírica do Processo de Desidratação Eletrostática de Petróleos 96
5 CONCLUSÕES 111
6 RECOMENDAÇÕES.....113
7 REFERÊNCIAS 115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Otimização da perda de carga na válvula misturadora. (HEMRAJANI, 2004, p.1184) 8
Figura 2: Esquema de processo de dessalgação eletrostática em dois estágios. (COUTINHO, 2005) 11
Figura 3: Influência da temperatura na solubilidade da água em petróleo. (WARREN, 2002a) 13
Figura 4: Esquema simplificado de um separador eletrostático. (WARREN *et al*., 1998) 16
Figura 5: Forças atuantes em um separador eletrostático. (SAMS *et al*., 2004) 18
Figura 6: Diferença de massas específicas das fases aquosa e oleosa. (WARREN, 2002a) 22
Figura 7: Tecnologia de separação eletrostática e suas combinações. (EOW e GHADIRI, 2002) 27
Figura 8: Dessalgadora de baixa velocidade. (COUTINHO, 2005) 29
Figura 9: Dessalgadora de alta velocidade com três eletrodos. 30
Figura 10: Tecnologia Dual Polarity®. (FONSECA, 2005) 31
Figura 11: Aplicação de campo elétrico na tecnologia Dual Polarity®. (SAMS e WARREN, 2004) 32
Figura 12: Tecnologia EDD®. (NATCO GROUP, 2002b) 34
Figura 13: Variação da tensão com o tempo durante o processo EDD®. (NATCO GROUP, 2002b) 35
Figura 14: Equipamento KF Titrando 841 da Metrohm. 52
Figura 15: Tensiômetro DSA100 da Kruss. 54
Figura 16: Sistema Mastersizer 2000 com unidade de dispersão Hydro S da Malvern Instruments. 54
Figura 17: Fluxograma da unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE). (FONTES *et al*., 2008) 56
Figura 18: Esquema simplificado do sistema de dessalgação da refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR). 61
Figura 19: Dependência do $BS\&W_f$ com T_{RP} para o petróleo A. 72

Figura 20: Dependência do $BS\&W_f$ com T_{RP} para o petróleo B. 72
Figura 21: Dependência do $BS\&W_f$ com T_{RP} para o petróleo D. 73
Figura 22: Dependência do $BS\&W_f$ com T_{RP} para o petróleo E. 73
Figura 23: Dependência do $BS\&W_f$ com T_{RP} para o petróleo F. 73
Figura 24: Dependência do $BS\&W_f$ com *GT* para o petróleo A. 74
Figura 25: Dependência do $BS\&W_f$ com *T* para o petróleo C. 75
Figura 26: Dependência do $BS\&W_f$ com μ_p. 77
Figura 27: Dependência do $BS\&W_f$ com *ASF*. 77
Figura 28: Dependência do $BS\&W_f$ com *ASF* sem o petróleo G. 78
Figura 29: Dependência do $BS\&W_f$ com $\Delta\rho$. 78
Figura 30: Correlação do $\Delta\rho$ com *API*. 79
Figura 31: Correlação do *IAT* com *RES*. 80
Figura 32: Correlação do *ASF* com *Ni*. 80
Figura 33: Correlação do *ASF* com *Fe*. 81
Figura 34: Dependência do $BS\&W_f$ com *GT* para o vaso A. 88
Figura 35: Dependência do $BS\&W_f$ com *T* para o vaso A. 89
Figura 36: Teor de água no petróleo tratado do vaso B para as condições testadas nas unidades piloto e industrial. 96
Figura 37: Teor de água no petróleo tratado do vaso E para as condições testadas nas unidades piloto e industrial. 96
Figura 38: Predição do modelo de Oliveira *et al*. (1995a,b; 1996a,b) e Oliveira e Oliveira (2000) para 68 dados. 99
Figura 39: Predição do modelo de Oliveira *et al*. (1995a,b; 1996a,b) e Oliveira e Oliveira (2000) para 258 dados. 99
Figura 40: Predição do modelo de Fonseca e Coutinho (2005) para 68 dados. 100
Figura 41: Predição do modelo de Fonseca e Coutinho (2005) para 258 dados. 101
Figura 42: Predição do modelo de Coutinho (2005) para 68 dados. 102
Figura 43: Predição do modelo de Coutinho (2005) para 258 dados. 103
Figura 44: Predição do novo modelo proposto para 68 dados. 105
Figura 45: Distribuição de freqüência dos resíduos do novo modelo proposto para 68 dados. 105
Figura 46: Predição do novo modelo proposto para os 68 dados da UPTE. 106

Figura 47: Predição do novo modelo proposto para os dados do vaso A da RPBC..... 107
Figura 48: Predição do novo modelo proposto para os dados do vaso B da RPBC..... 107
Figura 49: Predição do novo modelo proposto para os dados do vaso B da REPAR. . 108
Figura 50: Predição do novo modelo proposto para os dados do vaso E da REPAR. . 108
Figura 51: Predição do novo modelo proposto para as condições do vaso B da REPAR ensaiadas na UPTE. 109
Figura 52: Predição do novo modelo proposto para as condições do vaso E da REPAR ensaiadas na UPTE. 109
Figura 53: Predição do novo modelo proposto para os 220 dados da UPDEP. 110

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Tecnologias de separação eletrostática para dessalgação. 28
Tabela 2: Parâmetros do modelo de Oliveira *et al*. (1995a,b; 1996a,b) e Oliveira e Oliveira (2000) para cada petróleo avaliado na UPDEP. (FIGUEIREDO *et al*., 2004) 42
Tabela 3: Parâmetros do modelo de Oliveira *et al*. (1995a,b; 1996a,b) e Oliveira e Oliveira (2000) restimados por Fonseca e Coutinho (2005) para os cinco petróleos. 43
Tabela 4: Parâmetros do modelo de Fonseca e Coutinho (2005). (COUTINHO, 2005) 43
Tabela 5: Parâmetros do modelo de Coutinho (2005). 45
Tabela 6: Petróleos ensaiados na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE). (AIKETECH, 2005a,b; AIKETECH, 2006a,b,c; AIKETECH, 2007a,b) 50
Tabela 7: Caracterização das amostras de petróleo e emulsão. (ASTM, 1996; ASTM, 1999; ASTM, 2000; ASTM, 2005a,b; ASTM, 2006; ASTM, 2007a,b,c)..... 52
Tabela 8: Planejamento experimental dos testes realizados na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE). 67
Tabela 9: Caracterização dos petróleos ensaiados na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE). 68
Tabela 10: Região experimental dos dados obtidos na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE). 69
Tabela 11: Correlação entre as variáveis operacionais e o teor de água no petróleo tratado para os dados da unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE). 70
Tabela 12: Coeficientes da regressão linear múltipla para os dados da unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE). 71
Tabela 13: Correlação entre as variáveis livres e o teor de água no petróleo tratado para os dados da unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE). 76
Tabela 14: Análise de variância das réplicas puras obtidas na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE). 82
Tabela 15: Efeito da alcalinidade da água de diluição nos experimentos da unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE). 83

Tabela 16: Efeito do teor de desemulsificante nos experimentos da unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE). 83
Tabela 17: Efeito da intensidade de cisalhamento no preparo da emulsão sintética nos experimentos da unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE). 83
Tabela 18: Planejamento experimental do teste realizado na refinaria Presidente Bernardes (RPBC). 84
Tabela 19: Região experimental do teste realizado na refinaria Presidente Bernardes (RPBC). 86
Tabela 20: Correlação entre as variáveis operacionais e o teor de água no petróleo tratado para os dados da refinaria Presidente Bernardes (RPBC). 87
Tabela 21: Análise de variância das réplicas puras obtidas na refinaria Presidente Bernardes (RPBC). 90
Tabela 22: Planejamento experimental proposto para o teste na refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR). 91
Tabela 23: Região experimental do teste realizado na refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR). 92
Tabela 24: Correlação entre as variáveis operacionais e o teor de água no petróleo tratado para os dados da refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR). 94
Tabela 25: Região experimental dos dados obtidos na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE) com as amostras da refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR). 95
Tabela 26: Comparação do teor de água no petróleo tratado entre UPDEP e UPTE..... 97
Tabela 27: Análise dos parâmetros restimados para o modelo de Oliveira *et al*. (1995a,b; 1996a,b) e Oliveira e Oliveira (2000). 98
Tabela 28: Análise dos parâmetros restimados para o modelo de Fonseca e Coutinho (2005). 100
Tabela 29: Análise dos parâmetros restimados para o modelo de Coutinho (2005). ... 102
Tabela 30: Resultado da estimação de parâmetros para o novo modelo. 104

1 INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÂO

A indústria de petróleo tem interesse na desestabilização de emulsões de água em petróleo para evitar problemas associados à corrosão, depósito e transporte de volumes excessivos de água, entre outros. A eletrocoalescência é empregada largamente para este fim, sendo considerada a melhor tecnologia de desemulsificação de água em petróleo.

A complexidade dos fenômenos envolvidos em eletrocoalescência dificulta o uso de modelos fenomenológicos rigorosos para a modelagem matemática do processo, restando como opção prática a construção de modelos empíricos e/ou semi-empíricos. Esse estudo visa contribuir para o conhecimento do processo de tratamento eletrostático de petróleos, buscando a previsibilidade do mesmo através da proposição de um modelo matemático empírico do processo. Este modelo, como os atualmente usados na indústria de petróleo, tem como finalidade prover um método para a avaliação rápida da qualidade do tratamento eletrostático, em função da qualidade do óleo, em unidades industriais.

Na revisão bibliográfica apresentada no Capítulo 2, são abordados aspectos do processo de eletrocoalescência e as tecnologias típicas disponíveis. São discutidos também os modelos matemáticos propostos em literatura para o processo de tratamento eletrostático de petróleos. Muitas referências estão disponíveis em literatura abordando desde a produção de petróleo até as características físico-químicas e o comportamento de emulsões de água em petróleo. Desta forma, esse estudo não aborda extensivamente estes aspectos.

O Capítulo 3 apresenta os procedimentos utilizados para a caracterização dos petróleos e emulsões e as metodologias empregadas na obtenção de dados de desidratação eletrostática em planta piloto e em refinarias da PETROBRAS S.A..

No Capítulo 4, foram analisadas as variáveis do processo de desidratação eletrostática de petróleos, por meio da avaliação dos dados experimentais obtidos nas

unidades piloto e industrial. Os dados obtidos em escala industrial foram reproduzidos em planta piloto para a comparação da eficiência do processo nos dois sistemas. Foi proposto um modelo matemático empírico do processo de desidratação eletrostática de petróleos, a partir dos dados experimentais obtidos em planta piloto, correlacionando as variáveis mais importantes do processo com o teor de água no petróleo tratado. A previsibilidade do modelo para os dados industriais foi testada, concluindo-se que o mesmo é eficiente para a avaliação do desempenho do processo em escala industrial, sem a necessidade de reformulação (*scale-up*).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O processo de produção de petróleo é frequentemente acompanhado pela co-produção de água. Esta água pode ser originada da própria formação produtora ou ser conseqüência da utilização de processos de recuperação secundária, como a injeção de água ou vapor. (ALVES e OLIVEIRA, 2006; OLIVEIRA *et al*., 1996a)

Segundo Brasil (2000), a água associada ao petróleo pode estar presente de três formas:

- Água livre, quando o volume de água é tal que não há tempo suficiente para um íntimo contato com o óleo, ou quando as gotas de água têm um diâmetro tal que a separação entre as fases é facilmente obtida por decantação;

- Água emulsionada, quando há uma mistura muito íntima entre água e óleo, sendo a água então dispersada em gotículas muito pequenas dando origem a uma emulsão água-óleo;

- Água solúvel, pois embora sejam considerados líquidos imiscíveis, existe uma pequena, mas significante, solubilidade da água no petróleo. Esta água somente é separada do petróleo por vaporização.

Geralmente, petróleo e água encontram-se nos poços de produção sob a forma de duas fases separadas e, ao escoarem através da coluna e linhas de produção são submetidos à agitação e cisalhamento, ocorrendo a formação de emulsões estáveis do tipo água-óleo. (RAMALHO, 2000)

Uma emulsão é definida como um tipo especial de dispersão coloidal, na qual as fases são líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis e as gotas da fase dispersa têm diâmetros médios que variam geralmente de 0,1 μm a 10 μm. (SCHRAMM, 1992, p.5; SHAW, 1975, p.158)

As emulsões do tipo água-óleo são caracterizadas por um conjunto de propriedades físicas incluindo aparência, viscosidade do meio, viscosidade interfacial, condutividade e distribuição de tamanho de gota. (SCHRAMM, 1992, p.10)

A distribuição de tamanho de gota (DTG) depende de uma série de fatores, como tensão interfacial, natureza dos agentes emulsificantes, presença de sólidos e propriedades do óleo e da água. A DTG afeta a viscosidade da emulsão, pois quanto menores as gotas e mais estreita a DTG, maior a viscosidade. A DTG determina, dentro de certa extensão, a estabilidade da emulsão. De um modo geral, emulsões com diâmetros de gota menores são mais estáveis, já que a coalescência, e consequentemente a sedimentação, são mais difíceis. (KOKAL, 2005; SCHRAMM, 1992, p.11)

Para a formação de emulsões estáveis é fundamental a presença de um terceiro componente, chamado de agente emulsionante ou surfactante. Alguns dos componentes do petróleo, como os asfaltenos e resinas, são agentes emulsionantes. Eles são tensoativos naturais que contribuem para a formação de um filme viscoelástico na interface óleo-água. (ASKE *et al*., 2002; MCLEAN e KILPATRICK, 1997a,b; SHAW, 1975, p.158)

Além dos tensoativos naturais, existem os que estão presentes nos produtos químicos injetados na formação, como fluidos de perfuração, inibidores de corrosão e produtos para controle de parafinas e asfaltenos. (KOKAL, 2005)

As resinas abrangem as moléculas polares que contêm frequentemente heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre em sua estrutura. Os ácidos naftênicos, ácidos carboxílicos com fórmula geral RCOOH, onde R é o segmento naftênico, fazem parte desta fração. (FARAH, 2000; SJÖBLOM *et al*., 2003)

Os asfaltenos são moléculas polares similares às resinas, mas com peso molecular maior. Esta fração contém o maior percentual de heteroátomos (O, S, N) e constituintes organometálicos (Ni, V, Fe). Os asfaltenos tendem a formar agregados. (SJÖBLOM *et al*., 2003)

A interação entre as resinas e os agregados de asfaltenos e a presença de sólidos finamente divididos (orgânicos e inorgânicos) representam importante papel na estabilidade de emulsões água-óleo. (ASKE *et al*., 2002; MCLEAN e KILPATRICK, 1997a,b)

A eficiência na estabilização de emulsões pelos sólidos depende do tamanho da partícula, das interações entre as partículas, e da molhabilidade dos sólidos. As partículas sólidas molháveis pela água são também conhecidas como sedimentos básicos, residuais ou de fundo, porque na sua maioria aparecem no fundo do tubo utilizado no teste padrão para determinação de água e sedimentos por centrifugação, *BS&W* (*Basic Sediments and Water*), norma ASTM D4007. Tipicamente, partículas entre 20 μm e 200 μm de areia, lodo, argila, outros silicatos, gipsita, sulfato de bário, óxido de ferro e sulfeto de ferro podem estar presentes entre os contaminantes. (ASTM, 2008; BRASIL, 2000; LEVINE e SANFORD, 1985; TAMBE e SHARMA, 1993)

As partículas sólidas finamente divididas capazes de estabilizar as emulsões são bem menores que as gotas de água e estão suspensas no líquido como uma dispersão coloidal. Uma parte significativa destes contaminantes é quimicamente semelhante aos sedimentos mencionados anteriormente, porém de diâmetros muito menores. Os sólidos finamente divididos precisam estar na interface e serem molhados pelo óleo e pela água para estabilizar uma emulsão. Quando o sólido é preferencialmente molhado pelo óleo (como os asfaltenos e parafinas), temos uma emulsão água-óleo. Partículas molhadas preferencialmente pela água (como carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, argila e areia) também podem ser molhadas pelo óleo através de uma cobertura de compostos orgânicos pesados e polares. (BRASIL, 2000; KOKAL e AL-JURAID, 1998; LEVINE e SANFORD, 1985; TAMBE e SHARMA, 1993)

Os filmes interfaciais aumentam a estabilidade da emulsão pela redução da tensão interfacial e pelo aumento da viscosidade interfacial. As características dos filmes interfaciais são função do tipo de óleo (asfaltênico ou parafínico), temperatura, composição e pH da água, extensão na qual o filme adsorvido é comprimido, tempo de

contato e concentração de moléculas polares no cru. A estabilidade das emulsões está correlacionada com a mobilidade dos filmes interfaciais. (JONES *et al*., 1978; KIMBLER *et al*., 1966; STRASSNE, 1968; TAMBE e SHARMA, 1993)

A temperatura pode afetar significativamente a estabilidade da emulsão, pois afeta as propriedades físicas do óleo, da água e do filme interfacial, e a solubilidade dos surfactantes nas fases oleosa e aquosa. Possivelmente o efeito mais importante da temperatura é na viscosidade da emulsão, que decresce com o aumento da mesma em função do decréscimo da viscosidade do óleo. O aumento da temperatura também eleva a freqüência de colisão das gotas e diminui a viscosidade interfacial, aumentando assim a taxa de coalescência. A remoção dos compostos mais leves do petróleo e o envelhecimento da emulsão levam à mudança do filme interfacial, que se torna incompressível a altas temperaturas. Nestes casos a resolução da emulsão não é afetada pelo calor. (JONES *et al*., 1978)

O pH da água tem uma forte influência na estabilidade da emulsão. O filme interfacial contém ácidos e bases orgânicos, asfaltenos com grupos ionizáveis e sólidos que podem possuir carga elétrica. A adição de ácidos e bases inorgânicos influencia fortemente a ionização destas espécies, mudando as propriedades físicas do filme interfacial. O pH também influencia o tipo de emulsão formada. Baixos valores de pH (ácidos) geralmente produzem emulsões do tipo água-óleo, enquanto que altos valores de pH (básicos) produzem emulsões do tipo óleo-água. (JONES *et al*., 1978; KIMBLER *et al*., 1966; STRASSNE, 1968)

O pré-tratamento do petróleo requer a remoção da água e também dos sais e sólidos, que quando presentes podem causar problemas em toda cadeia de produção. Os sais estão normalmente dissolvidos na fase aquosa, mas podem eventualmente apresentar-se também como pequenos cristais. Partículas cristalinas de sais só serão removidas da fase oleosa se uma lavagem adequada for realizada. As partículas sólidas molháveis pela água são os contaminantes mais fáceis de serem removidos, desde que haja um bom contato com água de lavagem. (BRASIL, 2000)

Nas unidades de produção, a remoção de parte da água salina dispersa ocorre com auxílio de separadores trifásicos (petróleo/água salina/gás) de grande volume, de forma que há tempo de residência suficiente para a remoção das gotas maiores e de bolsões de água produzida juntamente com petróleo, frequentemente chamados de água livre. O óleo morto (apenas saturado com gás nas condições de produção) é então encaminhado a desidratadores eletrostáticos. Estes vasos contam com a presença de placas energizadas que provocam a coalescência das gotas menores e aumentam a taxa de sedimentação das gotas de água dispersa. O petróleo tratado (desidratado) é enviado então às refinarias com teores limitados de água e sal. (BRASIL, 2000; SJÖBLOM *et al*., 2003)

O primeiro processo que ocorre na refinaria é chamado de dessalgação eletrostática do petróleo. Nele, tal como nos desidratadores eletrostáticos das unidades de produção, objetiva-se a remoção de contaminantes do petróleo através da aplicação de campo elétrico, mas neste caso os requisitos de qualidade do petróleo tratado são mais rigorosos. Em resumo, o objetivo do processo de dessalgação é lavar o petróleo para dissolver os sais, diluir a água residual dos campos de produção e molhar as impurezas. (COUTINHO, 2005; WAINTRAUB *et al*., 2007)

Na entrada do processo de dessalgação existe uma salmoura residual emulsionada ao petróleo, geralmente de teor muito baixo (até 1% v/v). A desidratação a valores mais baixos é difícil, pois as gotículas de salmoura dispersas estão muito distantes, não favorecendo a coalescência. Mistura-se então água de diluição, com baixo teor de sais, à emulsão original. Caso o processo de mistura seja eficiente, a salmoura original será diluída através da incorporação da água, propiciando assim a coalescência quando da aplicação de campo elétrico. A população de gotas no petróleo tratado (dessalgado) pode ser igual, ou até ligeiramente maior, que a da emulsão original, mas tem uma concentração de sal mais baixa. (FIGUEIREDO *et al*., 2004)

Para que a mistura seja efetiva, as correntes de petróleo e água de diluição passam por uma restrição visando aumentar a turbulência do escoamento. Usualmente esta restrição é uma válvula de controle com características especiais chamada de

válvula misturadora. A vantagem deste tipo de restrição é que a energia de mistura pode ser ajustada com base na vazão, e desta forma otimizada para uma remoção adequada dos sais sem carrear água. (COUTINHO, 2005; HEMRAJANI, 2004, p.1184)

A Figura 1 mostra que à medida que a perda de carga na válvula misturadora aumenta, a concentração de sal no petróleo diminui rapidamente enquanto o teor de água residual aumenta vagarosamente. Entretanto, se a perda de carga ultrapassar um valor crítico, o teor de água residual aumenta rapidamente, aumentando consequentemente o teor de sal na saída das dessalgadoras.

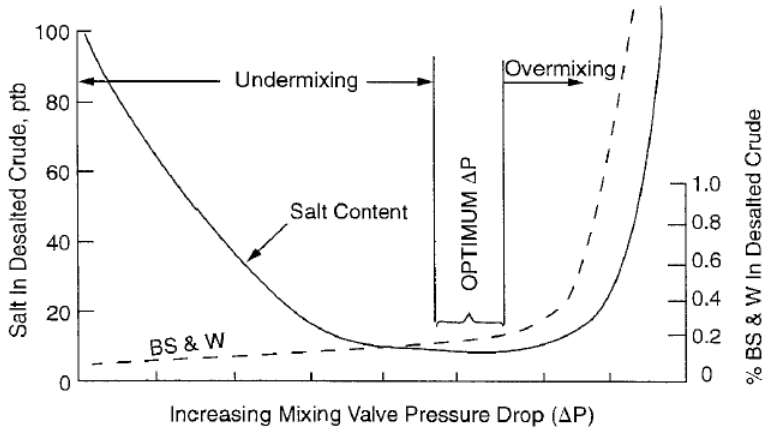

Figura 1: Otimização da perda de carga na válvula misturadora. (HEMRAJANI, 2004, p.1184)

O processo de dessalgação então só é considerado eficiente se a mistura da água de diluição com a salmoura inicial e a separação da fase aquosa do petróleo, através da aplicação de campo elétrico, o forem. (FIGUEIREDO *et al*., 2004)

Segundo Brasil (2000), Fonseca e Coutinho (2005) e Hemrajani (2004, p.1184), a baixa eficiência do processo de dessalgação causa sérios danos às unidades de processo do refino, limitando o tempo de campanha e onerando o custo do processamento, sendo as principais conseqüências:

- Corrosão em equipamentos, especialmente na Unidade de Destilação, como os condensadores e vaso de topo de torre, internos da região de topo, tubulações, válvulas de controle e até mesmo o próprio costado da torre;

- Deposição de sais nos permutadores e fornos, já que para muitos destes a solubilidade diminui com o aumento de temperatura, e/ou a precipitação de sais (sulfatos, carbonatos e cloretos) e sedimentos remanescentes no petróleo dessalgado pela vaporização parcial da água. Como conseqüência, pode ocorrer o aumento da perda de pressão ao longo da bateria de pré-aquecimento e redução da eficiência de troca térmica, com conseqüente aumento do consumo de combustível nos fornos. Contribui também para deposição de coque no interior dos tubos dos fornos e para limitação de carga da unidade;

- Presença de excesso de água na corrente de petróleo cru, causando aumento de consumo de combustível para aquecimento e vaporização da carga, além de instabilidade no processo devido à presença de bolsões de água;

- Aumento do consumo de produtos químicos neutralizantes de pH e inibidores de corrosão e a conseqüente piora do controle da adição destes produtos, devido à instabilidade do teor de cloretos, que gera adições ora excessivas ora insuficientes;

- Presença de sais, sedimentos e sólidos nas correntes de processo, principalmente as mais pesadas como gasóleos e resíduo de vácuo, causando envenenamento dos catalisadores por metais e piorando a qualidade do óleo combustível ou do asfalto;

- Arraste de óleo na salmoura, piorando a qualidade dos efluentes hídricos, levando ao aumento do consumo de produtos químicos para a corrente aquosa e/ou uso de tanque dreneiro.

A concentração e a composição dos sais presentes na água de formação variam de acordo com os campos de produção. Mais frequentemente são encontrados sais de sódio, cálcio e magnésio, sobretudo na forma de cloretos, e em menor extensão de sulfatos. Concentrações desde 30000 mg/L até 150000 mg/L são usualmente encontradas. Em geral, o cloreto de sódio é o sal inorgânico presente em maior quantidade. Por este motivo, a salinidade de um petróleo ou de uma água de formação é normalmente reportada com base em cloreto de sódio. (BRASIL, 2000; OLIVEIRA *et al*., 1996a; SJÖBLOM *et al*., 2003)

Os cloretos são certamente os mais ativos elementos causadores de corrosão que constituem as águas de formação. O seu efeito corrosivo está associado à decomposição (hidrólise) do cloreto de magnésio, e em menor extensão do cloreto de cálcio, quando em solução aquosa e submetidos a altas temperaturas, formando cloreto de hidrogênio gasoso, que se dissolve em fase aquosa formando ácido clorídrico, promovendo rápida corrosão. O cloreto de sódio praticamente não sofre hidrólise. (BRASIL, 2000; OLIVEIRA e FIGUEIREDO, 1989)

$$MgCl_2 + 2\ H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2\ HCl \uparrow$$

$$Fe + 2\ HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2 \uparrow$$

Não só o ácido clorídrico é extremamente corrosivo, como a corrosão pelo sulfeto de hidrogênio é acelerada em sua presença, já que ocorre a liberação de cloreto de hidrogênio, generalizando a corrosão. (BRASIL, 2000)

$$FeCl_2 + H_2S \rightarrow FeS + 2\ HCl \uparrow$$

Alekseev e Khutoryanskii (2000) estudaram a distribuição de cloretos nas correntes de processo das unidades de Destilação Atmosférica e a Vácuo. Segundo os autores, os cloretos inorgânicos se concentram principalmente nas frações mais pesadas (resíduo atmosférico e resíduo de vácuo), na água separada no vaso de topo da torre atmosférica e na água proveniente do sistema de vácuo.

Na configuração mais frequentemente encontrada (Figura 2), a dessalgação é feita em dois estágios. O óleo recebido pelas refinarias da PETROBRAS S.A. tem teores máximos de água e sal de 1% v/v e 570 mg sal /L (óleo + água). O óleo (A) é bombeado e pré-aquecido em permutadores trocando calor com correntes do processo. Uma corrente aquosa oriunda do segundo estágio de dessalgação (F) é adicionada ao óleo e dilui a concentração original de sais presentes. Alternativamente, uma corrente de água fresca (E), com teores muito reduzidos de sais, pode ser adicionada à corrente oleosa. Após passar pela válvula misturadora, a corrente então alimenta o vaso do primeiro estágio de dessalgação, onde um campo elétrico é aplicado. O produto de topo deste vaso é o óleo tratado (B) e o de fundo é a salmoura separada, que segue para tratamento.

O óleo tratado oriundo do primeiro estágio de dessalgação é novamente lavado com água fresca com teores muito reduzidos de sais (D) e alimenta o segundo estágio de dessalgação. O óleo tratado (C) deste vaso, agora com níveis ainda mais baixos de sais presentes, passa por outra bateria de aquecimento e segue para fracionamento. A água dita fresca é frequentemente oriunda de outros processos, podendo conter um teor de hidróxido de sódio ou amônio considerável (pH entre 8 e 12).

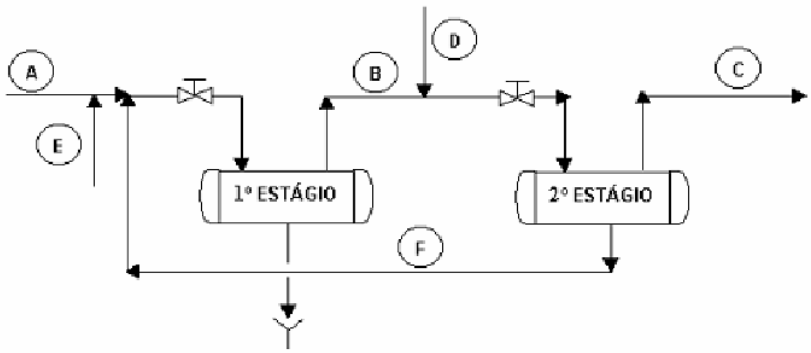

Figura 2: Esquema de processo de dessalgação eletrostática em dois estágios.
(COUTINHO, 2005)

O uso de produtos químicos desemulsificantes nas dessalgadoras é habitual. Estes produtos são elaborados para neutralizar o efeito dos agentes emulsificantes. São compostos surfactantes, e quando adicionados numa emulsão, migram para a interface, rompendo ou enfraquecendo o rígido filme interfacial e aumentando a taxa de coalescência das gotas. Eles podem ser adicionados às correntes oleosa ou aquosa, dependendo de suas características de solubilidade e funções ativas. (COUTINHO, 2005; KOKAL, 2005)

As refinarias da PETROBRAS S.A., implantadas no país entre os anos de 1953 e 1980, foram projetadas para processar basicamente petróleos leves, devido ao fato do Brasil ser, naquela época, um grande importador de petróleos do Oriente Médio. (FIGUEIREDO *et al*., 2004)

Com as descobertas nos últimos anos de óleos pesados (°API < 20), com alta viscosidade e alto índice de acidez total, se tornam necessários esforços no aprimoramento e/ou desenvolvimento da tecnologia de dessalgação de petróleos. Um dos maiores problemas na dessalgação de petróleos pesados é a formação de emulsões água-óleo muito estáveis. (WARREN, 2002b)

A presença de ácidos naftênicos e seus sais, que são surfactantes, tende a aumentar a estabilidade das emulsões pelo acúmulo destas espécies na interface água-óleo. Nas unidades industriais não é raro que a água de diluição utilizada no processo de dessalgação eletrostática tenha pH entre 8 e 12, em virtude da contaminação por hidróxido de sódio e amônio, causando a estabilização das emulsões de água em petróleos ricos em ácidos naftênicos. (GOLDSZAL *et al*., 2002; RODRIGUES, 2005; SJÖBLOM *et al*., 2003)

Uma separação óleo/água efetiva é o maior desafio na produção de óleos pesados e frequentemente envolve altos custos de capital (como vasos maiores) e altos custos operacionais (como aquecimento e uso de produtos químicos). (THOMASON *et al*., 2005)

Segundo Thomason *et al*. (2005), as maiores razões para uma desidratação mais desafiadora dos óleos pesados são:

- A alta viscosidade do óleo, que diminui a velocidade de separação gravitacional e também diminui a taxa de transporte dos produtos desemulsificantes para a interface das gotas de água;

- A pequena diferença entre as massas específicas do óleo e da salmoura, que também diminui a velocidade de separação gravitacional;

- A elevada concentração de agentes surfactantes, que ajudam na formação de emulsões muito estáveis.

