

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA		Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-131			
	CLIENTE: E&P			FOLHA: 1 de 13		
	PROGRAMA: -					
	ÁREA: -					
TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE DESEMULSIFICANTE PARA APLICAÇÃO EM UNIDADES DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO			GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ			
			PÚBLICO			
ÍNDICE DE REVISÕES						
REV.	DESCRIÇÃO E/OU FOLHAS ATINGIDAS					
0	Revisão Original.					
	REV. 0	REV. A	REV. B	REV. C	REV. D	REV. E
DATA	30/12/2024					
EXECUÇÃO	M300, BE3W, UPRB					
VERIFICAÇÃO	CXZW, BE3S, UP9Y, BG2E					
APROVAÇÃO	EK6A					
DE ACORDO COM A DI-1PBR-00337, AS INFORMAÇÕES DESTES DOCUMENTOS SÃO PROPRIEDADE DA PETROBRAS, SENDO PROIBIDA A UTILIZAÇÃO FORA DA SUA FINALIDADE.						
FORMULÁRIO PADRONIZADO PELA NORMA PETROBRAS N-381-REV.M.						

PÚBLICA

**SUMÁRIO**

1. Introdução.....	3
2. Referências normativas.....	3
3. Requisitos iniciais	3
4. Requisitos para qualificação do desemulsificante	4
4.1. Materiais.....	4
4.2. Caracterização da amostra de campo e definição do fluido de teste	5
4.2.1. Preparo de emulsão sintética.....	6
4.2.2. Avaliação da distribuição do tamanho de gotas (DTG)	6
4.3. Teste de Garrafa (<i>Bottle Test</i>).....	7
4.3.1. Cálculo do Índice de Decantação	9
4.3.2. Cálculo do Índice de Separação de Água (ISA)	9
4.3.3. Cálculo do Índice de Residual de Água (IRA)	10
4.3.4. Cálculo do Desempenho.....	10
5. Apresentação dos resultados	10
5.1. Caracterização da amostra de campo	11
5.2. Preparo de emulsão sintética	11
5.3. Teste de Garrafa (<i>Bottle Test</i>).....	11
5.3.1. Interface Água/Óleo e Qualidade da Água Separada.....	11
5.3.2. Cálculo do Índice de Decantação	12
5.3.3. Água Separada (AS).....	12
5.3.4. Cálculo de desempenho do produto.....	12
6. Critério de aprovação.....	13



1. INTRODUÇÃO

Este documento define os requisitos de qualificação de DESEMULSIFICANTE para aplicação em instalações de superfície e/ou nos poços produtores de unidades de produção de petróleo.

O desemulsificante para aplicação em superfície é utilizado para atuar na separação de gás, óleo e água do sistema de tratamento de óleo. Por outro lado, o desemulsificante para injeção submarina é utilizado para melhorar o escoamento dos poços produtores. Desse modo, os requisitos de qualificação visam avaliar, através de ensaios de laboratório, a eficiência do desemulsificante na separação gravitacional de água, na desidratação de óleo, na qualidade da água separada e na resolução da interface entre a água e o óleo.

2. REFERÊNCIAS NORMATIVAS

Os documentos relacionados a seguir são citados no texto e contêm prescrições válidas para a presente especificação técnica.

- ABNT NBR 14725: Produtos químicos - Informações sobre segurança, saúde e meio ambiente - Aspectos gerais do Sistema Globalmente Harmonizado (GHS), classificação, FDS e rotulagem de produtos químicos;
- ASTM D4007: *Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)*;
- API MPMS 10.3: *Manual of Petroleum Measurement Standards - Chapter 10.3 - Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)*;
- ASTM D4377: *Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration*;
- ISO 13320: *Particle size analysis - Laser diffraction methods*.

Para referências não datadas, aplicam-se as edições mais recentes dos referidos documentos (incluindo emendas).

3. REQUISITOS INICIAIS

O fornecedor deve apresentar relatório de testes com o desemulsificante de acordo com a metodologia descrita nessa especificação técnica. Além dessas informações, o relatório deve conter, no mínimo:

- Identificação do responsável técnico pela realização dos ensaios;
- Dados da instituição responsável pela execução dos ensaios;
- Data de emissão do relatório;
- Identificação do produto avaliado.