Como a desidratação de óleos pesados é mais difícil, altas temperaturas são requeridas para reduzir a viscosidade e aumentar a taxa de sedimentação. Por outro lado, com o aumento da temperatura há um aumento na solubilidade da água no petróleo, como mostrado na Figura 3. Como conseqüência, o teor de água no petróleo dessalgado tende a ser maior para petróleos pesados, alcançando valores de *BS&W* de até 0,8% v/v. (CUNHA, 2005; WAINTRAUB *et al*., 2007)

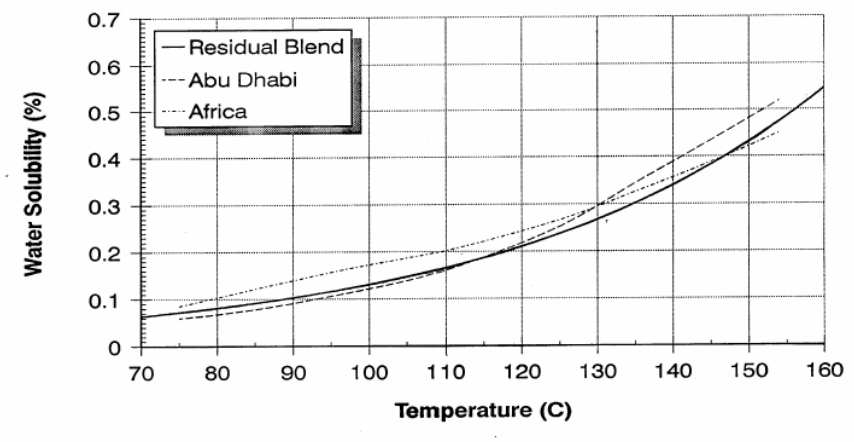

Figura 3: Influência da temperatura na solubilidade da água em petróleo. (WARREN, 2002a)

O aumento da temperatura citado anteriormente também causa uma redução na eficiência de dessalgação devido ao aumento da condutividade elétrica. O petróleo é altamente resistente à passagem da corrente elétrica, apresentando uma condutividade extremamente baixa à temperatura ambiente. Porém, ele pode apresentar elementos condutores associados à presença de sais, presentes na água, e metais, encontrados nos asfaltenos. O aumento de temperatura reduz a viscosidade do petróleo, diminuindo a resistência do fluido e aumentando a mobilidade das espécies ionizadas, causando um aumento da condutividade, o que resulta na diminuição do campo elétrico entre eletrodos para uma mesma potência disponível. A (Eq. 1) relaciona a potência disponível (P); o campo elétrico gerado (E); a distância entre eletrodos (d); a área longitudinal entre eletrodos (A); e a resistividade do petróleo (δ). (PERES, 2004; SANTOS e GUIMARÃES, 2005; WAINTRAUB *et al*., 2007; WARREN, 2002b)

$$P = \frac{d \cdot E^2 \cdot A}{\delta}$$

Eq. 1

Novos desenvolvimentos no projeto dos desidratadores, com aplicação na desidratação de óleos pesados, incluem técnicas de controle do campo eletrostático e sistemas de eletrodos especiais. Estes desenvolvimentos minimizam o impacto negativo do aumento da condutividade e da tendência à formação de arcos dos petróleos pesados. (WARREN, 2002b)

2.1 Eletrocoalescência

A introdução dos coalescedores elétricos como método de separação ocorreu por volta de 1910. Anteriormente, nos primeiros anos de industrialização, o processo de separação água-petróleo consistia em simplesmente fornecer tempo de residência suficiente para que a força gravitacional promovesse a estratificação dos fluidos, um processo que podia ser vagaroso ou até mesmo de impossível resolução para determinadas dispersões de água em óleo. (BRASIL, 2000; EOW *et al*., 2002; LUCAS, 1966; OLIVEIRA e FIGUEIREDO, 1989)

Nos anos seguintes várias unidades eletrostáticas foram testadas com sucesso na Califórnia, Texas e Louisiana. Contudo, naquela época a energia elétrica não era comumente encontrada nas regiões de produção, limitando a aplicação às unidades de refino. Na década de 60, devido à necessidade de melhorar a qualidade dos petróleos enviados às refinarias, o método de coalescência elétrica foi finalmente introduzido nas regiões de produção de petróleo. (LUCAS, 1966; OLIVEIRA e FIGUEIREDO, 1989)

Atualmente, os métodos existentes para a separação de emulsões de água em petróleo incluem separação gravitacional ou por centrifugação, tratamento térmico, desemulsificação química, ajuste de pH, desemulsificação eletrostática, método do congelamento/descongelamento, filtração, separação por membrana, radiação de microondas, energia de ultra-som, *etc*.. Comparada com as outras soluções, a desemulsificação eletrostática é a mais utilizada, tanto pelo aspecto ambiental quanto pelo econômico. (EOW *et al*., 2001; EOW e GHADIRI, 2002; NOÏK *et al*., 2006)

O processo de desidratação de petróleo auxiliado pela eletrocoalescência é empregado largamente, sendo considerado o melhor método de separação de emulsões de água em petróleo. A aplicação de campo elétrico para resolução de emulsões só é eficiente nas situações em que a fase dispersa é condutora, enquanto a fase contínua não o é. (EOW *et al*., 2001; EOW e GHADIRI, 2002; NOÏK *et al*., 2006)

O principal objetivo dos eletrocoalescedores é o aumento da taxa de coalescência das gotas de água em uma emulsão água-óleo, através da aplicação de um campo elétrico de alta tensão, de tal forma que as gotas atinjam tamanho suficiente para serem separadas da fase contínua por sedimentação gravitacional. (EOW e GHADIRI, 2002; WILLIAMS e BAILEY, 1986)

O funcionamento básico de um separador eletrostático é apresentado de forma simplificada na Figura 4. A emulsão de água em petróleo é alimentada em uma região próxima aos eletrodos, de tal modo que as gotas de água atravessem o campo elétrico através do qual ocorre a coalescência. Após ser atingido um tamanho crítico, as fases

aquosa e oleosa podem ser separadas por diferença de densidade, sendo que a fase aquosa, mais pesada, migra para o fundo do equipamento. O óleo com baixo teor de água deixa o separador pelo topo do equipamento. Logo, no separador eletrostático podem ser identificadas duas regiões: uma na qual predominam os fenômenos ligados à coalescência das gotas de água, devido ao campo elétrico; e outra que se sobrepõe à primeira, na qual predomina a separação por gravidade. (AIKETECH, 2005b)

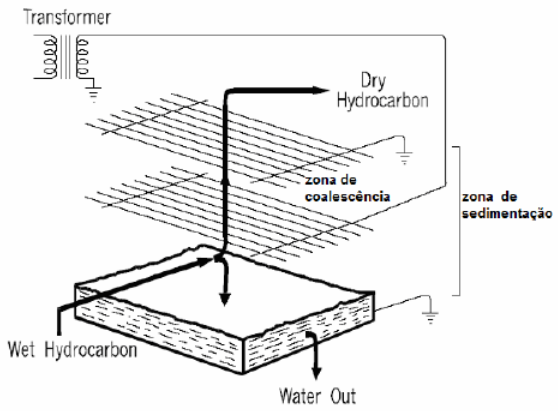

Figura 4: Esquema simplificado de um separador eletrostático. (WARREN *et al*., 1998)

Apesar do amplo uso, os mecanismos envolvidos no processo de eletrocoalescência ainda não estão totalmente compreendidos, em função da complexidade das interações eletrostáticas e hidrodinâmicas e também da dificuldade em definir o campo elétrico que é sentido pelas gotas. Um entendimento maior destes mecanismos pode fornecer o conhecimento para o projeto ótimo da geometria de eletrodo e do tipo de campo elétrico, e também pode ser utilizado para reduzir o tempo de residência, minimizando assim o tamanho do equipamento. (EOW *et al*., 2001)

2.1.1 Mecanismos Envolvidos na Separação Eletrostática

De um modo geral, a coalescência entre gotas ocorre em três estágios. No primeiro estágio, as gotas se aproximam uma da outra ficando separadas por um filme da fase contínua. O segundo estágio envolve o afinamento ou drenagem deste filme para reduzir a área interfacial. Quando o filme da fase contínua atinge certa espessura crítica,

qualquer perturbação ou instabilidade significativa causa sua ruptura como estágio final, ocorrendo então a coalescência. (EOW *et al*., 2001; NOÏK *et al*., 2006)

Acredita-se que a drenagem do filme seja a etapa limitante e que a pressão por capilaridade, a difusão superficial de surfactantes (efeito Marangoni) e as características reológicas da emulsão influenciem a duração desta etapa. Para que o filme líquido seja drenado de forma eficiente, é necessário que as gotas tenham energia cinética suficiente para vencer as forças viscosas que impedem a aproximação entre elas. Por isso, a coalescência de gotas grandes é mais fácil que a coalescência de gotas pequenas. De forma análoga, a coalescência é favorecida pela inserção de agitação vigorosa no meio fluido. Obviamente, se a agitação for excessiva, as tensões de cisalhamento podem também contribuir com a quebra das gotas muito grandes. Por isso, o nível de agitação deve ser cuidadosamente otimizado nos sistemas reais. (AIKETECH, 2005b; EOW *et al*., 2001)

Dependendo do tamanho e do movimento das gotas dispersas, diferentes mecanismos como efeitos hidrodinâmicos, movimento Browniano e força eletrostática, exercem diferentes papéis no processo de aproximação das gotas. Segundo Noïk *et al*. (2006), mesmo que não exista campo eletrostático, existe oportunidade das gotas de água se aproximarem por colisões sob diferentes condições de escoamento, como sedimentação, escoamento laminar e escoamento turbulento. Segundo Williams e Bailey (1986), alguma coalescência ocorre devido à sedimentação e movimento Browniano, mas estes efeitos são pequenos quando comparados à eletrocoalescência.

Uma gota de água suspensa entre um par de eletrodos sofre a ação de cinco forças, conforme indicado na Figura 5. A força gravitacional atua no sentido de mover a gota para o fundo do vaso. A força resultante do arraste viscoso imposto pelo óleo, atua elevando a gota em direção à saída de óleo. Quando a gota atinge certo tamanho crítico (diâmetro de corte) em que a força gravitacional é maior que as demais forças que sustentam a gota entre os eletrodos, ocorre a sedimentação. As forças eletrostáticas são capazes de promover a coalescência das gotas até que seja atingido o diâmetro de corte. As três forças eletrostáticas são: a força de atração entre dipolos induzidos e as forças

responsáveis pelos movimentos dieletroforético e eletroforético. (DRAXLER e MARR, 1993; SAMS e WARREN, 2004)

Se duas gotas estão suficientemente perto, a atração de van der Waals pode também tornar-se importante, ajudando a colocar em contato gotas próximas e mantendo-as juntas durante a coalescência, devido à tendência da tensão interfacial de minimizar a área superficial. (EOW *et al*., 2001)

Analisando o balanço de forças, pode-se concluir que a importância da força resultante do arraste viscoso aumenta em condições de alta velocidade e pequeno tamanho de gota. Logo, a hidráulica do equipamento é uma importante variável na melhoria do processo de separação. (AIKETECH, 2005b)

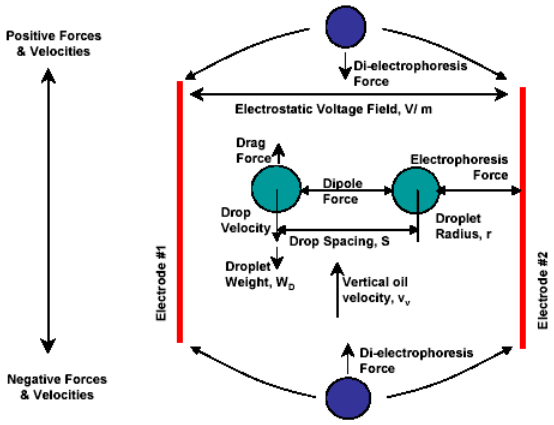

Figura 5: Forças atuantes em um separador eletrostático. (SAMS *et al*., 2004)

2.1.1.1 Coalescência Dipolar

A principal reação de uma gota de água em um meio de baixa constante dielétrica é a polarização através da reorientação com o campo elétrico, o que leva a formação de um dipolo induzido. Para um único dipolo induzido, as forças são iguais e opostas, o que gera uma força líquida nula na gota, fazendo com que a mesma não tenha movimento, exceto o de se alongar na direção do campo elétrico. Para dois dipolos induzidos adjacentes e com curta proximidade, as gotas podem tanto se atrair quanto se

repelir. (EOW *et al*., 2001; NOÏK *et al*., 2006; WATERMAN, 1965; WILLIAMS e BAILEY, 1986)

A equação clássica para a interação dipolo-dipolo entre duas gotas esféricas similares fornece a força de atração eletrostática, como mostrado na Eq. 2:

$$F = \frac{6 \cdot K \cdot E^2 \cdot r^6}{d^4}$$

Eq. 2

Onde K é a constante dielétrica do óleo; E é o campo elétrico; r é o raio da gota; d é a distância entre os centros das gotas. Pela expressão é fácil observar que as gotas maiores e relativamente próximas são as mais propensas a coalescer. A expressão da força assume que as gotas não são carregadas eletricamente e são de igual tamanho. Além disso, a deformação da gota, que ocorre na presença de um campo elétrico forte, é ignorada. A magnitude e a direção da força induzida entre as gotas variam com a orientação do campo elétrico. (EOW *et al*., 2001; WATERMAN, 1965; WARREN *et al*., 1998)

Waterman (1965) e Williams e Bailey (1986), consideram esta força a principal causadora de coalescência em campos eletrostáticos alternados e contínuos.

Segundo Williams e Bailey (1986), a coalescência eletrostática é uma combinação da coalescência dipolar e da eletroforese, também denominada coalescência migratória. A coalescência dipolar é devida à força atrativa dieletroforética entre duas gotas de água, a partir da polarização das mesmas em um campo elétrico.

2.1.1.2 Coalescência Eletroforética

Eletroforese é o movimento de uma gota de água carregada eletricamente sob a influência de um campo elétrico. A direção da força depende da polaridade da carga e da direção do campo elétrico. A coalescência resulta da colisão entre as gotas de água,

em virtude da rápida movimentação das mesmas entre os eletrodos. (EOW *et al*., 2001; EOW e GHADIRI, 2002; NOÏK *et al*., 2006; WILLIAMS e BAILEY, 1986)

Uma gota de água pode possuir carga devido à sua dupla camada elétrica ou ser carregada diretamente pelo contato com os eletrodos. As gotas devem reter suas cargas por uma distância suficientemente longa para atravessar o espaço entre os eletrodos, sob a presença do campo elétrico. (WILLIAMS e BAILEY, 1986)

Enquanto a coalescência dipolar funciona por todo seio do líquido em presença de campo elétrico, e é essencialmente independente da área de eletrodo, a coalescência por eletroforese remove gotas suspensas somente depois que as mesmas migram para a zona limite imediatamente adjacente ao eletrodo. (WATERMAN, 1965)

A coalescência migratória é mais efetiva quando um campo unidirecional é aplicado (campo elétrico de corrente contínua). Neste caso a direção do movimento da gota é fixa. Em um campo elétrico de corrente alternada a eletroforese tem seu efeito anulado pela rápida alternância na direção do mesmo. (SAMS e WARREN, 2004; WILLIAMS e BAILEY, 1986)

O campo elétrico de corrente contínua é capaz de produzir um rápido movimento eletroforético das gotas de água. Segundo Noïk *et al*. (2006), a eletroforese é a principal causa de coalescência neste tipo de campo elétrico.

2.1.1.3 Coalescência Dieletroforética

Dieletroforese é o mecanismo de movimento da gota produzido por uma fraca força translacional em um dipolo induzido na presença de um campo elétrico não uniforme (efeito de extremidade, por exemplo). As gotas com permissividade maior que a do meio contínuo, como é o caso das gotas de água em óleo, têm uma tendência de se mover em direção ao local com maior intensidade de campo elétrico. (EOW *et al*., 2001; NOÏK *et al*., 2006; WATERMAN, 1965)

Com algumas geometrias de eletrodo (como as placas paralelas), o campo elétrico é uniforme. Entretanto, para outras geometrias isso pode não ocorrer, causando conseqüências como quebra das gotas nas regiões com maior intensidade de campo elétrico e também migração das gotas (dieletroforese) neste campo elétrico não uniforme. (EOW e GHADIRI, 2002)

Em situações onde as gotas não são significativamente carregadas, como quando são usados eletrodos isolados, a dieletroforese é de grande importância para a coalescência. (EOW *et al*., 2001)

2.1.1.4 Processo de Sedimentação

A última etapa do processo de quebra de uma emulsão água-óleo consiste na sedimentação das gotas, que pode ser representada pela Lei de Stokes (Eq. 3),

$$V_s = \frac{g \cdot (\rho_a - \rho_p) \cdot d^2}{18 \cdot \mu_p}$$

Eq. 3

Onde, *Vs* é a velocidade relativa da gota de água dispersa através da fase oleosa contínua, também conhecida como velocidade de sedimentação da gota; *d* é o diâmetro da gota de água dispersa, μ_p é a viscosidade dinâmica do petróleo na temperatura de tratamento; ρ_a, ρ_p são as massas específicas na temperatura de tratamento da fase aquosa e do petróleo, respectivamente; *g* é a constante de aceleração gravitacional. (NOÏK *et al*., 2006)

Segundo Brasil (2000) e Noïk *et al*. (2006), embora a Eq. 3 seja apenas uma aproximação simplificada do movimento de sedimentação das gotas de água em uma fase oleosa contínua estagnada, ela indica os parâmetros físicos importantes que influenciam o processo de sedimentação gravitacional:

- Diferença de massas específicas, que por ter um valor geralmente pequeno, não é a variável que controla a sedimentação. Entretanto, como pode ser observado na Figura 6, existem casos (petróleos com baixo °API) em que esta diferença é tão pequena, ou mesmo negativa, que a decantação das gotas se torna difícil ou até impossível. Uma das soluções adotada nestes casos é a adição de diluente ao petróleo. Como a temperatura afeta no mesmo sentido as massas específicas da água e do óleo, observa-se que um aumento da temperatura pode até piorar a diferença de massas específicas para petróleos de muito baixo °API;

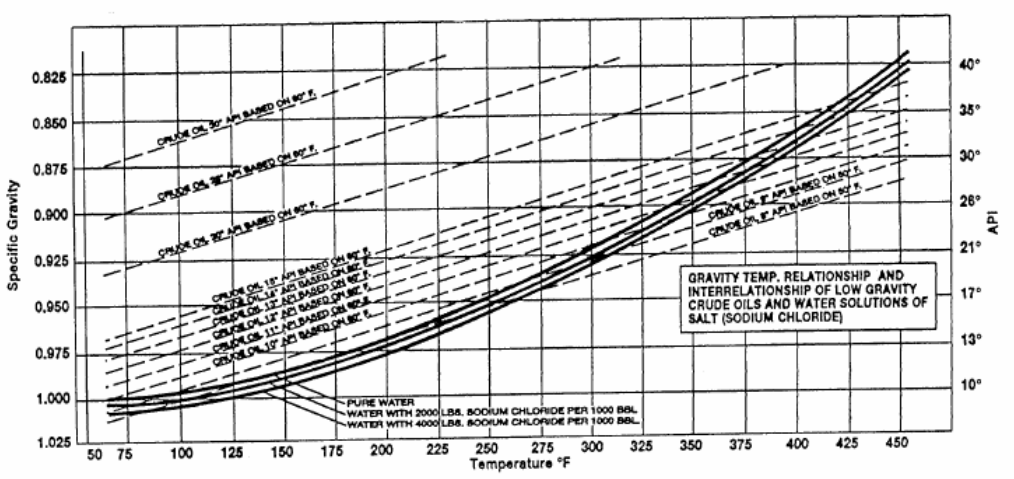

Figura 6: Diferença de massas específicas das fases aquosa e oleosa. (WARREN, 2002a)

- Viscosidade do petróleo, que embora dependa da composição do óleo, aumenta a uma dada temperatura à medida que o ° API do óleo diminui. A viscosidade diminui com o aumento da temperatura, o que aumentaria a velocidade de sedimentação. Entretanto, como a temperatura afeta tanto a diferença de massas específicas da água e do óleo como a viscosidade do óleo, é o parâmetro de sedimentação de Stokes ($(\rho_d - \rho_c)/\mu_c$) que determina como diferentes óleos são influenciados pela elevação de temperatura.

- Diâmetro das gotas, que mostra a grande importância da etapa de eletrocoalescência antes da sedimentação gravitacional, uma vez que a

velocidade de sedimentação é proporcional ao diâmetro da gota elevado ao quadrado.

Rigorosamente falando, a Lei de Stokes somente é válida quando o elemento esférico é rígido. Para gotas de salmoura em hidrocarbonetos, uma aproximação melhor é dada pela relação de Rybczynski-Hadamard (Eq. 4),

$$V_s = \frac{g \cdot (\rho_a - \rho_p) \cdot d^2}{6 \cdot \mu_p} \cdot \frac{(\mu_a + \mu_p)}{(3 \cdot \mu_a + 2 \cdot \mu_p)}$$

Eq. 4

com o mesmo significado para os subscritos citados anteriormente na Eq. 3. Se a viscosidade da salmoura for muito maior que a viscosidade do petróleo, isto é, uma gota esférica rígida, esta relação se reduz à Lei de Stokes. Nos casos usuais em que a viscosidade do petróleo é maior que a viscosidade da salmoura, a velocidade de sedimentação pode ser até 50% maior do que a calculada com a aproximação de esfera rígida. De qualquer forma, é fácil identificar em qualquer uma das duas equações que as propriedades físicas mais importantes são a diferença de massas específicas das fases e a viscosidade da fase contínua. (LUCAS, 1969)

2.1.2 Fatores que Afetam a Eletrocoalescência

Diversos fatores afetam o processo de eletrocoalescência, como a intensidade e o tipo de campo elétrico, a freqüência da corrente elétrica, a forma da onda do campo elétrico, as características e geometria dos eletrodos, as condições de escoamento, o tempo de residência da emulsão sob ação do campo elétrico, *etc.*. Os principais fatores são discutidos a seguir.

2.1.2.1 Natureza do Campo Elétrico

Para a separação de emulsões água-óleo são utilizados pelo menos quatro tipos de campo elétrico: corrente alternada (*alternating current* – AC), corrente contínua

(*direct current* – DC), corrente alternada combinada com corrente contínua (AC/DC) e corrente contínua pulsante (DC pulsante). Cada tipo de campo elétrico atua de acordo com diferentes mecanismos na coalescência das gotas de água. O campo AC tem predominantemente um efeito de polarização. O campo DC produz polarização e alinhamento da gota da mesma forma que o campo AC, mas devido à sua natureza unidirecional, também produz migração das gotas (eletroforese). Assim como no campo AC, o campo pulsante DC gera dipolos induzidos nas gotas de água. Sob a ação de um campo elétrico pulsante, cadeias de gotas (chamadas de colar de pérolas) podem ser observadas durante os períodos de alta tensão, seguido de coalescência durante os períodos em que a tensão é reduzida. (EOW e GHADIRI, 2002; WARREN *et al*., 1998)

Um fator a ser considerado para a escolha do tipo correto de campo elétrico é o teor da fase aquosa dispersa, já que a mesma é condutiva, o que pode resultar em curto-circuito do sistema. O campo AC é usado com eletrodos não isolados, pode tolerar elevados teores de água e tem uma natureza não eletrolítica, sendo usualmente utilizado na desidratação de petróleos. O campo AC é mais efetivo em dois pontos na dessalgadora: na entrada da dispersão e na interface óleo/água, pontos onde o teor de água é elevado. O campo DC é altamente eficiente para pequenas gotas de água, mas pode promover corrosão eletrolítica em virtude das correntes elétricas sustentadas unidirecionalmente, sendo usado apenas na desidratação de destilados de baixa condutividade. O campo combinado AC/DC possui a tolerância a elevados teores de água do campo AC com a alta eficiência do campo DC. O campo pulsante DC com eletrodos isolados foi desenvolvido para emulsões com alto teor de fase aquosa dispersa. (EOW e GHADIRI, 2002; NOÏK *et al*., 2006; WARREN *et al*., 1998)

Ao contrário das observações feitas por outros pesquisadores, Lee *et al*. (2001) identificaram que campos AC são mais efetivos em aumentar a coalescência que campos pulsantes DC.

2.1.2.2 Tensão e Freqüência do Campo Elétrico

Em quase todas as aplicações convencionais, um único nível de tensão é aplicado aos eletrodos. Gotas menores requerem tensões maiores para desenvolver uma força suficiente para superar a tensão interfacial e promover a coalescência. Entretanto, se a tensão é muito alta (campo elétrico crítico), as forças eletrostáticas podem exceder as forças interfaciais resultando em quebra e dispersão das gotas. Logo, o gradiente de tensão ótimo está situado entre o gradiente de tensão mínimo para ocorrer a coalescência e o campo elétrico crítico. (EOW e GHADIRI, 2003; NOÏK *et al*., 2006; SAMS e WARREN, 2004; WARREN, 2002b; WILLIAMS e BAILEY, 1986)

Um campo elétrico pode ter sua tensão ou sua freqüência moduladas com o auxílio de controladores eletrônicos, melhorando significativamente a desidratação em comparação aos campos elétricos convencionais. Estes controladores eletrônicos podem assumir funções essenciais de proteção do transformador enquanto estendem a capacidade de suprimento de potência sob condições de processo severas. (NOÏK *et al*., 2006; THOMASON *et al*., 2005; WARREN, 2002b)

2.1.2.3 Projeto e Revestimento dos Eletrodos

As características e geometria de um eletrodo (geralmente cilíndrico ou de placa) determinam o desempenho do eletrocoalescedor. (EOW e GHADIRI, 2002)

Em aplicações com campo DC, eletrodos não revestidos são usualmente posicionados verticalmente, permitindo que o crescimento da gota e sua sedimentação ocorram dentro do espaço entre eletrodos. Alguns coalescedores com campo AC contêm grades metálicas de eletrodos posicionadas horizontalmente, permitindo dessa forma que as gotas de água passem através dos eletrodos. (EOW e GHADIRI, 2002)

Geralmente, um eletrodo não isolado pode ser usado de forma eficiente quando o teor da fase dispersa representa até 15% da emulsão. Acima deste limite pode ocorrer curto-circuito. (EOW e GHADIRI, 2002)

A distância máxima entre os eletrodos é limitada pelos efeitos de extremidade e pela tensão que deve ser aplicada para criar um campo elétrico suficientemente alto. (EOW e GHADIRI, 2002)

2.1.2.4 Condições de Escoamento

Todos os eletrocoalescedores comerciais de campo AC até 1960 foram projetados para manter um alto grau de turbulência, rompendo assim as cadeias de gotas de água dispersas (colar de pérolas) que originam descargas elétricas ou arcos entre os eletrodos. Os eletrocoalescedores comerciais modernos adotam escoamento laminar, colocando assim o processo de sedimentação gravitacional em primeiro lugar dentro do vaso. Trabalhos de pesquisa também mostram que quando a intensidade do escoamento turbulento aumenta até certo ponto, ocorre a quebra ou dispersão das gotas. (NOÏK *et al*., 2006)

2.1.2.5 Tempo de Residência entre Eletrodos

A coalescência das gotas geralmente aumenta com o aumento do tempo de residência sob a ação do campo elétrico. Para emulsões em escoamento turbulento, a coalescência é efetiva em apenas alguns segundos. (EOW *et al*., 2001)

2.1.3 Tecnologias Típicas para Eletrocoalescência

As patentes pioneiras sobre equipamentos para eletrocoalescência foram depositadas por Cottrell (1911) e por Cottrell e Speed (1911). Os estudos iniciais usavam apenas corrente contínua, que provou ser mais eficiente para a desidratação de derivados de petróleo. Posteriormente, o uso de corrente contínua combinada com corrente alternada revelou ser consideravelmente melhor que o processo anterior na desidratação de petróleos. Finalmente, o estudo do processo de desidratação de petróleos exclusivamente com corrente alternada se mostrou o mais aconselhável, por ser extremamente eficiente e representar os menores custos de instalação e operação.

Eow e Ghadiri (2002) publicaram uma extensa revisão de patentes sobre a tecnologia de separação eletrostática de emulsões de água em óleo e a conjugação desta tecnologia com outros métodos de separação, conforme resumido na Figura 7. As referências citadas na Figura 7 devem ser consultadas na publicação original.

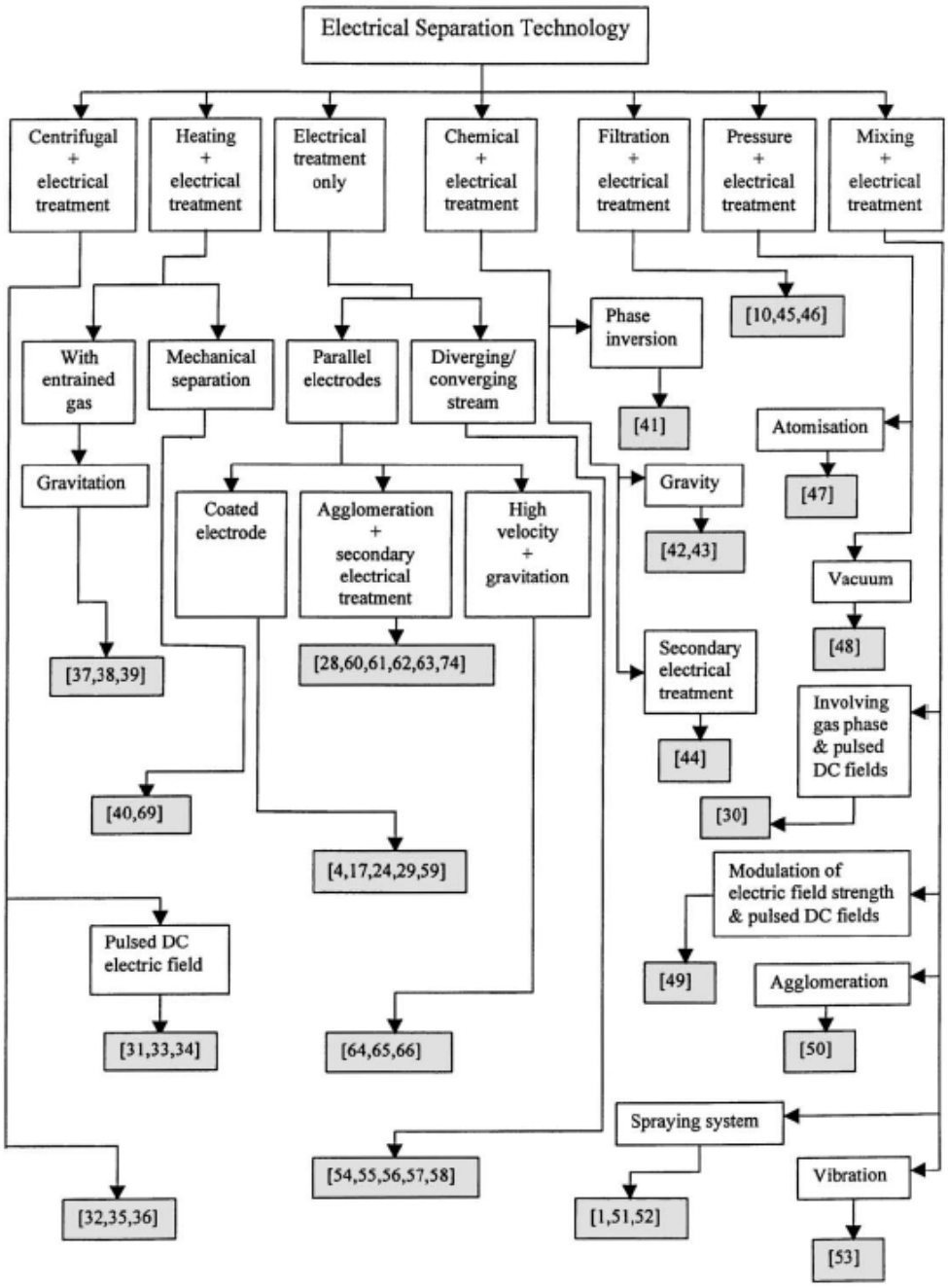

Figura 7: Tecnologia de separação eletrostática e suas combinações. (EOW e GHADIRI, 2002)

Noïk *et al*. (2006) fizeram um levantamento das tecnologias adotadas em tratadores eletrostáticos, descrevendo as características típicas de cada uma. A Tabela 1, gerada com base neste levantamento e atualizada de acordo com informações dos fabricantes, mostra as tecnologias de separação eletrostática de interesse para a dessalgação de petróleos. Na seqüência as principais tecnologias são detalhadas.

Tabela 1: Tecnologias de separação eletrostática para dessalgação.

	Bilectric®	*TriVolt e TriVoltmax*	*Dual Polarity®*	*EDD®*	*Dual Frequency®*
Fabricante	Petreco	Natco	Natco	Natco	Natco
Campo Elétrico	AC	AC	AC/DC	AC/DC	AC/DC
Principais Características	Três grades de eletrodos convencionais	Três e quatro grades de eletrodos convencionais respectivamente	Eletrodos compostos	Eletrodos compostos	Eletrodos compostos
	Reatância de 100% no transformador	Reatância de 100% no transformador	Reatância de 100% no transformador	PC-based Load Responsive Controller	PC-based Dual Frequency Load Responsive Controller
	-	-	Distribuidor de entrada de emulsão (patenteado)	Água de diluição em contracorrente com mistura eletrostática (patenteado)	-

2.1.3.1 Tratadores AC

É a tecnologia de desidratação eletrostática mais utilizada. Aplica um campo elétrico de corrente alternada de 50 a 60 Hz que acelera a coalescência das gotas. (THOMASON *et al*., 2005)

A diferença entre os tipos de tratadores AC está na forma em que a emulsão é introduzida no vaso, acarretando em escoamento laminar (tratador de baixa velocidade) ou turbulento (tratador de alta velocidade). (BRASIL, 2000)

Nos modelos de baixa velocidade, a emulsão é introduzida pela parte inferior do vaso e descarregada na fase aquosa, ao longo do seu comprimento, de tal forma que sofre uma lavagem capaz de remover sais cristalinos e outras partículas sólidas presentes na fase oleosa, além de promover alguma coalescência das gotas de água. À medida que sobe na direção do campo elétrico, a emulsão também sofre coalescência devido ao campo elétrico fraco estabelecido entre o eletrodo inferior e a interface água-óleo (aterrada). Quando a emulsão finalmente alcança o campo elétrico principal, com maior gradiente de tensão, ocorre o restante do processo. O modelo Silectric® do fabricante Petreco segue este arranjo (Figura 8). (BRASIL, 2000; COUTINHO, 2005; MESQUITA, 1990)

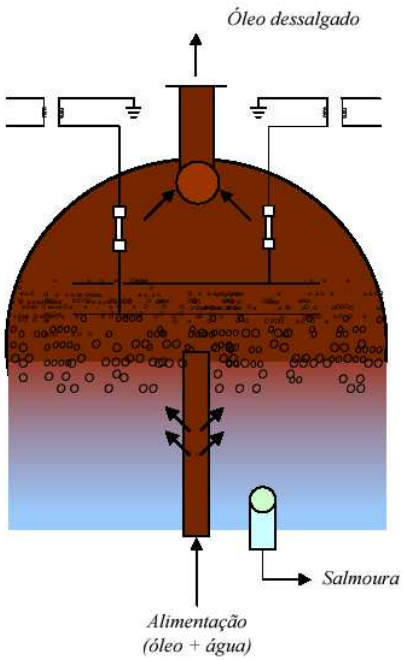

Figura 8: Dessalgadora de baixa velocidade. (COUTINHO, 2005)

Nos modelos de alta velocidade, a emulsão é injetada diretamente na região entre os eletrodos, podendo ser utilizados dois ou três níveis de grades. Quando são utilizados dois níveis de grades, a emulsão é injetada através de um distribuidor especial, de abertura variável e controle externo, conhecido como válvula distribuidora. Quando são utilizados três níveis de grades, as válvulas distribuidoras são substituídas por distribuidores fixos. A principal vantagem deste último tipo de tratador é a

duplicação da região de campo elétrico principal em função da introdução da terceira grade de eletrodos. Assim como no tratador de baixa velocidade, entre o eletrodo inferior e a interface água-óleo (aterrada) é estabelecido um campo elétrico fraco, prevalecendo nesta região o fenômeno de decantação e coalescência das gotas com a interface. (BRASIL, 2000; COUTINHO, 2005; MESQUITA, 1990; SAMS e WARREN, 2004)

O escoamento turbulento controlado e na direção horizontal imposto à emulsão nos tratadores de alta velocidade, causa uma circulação da emulsão abaixo dos eletrodos, o que aumenta a probabilidade das gotas alcançarem a distância ideal para a coalescência. Para se conseguir este efeito de circulação a vazão da emulsão deve ser limitada, e por isso estes tratadores são modulados. (BRASIL, 2000)

A Figura 9 ilustra uma dessalgadora com alimentação de carga do tipo alta velocidade. Os modelos Bilectric® do fabricante Petreco, EDGE® do fabricante Howe-Baker e TriVolt® do fabricante Natco seguem este arranjo. As diferenças entre eles se concentram na forma de ligação dos eletrodos, no tipo de transformador e em detalhes construtivos, como coletores e distribuidores. (COUTINHO, 2005)

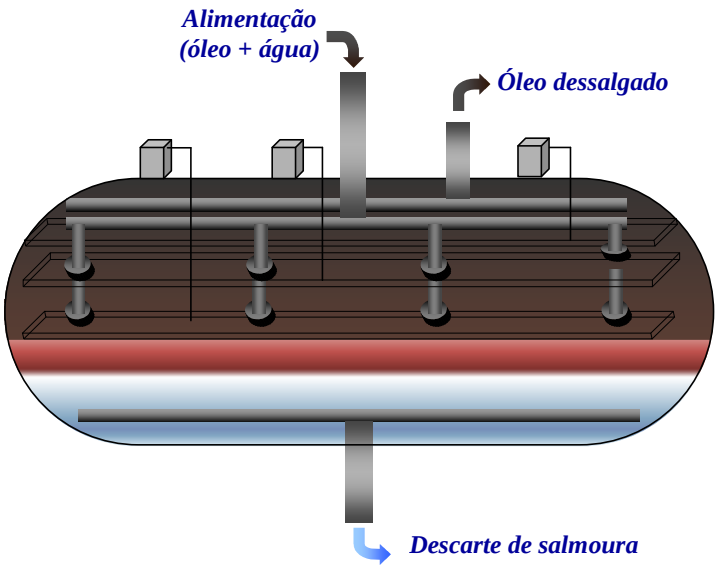

Figura 9: Dessalgadora de alta velocidade com três eletrodos.

Os eletrodos usados nos tratadores AC podem ser de dois tipos: A e B. O eletrodo tipo A se apresenta sob a forma de módulos e consiste de varas metálicas energizadas configurando um formato circular, e são tantos quanto o número de módulos que constituem o tratador. O eletrodo tipo B consiste de varas metálicas energizadas que se estendem uniformemente ao longo da seção longitudinal do vaso, conferindo ao tratador uma maior área total de eletrodos para um mesmo tempo de residência do petróleo. Como os tratadores de baixa velocidade não são divididos em módulos, só é utilizado o tipo B neste modelo. (BRASIL, 2000)

2.1.3.2 Tecnologia Dual Polarity®

Por volta de 1970, um processo denominado Dual Polarity® foi desenvolvido pelo fabricante Natco utilizando uma combinação de campos AC e DC, ganhando os benefícios de ambos e evitando os problemas de corrosão eletrolítica promovidos pelo campo DC. A configuração desta tecnologia é mostrada na Figura 10. (WARREN *et al.*, 1998)

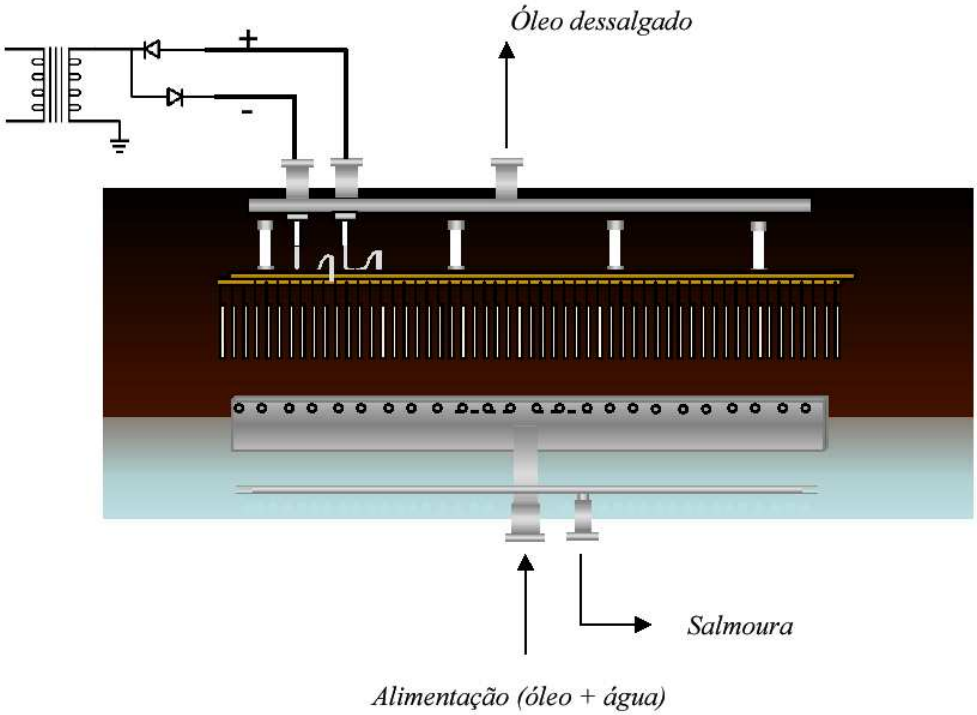

Figura 10: Tecnologia Dual Polarity®. (FONSECA, 2005)

Nesta configuração, os eletrodos são dispostos verticalmente e a emulsão submetida tanto a um campo DC de alta tensão, entre eletrodos adjacentes, quanto a um campo AC (50-60 Hz), entre os eletrodos e a interface água-óleo (aterrada), como mostrado na Figura 11. Uma ponte retificadora é responsável pela retificação da corrente alternada de alimentação, permitindo a passagem de apenas uma polaridade, ou seja, separando os componentes positivos e negativos do campo AC. Os eletrodos são conectados alternadamente nos pólos positivos e negativos, estabelecendo um campo elétrico contínuo. (COUTINHO, 2005; FONSECA, 2005; THOMASON *et al*., 2005; WARREN *et al*., 1998)

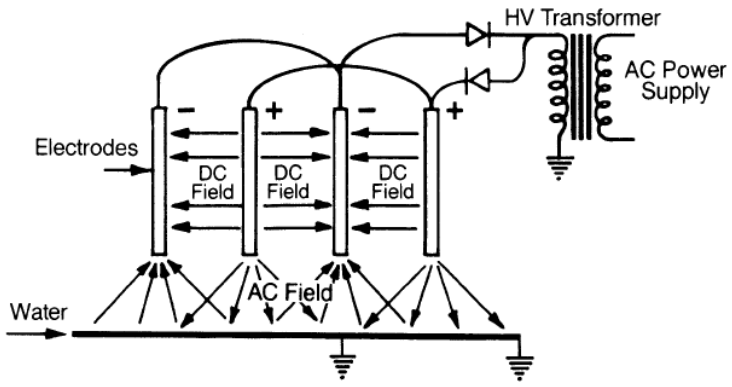

Figura 11: Aplicação de campo elétrico na tecnologia Dual Polarity®. (SAMS e WARREN, 2004)

A alimentação da carga é feita nas proximidades da interface água-óleo, em regime de escoamento laminar, sendo a emulsão primeiramente exposta ao campo AC de gradiente baixo, capaz de coalescer as maiores gotas de água. As demais gotas sobem juntamente com o óleo em direção ao campo DC de gradiente alto, que atua como uma seção de refinamento para coalescer até mesmo as menores gotas. (FONSECA, 2005; SAMS e WARREN, 2004; WARREN *et al*., 1998)

Nesta tecnologia são utilizados os chamados eletrodos compostos, placas feitas de fibra de vidro que possuem uma região condutiva, feita de grafite, localizada na parte central. Uma camada muito fina de água é adsorvida nas placas devido a materiais

polares presentes na resina. Diferentemente dos eletrodos convencionais (metálicos), em que mesmo quando um arco ocorre numa região localizada todo o campo elétrico colapsa, extinguindo o processo de desidratação, nos eletrodos compostos quando um arco ataca somente uma pequena área da placa é descarregada, eliminando assim arco contínuo e mantendo o processo em funcionamento. (FONSECA, 2005; NOÏK *et al*., 2006; THOMASON *et al*., 2005; WARREN, 2002b)

Segundo Warren (2002b), eletrodos compostos têm demonstrado grande eficiência na supressão de arcos e no aumento da coalescência. Resultados de desidratação comparativos usando eletrodos de aço e eletrodos compostos indicaram um aumento médio na desidratação de 56%.

Segundo o fabricante Natco, esta tecnologia possui as seguintes vantagens: fornece o dobro do gradiente de tensão de um campo AC, usando o mesmo transformador; permite maiores taxas de processamento, pois cria gotas maiores que nos tratadores AC convencionais; exige temperaturas de operação mais baixas; fornece teor de *BS&W* menor, enquanto trata maiores volumes de óleo em vasos menores. (FONSECA, 2005; NATCO GROUP, 2002a; SALLES e NEY, 2005)

2.1.3.3 Tecnologia EDD® (Electro-Dynamic® Desalter)

A tecnologia EDD® do fabricante Natco também é baseada na configuração AC/DC Dual Polarity® com eletrodos compostos, incorporando adicionalmente uma injeção de água de diluição, feita através de um distribuidor localizado na parte superior do equipamento, e um sistema eletrônico de controle do transformador, denominado Load Responsive Controller (LRC®). O sistema LRC® da tecnologia EDD® consiste de um transformador combinado com um dispositivo eletrônico que auto-regula o fluxo de corrente elétrica através do ajuste da potência do circuito primário do transformador, otimizando a tensão enviada ao tratador. O LRC® possui um detector de altas correntes (arcos), e assim, quando é detectada uma alta corrente, a tensão é desligada por um instante muito pequeno (micro segundos), fazendo com que o arco seja extinto e o processo continue com uma perturbação mínima. A configuração desta tecnologia é

mostrada na Figura 12. (NATCO GROUP, 2002b; NATCO GROUP, 2004a; NOÏK *et al*., 2006; WARREN *et al*., 1998; WARREN, 2002b)

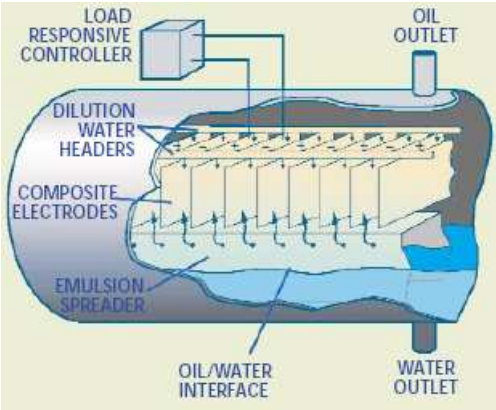

Figura 12: Tecnologia EDD®. (NATCO GROUP, 2002b)

No processo de dessalgação convencional, a água de diluição é totalmente adicionada à corrente oleosa e, após passar pela válvula misturadora, é alimentada à dessalgadora através de um distribuidor. Entretanto, manipulando a relação do tamanho da gota de água com a força do campo elétrico, o campo elétrico pode ser usado tanto para misturar quanto para separar. Para atingir este objetivo, parte da água de diluição é introduzida diretamente dentro do vaso, com o auxílio de um distribuidor, e escoa para baixo, passando entre os eletrodos dispostos verticalmente. A direção da água de diluição é contrária à da emulsão, que é introduzida abaixo dos eletrodos e escoa para cima, sendo o processo então em contracorrente. Parte da água de diluição continua sendo adicionada à corrente oleosa, passando pela válvula misturadora, para garantir que impurezas serão molhadas pela água. (NOÏK *et al*., 2006; PINTO *et al*., 2008; WARREN *et al*., 1998)

Quando a água de diluição escoa através dos eletrodos adjacentes, ela é submetida a um rápido aumento do gradiente de tensão na região pouco condutiva das placas, de tal forma que gotas grandes são dispersas em gotas pequenas. As gotas de água pequenas são submetidas então a um campo elétrico alto quando passam pela região condutiva das placas, onde as menores gotas de água coalescem e as maiores são dispersas, em tamanhos uniformes, ocorrendo então a mistura das gotas de água com as gotas de salmoura que escoam em contracorrente (mistura eletrostática). As gotas de

água com salmoura são submetidas a uma diminuição do gradiente de tensão na região pouco condutiva das placas e coalescem, descendo em direção à interface (Figura 13). A tecnologia LRC® torna este processo possível através dos níveis de tensão que são modulados e ajustados para adaptar o ritmo de escoamento da água de diluição com o ciclo de dispersão / mistura / coalescência / separação. O processo pode ser repetido muitas vezes durante o tempo de residência das gotas dentro do campo elétrico. (NOÏK *et al*., 2006; PINTO *et al*., 2008; WARREN *et al*., 1998)

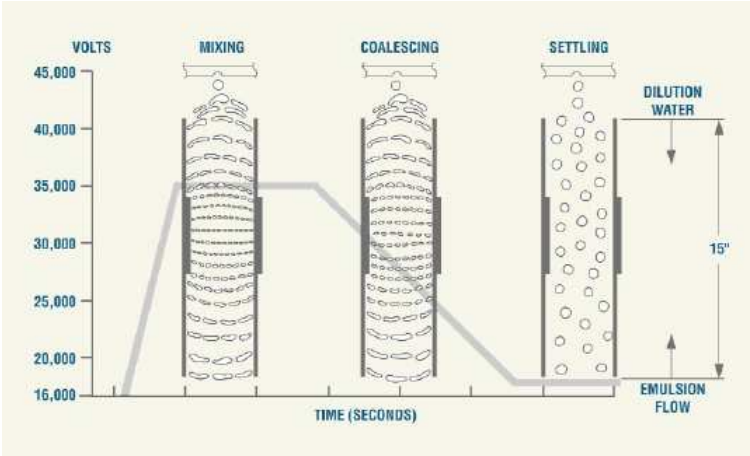

Figura 13: Variação da tensão com o tempo durante o processo EDD®. (NATCO GROUP, 2002b)

Neste processo são observadas duas eficiências de mistura, uma associada à válvula misturadora e outra associada à mistura eletrostática. Vale registrar que a maior parte do contato entre a salmoura e a água de diluição ocorre quando as gotas coalescem. Então, múltiplos ciclos de coalescência contribuem muito mais para a eficiência de contato do que a maior dispersão na válvula misturadora. (NOÏK *et al*., 2006; PINTO *et al*., 2008; WARREN, 1998)

Segundo o fabricante Natco, esta tecnologia possui as seguintes vantagens: fornece a eficiência de dois estágios de dessalgação em um único vaso; dobra a capacidade de sistemas com dois estágios; reduz o consumo de água de diluição; aumenta a eficiência de remoção de sal; aumenta a eficiência de mistura. (NATCO GROUP, 2002b)

2.1.3.4 Tecnologia Dual Frequency®

A tecnologia Dual Frequency® do fabricante Natco, assim como a tecnologia EDD®, também é baseada na configuração AC/DC Dual Polarity® com eletrodos compostos, e também possui um sistema eletrônico de controle do transformador, o Load Responsive Controller (LRC®). O sistema LRC® da tecnologia Dual Frequency® produz um campo elétrico que pode ser otimizado a partir da modulação da freqüência. A modulação da freqüência é a taxa de repetição da forma da onda, que afeta o transporte, o crescimento e a oscilação das gotas, e é diferente da freqüência base, que é a freqüência mínima requerida para prevenir a descarga completa das gotas de água dispersas. (NATCO GROUP, 2004b; NOÏK *et al*., 2006; PINTO *et al*., 2008; THOMASON *et al*., 2005; WARREN, 2002b)

Segundo Pinto *et al*. (2008), a tecnologia Dual Frequency® está baseada em seis parâmetros, sendo os três primeiros os mais importantes:

- Frequência base, responsável por atacar a condutividade do óleo;
- Frequência modulada, responsável por atacar a tensão interfacial do óleo;
- Forma da onda;
- Fator de deformação da forma da onda;
- Tensão mínima;
- Tensão máxima;

Tecnologias eletrostáticas convencionais de desidratação de petróleos, com transformadores com 50-60 Hz, exibem tipicamente uma rápida queda de tensão ou formação de arcos, o que reduz a eficiência do processo, uma vez que a tensão é menor

que a requerida para uma desidratação efetiva. O sistema LRC® da tecnologia Dual Frequency® reduz essa queda de tensão. (NOÏK *et al*., 2006)

A tecnologia Dual Frequency® modula a amplitude do campo DC em uma freqüência da ordem de 1 Hz, além de aumentar a freqüência base do campo AC para 800 a 1600 Hz. A possibilidade de aumentar a freqüência base (usualmente definida em 60 Hz) permite que o processo de eletrocoalescência seja otimizado para diferentes crus, pois à medida que a freqüência base aumenta, as forças eletrostáticas aumentam, aumentando significativamente a eficiência de desidratação. (NOÏK *et al*., 2006; PINTO *et al*., 2008; THOMASON *et al*., 2005; WARREN, 2002b)

Segundo o fabricante Natco, esta tecnologia possui as seguintes vantagens: aumento na capacidade de processamento para um vaso existente; menor teor de *BS&W* na saída; menor tamanho de equipamento. (NATCO GROUP, 2004b)

2.2 Modelagem do Processo de Tratamento Eletrostático de Petróleos

A literatura aberta não oferece muitos resultados sobre as diferentes formas de modelagem do processo de tratamento eletrostático de petróleos, fenomenológica, empírica e semi-empírica, indicando que o tema foi pouco explorado no meio técnico-científico. Porém, esta constatação não garante a não existência de modelos no meio industrial, onde o sigilo comercial impede que eventuais resultados cheguem à literatura aberta.

A análise da literatura disponível constata que os conhecimentos acerca dos fenômenos envolvidos em eletrocoalescência, apesar de terem evoluído significativamente, ainda não são suficientes para a proposição de modelos fenomenológicos rigorosos, ou seja, modelos em que o conhecimento fenomenológico é preservado na sua expressão máxima possível. Por outro lado, há bastante informação quanto às principais variáveis envolvidas nestes fenômenos. Por exemplo, para o caso da eletrocoalescência em campos de corrente alternada, como ocorre majoritariamente

na indústria de petróleo, a principal força envolvida é a força de atração entre dipolos induzidos, que é função da intensidade do campo elétrico, do tamanho das gotas e da constante dielétrica do meio contínuo. Logo, estas variáveis devem ser consideradas na modelagem do processo, desde que as mesmas possam ser medidas ou inferidas de forma relativamente simples.

A solução imediata para contornar a limitação da modelagem fenomenológica rigorosa é recorrer aos modelos empíricos. O problema de modelagem empírica do processo de tratamento eletrostático de petróleos consiste fundamentalmente em propor formas funcionais para a eficiência do processo, como função das variáveis livres e operacionais, a partir de informações oriundas de experimentos em escala piloto.

Modelos matemáticos do processo de desidratação, baseados nas variáveis operacionais, são considerados para inferir a eficiência de dessalgação. Para isso, considera-se que as etapas de mistura e separação das fases oleosa e aquosa são igualmente eficientes. Como todo sal pode ser considerado como essencialmente diluído na fase aquosa, o decréscimo do teor de sal na emulsão depende da eficiência do processo de desidratação eletrostática.

O modelo atualmente utilizado pela PETROBRAS S.A. para avaliação de dessalgadoras leva em conta apenas as propriedades físicas do óleo e da fase aquosa. Este modelo possui as seguintes limitações:

- Estabelece um diâmetro de corte fixo, o que significa que gotas com diâmetro menor que este permanecem na fase oleosa, enquanto gotas com diâmetro maior que este sedimentam;

- Não leva em consideração os fenômenos de eletrocoalescência;

- Não funciona bem para petróleos ultra-pesados.

2.2.1 Modelo Proposto por Lucas (1969)

Lucas (1969) comparou critérios de operação e projeto de equipamentos, encontrados em literatura, com resultados de teste de campo, com o objetivo de avaliar a aplicabilidade destas relações para campos de produção de petróleo pesado (9° API até 21° API). A partir destes testes, o autor propôs um modelo matemático empírico para o processo de desidratação eletrostática de petróleos com a forma da Eq. 5,

$$BS\,\&W_f = K_1 + K_2 \cdot Q + K_3 \cdot T + K_4 \cdot T^2$$

Eq. 5

Onde, $BS\&W_f$ é a fração volumétrica da fase dispersa no petróleo tratado; K_1, K_2, K_3 e K_4 são constantes que dependem da qualidade da carga; Q é a vazão de carga; T é a temperatura.

Com base no trabalho de Sjoblom e Goren (1966), que desenvolveram um modelo matemático para o processo de desidratação eletrostática de um derivado leve, o autor sugeriu que a fração volumétrica da fase dispersa no produto efluente de um decantador ($\phi_e{}^d$), com aplicação de campo elétrico, é dada pela Eq. 6,

$$\phi_e{}^d = \phi_f{}^d \cdot \left(1 - \frac{\theta_S}{R} \cdot e^E \cdot \psi_D\right)$$

Eq. 6

Onde, $\phi_f{}^d$ é a fração volumétrica da fase dispersa na carga; θ_S é o parâmetro de Stokes, relação entre a diferença de massa específica entre a fase aquosa e o petróleo, e a viscosidade dinâmica do petróleo, na temperatura de operação ($\Delta\rho/\mu$); R é a vazão de carga por unidade de área transversal; Ψ_D é um fator adimensional que depende da distribuição de tamanho de gota inicial; E é um grupo adimensional diretamente proporcional a segunda potência do gradiente de tensão.

Entretanto, o autor concluiu que o desempenho do processo de desidratação eletrostática para os petróleos pesados estudados dependia fundamentalmente das propriedades físicas das fases envolvidas, da vazão de carga e do gradiente de tensão utilizado, como descrito na literatura. Foi evidenciado que a fração volumétrica da fase dispersa e a distribuição de tamanho de gota na carga pouco afetavam o desempenho do processo de desidratação eletrostática.

2.2.2 Modelo Proposto por Oliveira *et al*. (1995a,b; 1996a,b) e Oliveira e Oliveira (2000)

Em estudos realizados na PETROBRAS S.A. entre 1994 e 2000, foram levantados dados em uma unidade piloto de desidratação eletrostática de petróleos (UPDEP) para emulsões artificialmente geradas a partir de petróleos com densidade entre 15,7° API e 28,7° API. Foi feita a proposição de um modelo matemático empírico do processo de desidratação eletrostática para cada petróleo testado, que considerou apenas propriedades físicas dos óleos e da fase aquosa e as variáveis do processo. Outras características, segundo os autores, apareceriam indiretamente como parâmetros do modelo de cada um dos óleos estudados. Como proposto, o modelo matemático de um determinado petróleo não poderia ser utilizado para descrever o comportamento de outros petróleos não ensaiados, pois os parâmetros estimados foram calculados para cada óleo. (FONSECA e COUTINHO, 2005; OLIVEIRA *et al*., 1995a,b; OLIVEIRA *et al*., 1996a,b; OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2000)

Para facilitar o estudo do processo e reduzir o número de variáveis, algumas variáveis foram agrupadas em um único parâmetro, como mostram as equações a seguir (Eq. 7, Eq. 8 e Eq. 9). A tensão entre eletrodos, V_e (Volts), e o espaçamento entre eletrodos, L_e (mm), foram agrupados no parâmetro gradiente de tensão entre eletrodos, GT (V/mm). A vazão volumétrica de petróleo na temperatura de operação, Q_p (mm³/s), a área da seção transversal do vaso tratador, A_T (mm²), e o espaçamento entre os eletrodos, L_e (mm), foram agrupados no parâmetro tempo de residência do petróleo entre os eletrodos, T_{RP} (s). As propriedades físicas viscosidade dinâmica do petróleo na temperatura de operação, μ_p (g/cm s), massa específica da fase aquosa na temperatura

de operação, ρ_a (g/cm³), e massa específica do petróleo na temperatura de operação, ρ_p (g/cm³), foram agrupadas no parâmetro *KP* (mm²/s), que está relacionado à velocidade de sedimentação das gotas, conforme descrito pela equação de Stokes (Eq. 3). (OLIVEIRA *et al*., 1995a,b; OLIVEIRA *et al*., 1996a,b; OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2000)

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

Eq. 7

$$T_{RP} = \frac{A_T \cdot L_e}{Q_p}$$

Eq. 8

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

Eq. 9

O modelo proposto por Oliveira *et al*. (1995a,b; 1996a,b) e Oliveira e Oliveira (2000) é apresentado a seguir (Eq. 10) e foi capaz de estimar de forma satisfatória a eficiência do processo de desidratação eletrostática. Os parâmetros do modelo para cada petróleo avaliado são apresentados na Tabela 2.

$$BS\,\&\,W_f = \left(A + \frac{B.KP}{T_{RP}}\right).GT^C$$

Eq. 10

Tabela 2: Parâmetros do modelo de Oliveira *et al*. (1995a,b; 1996a,b) e Oliveira e Oliveira (2000) para cada petróleo avaliado na UPDEP. (FIGUEIREDO *et al*., 2004)

Petróleo	*°API*	*A*	*B*	*C*	*Coeficiente de correlação (R^2)*	*Número de dados*
Marlim Sul	15,7	81,2260	34,6920	-0,9256	0,9470	39
Blend de Marlim	19,8	36,2093	20,7147	-0,7883	0,9136	26
Blend de Albacora	27,6	5,9188	28,8844	-0,6834	0,9957	27
Blend de Cabiúnas	28,0	5,1122	8,1350	-0,5215	0,9252	16
Árabe-leve + 22% de RAT	28,7	2,8988	5,0571	-0,4857	0,9056	25
Total de dados						*133*

Os autores concluíram, em concordância com os resultados obtidos por Lucas (1969), que a fração volumétrica da fase dispersa pouco afeta o desempenho do processo de desidratação eletrostática. Os autores também concluíram que a forma de preparo da emulsão pouco afeta o desempenho do processo. Entretanto, a distribuição e o diâmetro médio das gotas não foram medidos, não podendo ser correlacionados com a eficiência de desidratação eletrostática obtida. (OLIVEIRA *et al*., 1995a,b)

2.2.3 Modelos Propostos por Fonseca e Coutinho (2005)

Buscando a proposição de um modelo que pudesse ser usado para petróleos não ensaiados na UPDEP, Fonseca e Coutinho (2005) restimaram os parâmetros do modelo de Oliveira *et al*. (1995a,b; 1996a,b) e Oliveira e Oliveira (2000) utilizando os dados dos cinco petróleos, obtendo os resultados exibidos na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros do modelo de Oliveira *et al*. (1995a,b; 1996a,b) e Oliveira e Oliveira (2000) restimados por Fonseca e Coutinho (2005) para os cinco petróleos.