Caso haja necessidade de entrega de amostra do produto para realização de testes pela PETROBRAS, conforme oportunidade, os seguintes requisitos devem ser atendidos:

- Entregar 1 L (divididos em dois frascos de 500 mL) de amostra em recipiente compatível com o fluido, íntegro, sem vazamentos, estufamento ou qualquer tipo de degradação;

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-131	REV. 0
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 4 de 13	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE DESEMULSIFICANTE PARA APLICAÇÃO EM UNIDADES DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO		GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ
	PÚBLICO		

- O rótulo do produto químico deve ser confeccionado em material que resista às condições normais de uso, transporte e armazenagem dentro do prazo de validade do produto;
- Todas as informações de segurança constantes no rótulo de produto químico comercializado no mercado nacional devem estar redigidas no idioma nacional;
- De acordo com a NR-26, a rotulagem de produto químico deve seguir a norma ABNT NBR 14725;
- Incluir no rótulo do recipiente o número sequencial do cenário de pré-qualificação/licitação definido na oportunidade a que a amostra se relaciona;
- Providenciar a assinatura do protocolo de recebimento de amostras pelo responsável da PETROBRAS, coletando assinatura e a data da entrega;
- Entregar cópia da Ficha com Dados de Segurança (FDS), em conformidade com a norma ABNT NBR 14725.

Após o recebimento, a amostra deverá ser verificada visualmente quanto à formação de borras, precipitados e separação de fases. Caso alguma dessas características seja identificada, o produto será reprovado.

4. REQUISITOS PARA QUALIFICAÇÃO DO DESEMULSIFICANTE

A avaliação de desempenho do desemulsificante em laboratório, tem por objetivo selecionar o produto candidato para um teste de campo conforme regramento da oportunidade. A avaliação de desempenho do produto em laboratório é realizada pela análise dos seguintes parâmetros:

- Velocidade de quebra da emulsão;
- Qualidade da interface entre as fases aquosa e oleosa;
- Turvação e formação de borras;
- Capacidade de desidratação do petróleo.

A seguir são apresentados procedimentos de forma a orientar a realização dos ensaios de desempenho do desemulsificante em laboratório. Dados adicionais serão informados na especificação técnica de cenário da oportunidade. Quando não estiverem definidos detalhes, tais como tipo do aparato experimental, rotação, tempo, volume, temperatura etc., é permitido que esses sejam selecionados pelo fornecedor, que deve informá-los em seu relatório de testes (vide item 3).

4.1. Materiais

(a) Amostra de campo do cenário de avaliação, fornecida pela PETROBRAS conforme oportunidade;

Nota 1: A coleta da amostra em campo é realizada em um ponto isento de contaminação por desemulsificante.

- (b) Cloreto de sódio (NaCl) comercial;
- (c) Água desmineralizada;
- (d) Homogeneizador de alto cisalhamento (Turrax ou similar);
- (e) Tubos de centrifugação, em vidro borossilicato, cilíndricos de fundo cônico, graduados, vedáveis com tampa de rosca, com capacidade de 100 mL para realização do *Bottle Test*;
- (f) Analisador de distribuição de tamanho de gotas (DTG) por difração a laser;
- (g) Micropipetas automáticas ou microseringas;

- (h) Banho térmico;
- (i) Cronômetro.

4.2. Caracterização da amostra de campo e definição do fluido de teste

A amostra de campo fornecida pela PETROBRAS, conforme oportunidade, deve ser inspecionada e caracterizada conforme procedimento a seguir:

- (a) Inspecionar o(s) frasco(s) da amostra de campo e verificar se possui(em) fase de água livre;
- (b) No caso de a amostra apresentar fase de água livre, deve-se remover e quantificar toda a água livre;
- (c) Realizar a homogeneização da amostra isenta da fase de água livre;
- (d) Retirar alíquota para realizar a análise de BS&W_{inicial} conforme API MPMS 10.3 ou ASTM D4007.

O percentual de água livre removida e o resultado do BS&W_{inicial} devem ser apresentados no relatório de acordo com o item 5.1.

O fluido de teste a ser usado na etapa do *Bottle Test*, item 4.3, é em função do resultado do BS&W_{inicial} conforme regra a seguir:

- BS&W_{inicial} inferior a 10 %: necessário preparar uma emulsão sintética, item 4.2.1;
- BS&W_{inicial} igual ou superior a 10 %: utilizar emulsão estável do campo, considerando este resultado como BS&W_{referencial}.

Na Figura 1 é apresentado um resumo do passo a passo para a definição do fluido de teste.