Número de experimentos = 133

R^2 *= 0,8199*

	Estimativa	*Desvio padrão*	*t-value*	*p*
A	9,3311	2,8162	3,3134	1,19E-03
B	16,3821	5,6117	2,9193	4,14E-03
C	-0,6542	0,0682	-9,5926	0,00E+00

Com o objetivo de obter um modelo que pudesse prever com menor erro a eficiência do processo de desidratação eletrostática, Fonseca e Coutinho (2005) propuseram uma modificação no modelo de Oliveira *et al*. (1995a,b; 1996a,b) e Oliveira e Oliveira (2000), acrescentando a informação da densidade API (Eq. 11). Os parâmetros do modelo foram estimados utilizando os dados dos cinco petróleos, obtendo-se os resultados exibidos na Tabela 4.

$$BS\,\&\,W_f = \left(A + \frac{B.KP}{T_{RP}}\right).GT^C + D \cdot API$$

Eq. 11

Tabela 4: Parâmetros do modelo de Fonseca e Coutinho (2005). (COUTINHO, 2005)

Número de experimentos = 133

R^2 *= 0,8855*

	Estimativa	*Desvio padrão*	*t-value*	*p*
A	8,1684	1,1278	7,2430	3,54E-11
B	2,9670	0,5563	5,3338	4,18E-07
C	-0,3724	0,0318	-11,7070	0,00E+00
D	-0,0341	0,0037	-9,3107	4,44E-16

Os autores concluíram que houve uma melhora em relação ao modelo anterior, já que o novo modelo explica agora aproximadamente 89% da variação dos dados experimentais.

Utilizando os mesmos dados experimentais que foram empregados no desenvolvimento dos modelos empíricos apresentados anteriormente, Fonseca e Coutinho (2005) desenvolveram dois modelos empíricos baseados em redes neurais, com o objetivo de comparar os resultados obtidos através das duas abordagens de modelagem, além de se fazer uma análise de sensibilidade das variáveis avaliadas no processo. A melhor rede neural obtida adotou como saída *BS&Wf* e como entradas *KP*, T_{RP}, *GT* e *API*, sendo o modelo com melhor capacidade preditiva dentre os testados pelos autores. Tal melhora é confirmada pelo valor de 0,99 obtido para a correlação entre os valores preditos e observados. A análise de sensibilidade confirmou que *API* deveria mesmo ser empregado no modelo, pois esta variável se revelou a segunda mais importante, logo após *KP*, seguindo-se de *GT* e T_{RP}.

2.2.4 Modelo Proposto por Coutinho (2005)

Coutinho (2005) reanalisou os estudos de Oliveira *et al*. (1995a,b; 1996a,b) e Oliveira e Oliveira (2000) com o objetivo de expandir a matriz de 133 dados, usada originalmente para a estimação de parâmetros, do total de 256 experimentos ensaiados. Após o tratamento dos dados, foi proposto um modelo empírico como apresentado na Eq. 12,

$$BS\,\&\,W_f = \left[A + B \cdot \ln(KP) + D \cdot \ln(T_{RP})\right] \cdot V_e^{(C0 + C1 \cdot Asfaltenos)}$$

Eq. 12

Onde *Asfaltenos* representa o teor de asfaltenos insolúveis em n-heptano (% m/m) dos petróleos testados.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros estimados para o modelo. A nova matriz de dados foi composta por 220 experimentos.

Tabela 5: Parâmetros do modelo de Coutinho (2005).

Número de experimentos = 220 R^2 *= 0,9075*				
	Estimativa	*Desvio padrão*	*t-value*	*p*
A	538,0623	153,7653	3,4992	5,67E-04
B	405,2115	106,2492	3,8138	1,79E-04
C0	-0,7749	0,0306	-25,3018	0,00E+00
C1	-0,0034	0,0008	-4,5430	9,24E-06
D	-284,0061	74,9126	-3,7912	1,95E-04

Segundo o autor, o modelo proposto pode ser considerado muito satisfatório, já que conserva as observações experimentais e tem boa predição em toda faixa experimental testada.

2.2.5 Modelos Baseados em Vazão de Petróleo por Área de Eletrodo

Informações coletadas na Howe-Baker por Silva e Chaves (1965) revelaram que este fabricante utiliza informações oriundas do monitoramento de desempenho de unidades industriais existentes para o projeto de novas unidades. Segundo os autores, a Eq. 13 é sugerida pela Howe-Baker para unidades de desidratação eletrostática de baixa velocidade, que operam com petróleo de densidade entre 25° API e 40° API, com viscosidade na temperatura de tratamento menor que 4,2 cSt e para um teor de água final no petróleo tratado abaixo de 0,50% v/v. (FIGUEIREDO *et al*., 2004; OLIVEIRA *et al*., 1996a)

$$\frac{Q_p}{A_e} = 6{,}84 \cdot API - 17{,}10$$

Eq. 13

Barlem (1978) estabeleceu a Eq. 14 baseada em informações extraídas de artigos técnicos da Petreco e do levantamento de desempenho de algumas unidades de desidratação eletrostática de alta velocidade existentes na PETROBRAS S.A.. Segundo

o autor, esta equação é válida para petróleos com densidade acima de 27° API, com viscosidade na temperatura de tratamento menor que 5,5 cSt e para um teor de água final no petróleo tratado abaixo de 0,25% v/v. (FIGUEIREDO *et al*., 2004; MESQUITA, 1990; OLIVEIRA *et al*., 1996a)

$$\frac{Q_p}{A_e} = 7{,}38 \cdot API - 63{,}49$$

Eq. 14

Oliveira e Figueiredo (1991), a partir de informações publicadas pelas firmas projetistas Natco, Petreco e Howe-Baker sobre unidades de desidratação eletrostática de alta e baixa velocidades, desenvolveram a Eq. 15, válida para petróleos com densidade entre 20° API e 28° API, com viscosidade na temperatura de tratamento entre 5,0 cSt e 10,0 cSt e para um teor de água final no petróleo tratado abaixo de 0,50% v/v. (FIGUEIREDO *et al*., 2004; OLIVEIRA *et al*., 1996a)

$$\frac{Q_p}{A_e} = 9{,}20 \cdot API - 83{,}06$$

Eq. 15

A partir de informações contidas em artigos russos, sobre unidades de desidratação eletrostática de baixa velocidade, Oliveira e Figueiredo (1991) desenvolveram a Eq. 16, válida para petróleos com densidade entre 27° API e 36° API, com viscosidade na temperatura de tratamento inferior a 3,0 cSt e para um teor de água final no petróleo tratado abaixo de 0,20% v/v. (FIGUEIREDO *et al*., 2004; OLIVEIRA *et al*., 1996a)

$$\frac{Q_p}{A_e} = 6{,}02 \cdot API - 56{,}82$$

Eq. 16

Onde (Q_p/A_e) é a vazão de petróleo por área de eletrodo (($m^3/d)/m^2$) e *API* é a densidade API do petróleo, para todas as equações mostradas acima.

Com base nos trabalhos citados acima, Figueiredo *et al*. (2004) concluíram que os procedimentos adotados pelos fabricantes Natco, Petreco e Howe-Baker são semelhantes para petróleos leves, não havendo necessidade de maiores informações além da densidade e da viscosidade do petróleo. A situação se complica para os petróleos pesados (° API < 20), existindo a necessidade de caracterização do mesmo e da realização de experimentos em unidade piloto, já que o comportamento destes petróleos é individual.

Zeidani e Bahadori (2008) desenvolveram as equações abaixo (Eq. 17 e Eq. 18) com base, respectivamente, em dados de dessalgadoras AC e Dual Polarity® instaladas em campos de produção Iranianos.

$$\frac{Q_p}{A_e} = 0{,}0784 \cdot API^2 - 0{,}4164 \cdot API + 0{,}306$$

Eq. 17

$$\frac{Q_p}{A_e} = 0{,}0703 \cdot API^2 + 1{,}1796 \cdot API - 22{,}65$$

Eq. 18

Onde (Q_p/A_e) é a vazão de petróleo por área de eletrodo (BPD/ft^2) e *API* é a densidade API do petróleo. O trabalho demonstrou a maior capacidade de tratamento da tecnologia Dual Polarity® comparada à tecnologia AC.

2.3 *Scale-up* do Modelo do Processo de Tratamento Eletrostático de Petróleos

Scale-up, no âmbito deste estudo, é a adaptação do modelo desenvolvido com dados de planta piloto para os equipamentos da planta industrial, muitas ordens de magnitude maior do que os de escala piloto. O grau de dificuldade do *scale-up* está intimamente relacionado à diferença de escala entre a planta piloto e o equipamento industrial. Para escalas da ordem de 1:10, o *scale-up* é geralmente fácil. Neste estudo, a diferença de escala entre equipamentos é da ordem de 10^5, o que exige uma atenção muito especial ao *scale-up*. (AIKETECH, 2005a)

As principais dificuldades envolvidas neste *scale-up* são:

- O acoplamento de fenômenos físicos desprezíveis em escala piloto, como o aparecimento de correntes convectivas no escoamento não isotérmico de grandes quantidades de líquido;

- O desenvolvimento de efeitos geométricos relevantes, como a perturbação do escoamento em extremidades;

- As diferenças nos campos elétricos, devido a efeitos de extremidades e do casco dos equipamentos comerciais;

- As diferenças na hidrodinâmica, já que na planta piloto a hipótese de velocidade uniforme de escoamento é boa, para uma primeira aproximação, enquanto no equipamento industrial a existência de zonas de recirculação elimina completamente a possibilidade de se utilizar esta aproximação. (AIKETECH, 2005a)

Todos esses pontos indicam que alguma reformulação do modelo é necessária durante o *scale-up*. Contudo, imagina-se também que os efeitos fundamentais são os mesmos nos dois sistemas, de maneira que parece correto esperar que apenas um ajuste

fino seja necessário para adaptar o modelo desenvolvido para a unidade piloto à unidade industrial. (AIKETECH, 2005a)

Lucas (1966) descreve a sistemática de projeto utilizada pela Petreco, que em função da falta de uma completa descrição fenomenológica, projeta seus equipamentos através de um processo de *scale-up*, com base em testes conduzidos em planta piloto. Os testes em planta piloto determinam alguns fatores como: capacidade máxima esperada, temperatura mínima de operação e produto químico apropriado. O trabalho alerta para o fato de que um *scale-up* linear não produz resultados satisfatórios, já que as unidades comerciais tratam mais óleo com menor consumo de potência e de produto químico do que a predição pela extrapolação linear dos dados da planta piloto sugere. O trabalho mostra que são utilizadas correlações empíricas para o *scale-up*, e que uma maneira de se obtê-las é retirando dados de boa qualidade de equipamentos comerciais existentes e duplicando os resultados em planta piloto. Uma das correlações empíricas utilizadas é mostrada abaixo (Eq. 19),

$$\left(\frac{Q_p}{A_e}\right)_{PI} = K \cdot Q_{PP}$$

Eq. 19

Onde, $(Q_p/A_e)_{PI}$ (BPD/ft^2) é a vazão de petróleo por área de eletrodo da unidade industrial; Q_{PP} (cm^3/min) é a vazão da planta piloto. O autor não informa o valor do parâmetro K.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo são utilizados dados de desidratação eletrostática obtidos em experimentos conduzidos, entre 2005 e 2007, na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE), instalada no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES) da PETROBRAS S.A.. Nestes experimentos foram levantados dados de desidratação eletrostática para emulsões artificialmente geradas a partir de sete petróleos nacionais. Estes óleos representam um retrato da produção e refino atual da PETROBRAS S.A., sendo ordenados na Tabela 6 em função da densidade API das amostras utilizadas nos experimentos.

Tabela 6: Petróleos ensaiados na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE). (AIKETECH, 2005a,b; AIKETECH, 2006a,b,c; AIKETECH, 2007a,b)

Petróleo	*°API*
A	27,8
B	26,7
C	23,1
D	23,0
E	19,3
F	17,1
G	13,0

Com o objetivo de obter dados industriais para a etapa de *scale-up* do modelo matemático empírico do processo de desidratação eletrostática de petróleos, a ser desenvolvido neste estudo, foram conduzidos dois testes em sistemas de dessalgação da PETROBRAS S.A.. As refinarias escolhidas foram: refinaria Presidente Bernardes (RPBC), localizada em Cubatão, SP; refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR), localizada em Araucária, PR. Do ponto de vista das refinarias, o principal benefício dos testes foi a otimização do desempenho das dessalgadoras. (CUNHA, 2008a,b)

O primeiro teste foi conduzido nas dessalgadoras da unidade de destilação atmosférica C da refinaria Presidente Bernardes (RPBC), no período de 02 a 06 de Julho de 2007, para *blends* de petróleos com densidade entre 24,0° API e 29,4° API. O teste seguinte foi conduzido nas dessalgadoras da unidade de destilação atmosférica e a vácuo U-2100 da refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR), no período de 14 a 17 de Janeiro de 2008, para *blends* de petróleos com densidade entre 26,0° API e 27,7° API. (CUNHA, 2008a,b)

Com o objetivo de reproduzir condições testadas na unidade industrial, novos dados de desidratação eletrostática foram obtidos na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE) em 2008, sendo utilizadas nestes experimentos amostras de *blends* de petróleos, água de diluição e salmoura coletadas na refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR) durante o teste conduzido nas dessalgadoras da unidade de destilação atmosférica e a vácuo U-2100.

Neste capítulo são descritas as metodologias empregadas na obtenção dos dados de desidratação eletrostática na unidade piloto e nas unidades industriais, além da descrição da caracterização efetuada nas amostras ensaiadas.

3.1 Caracterização dos Petróleos e Emulsões

Algumas propriedades foram escolhidas para caracterizar as amostras de petróleo e suas emulsões, conforme mostrado na Tabela 7. Neste capítulo serão descritos apenas os procedimentos experimentais que não são normalizados.

Tabela 7: Caracterização das amostras de petróleo e emulsão. (ASTM, 1996; ASTM, 1999; ASTM, 2000; ASTM, 2005a,b; ASTM, 2006; ASTM, 2007a,b,c)

Análise	*Norma padronizada*
Teor de água no petróleo	-
Teor de sal no petróleo	ASTM D6470
Viscosidade cinemática do petróleo	ASTM D445
Densidade do petróleo	ASTM D4052
Teor de asfaltenos no petróleo	ASTM D6560
Teor de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos no petróleo (SARA)	-
Teor de metais no petróleo	ASTM D4927
Teor de enxofre total no petróleo	ASTM D1552
Teor de nitrogênio total no petróleo	ASTM D5762
Tensão interfacial do petróleo	-
Condutividade do petróleo	ASTM D2624
Índice de acidez total do petróleo (IAT)	ASTM D664
Distribuição de tamanho de gotas na emulsão sintética	-

3.1.1 Determinação do Teor de Água em Petróleos e Emulsões

Todos os petróleos e emulsões tiveram seus teores de água total medidos pelo método de titulação volumétrica de Karl Fisher em um equipamento KF Titrando 841 da Metrohm ou similar (Figura 14).

Figura 14: Equipamento KF Titrando 841 da Metrohm.

A reação de Karl Fisher, mostrada abaixo, se baseia na oxidação do dióxido de enxofre por iodo, na presença de água. O ponto final da titulação é indicado automaticamente pelos eletrodos de platina, na presença de iodeto livre.

$$I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + SO_3$$

No início da análise, alíquotas entre 0,1 e 0,5 g foram pesadas e inseridas no titulador, sem nenhuma diluição, com o auxílio de seringas de vidro. A massa da amostra foi informada e o teor de água na amostra calculado automaticamente. Pelo menos duas réplicas foram feitas para cada amostra.

3.1.2 Determinação dos Teores de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA) no Petróleo

Os teores de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) no petróleo foram determinados por cromatografia em camada fina e detecção por ionização de chama, de acordo com o padrão PETROBRAS PE-3CE-00096-A. (PETROBRAS, 2008)

3.1.3 Determinação da Tensão Interfacial do Petróleo

A tensão interfacial dos petróleos foi medida, utilizando o método da gota pendente, em um tensiômetro DSA100 fabricado pela Kruss (Figura 15), localizado no Laboratório de Simulação e Controle de Processos (LMSCP) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, em triplicata, e utilizando água deionizada como fase contínua. Os valores reportados são os valores de equilíbrio da tensão interfacial.

Figura 15: Tensiômetro DSA100 da Kruss.

A tensão interfacial foi medida apenas para as amostras de petróleo ensaiadas na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE) entre 2005 e 2007, com exceção do petróleo G, cuja medição não foi possível em função da elevada viscosidade do óleo.

3.1.4 Determinação da Distribuição de Tamanho de Gotas na Emulsão

O procedimento abaixo foi utilizado para a determinação da distribuição de tamanho de gotas de água nas emulsões, por espalhamento de luz, em um equipamento Mastersizer 2000, com unidade de dispersão Hydro S, da Malvern Instruments (Figura 16).

Figura 16: Sistema Mastersizer 2000 com unidade de dispersão Hydro S da Malvern Instruments.

i. Colocava-se 200 mL de dispersante (s*pindle* branco) na unidade de dispersão e efetuava-se uma leitura de ruído de fundo (*background*);

ii. Adicionava-se petróleo ao dispersante para medir o *background* com o mesmo. O tamanho da alíquota adicionada, geralmente entre duas e oito

gotas, era determinado pela obscurescência alcançada, respeitando-se a faixa apropriada para medição (entre 3% e 30%);

iii. Após o *background* com o petróleo, realizava-se o alinhamento do laser, tornando-se necessário medir um novo *background* com o petróleo para que a opção de análise fosse habilitada;

iv. Efetuava-se a drenagem completa da unidade de dispersão e novamente adicionava-se 200 mL de dispersante para a realização da análise.

v. Uma alíquota da emulsão era adicionada à unidade de dispersão, levando-se em conta o limite de gotas do *background*. No modo padrão de análise, o equipamento realizava três leituras e fornecia suas respectivas distribuições de tamanho de gotas e uma média aritmética das mesmas. As leituras eram realizadas com o agitador da unidade de dispersão operando a uma rotação de 500 rpm.

As distribuições de tamanho de gotas de água na emulsão foram determinadas apenas para as amostras de petróleo ensaiadas na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE) entre 2005 e 2007.

3.2 Obtenção de Dados na Unidade Piloto de Tratamento Eletrostático (UPTE)

A unidade piloto de desidratação eletrostática de petróleos (UPDEP), utilizada em estudos realizados na PETROBRAS S.A. entre 1994 e 2000, foi desmontada, e após passar por diversas modificações, remontada em 2005, passando a ser denominada unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE).

A unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE) consiste de: sistema de bombeamento, medição e controle de vazão de carga; sistema de aquecimento, controle e indicação das temperaturas do processo; sistema de alimentação elétrica e medição da

tensão e da corrente elétrica; sistema de resfriamento, coleta e medição de vazão das fases removidas do processo; sistema de aquisição de dados; célula eletrostática. O fluxograma da unidade, com a configuração empregada na obtenção dos dados utilizados neste estudo, é apresentado na Figura 17.

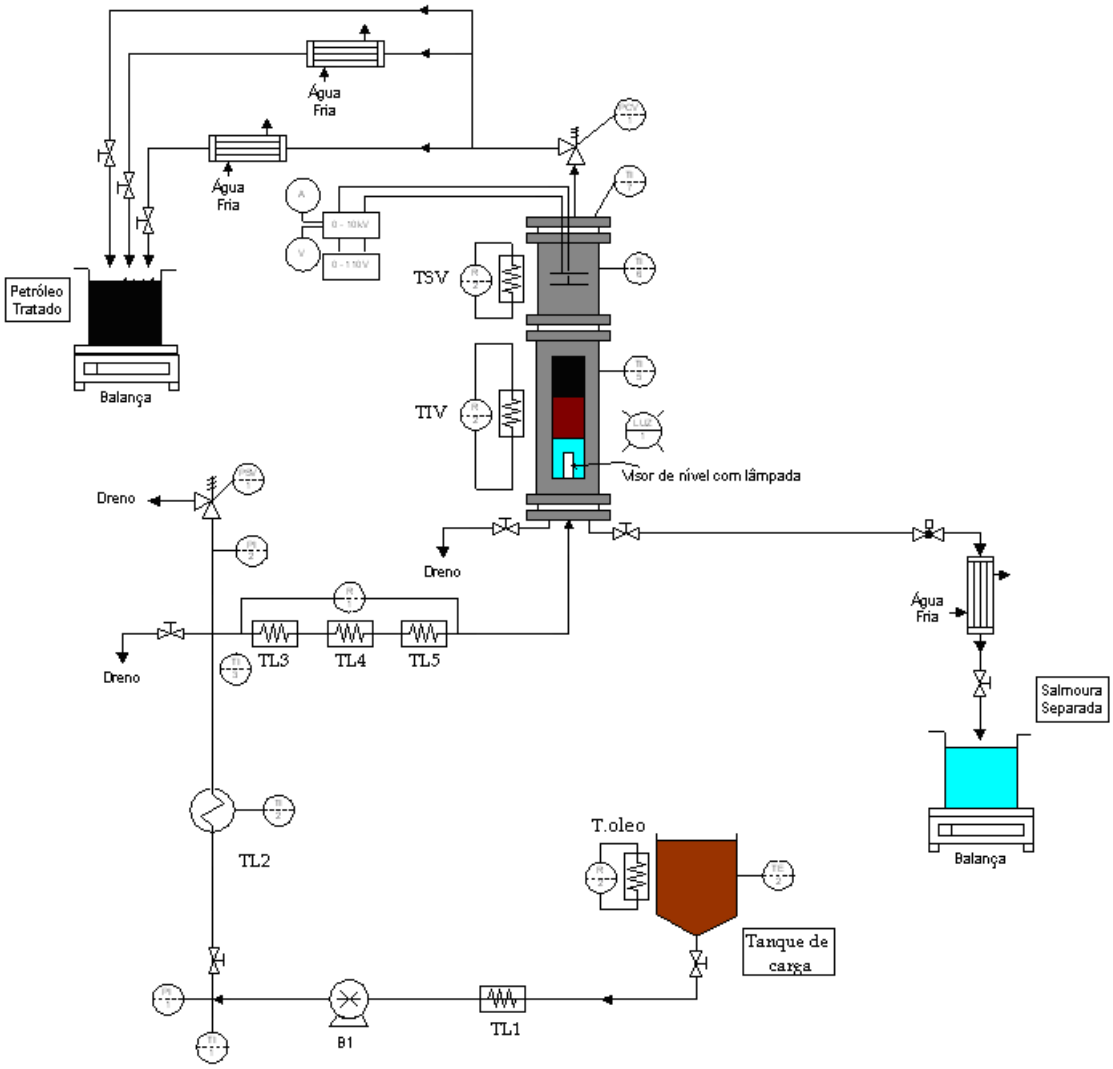

Figura 17: Fluxograma da unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE). (FONTES *et al.*, 2008)

O sistema de bombeamento, medição e controle de vazão de carga é constituído pelo tanque de carga e pela bomba dosadora de emulsão (tipo engrenagem), cujo controle de vazão é realizado, manualmente, através de um *Variac*. O procedimento de ajuste da vazão da bomba é feito através de uma curva de calibração.

O aquecimento da planta é feito por resistências elétricas (fitas de aquecimento), ligadas a controladores digitais de temperatura. Em apenas um ponto o aquecimento é feito através de um trocador de calor, que possui uma resistência de aquecimento por imersão. Para indicação da temperatura são utilizados termopares do tipo J, instalados em poços e também entre a parede externa da tubulação e as fitas de aquecimento. Após a seção de aquecimento, a carga é introduzida na célula eletrostática à temperatura de tratamento, sendo a temperatura da célula eletrostática monitorada pelos termopares TIV e TSV, localizados respectivamente no fundo e no topo da mesma. As temperaturas dos pontos TIV e TSV geralmente não diferem mais de 1 °C durante o processo de tratamento.

O sistema de alimentação elétrica é constituído por um transformador primário de tensão variável entre 0 V e 110 V, que alimenta um transformador de alta tensão de até 10 kV. Em dois multímetros são lidos, e registrados manualmente, os valores de tensão entre eletrodos no secundário e da corrente elétrica no primário do transformador.

No sistema de resfriamento, coleta e medição de vazão das fases removidas do processo, os efluentes da unidade, petróleo tratado e salmoura, são resfriados em trocadores de calor tipo serpentina, recolhidos em recipientes e pesados para a medição das vazões mássicas.

As amostras de petróleo tratado, recolhidas em intervalos de tempo definidos, são enviadas para análise do teor de água por Karl Fisher. Este procedimento é continuado até que seja confirmado o estado estacionário e o desvio padrão da variável de resposta seja inferior a 0,039% m/m, que é o desvio padrão global da unidade piloto de desidratação eletrostática de petróleos (UPDEP), calculado por Coutinho (2005) com

base na análise das réplicas puras obtidas em estudos realizados na unidade entre 1994 e 2000.

As leituras das variáveis são registradas através de um sistema de aquisição de dados, no intervalo de tempo que se desejar. Para indicação no sistema de aquisição, são utilizados conversores e um sistema de processamento e aquisição de dados. As variáveis registradas neste sistema são: temperaturas das zonas de aquecimento, temperaturas da célula eletrostática (inferior e superior), massas indicadas nas balanças e pressão de operação.

A célula eletrostática é constituída por duas partes principais: vaso de visualização da interface óleo-água (inferior), por onde é feita a alimentação da carga, e vaso de processo (superior), que conta com placas horizontais energizadas por corrente alternada. Em todos os experimentos conduzidos na obtenção dos dados utilizados neste estudo, foi adotada uma configuração de dois eletrodos com espaçamento de 46 mm entre os mesmos.

Durante os testes conduzidos na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE) entre 2005 e 2008, a unidade passou por pequenas, mas fundamentais, modificações para a garantia da estabilidade operacional, como: adaptações no sistema de resfriamento das amostras; substituição do inversor de freqüência, para controle da vazão da bomba de carga, por um *Variac*; instalação de potes de selagem nos manômetros. Mais recentemente, uma malha de controle de pressão está em fase de testes na unidade. Quando de sua operação, eliminará um dos maiores problemas operacionais da unidade, o ajuste da pressão de operação, já que na configuração atual a pressão de operação é controlada manualmente por meio de uma válvula (PCV) instalada na saída de petróleo tratado.

3.2.1 Obtenção da Emulsão Sintética

Para a realização dos testes de desidratação eletrostática na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE), diversas emulsões sintéticas foram preparadas, manualmente, utilizando os diferentes óleos estudados. No preparo das emulsões dos experimentos realizados entre 2005 e 2007, utilizou-se água destilada como água de diluição, com exceção de experimentos adicionais no ponto central para os petróleos A, B, C, D e E, onde foi empregada uma água alcalina de pH 9. Nos experimentos realizados em 2008, as emulsões foram preparadas com as amostras de *blends* de petróleos, água de diluição e salmoura coletadas na refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR).

As emulsões sintéticas foram preparadas em bateladas de 3 L, em condição padrão de agitação e tempo de cisalhamento, utilizando um sistema de dispersão Ultra-Turrax® T 25 basic. A condição padrão foi definida pela posição 1 do sistema de dispersão, equivalendo a uma rotação de 11000 rpm, empregada por três minutos.

A influência da intensidade de cisalhamento foi avaliada em experimentos adicionais no ponto central para os petróleos A, B, C, D e E, com o objetivo de se avaliar o efeito da modificação da distribuição de tamanho de gotas na emulsão sintética. Nestes experimentos foi adotada uma rotação de 16000 rpm, empregada por três minutos.

Nos experimentos realizados com os petróleos C, D, E, F e G, fez-se necessária a adição de produto químico desemulsificante, à emulsão sintética, para fins de melhoria da estabilidade operacional da unidade. Foi utilizada a mínima dosagem necessária do desemulsificante Dissolvan 961, de maneira a minimizar a influência do produto sobre a eficiência do processo de desidratação eletrostática.

A influência do teor de desemulsificante sobre a eficiência do processo de desidratação eletrostática foi avaliada em experimentos adicionais no ponto central para os petróleos A, B, C, D e E. Para os petróleos A e B, cujos experimentos foram feitos

sem desemulsificante, foi avaliada a influência da dosagem de 20 ppm do desemulsificante Dissolvan 961. Para os petróleos C, D e E, cujos experimentos foram realizados com 40 ppm de desemulsificante Dissolvan 961, foi avaliada a influência da não utilização do produto químico.

3.3 Obtenção de Dados na Refinaria Presidente Bernardes (RPBC)

A unidade de destilação atmosférica C da refinaria Presidente Bernardes (RPBC) possui dois estágios de dessalgação, denominados neste estudo de vaso A (primeiro estágio) e vaso B (segundo estágio). No teste conduzido nesta unidade os dois estágios de dessalgação foram avaliados.

O vaso A possui seis módulos e três níveis de grades de eletrodos retangulares, energizadas por corrente alternada, com espaçamento de 168 mm entre as mesmas. O vaso B possui cinco módulos e três níveis de grades de eletrodos circulares, energizadas por corrente alternada, com espaçamento de 177 mm entre as mesmas.

Os sistemas de alimentação elétrica dos vasos A e B são constituídos por três transformadores com níveis de tensão no secundário de: 16,5 kV, 18,0 kV e 23,0 kV. A tensão e a amperagem de cada transformador são acompanhadas através do SDCD (sistema digital de controle distribuído) e estão disponíveis no banco de dados de processo da refinaria, o *Plant Information* (PI).

Os dois estágios de dessalgação operam com água proveniente de uma unidade de tratamento de água ácidas como água de diluição, sendo a injeção feita através de sistemas independentes. Não é feita injeção de água de diluição na bateria de pré-aquecimento.

3.4 Obtenção de Dados na Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR)

A unidade de destilação atmosférica e a vácuo U-2100 da refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR) possui dois estágios de dessalgação, conforme mostrado na Figura 18. O primeiro estágio possui três vasos em paralelo, denominados neste estudo de vasos A, B e E. O segundo estágio possui dois vasos em paralelo, denominados neste estudo de vasos C e D. No teste conduzido nesta unidade os vasos B e E foram avaliados.

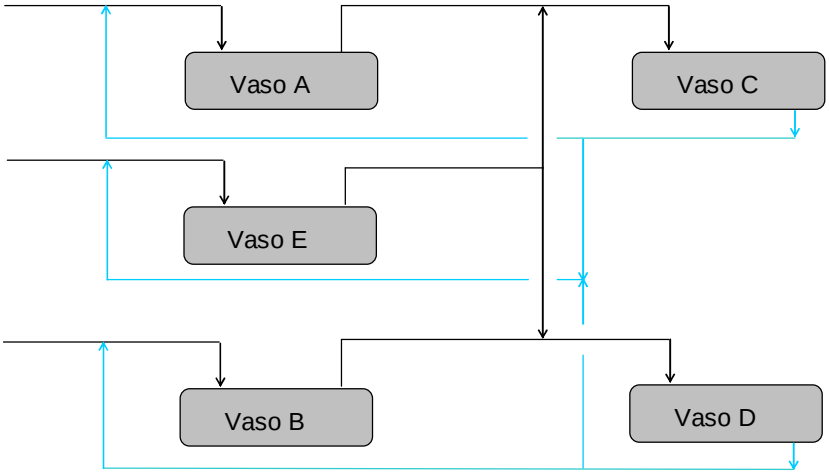

Figura 18: Esquema simplificado do sistema de dessalgação da refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR).

O vaso B possui seis módulos e dois níveis de grades de eletrodos circulares, energizadas por corrente alternada, com espaçamento de 166 mm entre as mesmas. O vaso E possui seis módulos e três níveis de grades de eletrodos retangulares, energizadas por corrente alternada, com espaçamento de 203 mm entre as mesmas.

Os sistemas de alimentação elétrica dos vasos B e E são constituídos por três transformadores com níveis de tensão no secundário de: 16,5 kV e 23,0 kV. A tensão e a amperagem de cada transformador do vaso E são acompanhadas através do SDCD (sistema digital de controle distribuído) e estão disponíveis no banco de dados de

processo da refinaria, o *Plant Information* (PI). Para o vaso B estas variáveis não estão no SDCD, sendo acompanhadas através dos voltímetros e amperímetros de campo.

O segundo estágio de dessalgação opera com água proveniente de uma unidade de tratamento de água ácidas como água de diluição. O sistema de dessalgação opera com recirculação de salmoura do segundo para o primeiro estágio, conforme mostrado na Figura 18. É feita injeção de água de diluição na bateria de pré-aquecimento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foi objetivo do estudo atual: a análise das variáveis do processo de desidratação eletrostática de petróleos, por meio da avaliação dos dados experimentais obtidos na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE) e em testes conduzidos nas dessalgadoras da unidade de destilação atmosférica C da refinaria Presidente Bernardes (RPBC) e da unidade de destilação atmosférica e a vácuo U-2100 da refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR); a comparação entre a eficiência do processo de desidratação eletrostática nas unidades piloto e industrial, a partir da duplicação na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE) de condições ensaiadas no teste conduzido nas dessalgadoras da refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR); a proposição de um modelo matemático empírico do processo de desidratação eletrostática de petróleos, a partir dos dados experimentais obtidos na unidade piloto; o *scale-up* do modelo, a partir dos dados dos testes industriais, para a predição do desempenho de unidades industriais.

Todas as análises estatísticas apresentadas neste capítulo foram realizadas com o programa computacional Statistica versão 6.0. (STATSOFT, 1984-2001)

4.1 Variáveis do Processo de Desidratação Eletrostática de Petróleos

No tratamento eletrostático de petróleo, as variáveis do processo podem ser classificadas como:

- Variáveis livres: relacionadas com a natureza das fases originais (petróleo e água) ou com as características da emulsão formada;

- Variáveis operacionais: função das condições operacionais empregadas;

- Variáveis de resposta: utilizadas para a caracterização da qualidade do produto ou para o monitoramento do processo em questão.

A seguir são apresentadas as variáveis livres contempladas neste estudo, que englobam as propriedades físico-químicas importantes para o desempenho do processo de desidratação eletrostática (Tabela 7), além de outras variáveis importantes para o processo que serão determinadas numericamente:

- Teor de água no petróleo ($BS\&W_p$);
- Densidade API do petróleo (*API*);
- Teor de saturados no petróleo (*SAT*);
- Teor de aromáticos no petróleo (*ARO*);
- Teor de resinas no petróleo (*RES*);
- Teor de asfaltenos no petróleo (*ASF*);
- Teor de enxofre total no petróleo (*S*);
- Teor de nitrogênio total no petróleo (*N*);
- Teor de níquel no petróleo (*Ni*);
- Teor de vanádio no petróleo (*V*);
- Teor de ferro no petróleo (*Fe*);
- Índice de acidez total do petróleo (*IAT*);

- Tensão interfacial do petróleo (γ)[1];
- Condutividade do petróleo (σ)[1];
- Viscosidade dinâmica do petróleo na temperatura de operação (μ_p);
- Massa específica do petróleo na temperatura de operação (ρ_p);
- Massa específica da fase aquosa na temperatura de operação (ρ_a);
- Diferença de massa específica entre a fase aquosa e o petróleo na temperatura de operação ($\Delta\rho$).

O teor de sal no petróleo não será considerado como variável livre, já que neste estudo será proposto um modelo matemático empírico do processo de desidratação eletrostática de petróleos. Modelos matemáticos do processo de desidratação podem ser considerados para inferir a eficiência de dessalgação. O número de variáveis envolvidas no processo de dessalgação é muito maior do que no processo de desidratação.

As distribuições de tamanho de gotas de água na emulsão foram determinadas apenas para as amostras ensaiadas na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE) entre 2005 e 2007. Mas como a determinação não foi feita em todos os experimentos, esta propriedade não poderá ser considerada como variável livre neste estudo.

Com o objetivo de estimar a viscosidade do petróleo em temperaturas elevadas, será utilizada a Eq. 20, cujas constantes *A* e *B* são ajustadas tomando-se por base os dados de viscosidade cinemática obtidos em três temperaturas. (FIGUEIREDO *et al.*, 2004)

---

[1] Somente para as amostras de petróleo ensaiadas na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE) entre 2005 e 2007.

$$\log\log(\nu_p + 0{,}7) = A + B \cdot \log(T)$$

Eq. 20

Onde, ν_p (mm²/s) é a viscosidade cinemática do petróleo na temperatura T (K).

Para o ajuste das massas específicas do petróleo e da fase aquosa em função da temperatura, serão utilizadas a Eq. 21 e a Eq. 22, respectivamente. (FIGUEIREDO *et al*., 2004)

$$\rho_p = \left[(\rho_{20})^2 - 0{,}0012 \cdot (T - 20)\right]^{0,5}$$

Eq. 21

$$\rho_a = 0{,}99965 + 2{,}0438E^{-4} \cdot T - 6{,}1744E^{-5} \cdot T^{1,5}$$

Eq. 22

Onde, ρ_p (g/cm³) é a massa específica do petróleo na temperatura T (°C); ρ_{20} (g/cm³) é a massa específica do petróleo na temperatura de 20°C; ρ_a (g/cm³) é a massa específica da fase aquosa na temperatura T (°C).

As variáveis operacionais e de resposta para cada conjunto de dados serão discutidas nas seções seguintes.

4.2 Análise dos Dados Experimentais Obtidos na Unidade Piloto de Tratamento Eletrostático (UPTE)

Nos experimentos realizados na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE) entre 2005 e 2007, foram avaliados os efeitos das variáveis livres (Seção 4.1) e operacionais na desidratação de emulsões sintéticas de petróleos quando submetidas ao tratamento eletrostático. As variáveis ensaiadas para cada um dos sete óleos foram: teor de água na emulsão sintética ($BS\&W_i$); gradiente de tensão entre eletrodos (GT); temperatura de operação (T); e tempo de residência entre eletrodos (T_{RP}). O efeito

principal de cada variável, desprezando os efeitos combinados, foi avaliado com base em um plano experimental meio-fatorial em dois níveis, com três réplicas no ponto central para avaliação do erro experimental, conforme mostrado na Tabela 8. Os experimentos, por óleo, foram realizados de forma aleatória para minimizar a possível influência de fatores externos. Como variável de resposta foi medido o teor de água no petróleo tratado ($BS\&W_f$) pelo método de Karl Fisher (Seção 3.1.1). O nível de corrente elétrica foi usado apenas como indicativo da estabilidade operacional.

Tabela 8: Planejamento experimental dos testes realizados na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE).

Experimento	$BS\&W_i^*$	GT^*	T^*	T_{RP}^*
1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1	1
3	-1	1	-1	1
4	-1	1	1	-1
5	1	-1	-1	1
6	1	-1	1	-1
7	1	1	-1	-1
8	1	1	1	1
9 (C)	0	0	0	0
10 (C)	0	0	0	0
11 (C)	0	0	0	0

*Variável normalizada.

No total foram ensaiados 83 experimentos válidos na fase de operação da unidade piloto. Os efeitos da alcalinidade da água de diluição, da intensidade de cisalhamento no preparo da emulsão sintética e do teor de desemulsificante, sobre a eficiência do processo, foram observados em experimentos adicionais no ponto central, para alguns dos petróleos testados, para a observação qualitativa da resposta do processo quanto à manipulação de outras variáveis importantes, mas não contempladas no plano experimental. Os experimentos em que estes efeitos foram avaliados (15 dados) foram excluídos da matriz de dados no presente estudo. Os planos experimentais

dos petróleos F e G não foram concluídos em função de problemas operacionais na unidade piloto. A base de dados para este estudo foi composta então por 68 experimentos. A caracterização dos petróleos e a região experimental dos dados são mostradas na Tabela 9 e na Tabela 10, respectivamente.

Tabela 9: Caracterização dos petróleos ensaiados na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE).

Variável		*Unidade*	*Petróleo*						
			A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
Densidade API do petróleo		°API	27,8	26,7	23,1	23,0	19,3	17,1	13,0
Viscosidade cinemática do petróleo	30°C	mm^2/s	26,4	32,3	69,3	68,3	-	-	-
	40°C		18,1	21,4	41,4	40,2	146,9	516,4	6418
	50°C		13,5	15,2	27,6	26,4	89,2	258,8	2464
	60°C		-	-	-	-	55,4	133,8	1068
Teor de saturados no petróleo		% m/m	54,3	48,2	44,1	45,0	40,2	40,9	43,4
Teor de aromáticos no petróleo		% m/m	24,1	26,5	32,8	31,0	32,2	28,6	27,2
Teor de resinas no petróleo		% m/m	19,6	23,1	20,7	21,4	24,3	28,3	24,4
Teor de asfaltenos no petróleo (ASTM D6560)		% m/m	0,59	1,56	2,10	2,10	2,90	1,78	7,67
Teor de enxofre total no petróleo		% m/m	0,40	0,49	0,71	0,66	0,78	0,55	0,35
Teor de nitrogênio total no petróleo		% m/m	0,31	0,36	0,45	0,46	0,50	0,44	0,35
Teor de níquel no petróleo		% m/m	4	<1	15	16	21	9	43
Teor de vanádio no petróleo		% m/m	9	<5	23	24	28	18	6
Teor de ferro no petróleo		% m/m	<1	<2	4	2	5	1	13
Índice de acidez total do petróleo		mg KOH/g	0,30	0,74	0,73	0,91	1,29	3,26	1,22
Tensão interfacial do petróleo[1]		mN/m	15,9	17,5	20,2	17,0	20,6	21,1	-
Condutividade do petróleo@ 23°C		nS/m	18	38	20	26	14	1	<1

[1] Para o petróleo G a medição não foi possível em função da elevada viscosidade do óleo.

Tabela 10: Região experimental dos dados obtidos na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE).

Variável	*Unidade*	*Faixa de valores*	
		Mínimo	*Máximo*
Viscosidade dinâmica do petróleo[1]	g/cm.s	0,017	0,409
Massa específica do petróleo[1]	g/cm³	0,812	0,912
Massa específica da fase aquosa[1]	g/cm³	0,906	0,973
Diferença de massa específica (fase aquosa – petróleo)[1]	g/cm³	0,029	0,131
Fator KP[2]	mm²/s	18,6	1300,9
Teor de água na emulsão sintética	% m/m	3,7	10,6
Temperatura de operação	°C	78,4	161,1
Vazão volumétrica de petróleo[1]	L/h	0,9	7,1
Tempo de residência entre eletrodos	s	37	299
Gradiente de tensão entre eletrodos	kV/cm	1,2	2,0

[1] Dados obtidos na temperatura de operação.

[2] Parâmetro relacionado à velocidade de sedimentação das gotas (Eq. 9).

A primeira etapa da análise dos dados consiste na avaliação da contribuição individual das variáveis ensaiadas, para cada um dos sete óleos estudados, por meio da análise das matrizes de correlação e da técnica de regressão linear múltipla. Posteriormente, será realizada a análise do conjunto de dados, para todos os petróleos, através da avaliação da correlação das variáveis livres do processo com a variável de resposta. Estas etapas servirão de subsídio para o desenvolvimento do modelo matemático empírico a ser proposto neste estudo.

As réplicas no ponto central serão avaliadas para determinar o erro experimental envolvido na variável de resposta. Os efeitos da alcalinidade da água de diluição, da intensidade de cisalhamento no preparo da emulsão sintética e do teor de desemulsificante, observados em experimentos adicionais no ponto central para alguns dos petróleos testados, também serão avaliados.

4.2.1 Avaliação da Contribuição Individual das Variáveis Ensaiadas

A Tabela 11 mostra a correlação entre as variáveis operacionais e o teor de água no petróleo tratado ($BS\&W_f$) para cada um dos óleos estudados e para o conjunto de dados. As variáveis estatisticamente significativas estão indicadas em negrito e itálico.

Tabela 11: Correlação entre as variáveis operacionais e o teor de água no petróleo tratado para os dados da unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE).

Petróleo	T^*	GT^*	T_{RP}^*	$BS\&W_i^*$
A	-0,13	***-0,62***	***-0,58***	0,18
B	-0,03	-0,42	***-0,64***	0,07
C	***0,70***	-0,09	-0,53	0,22
D	0,18	-0,10	***-0,62***	-0,24
E	0,08	-0,26	***-0,74***	-0,10
F	-0,09	-0,58	***-0,72***	-0,03
G	-0,71	-0,63	-0,62	-0,77
Todos os óleos	***0,25***	***-0,33***	***-0,42***	-0,04

*Variável normalizada.

A Tabela 12 mostra os coeficientes da regressão linear múltipla, com base nas variáveis normalizadas. As variáveis estatisticamente significativas estão indicadas em negrito e itálico.

Tabela 12: Coeficientes da regressão linear múltipla para os dados da unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE).

Petróleo	T^*	GT^*	T_{RP}^*	$BS\&W_i^*$	*Coeficiente de correlação* (R^2)	*Número de dados*
A	-0,0704	***-0,7058***	***-0,6960***	0,2613	0,8919	12
B	-0,1618	-0,4456	***-0,6867***	0,0434	0,6346	12
C	***0,6387***	-0,1010	-0,4662	0,1688	0,7389	11
D	0,1652	-0,1426	-0,6101	-0,2193	0,4725	11
E	-0,0293	-0,2291	***-0,7334***	-0,0176	0,5993	11
F	-0,3353	-0,3486	-0,8469	0,2744	0,8302	8
G	-	-	-	-	-	3
Todos os óleos	***0,2198***	***-0,3384***	***-0,4024***	-0,0103	0,3347	68

*Variável normalizada.

Observa-se que o modelo linear não representa bem o conjunto de dados obtidos na unidade piloto, o que era esperado devido à natureza complexa dos fenômenos envolvidos. Somente para o petróleo A o modelo linear conseguiu um bom desempenho.

Avaliando-se a Tabela 11 e a Tabela 12, observa-se que o teor de água na emulsão sintética ($BS\&W_i$) não afetou o desempenho do processo de desidratação eletrostática para nenhum dos óleos estudados. Este resultado está em concordância com os trabalhos de Lucas (1969), Oliveira *et al*. (1995a,b; 1996a,b) e Oliveira e Oliveira (2000).

O tempo de residência entre eletrodos (T_{RP}) afetou o desempenho do processo de desidratação eletrostática para os petróleos A (Figura 19), B (Figura 20), D (Figura 21), E (Figura 22) e F (Figura 23), sendo o teor de água no petróleo tratado ($BS\&W_f$) inversamente proporcional a esta variável. Este efeito era esperado, em virtude da taxa de coalescência das gotas geralmente aumentar com o aumento do tempo de residência entre eletrodos. Para os petróleos D e F, a identificação deste efeito só foi possível

através da análise das matrizes de correlação. A estratégia de regressão linear utilizada no Statistica usa a soma dos quadrados dos resíduos entre os valores preditos e observados para estimar o erro, ao invés de utilizar o erro puro, calculado a partir das réplicas no ponto central. Desta forma, quando o modelo linear é ruim, a técnica falha na identificação dos efeitos.

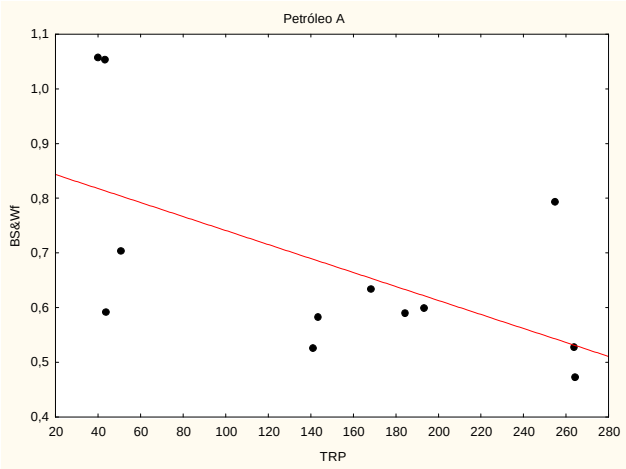

Figura 19: Dependência do $BS\&W_f$ com T_{RP} para o petróleo A.

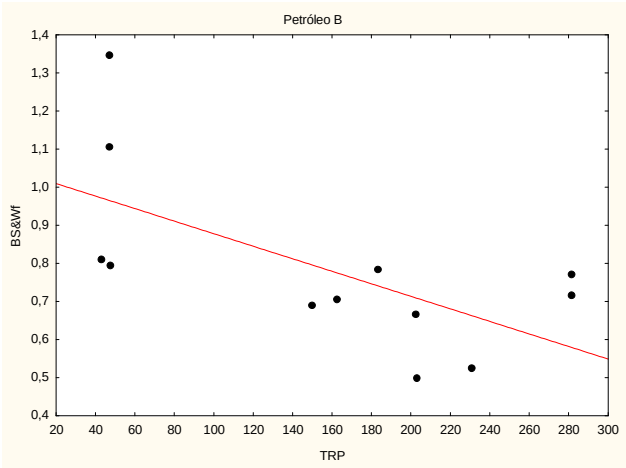

Figura 20: Dependência do $BS\&W_f$ com T_{RP} para o petróleo B.

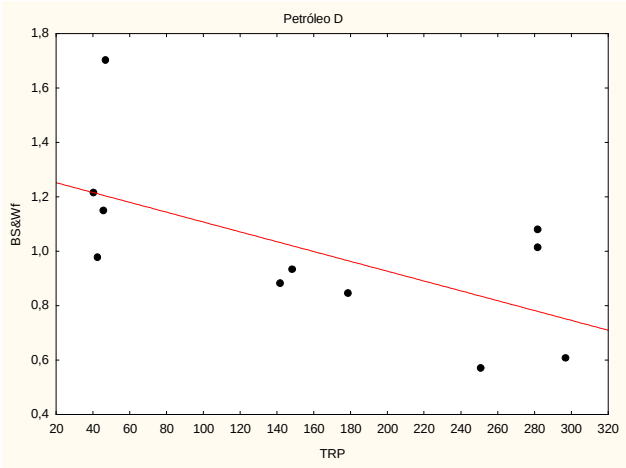

Figura 21: Dependência do $BS\&W_f$ com T_{RP} para o petróleo D.

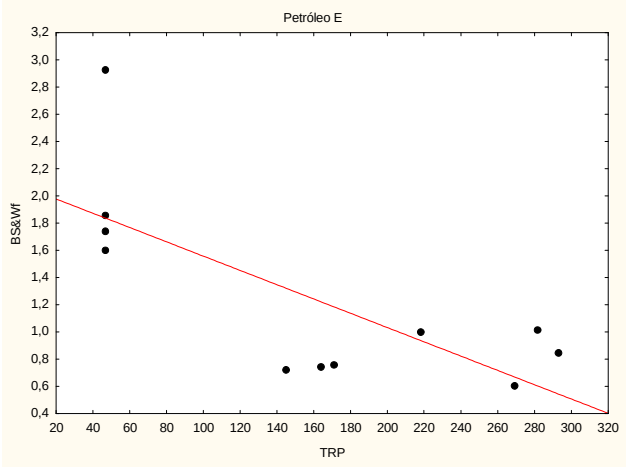

Figura 22: Dependência do $BS\&W_f$ com T_{RP} para o petróleo E.

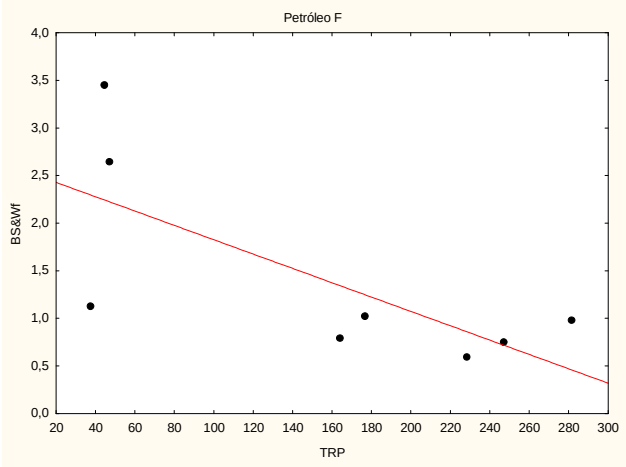

Figura 23: Dependência do $BS\&W_f$ com T_{RP} para o petróleo F.

O gradiente de tensão entre eletrodos (*GT*) afetou o desempenho do processo de desidratação eletrostática para o petróleo A (Figura 24), sendo o teor de água no petróleo tratado ($BS\&W_f$) inversamente proporcional a esta variável. Este efeito era esperado, em virtude da taxa de coalescência das gotas aumentar com o aumento da tensão entre eletrodos. Entretanto, se a tensão for muito alta, as forças eletrostáticas podem exceder as forças interfaciais resultando em quebra e dispersão das gotas.

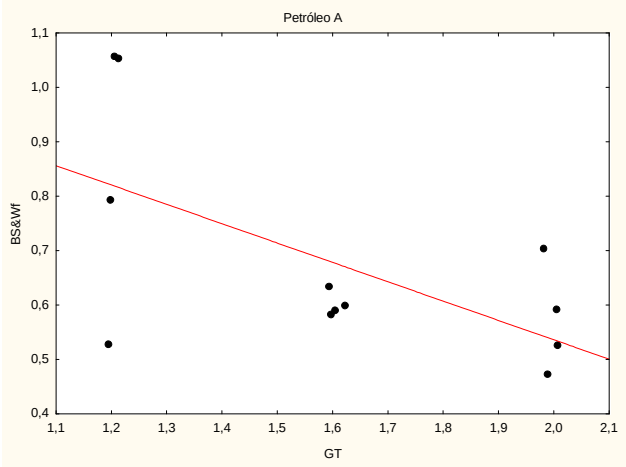

Figura 24: Dependência do $BS\&W_f$ com *GT* para o petróleo A.

A temperatura (*T*) afetou o desempenho do processo de desidratação eletrostática para o petróleo C (Figura 25), sendo o teor de água no petróleo tratado ($BS\&W_f$) diretamente proporcional a esta variável. Este efeito é contrário ao esperado, já que o aumento da temperatura reduz a viscosidade do óleo, facilitando a separação das fases. Este efeito pode estar relacionado com a condutividade do óleo, que aumenta com o aumento da temperatura, causando uma diminuição do campo elétrico entre eletrodos, ou com a solubilidade da água no petróleo, que aumenta com o aumento da temperatura. A determinação da condutividade dos petróleos na temperatura de operação não pôde ser realizada pela falta de equipamento adequado.

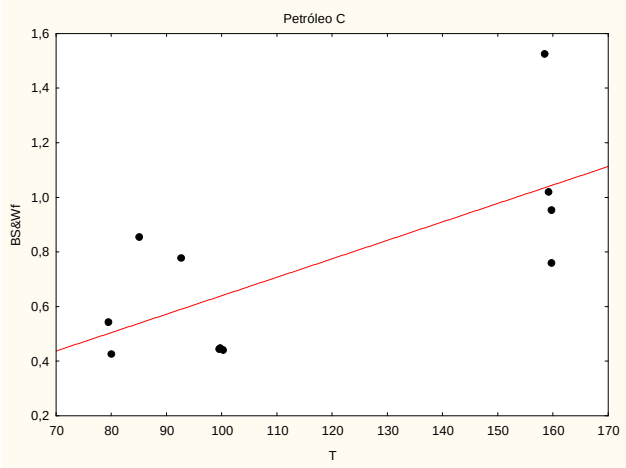

Figura 25: Dependência do $BS\&W_f$ com T para o petróleo C.

Pode-se concluir que as variáveis operacionais que devem ser contempladas no modelo são: gradiente de tensão entre eletrodos (*GT*), temperatura de operação (*T*) e tempo de residência entre eletrodos (*TRP*).

4.2.2 Correlação entre a Variável de Resposta e as Variáveis Livres

A Tabela 13 mostra a correlação entre as variáveis livres do processo (Seção 4.1) e o teor de água no petróleo tratado ($BS\&W_f$) para o conjunto de dados dos sete petróleos ensaiados. As variáveis estatisticamente significativas estão indicadas em negrito e itálico.

Observa-se que as quatro variáveis livres que mais afetaram o processo de desidratação eletrostática foram: viscosidade dinâmica do petróleo (μ_p), teor de asfaltenos (*ASF*), diferença de massa específica entre a fase aquosa e o petróleo ($\Delta\rho$) e densidade API (*API*).

Tabela 13: Correlação entre as variáveis livres e o teor de água no petróleo tratado para os dados da unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE).

Variável livre	$BS\&W_f^*$
API^*	***-0,58***
SAT^*	***-0,35***
ARO^*	0,08
RES^*	***0,40***
ASF^*	***0,61***
S^*	-0,05
N^*	0,13
Ni^*	***0,54***
V^*	-0,03
Fe^*	***0,51***
IAT^*	***0,34***
γ^{*1}	***0,32***
σ^*	***-0,43***
μ_p^*	***0,61***
ρ_p^*	***0,42***
ρ_a^*	***-0,24***
$\Delta\rho^*$	***-0,59***

*Variável normalizada.

[1] Esta análise de correlação não inclui o petróleo G, cuja tensão interfacial não foi medida.

O teor de água no petróleo tratado é diretamente proporcional à viscosidade dinâmica do petróleo, como esperado, em função da diminuição do processo de separação gravitacional com o aumento da viscosidade. Entretanto, observa-se um grande espalhamento dos dados devido à influência de outras variáveis no teor de água no petróleo tratado (Figura 26). Conclui-se que esta variável deverá ser contemplada no modelo.

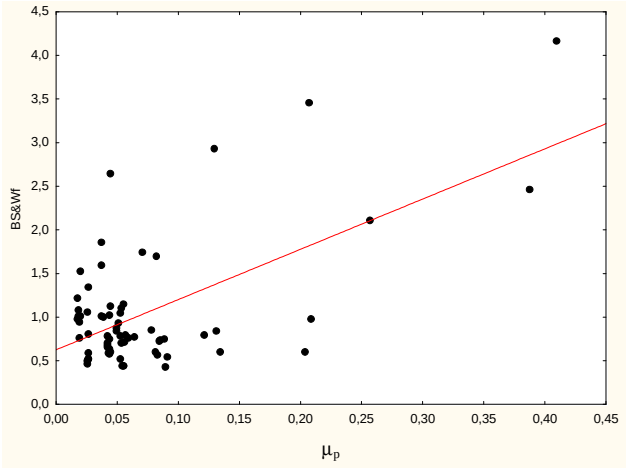

Figura 26: Dependência do $BS\&W_f$ com μ_p.

O teor de água no petróleo tratado é diretamente proporcional ao teor de asfaltenos, como esperado, pois estas espécies são agentes emulsionantes. Entretanto, observa-se um grande espalhamento dos dados de teor de água no petróleo tratado para o mesmo valor de teor de asfaltenos (Figura 27). Analisando a matriz de correlação sem o petróleo G, que apresenta elevado teor de asfaltenos, é possível observar que esta variável, apesar de estatisticamente significativa, não apresenta mais uma correlação tão forte com o teor de água no petróleo tratado (Figura 28). Conclui-se que a influência do teor de asfaltenos no modelo deverá ser analisada.

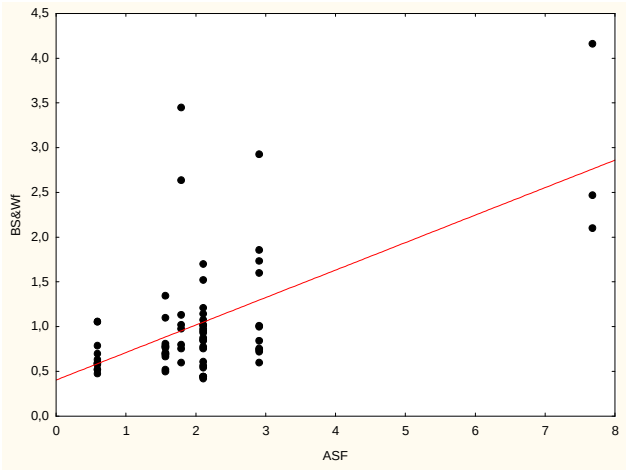

Figura 27: Dependência do $BS\&W_f$ com ASF.

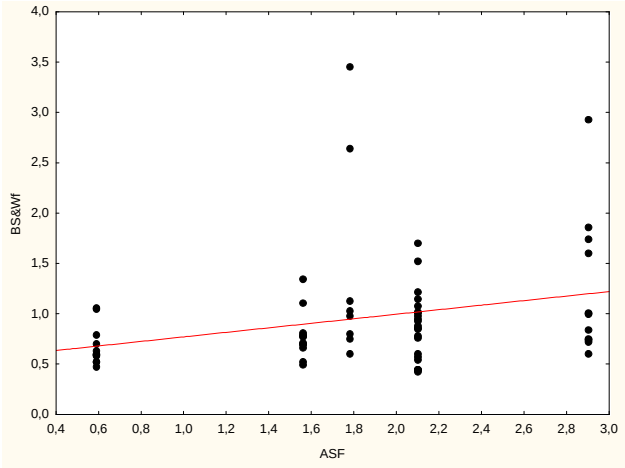

Figura 28: Dependência do $BS\&W_f$ com *ASF* sem o petróleo G.

O teor de água no petróleo tratado é inversamente proporcional à diferença de massa específica entre a fase aquosa e o petróleo, como esperado, em função do aumento do processo de separação gravitacional com o aumento da diferença de massa específica (Figura 29).

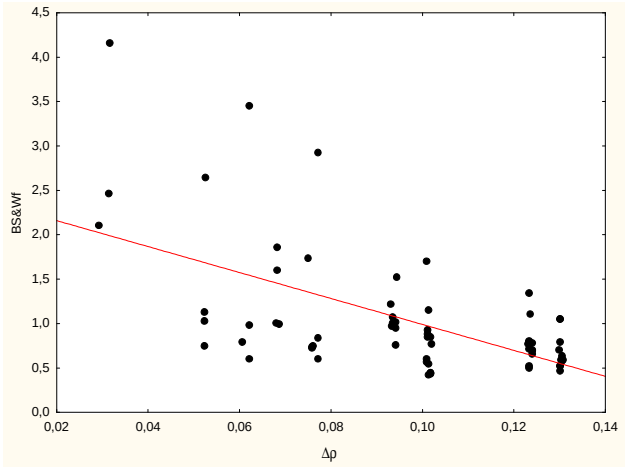

Figura 29: Dependência do $BS\&W_f$ com $\Delta\rho$.