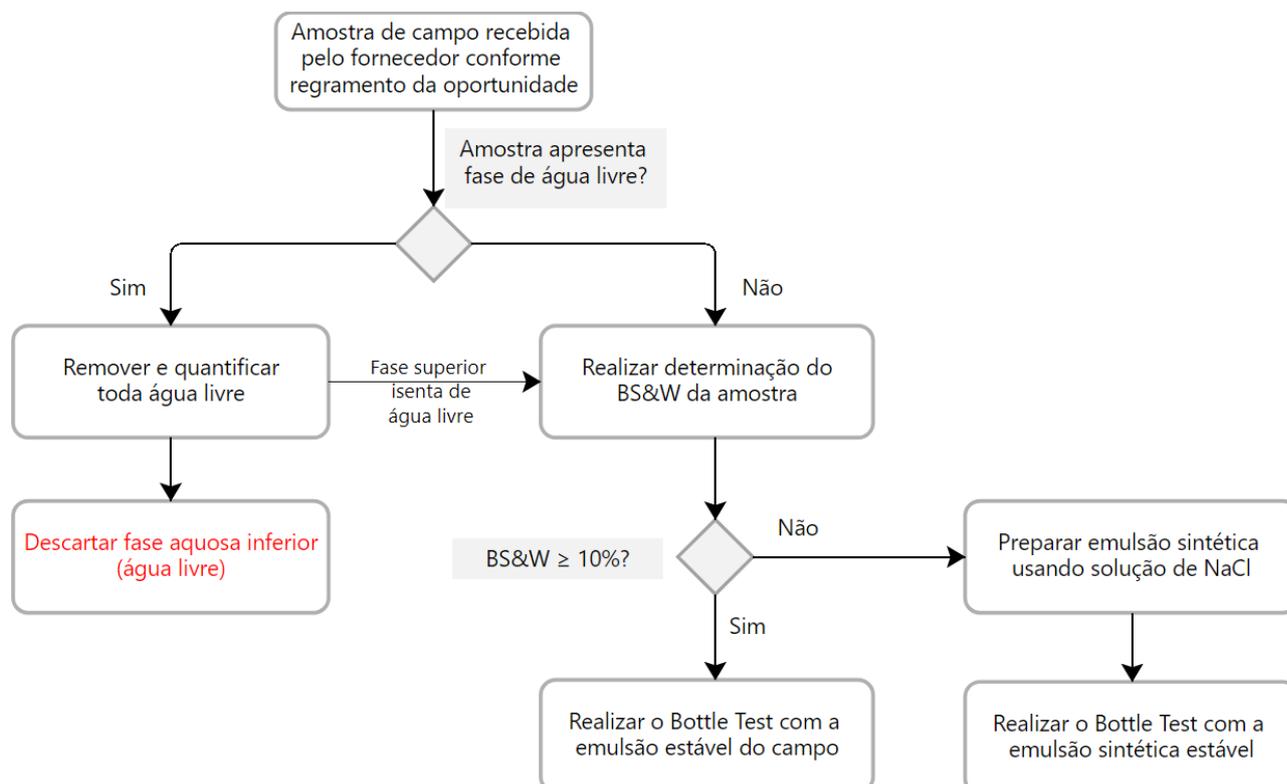


Figura 1 - Fluxograma de definição do fluido de teste a ser usado na etapa do *Bottle Test*, item 4.3.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-131	REV. 0
	CLIENTE:	E&P	FOLHA: 6 de 13
	TÍTULO:	QUALIFICAÇÃO DE DESEMULSIFICANTE PARA APLICAÇÃO EM UNIDADES DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ
			PÚBLICO

4.2.1. Preparo de emulsão sintética

Caso o $BS\&W_{inicial}$ da amostra de campo seja inferior a 10 %, determinado conforme item 4.2 (d), deve-se preparar um volume suficiente de emulsão sintética com teor de água de 40 % volume (independentemente do resultado do $BS\&W_{inicial}$, o fluido preparado deverá conter 60 % volume de amostra de campo e 40 % volume de solução salina de NaCl), seguindo os passos a seguir:

- (a) Transferir o petróleo para o interior de um frasco metálico vedável com tampa com rosca;
- (b) Incorporar uma solução aquosa salina ao petróleo mediante agitação. A fase aquosa é incorporada ao petróleo em etapas, adicionando-a em alíquotas de aproximadamente 100 mL;

Nota 2: Caso a especificação técnica de cenário não indique a salinidade da fase aquosa, utilizar solução salina contendo 50 g de NaCl/L.