A partir da análise da matriz de correlação entre todas as variáveis livres do processo, é possível observar que a diferença de massa específica entre a fase aquosa e o petróleo está fortemente relacionada com a densidade API (Figura 30). A diferença de massa específica entre a fase aquosa e o petróleo é função da temperatura e da massa específica do petróleo na temperatura de 20 °C (Eq. 21 e Eq. 22) e a densidade API é função da densidade relativa do petróleo (Eq. 23), o que explica esta correlação. Pode-se

concluir que no modelo a ser proposto neste estudo, apenas a diferença de massa específica entre a fase aquosa e o petróleo deverá ser contemplada. A opção pela utilização da densidade API no modelo poderia ocasionar problemas em predições futuras, caso a diferença de massa específica entre a fase aquosa e o petróleo não fosse calculada através de correlações baseadas somente em temperatura e massa específica do petróleo, como ocorre quando é utilizada salmoura como fase aquosa.

$$API = \frac{141{,}5}{d_{60/60}} - 131{,}5$$

Eq. 23

Onde, $d_{60/60}$ é a densidade relativa do petróleo a 60 °F.

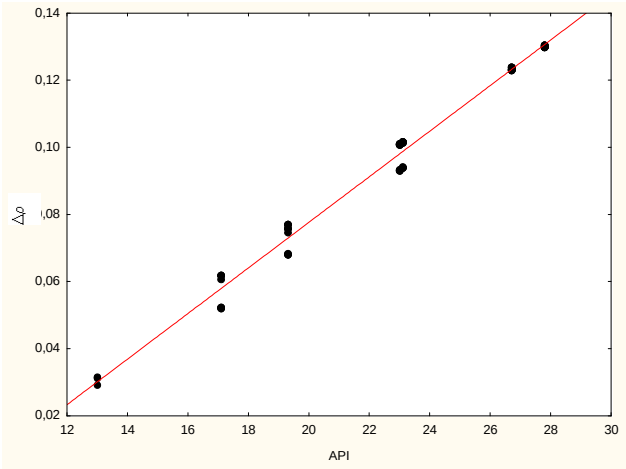

Figura 30: Correlação do $\Delta\rho$ com *API*.

Da matriz de correlação entre todas as variáveis livres do processo, observa-se que o teor de resinas no petróleo (*RES*) está fortemente relacionado com o índice de acidez total do petróleo (*IAT*). Este efeito era esperado, já que os ácidos naftênicos fazem parte desta fração (Figura 31).

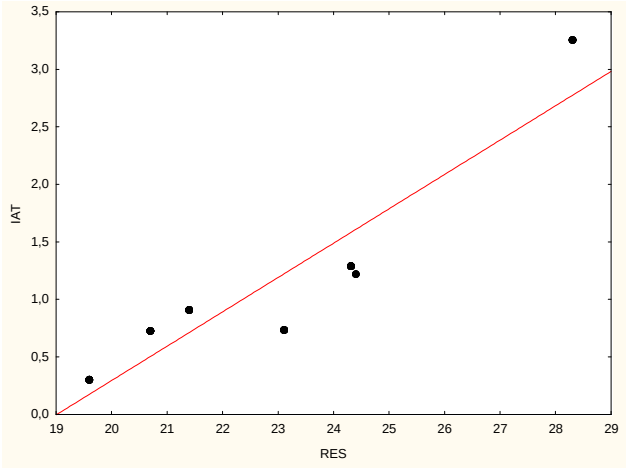

Figura 31: Correlação do *IAT* com *RES*.

Da matriz de correlação entre todas as variáveis livres do processo, observa-se também que os teores de níquel (*Ni*) e ferro (*Fe*) no petróleo estão fortemente relacionados com o teor de asfaltenos (Figura 32 e Figura 33). Este efeito era esperado, já que esta fração normalmente contém constituintes organometálicos. Esta forte correlação aparece também quando são analisados os dados sem o petróleo G, que apresenta elevado teor de asfaltenos.

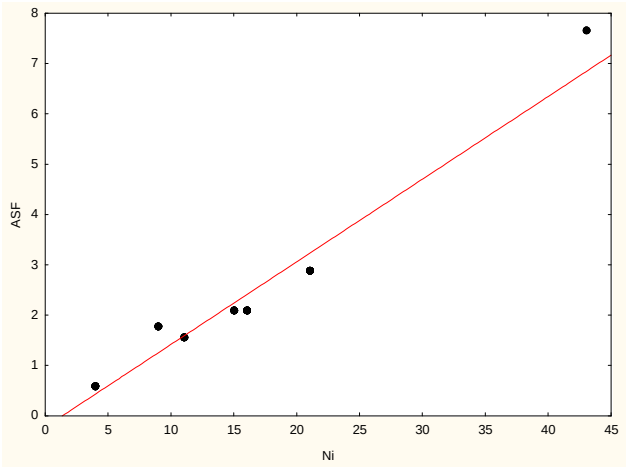

Figura 32: Correlação do *ASF* com *Ni*.

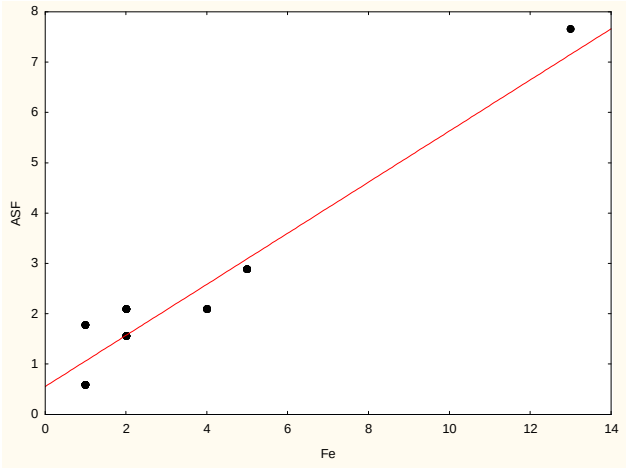

Figura 33: Correlação do *ASF* com *Fe*.

A correlação inesperada entre a massa específica da fase aquosa (ρ_a) e o teor de água no petróleo tratado é devido à relação entre a massa específica da fase aquosa e a temperatura (Eq. 22) e da correlação observada entre a temperatura e o teor de água no petróleo tratado para o conjunto de dados (Tabela 11).

4.2.3 Análise dos Efeitos no Ponto Central

Da base de dados composta por 68 experimentos, foram selecionadas as réplicas puras e então calculados a variância global (s_p^2 – *pooled variance*) e o desvio padrão global (DV_p – *pooled average*), conforme mostrado na Tabela 14. Considerando distribuição normal de probabilidade, o erro experimental envolvido em uma única medida da variável de resposta ($BS\&W_f$), com 99% de confiança, é da ordem de ± 0,063% m/m. Os petróleos F e G não foram incluídos nesta análise, já que só foi obtida uma réplica no ponto central para cada óleo, em função de dificuldades operacionais. Entretanto, para efeito de análise dos experimentos com estes óleos, será adotado o mesmo erro experimental calculado.

Tabela 14: Análise de variância das réplicas puras obtidas na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE).

Conjunto de réplicas	*Número de réplicas*	*$BS\&W_f$ médio (% m/m)*	*Variância*
Petróleo A	4	0,602	0,0005
Petróleo B	3	0,688	0,0004
Petróleo C	3	0,445	0,0000
Petróleo D	3	0,889	0,0018
Petróleo E	3	0,742	0,0002
s_p^2			*0,0006*
DV_p			*0,024*

Os efeitos da alcalinidade da água de diluição, da intensidade de cisalhamento no preparo da emulsão sintética e do teor de desemulsificante foram observados em experimentos adicionais no ponto central para os petróleos A, B, C, D e E.

A Tabela 15 compara o teor de água médio no petróleo tratado para as réplicas no ponto central, com o teor de água resultante do experimento com água alcalina e seu intervalo de confiança, calculado a partir do erro experimental envolvido em uma única medida da variável de resposta. Observa-se que quando o processo de desidratação eletrostática foi conduzido com emulsões contendo água alcalina de pH 9, o teor de água no petróleo tratado aumentou significativamente para os petróleos A, D e E. Para o petróleo B foi observado o mesmo efeito, porém, o gradiente de tensão entre eletrodos para este experimento foi menor do que para as réplicas no ponto central. Mas como o gradiente de tensão entre eletrodos não afetou o desempenho do processo para o petróleo B, pode-se relacionar o aumento do teor de água no petróleo tratado com a alcalinidade da água de diluição. Estes resultados comprovam que o pH da água tem uma forte influência na estabilidade da emulsão, conforme descrito nos trabalhos de Jones *et al*. (1978), Kimbler *et al*. (1966) e Strassne (1968).

Tabela 15: Efeito da alcalinidade da água de diluição nos experimentos da unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE).

Petróleo	*BS&W$_f$ médio réplicas (% m/m)*	*BS&W$_f$ (% m/m)*
A	0,602 ± 0,042	0,773 ± 0,063
B	0,688 ± 0,040	0,883 ± 0,063
D	0,889 ± 0,084	1,150 ± 0,063
E	0,742 ± 0,031	0,919 ± 0,063

A Tabela 16 mostra que para o petróleo C ocorreu um aumento significativo do teor de água no petróleo tratado no experimento realizado sem desemulsificante. Este resultado comprova que o desemulsificante pode proporcionar o aumento da taxa de coalescência das gotas de água, conforme mencionado por Kokal (2005).

Tabela 16: Efeito do teor de desemulsificante nos experimentos da unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE).

Petróleo	*BS&W$_f$ médio réplicas (% m/m)*	*BS&W$_f$ (% m/m)*
C	0,445 ± 0,007	0,569 ± 0,063

A Tabela 17 mostra que para o petróleo E, o teor de água no petróleo tratado aumentou significativamente quando o diâmetro médio das gotas, d(0,5), foi reduzido de 7 μm para 3 μm, e o diâmetro médio volumétrico, D[4,3], foi reduzido de 8 μm para 4 μm, em virtude do aumento da intensidade de cisalhamento no preparo da emulsão sintética. Este resultado comprova, como citado por Kokal (2005) e Schramm (1992, p.11), que emulsões com diâmetros de gota menores podem ser mais estáveis, já que a coalescência, e consequentemente a sedimentação, são mais difíceis.

Tabela 17: Efeito da intensidade de cisalhamento no preparo da emulsão sintética nos experimentos da unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE).

Petróleo	*BS&W$_f$ médio réplicas (% m/m)*	*BS&W$_f$ (% m/m)*
E	0,742 ± 0,031	1,113 ± 0,063

4.3 Análise dos Dados Obtidos na Refinaria Presidente Bernardes (RPBC)

No teste conduzido nas dessalgadoras de primeiro e segundo estágios (vasos A e B) da unidade de destilação atmosférica C da refinaria Presidente Bernardes (RPBC), foram avaliados os efeitos das variáveis livres (Seção 4.1) e operacionais na desidratação de emulsões de petróleos quando submetidas ao tratamento eletrostático. As variáveis ensaiadas foram: teor de água na emulsão ($BS\&W_i$); gradiente de tensão entre eletrodos (GT); temperatura de operação (T); tempo de residência entre eletrodos (T_{RP}); perda de carga na válvula misturadora (ΔP). O efeito principal de cada variável, desprezando os efeitos combinados, foi avaliado com base em um plano experimental fracionário em dois níveis, com três réplicas no ponto central para avaliação do erro experimental, conforme mostrado na Tabela 18. Com base na região experimental das corridas realizadas na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE) e nas informações levantadas antes do teste com equipes da refinaria, foi definida a região experimental do teste. A ordem dos experimentos foi definida de forma a minimizar o tempo de estabilização do sistema entre as etapas.

Tabela 18: Planejamento experimental do teste realizado na refinaria Presidente Bernardes (RPBC).

Experimento	T_{RP}^*	$BS\&W_i^*$	T^*	GT^*	ΔP^*
1	-1,0	-1,0	-1,0	1,1	1,0
2	1,0	-1,0	-1,0	-0,8	-1,0
3	-1,0	1,0	-1,0	-0,8	1,0
4	1,0	1,0	-1,0	1,1	-1,0
5	-1,0	-1,0	1,0	1,1	-1,0
6	1,0	-1,0	1,0	-0,8	1,0
7	-1,0	1,0	1,0	-0,8	-1,0
8	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0
9 (C)	0,0	0,0	0,0	-0,3	0,0
10 (C)	0,0	0,0	0,0	-0,3	0,0
11 (C)	0,0	0,0	0,0	-0,3	0,0

*Variável normalizada.

O gradiente de tensão entre eletrodos não pôde ser manipulado no segundo estágio em função do *tap* (mecanismo usado para a comutação da tensão) ser interno ao transformador. A alteração do *tap* dos transformadores só poderia ser executada durante uma parada do sistema de dessalgação, por se tratar de uma operação considerada de risco pelas equipes da refinaria. O nível de tensão no secundário foi mantido em 23,0 kV durante todo o teste.

Para o primeiro estágio, os níveis de tensão no secundário são: 16,5 kV, 18,0 kV e 23,0 kV, o que fez com que o gradiente de tensão entre eletrodos não pudesse ser variado livremente durante o teste.

Apesar da perda de carga na válvula misturadora não poder ser correlacionada com os dados obtidos na unidade piloto, já que nesta a emulsão era preparada com o auxílio de um sistema de dispersão, a mesma foi manipulada por ser uma variável importante para a otimização do sistema de dessalgação, já que está relacionada com os teores de sal e água no petróleo tratado.

A temperatura de operação, o teor de água na emulsão e a perda de carga da válvula misturadora, para os dois estágios, foram manipuladas no mesmo nível durante o teste.

Vale ressaltar que os vasos A e B são diferentes, o que para a mesma vazão de carga equivale a tempos de residência entre eletrodos diferentes.

Como variável de resposta foi medido o teor de água no petróleo tratado ($BS\&W_f$), na saída de cada estágio, pelo método de Karl Fisher (Seção 3.1.1). Em vasos onde ocorre mistura é recomendado que se espere uma renovação de inventário de, pelo menos, três volumes de residência antes da coleta de amostra. Transcorrido o tempo de renovação de inventário e com o sistema estável, foram realizadas entre três e cinco amostragens de petróleo salgado, entre estágios e dessalgado, a cada quinze minutos, mantidas as condições do experimento, para a confirmação do estado estacionário através da análise do teor de água por Karl Fisher.

A tensão e a amperagem de cada transformador foram acompanhadas durante o teste como indicativo da estabilidade do sistema.

Foram testadas onze condições para cada estágio de dessalgação, sendo a região experimental mostrada na Tabela 19.

Tabela 19: Região experimental do teste realizado na refinaria Presidente Bernardes (RPBC).

Variável	*Unidade*	*Faixa de valores*	
		Mínimo	*Máximo*
Densidade API do petróleo	°API	23,2	29,5
Teor de saturados no petróleo	% m/m	42,9	51,9
Teor de aromáticos no petróleo	% m/m	25,3	30,5
Teor de resinas no petróleo	% m/m	20,0	23,3
Teor de asfaltenos no petróleo (ASTM D6560)	% m/m	1,50	2,40
Teor de enxofre total no petróleo	% m/m	0,40	0,58
Teor de nitrogênio total no petróleo	% m/m	0,30	0,45
Teor de níquel no petróleo	% m/m	1	17
Teor de vanádio no petróleo	% m/m	13	19
Teor de ferro no petróleo	% m/m	6	6
Índice de acidez total do petróleo	mg KOH/g	0,44	0,67
Viscosidade dinâmica do petróleo[1]	g/cm.s	0,003	0,021
Massa específica do petróleo[1]	g/cm³	0,790	0,827
Massa específica da fase aquosa[1]	g/cm³	0,919	0,933
Diferença de massa específica (fase aquosa – petróleo)[1]	g/cm³	0,098	0,137
Fator KP	mm²/s	2,5	21,4
Teor de água na emulsão	% m/m	5,8	10,8
Temperatura de operação	°C	132,0	147,3
Vazão volumétrica de petróleo[1]	m^3/d	9676	14336
Tempo de residência entre eletrodos	s	86	202
Gradiente de tensão entre eletrodos	kV/cm	1,1	1,8
Perda de carga na válvula misturadora	kgf/cm^2	0,5	1,5

[1] Dados obtidos na temperatura de operação.

Como pode ser observado na Tabela 19, a densidade API máxima processada durante o teste extrapolou a região experimental ensaiada na unidade piloto (Tabela 9). Antes do teste havia um indicativo de que a densidade média típica dos petróleos processados nesta unidade estava entre 24,0° API e 25,0° API, o que não se confirmou durante o teste. A viscosidade mínima processada também está fora da região experimental ensaiada na unidade piloto.

4.3.1 Correlação entre as Variáveis do Processo

A Tabela 20 mostra a correlação entre as variáveis operacionais e o teor de água no petróleo tratado ($BS\&W_f$) dos vasos A e B. As variáveis estatisticamente significativas estão indicadas em negrito e itálico.

Tabela 20: Correlação entre as variáveis operacionais e o teor de água no petróleo tratado para os dados da refinaria Presidente Bernardes (RPBC).

Amostra	T^*	GT^*	$T_{RP}{}^*$	ΔP^*	$BS\&W_i{}^*$
Vaso A	***0,79***	***-0,66***	-0,07	0,16	-0,08
Vaso B	0,47	-0,39	-0,23	0,33	-0,15

*Variável normalizada.

Observa-se que para o vaso B não houve correlação entre o teor de água no petróleo tratado e as variáveis operacionais, o que pode significar que este vaso já está desidratando o máximo possível para esta qualidade de carga.

O teor de água na emulsão ($BS\&W_i$) não afetou o desempenho do processo de desidratação eletrostática em nenhum dos estágios de dessalgação, assim como ocorreu para o conjunto de dados obtido na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE).

A perda de carga na válvula misturadora (ΔP) não afetou o desempenho do processo de desidratação eletrostática em nenhum dos estágios de dessalgação. Isso pode significar, conforme descrito por Hemrajani (2004, p.1184), que a perda de carga

na válvula misturadora não ultrapassou o valor crítico em que o teor de água no petróleo tratado aumentaria rapidamente.

Apesar da vazão de petróleo ter sido alterada significativamente, do ponto de vista operacional da refinaria, o tempo de residência entre eletrodos (T_{RP}) não afetou o desempenho do processo de desidratação eletrostática em nenhum dos estágios de dessalgação. Este efeito é contrário ao observado na unidade piloto. Isso pode significar que as dessalgadoras já estão desidratando o máximo possível mesmo a altos de tempo de residência.

O gradiente de tensão entre eletrodos (*GT*) afetou o desempenho do processo de desidratação eletrostática para o primeiro estágio (Figura 34), sendo o teor de água no petróleo tratado inversamente proporcional a esta variável. Este efeito era esperado, em virtude da taxa de coalescência das gotas aumentar com o aumento da tensão entre eletrodos. Para o segundo estágio esta variável não foi manipulada.

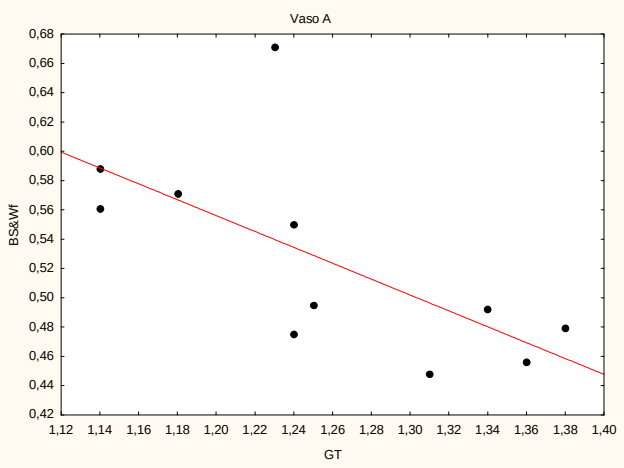

Figura 34: Dependência do $BS\&W_f$ com *GT* para o vaso A.

A temperatura (*T*) afetou o desempenho do processo de desidratação eletrostática para o primeiro estágio (Figura 35), sendo o teor de água no petróleo tratado diretamente proporcional a esta variável. Este efeito, contrário ao esperado, também foi observado para o petróleo C ensaiado na unidade piloto e pode estar relacionado com a condutividade do óleo ou com a solubilidade da água no petróleo.

Para o segundo estágio a tendência é a mesma, apesar da temperatura não ter afetado significativamente o processo.

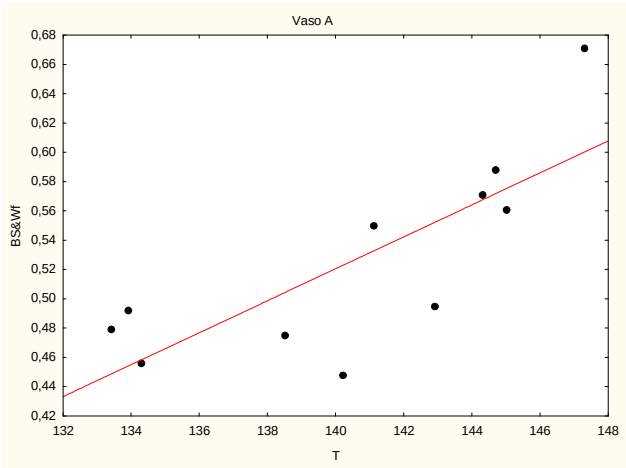

Figura 35: Dependência do *BS&W*$_f$ com *T* para o vaso A.

Não existe correlação significativa entre nenhuma variável livre e o teor de água no petróleo tratado após o primeiro e segundo estágios de dessalgação, o que pode ser explicado pela similaridade físico-química dos *blends* de petróleos processados durante o teste.

4.3.2 Avaliação do Erro Experimental

Da base de dados composta por onze condições para cada estágio de dessalgação, foram selecionadas as réplicas puras e então calculados a variância global (s_p^2 – *pooled variance*) e o desvio padrão global (DV_p – *pooled average*), conforme mostrado na Tabela 21. Considerando distribuição normal de probabilidade, o erro experimental envolvido em uma única medida da variável de resposta (*BS&W*$_f$), com 95% de confiança, é da ordem de ± 0,129% m/m.

Tabela 21: Análise de variância das réplicas puras obtidas na refinaria Presidente Bernardes (RPBC).

Conjunto de réplicas	*Número de réplicas*	*$BS\&W_f$ médio (% m/m)*	*Variância*
Vaso A	2	0,472	0,0011
Vaso B	2	0,662	0,0076
s_p^2			*0,0043*
DV_p			*0,066*

Foi obtida mais uma réplica no ponto central para cada estágio, mas como a qualidade do petróleo variou bastante nesta condição, a mesma não foi considerada nesta avaliação.

4.4 Análise dos Dados Obtidos na Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR)

Para a avaliação dos efeitos das variáveis livres (Seção 4.1) e operacionais na desidratação de emulsões de petróleos quando submetidas ao tratamento eletrostático, foi conduzido um teste nos vasos B e E do sistema de dessalgação da unidade de destilação atmosférica e a vácuo U-2100 da refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR). Foi proposto um plano experimental (Tabela 22) meio-fatorial em dois níveis, com três réplicas no ponto central para avaliação do erro experimental, considerando como variáveis operacionais: teor de água na emulsão ($BS\&W_i$); temperatura de operação (T); tempo de residência entre eletrodos (T_{RP}); perda de carga na válvula misturadora (ΔP). Com base na região experimental das corridas realizadas na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE) e nas informações levantadas antes do teste com equipes da refinaria, foi definida a região experimental do teste.

Apesar da perda de carga na válvula misturadora não poder ser correlacionada com os dados obtidos na unidade piloto, a mesma foi manipulada por ser uma variável importante para a otimização do sistema de dessalgação.

O gradiente de tensão entre eletrodos não pôde ser considerado como variável, pois a alteração do *tap* dos transformadores, segundo informações da refinaria, seria um procedimento bastante demorado. O nível de tensão no secundário foi mantido em 16,5 kV nos vasos B e E durante o teste.

Tabela 22: Planejamento experimental proposto para o teste na refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR).

Experimento	*T**	$BS\&W_i^*$	T_{RP}^*	ΔP^*
1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1	1
3	-1	1	-1	1
4	-1	1	1	-1
5	1	-1	-1	1
6	1	-1	1	-1
7	1	1	-1	-1
8	1	1	1	1
9 (C)	0	0	0	0
10 (C)	0	0	0	0
11 (C)	0	0	0	0

*Variável normalizada.

O planejamento experimental proposto não pôde ser executado em virtude de problemas operacionais ocorridos na refinaria, ocasionados por falta de vapor, e que impactaram fortemente no sistema de dessalgação. Mesmo assim o teste foi conduzido, sendo avaliadas quatro condições para cada vaso, sem planejamento experimental, nas quais só foi possível manipular o teor de água na emulsão e a temperatura de operação. A região experimental do teste é mostrada na Tabela 23.

Tabela 23: Região experimental do teste realizado na refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR).

Variável	*Unidade*	*Faixa de valores*	
		Mínimo	*Máximo*
Densidade API do petróleo	°API	26,0	27,7
Teor de saturados no petróleo	% m/m	40,9	51,8
Teor de aromáticos no petróleo	% m/m	30,6	31,7
Teor de resinas no petróleo	% m/m	15,3	17,5
Teor de asfaltenos no petróleo (ASTM D6560)	% m/m	1,19	1,34
Teor de enxofre total no petróleo	% m/m	0,35	0,38
Teor de nitrogênio total no petróleo	% m/m	0,31	0,33
Teor de níquel no petróleo	% m/m	11	12
Teor de vanádio no petróleo	% m/m	12	13
Teor de ferro no petróleo	% m/m	6	6
Índice de acidez total do petróleo	mg KOH/g	0,55	0,57
Viscosidade dinâmica do petróleo[1]	g/cm.s	0,012	0,018
Massa específica do petróleo[1]	g/cm³	0,794	0,811
Massa específica da fase aquosa[1]	g/cm³	0,911	0,927
Diferença de massa específica (fase aquosa – petróleo)[1]	g/cm³	0,115	0,126
Fator KP	mm²/s	9,7	15,6
Teor de água na emulsão	% m/m	6,1	8,7
Temperatura de operação	°C	139,3	156,0
Vazão volumétrica de petróleo[1]	m^3/d	11220	13366
Tempo de residência entre eletrodos	s	35	116
Gradiente de tensão entre eletrodos	kV/cm	1,2	1,4
Perda de carga na válvula misturadora	kgf/cm^2	0,4	0,7

[1] Dados obtidos na temperatura de operação.

Como pode ser observado na Tabela 23, a viscosidade mínima processada está fora da região experimental ensaiada na unidade piloto (Tabela 10).

O teor de água na emulsão foi manipulado no mesmo nível para os vasos B e E, o que não ocorreu para a temperatura de operação, em virtude das baterias de pré-aquecimento serem diferentes.

Para o vaso B, não foi possível controlar muito bem a perda de carga na válvula misturadora, que ficou em um patamar diferente do vaso E parte do teste.

As vazões de carga dos vasos B e E foram controladas durante o teste, mas em níveis diferentes, em função de restrições do sistema. Vale ressaltar que os vasos B e E são diferentes, o que equivaleria a tempos de residência entre eletrodos diferentes, mesmo se a vazão de carga dos dois vasos fosse a mesma.

Como variável de resposta foi medido o teor de água no petróleo tratado ($BS\&W_f$), na saída de cada vaso, pelo método de Karl Fisher (Seção 3.1.1). Em vasos onde ocorre mistura é recomendado que se espere uma renovação de inventário de, pelo menos, três volumes de residência antes da coleta de amostra. Transcorrido o tempo de renovação de inventário e com o sistema estável, foram realizadas três amostragens de petróleo salgado e dessalgado, a cada vinte minutos, mantidas as condições do experimento, para a confirmação do estado estacionário através da análise do teor de água por Karl Fisher.

A tensão e a amperagem de cada transformador foram acompanhadas durante o teste como indicativo da estabilidade do sistema.

Não foram obtidas réplicas no ponto central para avaliação do erro experimental.

A Tabela 24 mostra a correlação entre as variáveis operacionais e o teor de água no petróleo tratado ($BS\&W_f$) após os vasos B e E. Observa-se que as variáveis não são estatisticamente significativas, o que já era esperado para o teor de água na emulsão. Para a temperatura, isso pode significar que as dessalgadoras já estão desidratando o máximo possível mesmo a altas temperaturas.

Tabela 24: Correlação entre as variáveis operacionais e o teor de água no petróleo tratado para os dados da refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR).

Amostra	T^*	$BS\&W_i^*$
Vaso B	0,35	-0,09
Vaso E	0,55	0,72

*Variável normalizada.

Não existe correlação significativa entre nenhuma variável livre e o teor de água no petróleo tratado após os vasos B e E, o que pode ser explicado pela similaridade físico-química dos *blends* de petróleos processados durante o teste.

4.5 Comparação entre a Eficiência do Processo de Desidratação Eletrostática nas Unidades Piloto e Industrial

Com o objetivo de reproduzir as quatro condições testadas nos vasos B e E do sistema de dessalgação da unidade de destilação atmosférica e a vácuo U-2100 da refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR), novos dados de desidratação eletrostática foram obtidos na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE), sendo utilizadas nestes experimentos amostras de *blends* de petróleos, água de diluição e salmoura coletadas na refinaria. A região experimental dos dados é mostrada na Tabela 25.

Observa-se que o valor máximo de tempo de residência entre eletrodos ensaiado na unidade piloto superou muito o valor máximo testado na industrial. Este problema ocorreu em virtude de uma estimativa inicial incorreta do tempo de residência entre eletrodos do vaso E, feita para estimar as vazões das corridas na unidade piloto. Quando o problema foi descoberto, as quatro corridas para reproduzir as condições ensaiadas no vaso E já haviam sido realizadas e não havia mais amostra disponível para repeti-las.

Tabela 25: Região experimental dos dados obtidos na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE) com as amostras da refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR).

Variável[1]	*Unidade*	*Faixa de valores*	
		Mínimo	*Máximo*
Viscosidade dinâmica do petróleo[2]	g/cm.s	0,012	0,018
Massa específica do petróleo[2]	g/cm³	0,794	0,811
Massa específica da fase aquosa[2]	g/cm³	0,911	0,927
Diferença de massa específica (fase aquosa – petróleo)[2]	g/cm³	0,115	0,126
Fator KP	mm²/s	9,8	15,8
Teor de água na emulsão sintética	% m/m	5,7	8,8
Temperatura de operação	°C	138,3	155,8
Vazão volumétrica de petróleo[2]	L/h	0,9	8,4
Tempo de residência entre eletrodos	s	31	295
Gradiente de tensão entre eletrodos	kV/cm	1,2	1,4

[1] Os dados de caracterização dos petróleos foram omitidos, pois são os mesmos apresentados na Tabela 23.

[2] Dados obtidos na temperatura de operação.

A Figura 36 e a Figura 37 mostram o teor de água no petróleo tratado dos vasos B e E, respectivamente, para as condições testadas nas unidades piloto e industrial. Observa-se que, para as amostras e condições testadas na refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR), a eficiência de desidratação da unidade industrial foi igual ou maior que a da unidade piloto, mesmo considerando que para o vaso E foi utilizado um tempo de residência maior nas corridas na unidade piloto. Este resultado comprova a existência de diferenças entre as unidades piloto e industrial (elétrica e hidrodinâmica por exemplo) que influenciam fortemente nos processos de quebra e coalescência das gotas.