- (c) Transferir a dispersão para um becker;
- (d) Submeter a dispersão a um homogeneizador de alto cisalhamento, conforme programação a ser definida pelo fornecedor;
- (e) Retirar amostra da emulsão preparada para realização da avaliação da distribuição do tamanho de gotas (DTG), conforme item 4.2.2;
- (f) Manter a emulsão sintética sob observação durante 4 horas, submetida a uma temperatura de 60 °C. Caso não sejam identificadas alterações (separação de água, formação de borras etc.), considerar como emulsão estável e prosseguir com o roteiro de testes. Caso contrário, reiniciar o preparo de acordo com o item 4.2.1 (a);
- (g) Retirar alíquota para realizar a análise de $BS\&W_{referencial}$ conforme API MPMS 10.3 ou ASTM D4007.

Reportar os resultados conforme item 5.2.

Nota 3: O teste para avaliar a eficiência de produto desemulsificante só poderá ser realizado em emulsões estáveis. Caso a emulsão sintética obtida não seja estável, deve-se reavaliar o protocolo e equipamentos utilizados na obtenção da referida emulsão (por exemplo, rever as condições de cisalhamento para geração de emulsão com alteração na rotação e tempo de exposição ao cisalhamento).

4.2.2. Avaliação da distribuição do tamanho de gotas (DTG)

Realizar a análise de DTG conforme ISO 13320. Deve-se enfatizar os diâmetros característicos $D(0,1)$, $D(0,5)$ e $D(0,9)$ - diâmetros de gota das distribuições em 10 %, 50 % e 90 %, respectivamente - nos resultados.

Este teste possui caráter informativo. Todavia, sua execução é obrigatória, caso tenha sido necessário realizar o preparo de emulsão sintética. Reportar os resultados conforme item 5.2.

4.3. Teste de Garrafa (*Bottle Test*)

Nesta etapa de avaliação, é imprescindível que o fluido de teste já tenha sido definido no item 4.2. As dosagens de desemulsificante e temperaturas para o *Bottle Test* serão definidas pela PETROBRAS na especificação técnica do cenário da oportunidade. Para cada temperatura e dosagem de produto, o ensaio deverá ser realizado em duplicata. Na Figura 2 é apresentado um resumo da condução do *Bottle Test*.

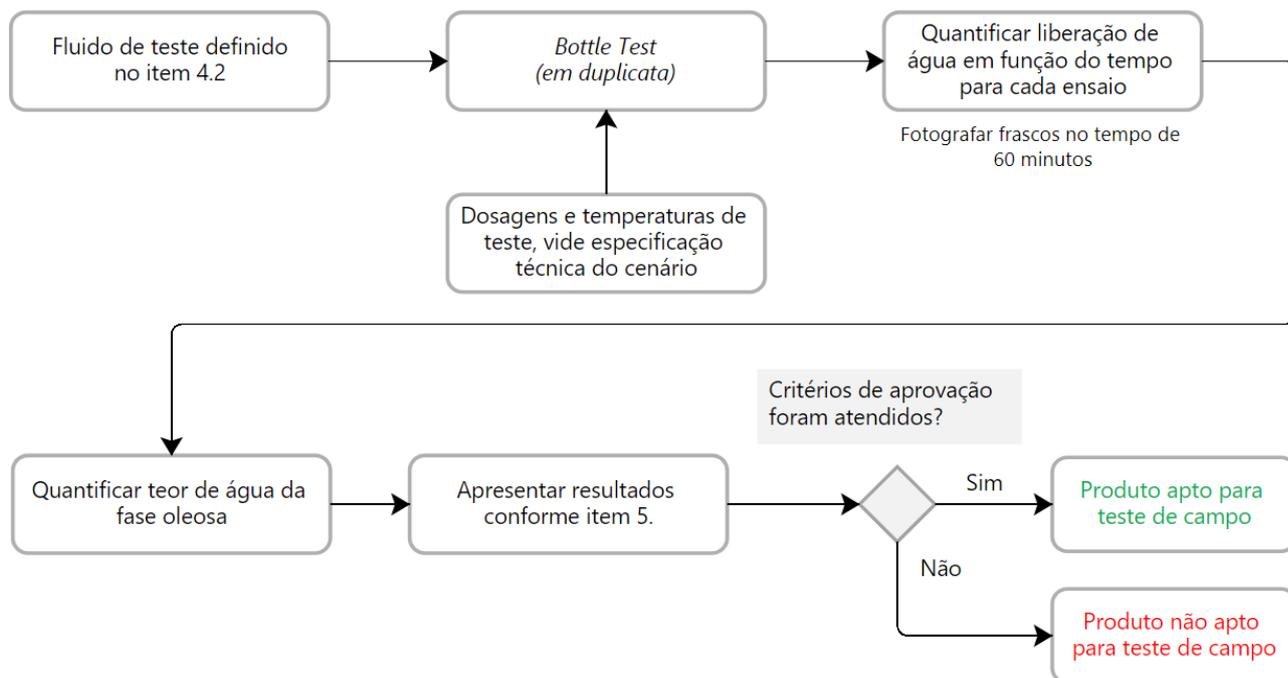


Figura 2 - Fluxograma simplificado de condução do *Bottle Test*.

Realizar o *Bottle Test* seguindo o procedimento proposto a seguir:

- Utilizar tubos de centrifugação cilíndricos de fundo cônico, graduados, confeccionados em vidro borossilicato, vedáveis com tampa de rosca, com capacidade de 100 mL, devidamente identificados com as dosagens (em ppmV) de desemulsificante definidas na especificação técnica do cenário da oportunidade. Deve-se realizar também o teste em branco (referência), sem adição do desemulsificante (0 ppmV);
- Verter 100 mL de emulsão em cada frasco. Aquecer os frascos para a realização de testes nas temperaturas definidas na especificação técnica do cenário da oportunidade. Para cada temperatura e dosagem de produto, o ensaio deverá ser realizado em duplicata;
- Nas temperaturas consideradas para o teste, adicionar aos tubos as dosagens de desemulsificante determinadas, utilizando micropipeta ou microseringa. Imediatamente após a adição do desemulsificante, deve-se promover agitação adequada ao perfil de viscosidade da emulsão e posteriormente realizar a leitura de água livre em mL (quantificar se houve liberação de água);
- Garantir que as amostras permaneçam na temperatura de teste, por meio de banho térmico, e imediatamente iniciar a contagem do tempo com o uso de um cronômetro;
- Quantificar a liberação de água livre para os tempos 3, 6, 9, 12, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 minutos e anotar o volume de água livre em mL. A leitura da quantidade de água livre é similar ao realizado no ensaio

de BS&W, ou seja, anota-se o volume indicado na posição da interface água/óleo. Na Figura 3, apresenta-se um resultado típico:



Figura 3- Exemplo hipotético de liberação de água com o tempo.

- (f) Apenas no tempo de 60 minutos, fotografar todos os tubos para avaliação da interface água-óleo e da qualidade da água separada. Os registros fotográficos precisam estar nítidos e ser feitos a curta distância para melhor visualização desde a interface até o fundo dos tubos de BS&W. As Figuras 4 e 5 demonstram exemplos de interfaces que podem ser formadas e de surgimento de borras:



Figura 4 - (a) Interface bem resolvida; (b) Interface mal resolvida.

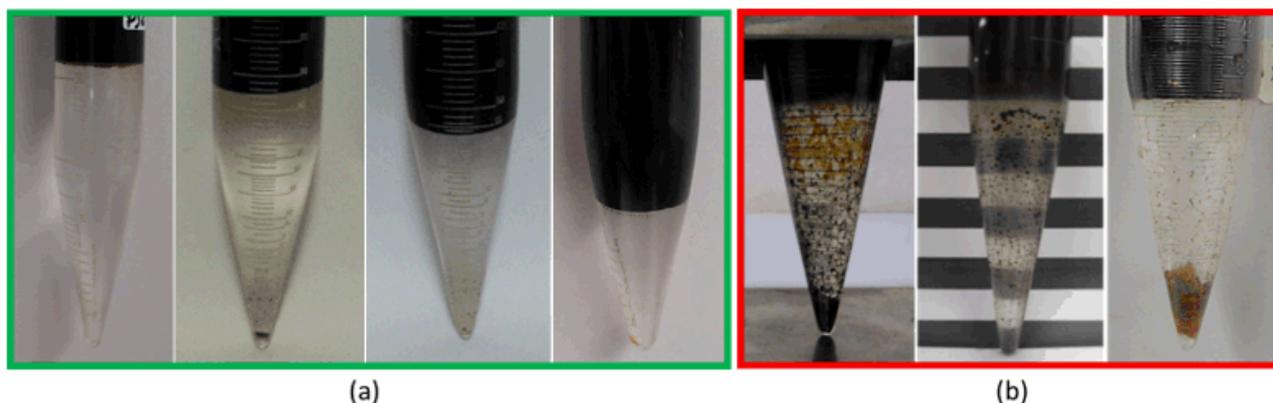


Figura 5 - (a) Ausência de borras; (b) Presença de borras.