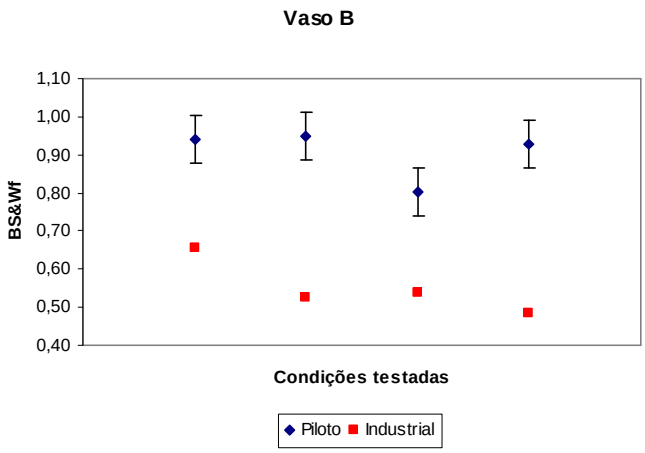

Figura 36: Teor de água no petróleo tratado do vaso B para as condições testadas nas unidades piloto e industrial.

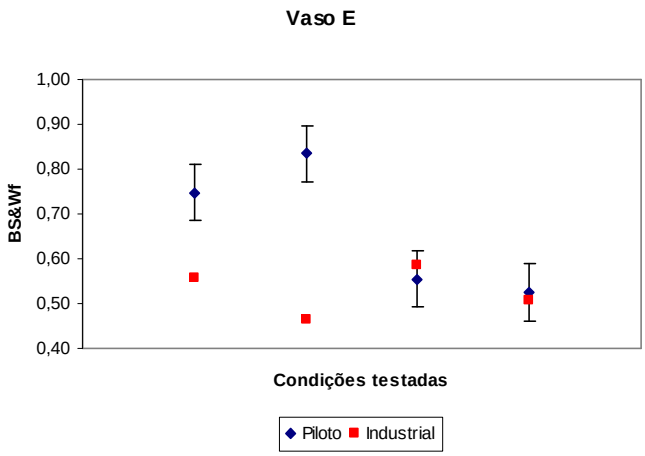

Figura 37: Teor de água no petróleo tratado do vaso E para as condições testadas nas unidades piloto e industrial.

4.6 Modelagem Matemática Empírica do Processo de Desidratação Eletrostática de Petróleos

A primeira avaliação consiste na escolha dos dados experimentais a serem utilizados na estimação dos parâmetros do modelo.

Em estudos realizados na PETROBRAS S.A. entre 1994 e 2000, foram levantados dados na antiga unidade piloto de desidratação eletrostática de petróleos

(UPDEP). Coutinho (2005) reanalisou estes dados e chegou a uma matriz composta por 220 experimentos (Seção 2.2.4). Nos experimentos realizados na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE) entre 2005 e 2007, foi obtida uma matriz de dados composta por 68 experimentos (Seção 4.2).

Na fase de pré-operação da unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE), foram reproduzidas três condições ensaiadas com o petróleo B na antiga unidade piloto de desidratação eletrostática de petróleos (UPDEP), com o objetivo de avaliar se a unidade, que foi desmontada e passou por diversas modificações antes de ser remontada e denominada de UPTE, respondia da mesma forma quanto ao desempenho do processo de desidratação eletrostática. Os dados dos experimentos originais feitos na UPDEP e das réplicas na UPTE, com os intervalos de confiança calculados a partir dos erros experimentais envolvidos na variável de resposta para cada conjunto de dados, são mostrados na Tabela 26.

Tabela 26: Comparação do teor de água no petróleo tratado entre UPDEP e UPTE.

Experimento	$BS\&W_f$ *(% m/m)*
UPDEP condição 1	0,75 ± 0,077
UPTE réplica condição 1	1,62 ± 0,063
UPDEP condição 2	0,72 ± 0,077
UPTE réplica condição 2	1,04 ± 0,063
UPDEP condição 3	0,31 ± 0,077
UPTE réplica condição 3	0,66 ± 0,063

Observa-se que as respostas das unidades foram diferentes, com teores de água no petróleo tratado sempre maiores nos experimentos realizados na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE). Este efeito pode estar relacionado com uma série de fatores, como: diferença da qualidade da carga, dosagem de desemulsificante na unidade de produção, ou até mesmo em função das modificações que a unidade piloto sofreu. Conclui-se que os 220 experimentos antigos e os 68 experimentos novos não podem ser agrupados para a estimação dos parâmetros do modelo, já que se tratam de dois conjuntos de dados distintos. Neste estudo serão utilizados para a estimação dos

parâmetros dos modelos avaliados os 68 experimentos obtidos na UPTE. Os dados obtidos nos testes industriais e na UPTE em 2008 serão utilizados na avaliação da predição dos modelos. Adicionalmente, será avaliada a predição dos modelos para os 220 experimentos antigos, totalizando 258 experimentos para a avaliação da predição.

Os principais modelos empíricos do processo de desidratação eletrostática encontrados em literatura (Seções 2.2.2, 2.2.3 e 2.2.4) serão avaliados neste estudo.

A Tabela 27 mostra a significância estatística dos parâmetros restimados, para um intervalo de confiança de 95%, do modelo (Eq. 10) de Oliveira *et al*. (1995a,b; 1996a,b) e Oliveira e Oliveira (2000). Observa-se que o coeficiente de correlação do modelo é baixo.

Tabela 27: Análise dos parâmetros restimados para o modelo de Oliveira *et al*. (1995a,b; 1996a,b) e Oliveira e Oliveira (2000).

Número de experimentos = 68

R^2 *= 0,6104*

	Estimativa	*Desvio padrão*	*t-value*	*p*	*Confiança -95%*	*Confiança +95%*
A	1,1630	0,1481	7,852	5,35E-11	0,8672	1,4588
B	0,1646	0,0189	8,697	1,70E-12	0,1268	0,2024
C	-0,6821	0,2684	-2,542	1,34E-02	-1,2181	-0,1462

A Figura 38 mostra a predição do modelo para os 68 dados usados na estimação de parâmetros e o intervalo de confiança de 95% da predição. Observa-se que a banda de predição é larga.

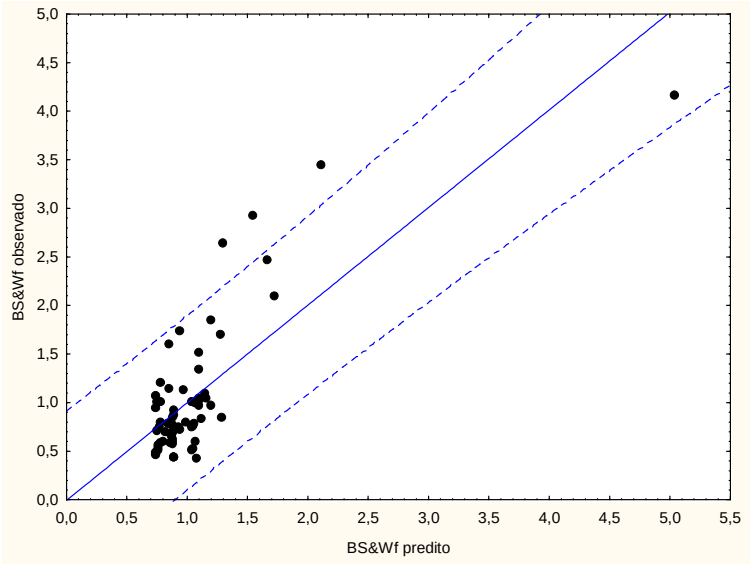

Figura 38: Predição do modelo de Oliveira *et al*. (1995a,b; 1996a,b) e Oliveira e Oliveira (2000) para 68 dados.

A Figura 39 mostra a predição do modelo para os outros 258 dados. Observa-se que a qualidade da predição não é boa em toda faixa experimental, apresentando erros sistemáticos.

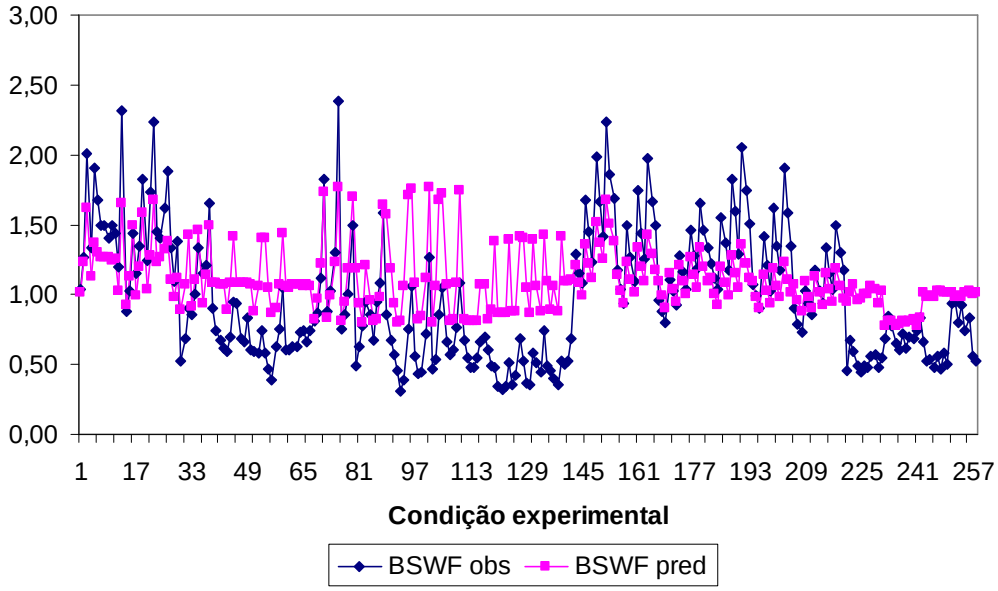

Figura 39: Predição do modelo de Oliveira *et al*. (1995a,b; 1996a,b) e Oliveira e Oliveira (2000) para 258 dados.

A Tabela 28 mostra a significância estatística dos parâmetros restimados, para um intervalo de confiança de 95%, do modelo (Eq. 11) de Fonseca e Coutinho (2005). Observa-se que o coeficiente de correlação do modelo é baixo.

Tabela 28: Análise dos parâmetros restimados para o modelo de Fonseca e Coutinho (2005).

Número de experimentos = 68

R^2 *= 0,6759*

	Estimativa	*Desvio padrão*	*t-value*	*p*	*Confiança -95%*	*Confiança +95%*
A	2,2947	0,3435	6,6800	6,75E-09	1,6084	2,9809
B	0,1245	0,0179	6,9423	2,35E-09	0,0887	0,1603
C	-0,3256	0,1241	-2,6233	1,09E-02	-0,5736	-0,0777
D	-0,0482	0,0136	-3,5433	7,44E-04	-0,0753	-0,0210

A Figura 40 mostra a predição do modelo para os 68 dados usados na estimação de parâmetros e o intervalo de confiança de 95% da predição. Observa-se que a banda de predição ainda está larga.

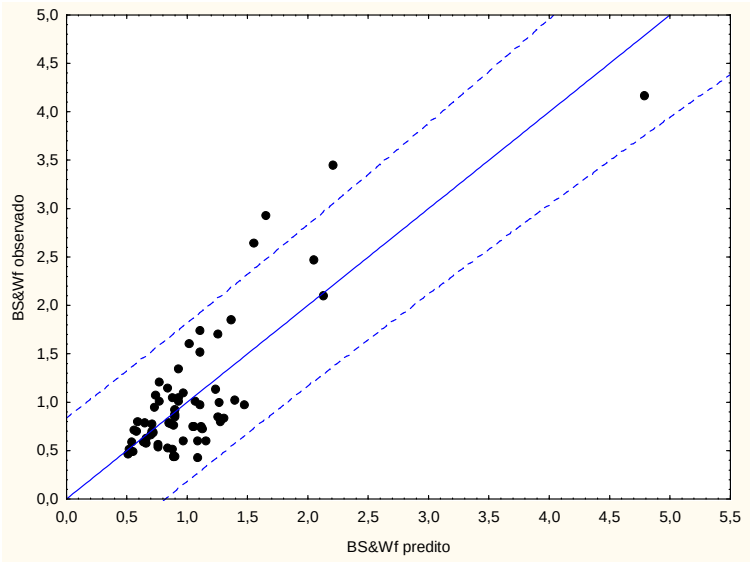

Figura 40: Predição do modelo de Fonseca e Coutinho (2005) para 68 dados.

A Figura 41 mostra a predição do modelo para os outros 258 dados. Observa-se que a qualidade da predição é melhor que a do modelo anterior, mas ainda não é satisfatória, pois ainda apresenta erros sistemáticos.

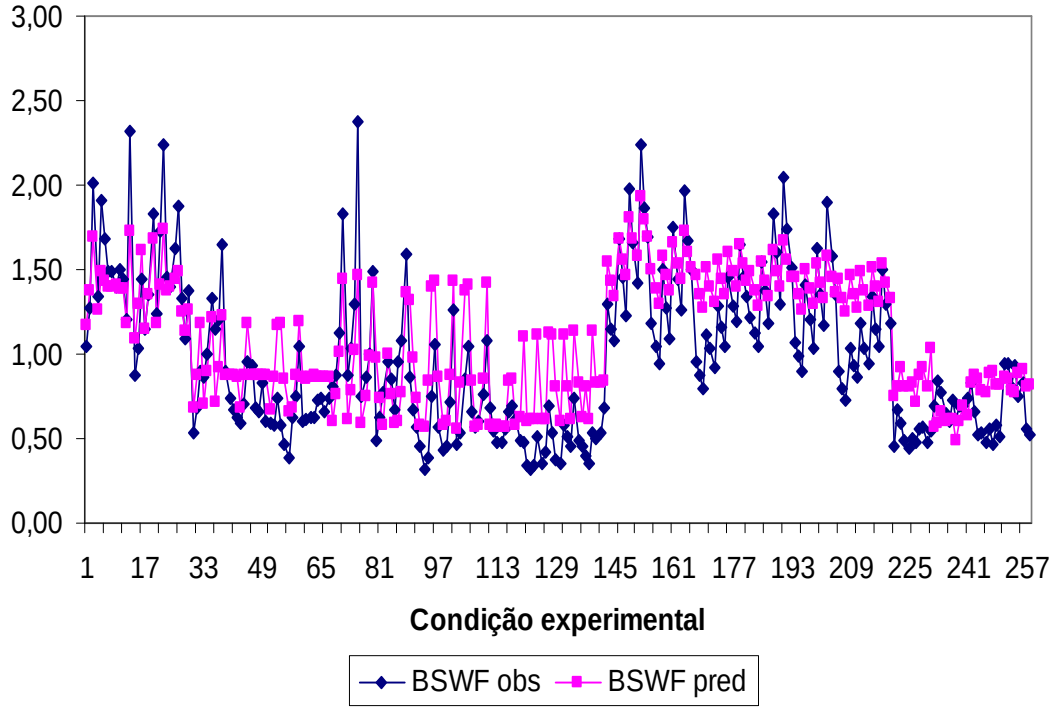

Figura 41: Predição do modelo de Fonseca e Coutinho (2005) para 258 dados.

A Tabela 29 mostra a significância estatística dos parâmetros restimados, para um intervalo de confiança de 95%, do modelo (Eq. 12) de Coutinho (2005). O nível de tensão entre eletrodos nas unidades industriais é muito maior que na unidade piloto. Desta forma, foi necessário substituir no modelo a variável tensão entre eletrodos por gradiente de tensão entre eletrodos, para que fosse possível trabalhar com os dados das unidades piloto e industrial na mesma base. Observa-se que o coeficiente de correlação melhorou em relação aos modelos anteriores.

Tabela 29: Análise dos parâmetros restimados para o modelo de Coutinho (2005).

Número de experimentos = 68

R^2 *= 0,7156*

	Estimativa	*Desvio padrão*	*t-value*	*p*	*Confiança -95%*	*Confiança +95%*
A	3,0690	0,5985	5,1280	3,00E-06	1,8731	4,2650
B	0,4314	0,0862	5,0056	5,00E-06	0,2592	0,6036
C0	-1,4587	0,2791	-5,2259	2,00E-06	-2,0165	-0,9009
C1	0,1809	0,0669	2,7046	8,78E-03	0,0473	0,3146
D	-0,6796	0,0977	-6,9563	0,00E+00	-0,8749	-0,4844

A Figura 42 mostra a predição do modelo para os 68 dados usados na estimação de parâmetros e o intervalo de confiança de 95% da predição. Observa-se que a qualidade da predição melhorou, apresentando uma banda mais estreita e com mais pontos dentro do intervalo de confiança.

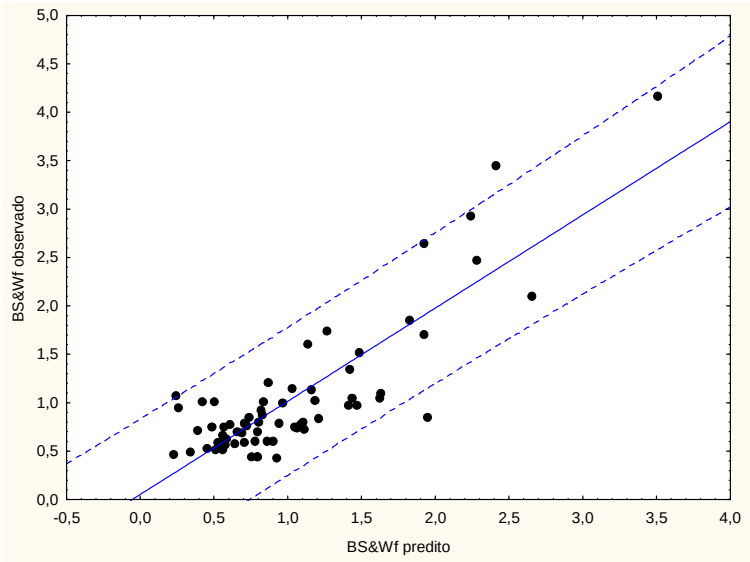

Figura 42: Predição do modelo de Coutinho (2005) para 68 dados.

A Figura 43 mostra a predição do modelo para os outros 258 dados. Observa-se que a qualidade da predição não é boa, inclusive para os primeiros dados que correspondem aos 220 experimentos obtidos na unidade piloto de desidratação eletrostática de petróleos (UPDEP), e com os quais o modelo original foi ajustado. Isso

confirma que os 220 experimentos antigos e os 68 experimentos novos se tratam de dois conjuntos de dados distintos. Para os dados obtidos na refinaria Presidente Bernardes (RPBC) foram preditos dois valores negativos. Isso pode significar que é preciso fazer algum ajuste na forma do modelo, já que as funções logarítmicas podem gerar valores negativos.

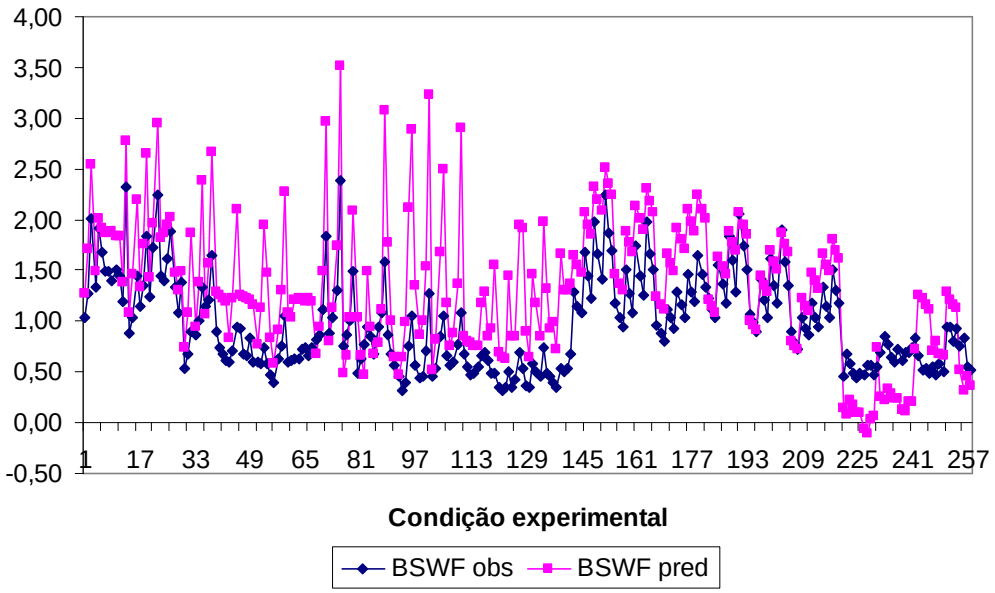

Figura 43: Predição do modelo de Coutinho (2005) para 258 dados.

Para a proposição de um novo modelo é fundamental a avaliação das variáveis livres e operacionais que devem ser contempladas no mesmo. Com base na análise das variáveis do processo de desidratação eletrostática de petróleos, por meio da avaliação dos dados experimentais obtidos na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE) e nas refinarias Presidente Bernardes (RPBC) e Presidente Getúlio Vargas (REPAR), pode-se concluir que as variáveis operacionais que devem ser contempladas no modelo são: gradiente de tensão entre eletrodos (GT) e tempo de residência entre eletrodos (T_{RP}). Para as variáveis livres, pode-se concluir que a viscosidade dinâmica do petróleo na temperatura de operação (μ_p) e a diferença de massa específica entre a fase aquosa e o petróleo ($\Delta\rho$) devem ser contempladas no modelo. A contribuição do teor de asfaltenos (ASF) no modelo será avaliada neste item.

A partir da análise dos modelos apresentados até o momento, incluindo a análise de resíduos, foram propostas várias formas de modelos empíricos. O melhor modelo encontrado é apresentado na Eq. 24. Neste modelo optou-se por trabalhar com as variáveis μ_p e $\Delta\rho$ ao invés do *KP*, em função da melhora da predição.

$$BS\,\&\,W_f = A \cdot \frac{\mu_p^{\ B}}{\Delta\rho^C \cdot T_{RP}^{\ D}} \cdot GT^E$$

Eq. 24

A partir deste modelo, foi conduzida uma detecção de *outliers*, considerando os limites da banda de 95% de confiança da predição e também o erro experimental envolvido em uma única medida da variável de resposta (± 0,063% m/m). Foram considerados suspeitos os dados que, considerado o erro experimental, não recaíram dentro da banda de 95% de predição. Para a confirmação da possibilidade de exclusão dos dados, foi feita uma análise das condições experimentais em busca de não-conformidades durante o experimento. A análise das condições experimentais revelou que nenhum dos dados suspeitos poderia ser considerado como *outlier*.

A Tabela 30 apresenta os parâmetros estimados para o novo modelo, para um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 30: Resultado da estimação de parâmetros para o novo modelo.

Número de experimentos = 68

R^2 *= 0,8263*

	Estimativa	*Desvio padrão*	*t-value*	*p*	*Confiança -95%*	*Confiança +95%*
A	3,0781	1,3015	2,3650	2,11E-02	0,4772	5,6791
B	0,1466	0,0499	2,9366	4,63E-03	0,0469	0,2464
C	0,6517	0,0981	6,6461	0,00E+00	0,4558	0,8477
D	0,4140	0,0433	9,5708	0,00E+00	0,3276	0,5004
E	-0,8548	0,1663	-5,1400	3,00E-06	-1,1871	-0,5225

A Figura 44 exibe a satisfatória correlação entre os dos dados observados e preditos. Nela estão apresentadas as bandas de confiança e predição do modelo e também o erro experimental envolvido em uma única medida da variável de resposta.

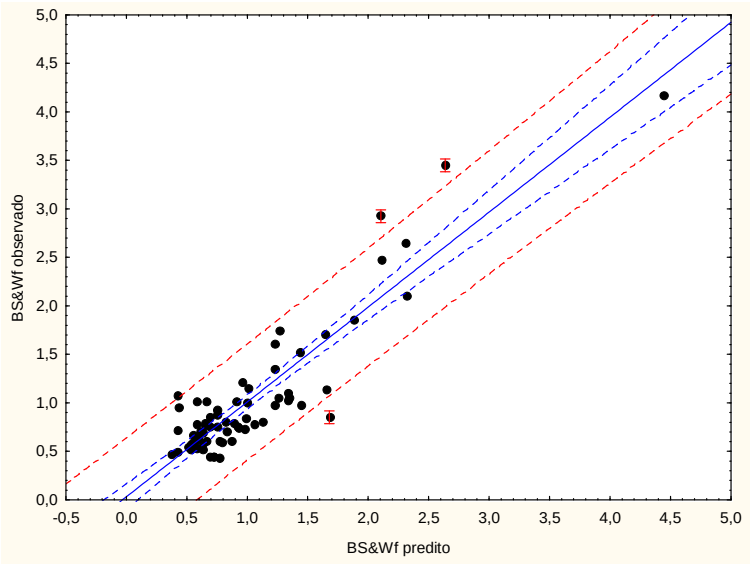

Figura 44: Predição do novo modelo proposto para 68 dados.

A Figura 45 mostra a distribuição de freqüência dos resíduos entre os valores observados e preditos. Observa-se que os resíduos estão distribuídos entre números negativos e positivos e concentrados, majoritariamente, em valores mais baixos.

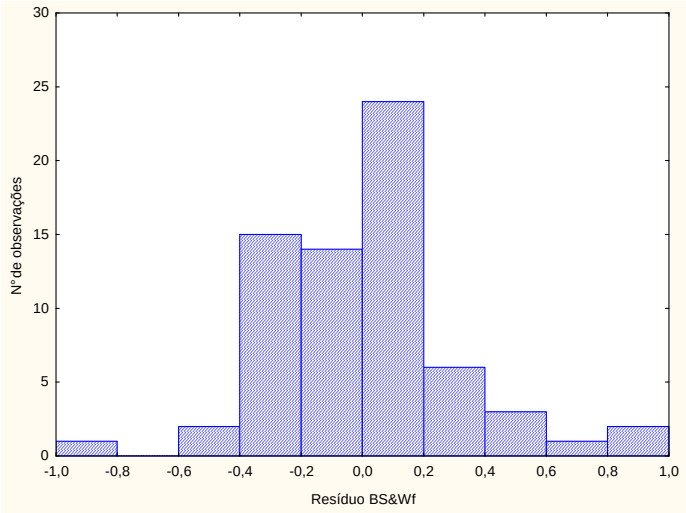

Figura 45: Distribuição de freqüência dos resíduos do novo modelo proposto para 68 dados.

Os resíduos do modelo foram avaliados com o teor de asfaltenos e nenhuma relação foi obtida. Desta forma, o teor de asfaltenos não foi incorporado ao modelo.

Em outra forma de observação dos resultados (Figura 46), é possível notar a boa representatividade do modelo em toda faixa experimental. O erro experimental para este conjunto de dados é apresentado.

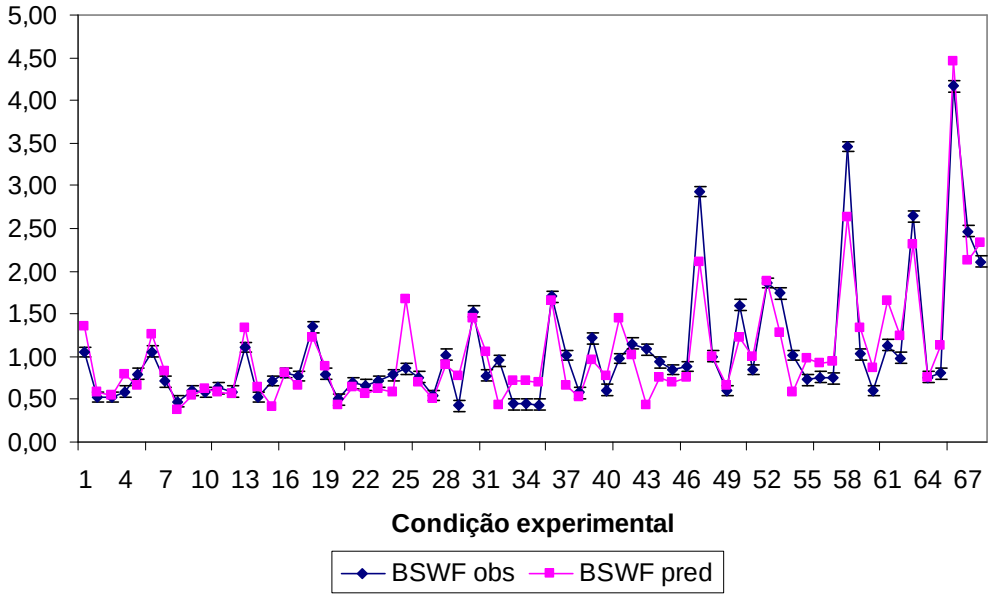

Figura 46: Predição do novo modelo proposto para os 68 dados da UPTE.

A Figura 47 e a Figura 48 mostram a predição do modelo para os dados obtidos nos vasos A e B da refinaria Presidente Bernardes (RPBC), respectivamente. Observa-se que a predição do modelo para os dados do vaso A é excelente. Para o vaso B, a predição também pode ser considerada muito boa, principalmente se forem levadas em consideração as diferenças existentes entre as unidade piloto e industrial, como campo elétrico e hidrodinâmica por exemplo (Seção 2.3).

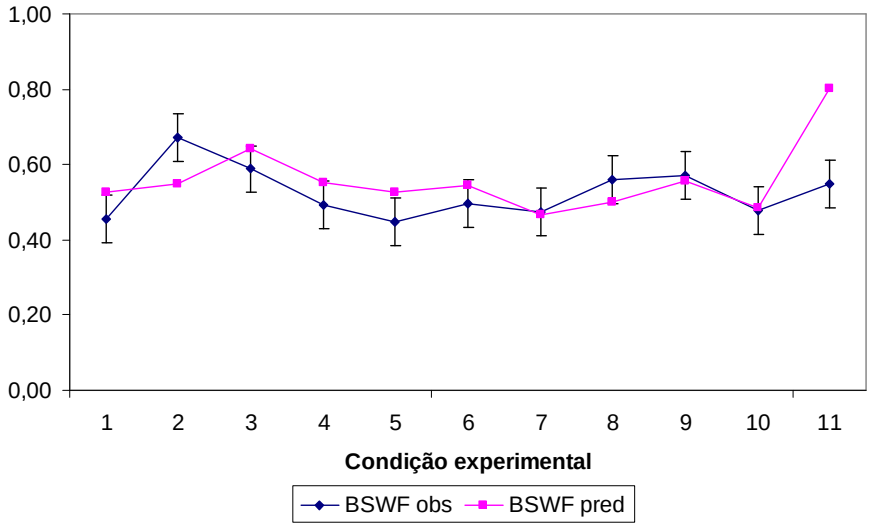

Figura 47: Predição do novo modelo proposto para os dados do vaso A da RPBC.