Deve-se complementar o experimento com as seguintes etapas:

- (g) Remover o tubo do banho térmico e aguardar 10 minutos para resfriamento;
- (h) Inserir a seringa para coletar cerca de 5 mL de fase oleosa na altura onde a marcação do tubo apresentar cerca de 75 mL;
- (i) Quantificar o teor de água da fase oleosa coletada, por análise de Karl Fischer (seguindo a Norma ASTM D4377, análise volumétrica), e anotar o valor (em % massa);
- (j) Calcular o BS&W remanescente na fase oleosa, no tempo de 60 minutos de separação, conforme Equação 1, e anotar o valor (em %):



$$BS\&W_{\text{remanescente}} = \frac{100 \times (BS\&W_{\text{referencial}} - V_{60})}{100 - V_{60}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

V_{60} é o volume de água separada no tempo de 60 min, em mL, item 4.3 (e);

$BS\&W_{\text{referencial}}$ é a medida de BS&W referencial representativa da emulsão, em %, item 4.2(d) ou 4.2.1(g);

$BS\&W_{\text{remanescente}}$ é a medida de BS&W residual, em %.

Reportar os resultados conforme item 5.3.1.

4.3.1. Cálculo do Índice de Decantação

O Índice de Decantação, de caráter informativo, deverá ser calculado através da Equação 2:

$$ID = \frac{BS\&W_{\text{remanescente}}}{AOS} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

AOS é a água no óleo sobrenadante, em % massa, determinado por Karl Fischer conforme item 4.3(i).

Reportar os resultados conforme item 5.3.2.

O desempenho do produto é medido através de dois índices: ISA (Índice de Separação de Água), que permite avaliar a velocidade da quebra, e o IRA (Índice de Residual de Água), que permite avaliar a capacidade de desidratação do produto. Estes índices e o cálculo final do Desempenho estão detalhados a seguir.

4.3.2. Cálculo do Índice de Separação de Água (ISA)

Esse índice tem a função de avaliar a eficiência do produto desemulsificante em separar água do petróleo. Dessa forma, quanto maior a eficiência do produto em separar água, maior será o valor de ISA.

Inicialmente, deve-se calcular a percentagem de água separada (AS) para cada tempo do item 4.3 (e), em cada dosagem de desemulsificante e em cada temperatura, a partir da Equação 3:

$$AS_{(t)} = \frac{V_{(t)}}{BS\&W_{\text{referencial}}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

$V_{(t)}$ é o volume de água separada em cada tempo de separação, em mL, item 4.3 (e);

$BS\&W_{\text{referencial}}$ é a medida de BS&W referencial representativa da emulsão, em %, item 4.2(d) ou 4.2.1(g).

O ISA é então calculado pelo emprego da Equação 4:



$$ISA = \frac{\sum [AS_{(t)}]}{100 \times n} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

$AS_{(t)}$ é a média da porcentagem de água separada em cada tempo de separação, em %;
 n é o número de leituras.

Os valores de AS (%) por tempo deverão ser plotados em gráficos, apresentando o perfil de quebra do desemulsificante para o fluido de teste.

Reportar os resultados conforme item 5.3.3. e 5.3.4.

4.3.3. Cálculo do Índice de Residual de Água (IRA)

O objetivo deste índice é avaliar a quantidade de água remanescente na fase óleo, das amostras, após 60 minutos de separação, ou seja, a capacidade do desemulsificante de desidratar o petróleo. De modo que quanto maior o valor do teor de água na amostra remanescente, menor será o valor do IRA.

Para isto é necessário utilizar o resultado de BS&W residual ($BS\&W_r$) da fase oleosa das amostras. O valor de $BS\&W_r$ será o maior valor entre o $BS\&W_{\text{remanescente}}$ no tempo de 60 minutos [item 4.3 (j) - Equação 1] ou o valor de água determinado por Karl Fischer [item 4.3 (i)].

O IRA é calculado segundo a Equação 5:

$$IRA = \sqrt[3]{\frac{0,5}{BS\&W_r}} \quad \text{Equação 5}$$

Reportar os resultados conforme item 5.3.4.

4.3.4. Cálculo do Desempenho

O Desempenho do produto, em uma determinada dosagem, é dado pela Equação 6:

$$\text{Desempenho} = ISA \times IRA \quad \text{Equação 6}$$

Reportar os resultados conforme item 5.3.4.

5. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Nota 4: O arquivo "Anexo A - Aplicação com dados hipotéticos.xlsx" (em anexo nesta especificação técnica), foi criado para demonstrar, a partir de dados hipotéticos, como as equações devem ser empregadas. Logo, pode ser utilizado como fonte de consulta bem como para auxílio na realização dos cálculos.

5.1. Caracterização da amostra de campo

Deve-se apresentar os resultados da caracterização da amostra de campo conforme a Tabela I.

Tabela I - Apresentação dos resultados de caracterização da amostra de petróleo.

Parâmetro	Resultado
Percentual de água livre removida *	
BS&W _{referencial}	

* Aplicável somente no caso de a amostra de campo apresentar fase de água livre.

5.2. Preparo de emulsão sintética

Caso tenha sido necessário realizar o preparo de emulsão sintética, incluir no relatório de testes os comentários e observações ocorridas no preparo. Reportar os resultados da avaliação da distribuição do tamanho de gotas (DTG) da emulsão para os diâmetros característicos D(0,1), D(0,5) e D(0,9), em formato de tabela de acordo com o modelo da Tabela II. Reportar também a distribuição na forma de gráfico, conforme exemplo da Figura 6.

Tabela II – Ênfase de resultados da DTG.

D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)

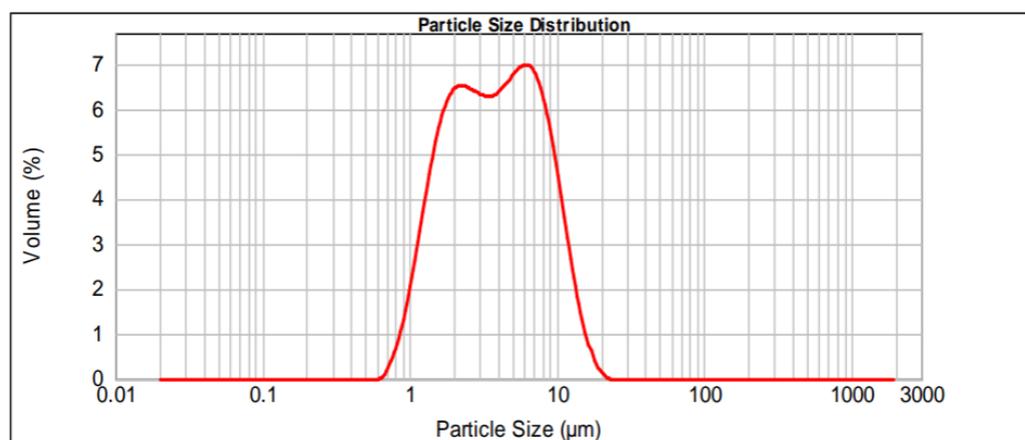


Figura 6 – Exemplificação de curva de Distribuição de Tamanho de Gotas.

5.3. Teste de Garrafa (*Bottle Test*)

5.3.1. Interface Água/Óleo e Qualidade da Água Separada

Deve-se incluir fotografias nítidas de todos os tubos, tiradas no tempo de 60 minutos conforme solicitado no item 4.3 (f), para evidenciar não somente a interface bem resolvida entre as fases aquosa e oleosa bem como demonstrar o aspecto da água separada, permitindo a avaliação visual da qualidade dela (ausência de turvação e de formação de borras).

Informar o resultado do teor de água por análise de Karl Fischer, conforme item 4.3 (i), além do resultado do BS&W_{remanescente} no óleo, calculado conforme item 4.3 (j) / Equação 1.

5.3.2. Cálculo do Índice de Decantação

Informar o resultado da aplicação da Equação 2. O Índice de Decantação tem caráter apenas informativo.

5.3.3. Água Separada (AS)

Os valores de AS (%) por tempo (Equação 3) deverão ser disponibilizados em formato de tabela, de acordo com o modelo da Tabela III, e plotados em gráficos (um para cada temperatura considerada no teste), apresentando o perfil de quebra do desemulsificante para o fluido de teste do cenário, conforme exemplo da Figura 7.

Tabela III - Resultados de AS (%) x t para todas as dosagens e temperaturas de teste.