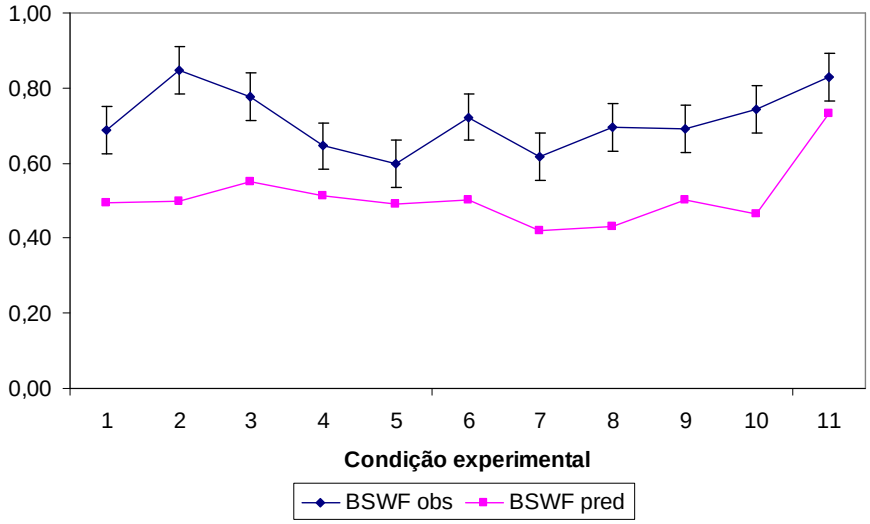

Figura 48: Predição do novo modelo proposto para os dados do vaso B da RPBC.

A Figura 49 e a Figura 50 mostram a predição do modelo para os dados obtidos nos vasos B e E da refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR), respectivamente. A Figura 51 e a Figura 52 mostram a predição do modelo para os dados obtidos na unidade piloto com as condições ensaiadas nos vasos B e E da REPAR, respectivamente. Neste caso a quantidade de condições ensaiadas foi pequena e só foi possível manipular a temperatura e o teor de água na emulsão, o que fez com que os dados variassem pouco entre os experimentos. Mesmo assim a predição do modelo pode ser considerada bastante satisfatória, principalmente se for levado em consideração que

existe um erro experimental que não pôde ser determinado pela ausência de réplicas no ponto central para estes experimentos. O modelo proposto também foi capaz de avaliar as diferentes configurações (duas e três grades de eletrodos) simplesmente pela consideração do aumento do tempo de residência na região de eletrocoalescência. Isso pode ser observado pelo fato do teor de água no petróleo tratado para o vaso B (duas grades de eletrodos) ser maior que para o vaso E (três grades de eletrodos).

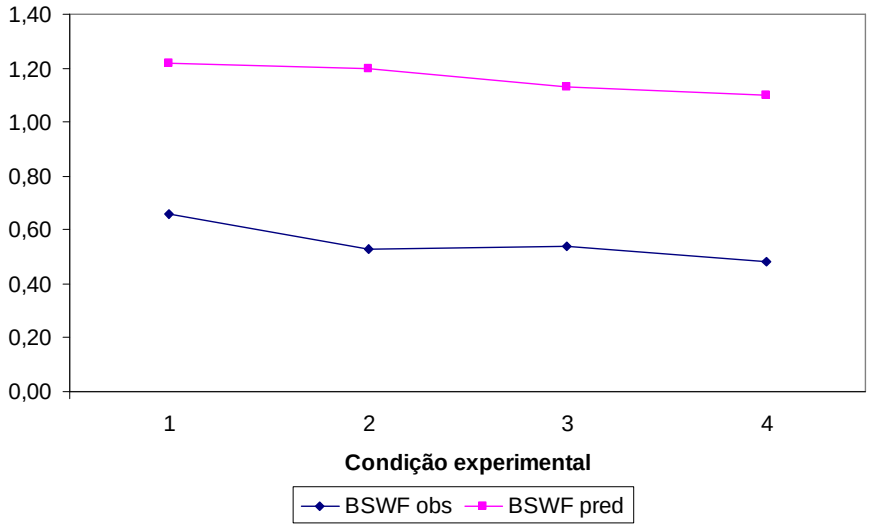

Figura 49: Predição do novo modelo proposto para os dados do vaso B da REPAR.

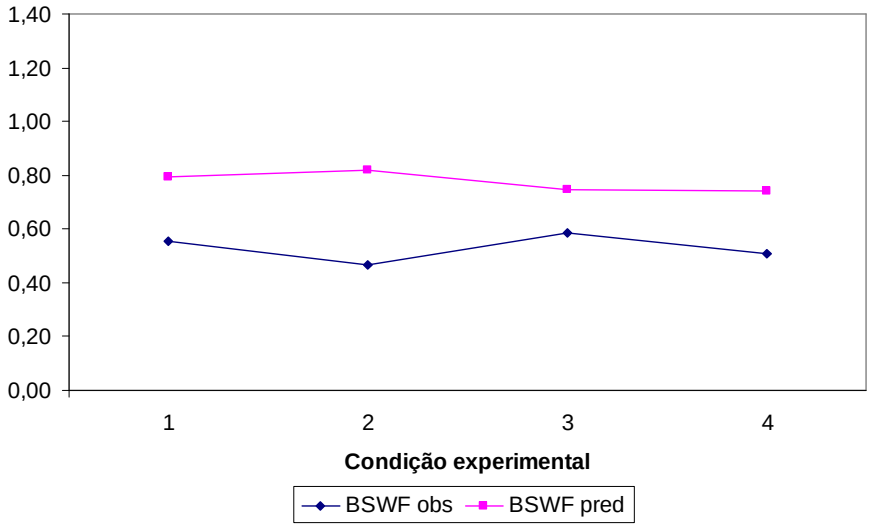

Figura 50: Predição do novo modelo proposto para os dados do vaso E da REPAR.

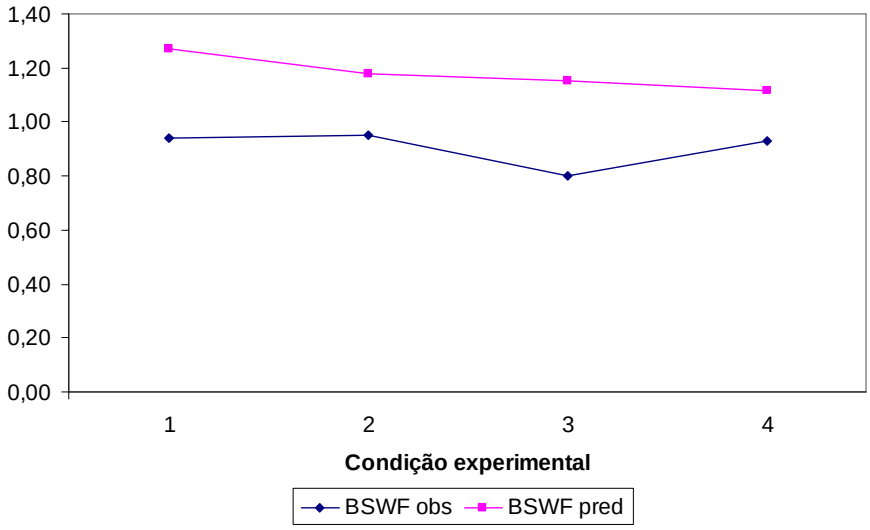

Figura 51: Predição do novo modelo proposto para as condições do vaso B da REPAR ensaiadas na UPTE.

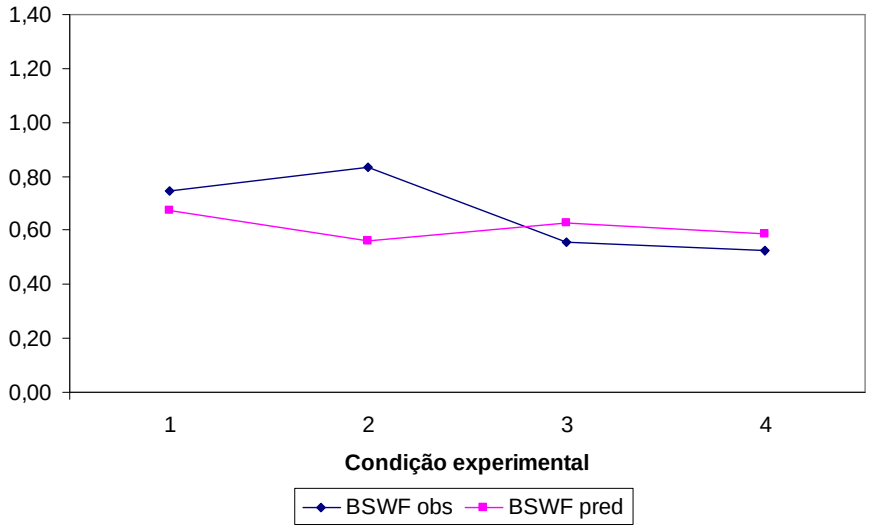

Figura 52: Predição do novo modelo proposto para as condições do vaso E da REPAR ensaiadas na UPTE.

A Figura 53 mostra a satisfatória predição do modelo para os 220 dados obtidos na unidade piloto de desidratação eletrostática de petróleos (UPDEP). Este não foi o foco principal do estudo, já que o objetivo era a formulação de um modelo para a predição do desempenho de unidades industriais.

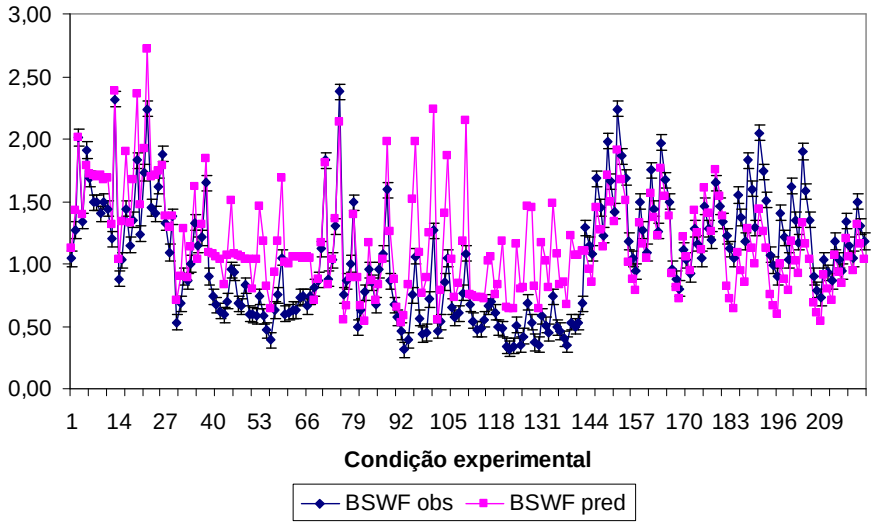

Figura 53: Predição do novo modelo proposto para os 220 dados da UPDEP.

O modelo proposto pode ser considerado bastante satisfatório, já que foi capaz de predizer bem, tantos os dados da unidade piloto, quanto da industrial.

Não se mostrou necessária nenhuma reformulação no modelo (*scale-up*) para a predição do desempenho das unidades industriais, o que surpreende em função da diferença de escala entre as unidades piloto e industrial.

5 CONCLUSÕES

Foram avaliados neste estudo dados de desidratação eletrostática obtidos em experimentos conduzidos na unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE), na qual foram processadas emulsões artificialmente geradas a partir de sete petróleos nacionais, que representam um retrato da produção e refino atual da PETROBRAS S.A.. As variáveis ensaiadas para cada um dos sete óleos foram: teor de água na emulsão sintética, gradiente de tensão entre eletrodos, temperatura de operação e tempo de residência entre eletrodos.

A análise do conjunto de dados da UPTE revelou que o teor de água na emulsão sintética não afetou significativamente o desempenho do processo e que o tempo de residência entre eletrodos, o gradiente de tensão entre eletrodos e a temperatura afetaram o desempenho do processo, sendo o tempo de residência a variável mais importante. A análise das variáveis livres mostrou que a viscosidade dinâmica do petróleo na temperatura de operação, a diferença de massa específica entre a fase aquosa e o petróleo e o teor de asfaltenos foram as variáveis que mais afetaram o desempenho do processo de desidratação eletrostática.

Os efeitos da alcalinidade da água de diluição, da intensidade de cisalhamento e da presença de desemulsificante no preparo da emulsão sintética foram observados em experimentos adicionais no ponto central. Observou-se que o teor de água no petróleo tratado aumentou significativamente em condições alcalinas, de alto cisalhamento e ausência de desemulsifcante, sendo o efeito dependente do tipo de petróleo.

Foram conduzidos dois testes em sistemas de dessalgação da PETROBRAS S.A.. O primeiro teste foi conduzido nas dessalgadoras de primeiro (vaso A) e segundo (vaso B) estágios da unidade de destilação atmosférica C da refinaria Presidente Bernardes (RPBC). O teste seguinte foi conduzido nas dessalgadoras de primeiro estágio (vasos B e E) da unidade de destilação atmosférica e a vácuo U-2100 da refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR).

Nos testes conduzidos nas dessalgadoras da RPBC, as variáveis ensaiadas foram: teor de água na emulsão, gradiente de tensão entre eletrodos, temperatura de operação, tempo de residência entre eletrodos e perda de carga na válvula misturadora. Entretanto, o gradiente de tensão entre eletrodos não pôde ser manipulado no vaso B.

A análise dos dados da RPBC revelou que nenhuma variável operacional afetou significativamente o desempenho do processo para o vaso B. Para o vaso A, o gradiente de tensão entre eletrodos e a temperatura afetaram o desempenho do processo. A análise das variáveis livres mostrou que não há correlação significativa entre as mesmas e o teor de água no petróleo tratado para os vasos A e B, o que pode ser explicado pela similaridade físico-química dos *blends* de petróleos processados durante o teste.

No teste conduzido nas dessalgadoras da REPAR, as variáveis ensaiadas foram: teor de água na emulsão e temperatura de operação. Observou-se que as variáveis operacionais e livres não afetaram o desempenho do processo para os vasos B e E.

Os experimentos conduzidos nos vasos B e E da REPAR foram reproduzidos na planta piloto para a comparação da eficiência do processo nos dois sistemas. Os resultados mostraram que a eficiência de desidratação da unidade industrial foi igual, ou maior, que a da unidade piloto, e que a unidade piloto pode representar bem as unidades industriais.

Foi desenvolvido um modelo matemático empírico do processo de desidratação eletrostática de petróleos, a partir dos dados obtidos em escala piloto, correlacionando as variáveis identificadas como importantes para o processo com o teor de água no petróleo tratado. O modelo foi testado para os dados industriais e mostrou-se eficiente na predição do desempenho do processo em escala industrial, sem a necessidade de nenhuma reformulação (*scale-up*).

6 RECOMENDAÇÕES

O modelo foi desenvolvido para um conjunto de petróleos nacionais em ampla faixa de viscosidade, mas com características semelhantes. É importante ampliar o espectro de óleos ensaiados para óleos com características diferentes tais como parafinicidade, alto teor de sólidos e petróleos sintéticos.

A despeito do esforço de caracterização empreendido neste trabalho, avanços são necessários para caracterização do teor de sólidos cuja metodologia ainda não se encontra desenvolvida. Para fins de estabilidade de emulsões, além do teor é necessária a caracterização da natureza do sólido, do diâmetro das partículas e da molhabilidade. As medidas de propriedades dielétricas no óleo também necessitam de um estudo mais profundo, em especial nas condições de processamento dos óleos.

Este estudo concentrou-se na eficiência de desidratação do óleo. Entretanto, o objetivo principal do refino é a remoção do sal do petróleo. A modelagem do processo de dessalgação seria altamente desejável, os principais obstáculos para a elaboração destes modelos são a descrição dos processos de quebra e coalescência acoplado à transferência de massa nas válvulas de mistura, e a determinação confiável do teor de sal no petróleo.

A avaliação do processo de desidratação em escala piloto representa bem a unidade industrial, entretanto os experimentos são demorados, geram um grande volume de resíduos e um pequeno número de condições pode ser ensaiado. Testes de bancada, por sua vez, permitem ensaiar um grande número de condições sendo muito importantes para o estabelecimento de relações qualitativas entre propriedades dos óleos e estabilidade de emulsões.

Os dados experimentais, e conseqüentemente o modelo matemático, foram desenvolvidos para condições de campo elétrico alternado (AC) em 60Hz. As novas tecnologias de desidratação eletrostática empregam campos alternados em uma ampla

faixa de freqüência, incluindo campos contínuos e freqüências moduladas. Estudos devem ser realizados para desenvolver equações de projeto para estas novas tecnologias.

O modelo matemático desenvolvido, apesar de descrever com sucesso as unidades piloto e industrial, tem uma natureza semi-empírica. Esforços devem ser realizados para o desenvolvimento de modelos fenomenológicos capazes de representar o processo de desidratação eletrostática.

7 REFERÊNCIAS

AIKETECH. *Desenvolvimento de um simulador para o processo de dessalgação/desidratação eletrostática de petróleo*. Proposta de Serviços de Consultoria e Engenharia. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2005a.

AIKETECH. *Desenvolvimento de um simulador para o processo de dessalgação/desidratação eletrostática de petróleo*. Relatório de Serviços de Consultoria e Engenharia – Relatório 01 – Revisão Bibliográfica. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2005b.

AIKETECH. *Desenvolvimento de um simulador para o processo de dessalgação/desidratação eletrostática de petróleo*. Relatório de Serviços de Consultoria e Engenharia – Relatório 02. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2006a.

AIKETECH. *Desenvolvimento de um simulador para o processo de dessalgação/desidratação eletrostática de petróleo*. Relatório de Serviços de Consultoria e Engenharia – Relatório 03. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2006b.

AIKETECH. *Desenvolvimento de um simulador para o processo de dessalgação/desidratação eletrostática de petróleo*. Relatório de Serviços de Consultoria e Engenharia – Relatório 04 – Avaliação de Metodologia para Determinação da Distribuição do Tamanho de Gotas na Corrente de Saída. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2006c.

AIKETECH. *Desenvolvimento de um simulador para o processo de dessalgação/desidratação eletrostática de petróleo*. Relatório de Serviços de Consultoria e Engenharia – Relatório 05 – Análise de Dados Experimentais do Processo de Separação (UPTE/CENPES) Modelagem Preliminar. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2007a.

AIKETECH. *Desenvolvimento de um simulador para o processo de dessalgação/desidratação eletrostática de petróleo*. Relatório de Serviços de Consultoria e Engenharia – Relatório 06 – Análise de Dados do Processo de Separação Eletrostática (UPTE/CENPES). Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2007b.

ALEKSEEV, O.V.; KHUTORYANSKII, F.M. "Distribution of chlorine compounds in process streams in production of coke". *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, v. 36, n. 1, p. 14-17, 2000.

ALVES, R.P.; OLIVEIRA, R.C. "How to establish a mathematical model for the electrostatic desalting process based on pilot plant studies". In: *2006 SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE 102790, San Antonio, Texas, 24-27 September, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test method for water and sediment in crude oil by the centrifuge method (laboratory procedure)*. ASTM D4007, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test method for salt in crude oils (potentiometric method)*. ASTM D6470, 1999, reapproved 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)*. ASTM D445, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test method for density and relative density of liquids by digital density meter*. ASTM D4052, 1996, reapproved 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test method for determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products*. ASTM D6560, 2000, reapproved 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test method for nitrogen in petroleum and petroleum products by boat-inlet chemiluminescence*. ASTM D5762, 2005b.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration*. ASTM D664, 2007a.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test method for sulfur in petroleum products (high-temperature method)*. ASTM D1552, 2007b.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test methods for elemental analysis of lubricant and additive components—barium, calcium, phosphorus, sulfur, and zinc by wavelength-dispersive x-ray fluorescence spectroscopy*. ASTM D4927, 2005a.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test Methods for Electrical Conductivity of Aviation and Distillate Fuels.* ASTM D2624, 2007c.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. "Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physico-chemical parameters and near-infrared spectroscopy". *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 36, n. 1-2, p. 1-17, 2002.

BARLEM, C.T. *Procedimento de cálculo de processo de dessalgadoras modelo alta velocidade*. Relatório Interno REFAP/PETROBRAS S.A., 1978.

BRASIL, N.I. *Tratamento de petróleo desidratação/dessalgação*. Comunicação Interna PETROBRAS S.A., 2000.

COTTRELL, F.G. *Process for separating and collecting particles of one liquid suspended in another liquid*, US Patent 987114, 1911.

COTTRELL, F.G.; SPEED, J.B. *Separating and collecting particles of one liquid suspended in another liquid*, US Patent 987115, 1911.

COUTINHO, R.C.C. *Estudo da estabilidade de emulsões de água em petróleos*. 2005. 112 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CUNHA, P.S.M.D. *Definições e critérios para projetos de dessalgação*. Comunicação Interna PETROBRAS S.A., 2005.

CUNHA, P.S.M.D. *Teste de desempenho das dessalgadoras da unidade de destilação atmosférica C da RPBC*. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2008a.

CUNHA, P.S.M.D. *Teste de desempenho das dessalgadoras da unidade de destilação atmosférica e a vácuo U-2100 da REPAR*. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2008b.

DRAXLER, J.; MARR, R. "Design criteria for electrostatic deemulsifiers". *International Chemical Engineering*, v. 33, n. 1, p. 1-7, 1993.

EOW, J.S.; GHADIRI, M. "Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the technology". *Chemical Engineering Journal*, v. 85, p. 357-368, 2002.

EOW, J.S.; GHADIRI, M. "Motion, deformation and break-up of aqueous drops in oils under high electric field strengths". *Chemical Engineering and Processing*, v. 42, p. 259-272, 2003.

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

FARAH, M.A. *Caracterização do petróleo e seus derivados – petróleo e combustíveis*. Comunicação Interna PETROBRAS S.A., 2000.

FIGUEIREDO, A.M.P; PASSOS, F.B.; RIBEIRO, P.H.M.Q. *Análise experimental do processo de dessalgação eletrostática de petróleos*. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2004.

FONSECA, E.F. *Curso de dessalgação para a operação da LUBNOR - Dessalgadora Dual Polarity® - Tecnologia Natco*. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2005.

FONSECA, E.F.; COUTINHO, R.C.C. *Modelagem empírica do tratamento eletrostático de petróleo*. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2005.

FONTES, R.O.; SIMIÃO, T.N.; BRITO, E.A. *Procedimento operacional da unidade piloto de tratamento eletrostático (UPTE)*. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2008.

GOLDSZAL, A.; BOURREL, M.; HURTEVENT, C.; VOLLE, J.L. “Stability of water in acidic crude oil emulsions”. In: *Proceedings of AIChE Spring Meeting*, New Orleans, LA, 2002.

HEMRAJANI, R.R. “Fluid mixing technology in the petroleum industry”. In: PAUL, E.L.; ATIEMO-OBENG, V.A.; KRESTA, S.M. *Handbook of industrial mixing: science and practice*. John Wiley & Sons, Inc., 2004. Cap. 19, p. 1171-1186.

JONES, T.J.; NEUSTADTER, E.L.; WHITTINGHAM, K.P. “Water-in-crude oil emulsion stability and emulsion destabilization by chemical demulsifiers”. *Journal of Canadian Petroleum Techmology*, v. 17, n. 2, p. 100-108, 1978.

KIMBLER, O.K.; REED, R.L.; SILBERBERG, I.H. “Physical characteristics of natural films formed at the crude oil-water interfaces”. *Journal of Petroleum Techmology*, v. 6, n. 2, p. 153-165, 1966.

KOKAL, S. “Crude-oil emulsions: a state-of-the-art review”. *SPE Production & Facilities*, v. 20, n. 1, p. 5-13, 2005.

KOKAL, S.L.; AL-JURAID, J.I. “Reducing emulsion problems by controlling asphaltene solubility and precipitation”. In: *1998 SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE 48995, New Orleans, 27-30 September, 1998.

LEE, C.-M.; SAMS, G.W.; WAGNER, J.P. “Power consumption measurements for ac and pulsed dc for electrostatic coalescence of water-in-oil emulsions”. *Journal of Electrostatics*, v. 53, p. 1-24, 2001.

LEVINE, S.; SANFORD, E. “Stabilization of emulsion droplets by fine powders”. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 63, n. 2, p. 258-268, 1985.

LUCAS, R.N. “Dehydration of heavy crudes by electrical means”. In: *41st Annual Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME*, SPE 1506, Dallas, Texas, 2-5 October, 1966.

LUCAS, R.N. “Performance of heavy oil dehydrators”. *Journal of Petroleum Technology*, v. 21, n. 10, p. 1285-1292, 1969.

MCLEAN, J.D.; KILPATRICK, P.K. “Effects of asphaltene aggregation in model heptane-toluene mixtures on stability of water-in-oil emulsions”. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 196, n. 1, p. 23-34, 1997a.

MCLEAN, J.D.; KILPATRICK, P.K. “Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-oil emulsions”. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 189, n. 2, p. 242-253, 1997b.

MESQUITA, I. *Curso de desidratação e dessalgação de petróleo – Projeto básico de dessalgadores*. Comunicação Interna PETROBRAS S.A., 1990.

NATCO GROUP. *Dual Frequency® Electrostatics*, n. 1, October, 2004b. Disponível em: http://www.natcogroup.com. Acesso em: 14 mai. 2008.

NATCO GROUP. *Dual Polarity® Electrostatic Treater*, n. 7, July, 2002a. Disponível em: http://www.natcogroup.com. Acesso em: 14 mai. 2008.

NATCO GROUP. *Dual Polarity® Performance Enhancements*, n. 1, May, 2004a. Disponível em: http://www.natcogroup.com. Acesso em: 14 mai. 2008.

NATCO GROUP. *Electro-Dynamic® Desalter*, n. 7, July, 2002b. Disponível em: http://www.natcogroup.com. Acesso em: 14 mai. 2008.

NOÏK, C.; CHEN, J.; DALMAZZONE, C. “Electrostatic demulsification on crude oil: a state-of-the-art review”. In: *2006 SPE International Oil & Gas Conference and Exhibition in China*, SPE 103808, Beijing, China, 5-7 December, 2006.

OLIVEIRA, R.C.G.; FIGUEIREDO, A.M.P. *Concepção, projeto, montagem e pré-operação da unidade piloto de tratamento eletrostático de petróleos*. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 1991.

OLIVEIRA, R.C.G.; FIGUEIREDO, A.M.P. *Estado da arte sobre o processo de tratamento eletrostático de emulsões de petróleos e derivados*. Comunicação Técnica CENPES/PETROBRAS S.A., 1989.

OLIVEIRA, R.C.G.; FIGUEIREDO, A.M.P.; CARVALHO, C.H.M. *Tratamento eletrostático do petróleo blend de Albacora utilizando unidade-piloto*. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 1995a.

OLIVEIRA, R.C.G.; FIGUEIREDO, A.M.P.; CARVALHO, C.H.M. *Tratamento eletrostático do petróleo blend de Marlim utilizando unidade-piloto*. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 1995b.

OLIVEIRA, R.C.G.; FIGUEIREDO, A.M.P.; CARVALHO, C.H.M. *Tratamento eletrostático do petróleo blend de Cabiúnas utilizando unidade-piloto*. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 1996a.

OLIVEIRA, R.C.G.; FIGUEIREDO, A.M.P.; CARVALHO, C.H.M. *Tratamento eletrostático da mistura de petróleo Árabe-leve + RAT em unidade-piloto e comparação com os resultados obtidos na dessalgadora industrial D-5106 da REDUC*. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 1996b.

OLIVEIRA, R.C.G.; OLIVEIRA, M.C.K. *Levantamento do desempenho do processo de tratamento bielétrico de petróleos*. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2000.

PERES, M.B. *Análise do relatório DVLF-6307/04-C-CEPEL caracterização dielétrica de petróleo*. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2004.

PETROBRAS. *Determinação de tipos de compostos (análise SARA) por TLC - FID*. PE-3CE-00096-A, 2008.

PINTO, D.F.O.; CUNHA, P.S.M.D.; NEY, J.M.J. *Missão à Natco - Teste para REGAP em planta piloto de desidratação/dessalgação eletrostática de petróleos*. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2008.

RAMALHO, J.B.V.S. *Desempenho do tratamento eletrostático no petróleo de Fazenda Alegre*. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2000.

RODRIGUES, L.O. *Avaliação dos 10 anos de perguntas e respostas do NPRA – 1990 a 1999 – ênfase em dessalgação*. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2005.

SALLES, R.C.; NEY, J.M.J. *Curso de dessalgação para a operação da LUBNOR - Dessalgadora Dual Polarity® - Tecnologia Natco - Aplicação do Campo Elétrico*. Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2005.

SAMS, G.W.; WARREN, K.W. "New methods of application of electrostatic fields" In: *AIChE Spring National Meeting Recent Advances in Desalting*, New Orleans, Louisiana, April, 2004.

SANTOS, M.F.P.; GUIMARÃES, R.C.L. *Medição da condutividade em petróleos*. Comunicação Interna PETROBRAS S.A., 2005.

SCHRAMM, L.L. "Petroleum emulsions: basic principles". In: SCHRAMM, L.L. *Emulsions Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Advances in Chemistry Series 231, American Chemical Society, Washington, DC, 1992. Cap. 1, p. 1-49.

SHAW, D.J. *Introdução à química dos colóides e de superfícies*. 1. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1975. 185 p.

SILVA, M.E.; CHAVES, S.M. *Dessalgação elétrica de petróleo*. Relatório Interno SENGE/PETROBRAS S.A., 1965.

SJOBLOM, G.L.; GOREN, S.L. "Effect of D.C. electric fields on liquid-liquid settling". *I&EC Fundamentals*, v. 5, n. 4, p. 519-525, 1966.

SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, I.H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T.E.; SAETHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E.E.; KALLEVIK, H. "Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance". *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 100-102, p. 399-473, 2003.

STATSOFT, Inc. (1984-2001). STATISTICA (data analysis software system), version 6.0, www.statsoft.com.

STRASSNE, J.E. "Effect of pH on interfacial films and stability of crude oil-water emulsions". *Journal of Petroleum Techmology*, v. 20, n. 3, p. 303-312, 1968.

TAMBE, D.E.; SHARMA, M.M. "Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions". *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 157, n. 1, p. 244-253, 1993.

THOMASON, W.H.; BLUMER, D.J.; SINGH, P.; COPE, D.P. "Advanced electrostatic technologies for dehydration of heavy oils". In: *2005 SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium*, SPE 97786, Alberta, Canada, 1-3 November, 2005.

WAINTRAUB, S.; COUTINHO, R.C.C.; ESPÓSITO, R.O. "Preflash drum when processing heavy oils: paradox or reality?" In: *Distillation Topical Conference of the 2007 Spring AIChE Meeting*, Houston, 22-26 April, 2007.

WARREN, K.W. "New tools for heavy oil dehydration". In: *2002 SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium and International Horizontal Well Technology Conference*, SPE 78944, Calgary, Alberta, Canada, 4-7 November, 2002b.

WARREN, K.W. *The Dual Polarity® treater – principles and operation*. NATCO GROUP. Presented at PETROBRAS S.A., Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002a.

WARREN, K.W.; SAMS, G.W.; NAKAYAMA, T. “Electrostatic fields: essential tools for desalting”. In: *AIChE Spring Meeting*, New Orleans, LA, 1998.

WATERMAN, L.C. “Electrical coalescers”. *Chemical Engineering Progress*, v. 61, n. 10, p. 51-57, 1965.

WILLIAMS, T.J.; BAILEY, A.G. “Changes in the size distribution of a water-in-oil emulsion due to electric field induced coalescence”. *IEEE Transactions of Industry Applications*, v. 1A-22, n. 3, p. 536-541, 1986.

ZEIDANI, K.; BAHADORI, A. “New equations predicting the best performance of electrostatic desalter”. *Petroleum Science and Technology*, v. 26, p. 40-49, 2008.