Dosagem (ppmV)	T (°C)	Água separada (%) por tempo (minutos)												
		3	6	9	12	15	20	25	30	45	60			

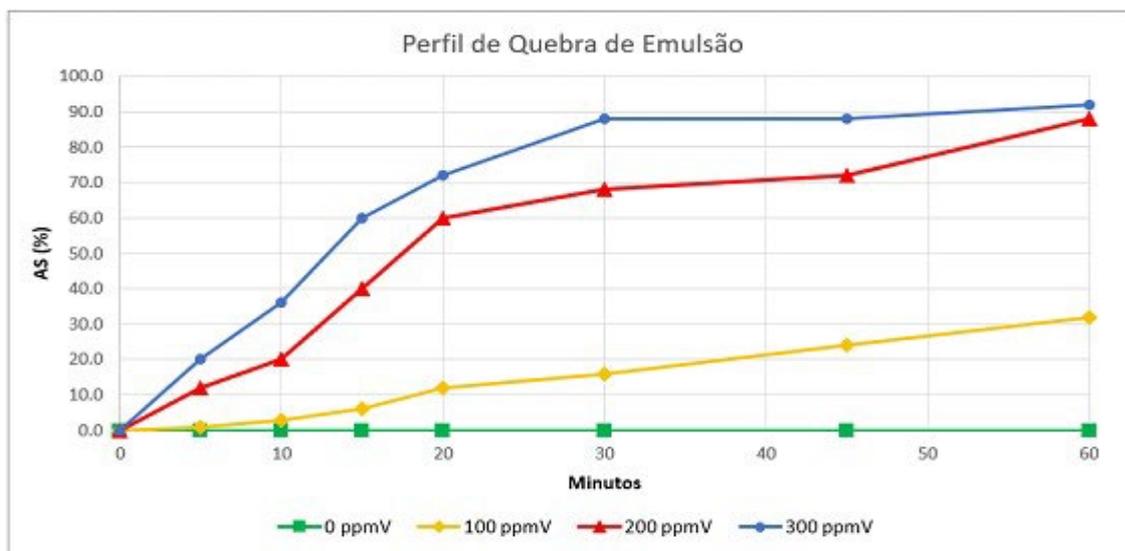


Figura 7 – Exemplificação de curvas de cinética de quebra de emulsão em diferentes dosagens, em uma determinada temperatura.

5.3.4. Cálculo de desempenho do produto

Devem ser apresentados os resultados dos cálculos de ISA (Equação 4), IRA (Equação 5) e Desempenho (Equação 6) em formato de tabela, conforme modelo da Tabela IV:

Tabela IV - Resultados de ISA, IRA e Desempenho para todas as dosagens e temperaturas de teste.

Dosagem (ppmV)	T (°C)	ISA	IRA	Desempenho



6. CRITÉRIO DE APROVAÇÃO

O produto será considerado apto para o teste em campo se o relatório de testes do fornecedor comprovar os seguintes requisitos do Teste de Garrafa (*Bottle Test*), item 4.3, conforme apresentado na Tabela V:

Tabela V – Critérios de aprovação conforme aplicação do produto (*topside* ou *subsea*) e fluido de teste utilizado (emulsão estável do campo ou emulsão sintética estável).

Parâmetro	Critério de aprovação						
Interface água/óleo	Interface bem resolvida entre as fases aquosa e oleosa.						
Qualidade da água separada	Ausência de turvação e de formação de borras.						
Separação da água	<table border="1"><tbody><tr><td>ISA (a)</td><td>(b)</td></tr><tr><td>IRA (a)(c)</td><td>(b)</td></tr><tr><td>Desempenho (a)(c)</td><td>(b)</td></tr></tbody></table>	ISA (a)	(b)	IRA (a)(c)	(b)	Desempenho (a)(c)	(b)
ISA (a)	(b)						
IRA (a)(c)	(b)						
Desempenho (a)(c)	(b)						

(a) O resultado para o índice deve ser informado obrigatoriamente, ainda que seja apenas de caráter informativo (caso não exista um valor definido na especificação técnica do cenário a ser considerado para aprovação na oportunidade).

(b) Os valores limites dos índices adotados para o critério de aprovação na oportunidade serão informados pela PETROBRAS na especificação técnica do cenário, com base nas aplicações específicas (atuações requeridas para o produto no cenário da oportunidade).

(c) No caso de desemulsificantes para injeção submarina (*subsea*), os índices IRA e Desempenho sempre terão caráter apenas informativo.