

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA SEPARAÇÃO DA ÁGUA DO ÓLEO COM PRODUTOS QUÍMICOS DE BASE POLIMÉRICA

Vitor Neiva Gomes de Sarles ^a, Maria Camilla Gouvêa Guerra Saldanha ^a, Mauro Cresta de Barros Dolinsky ^{a, b}, André Luiz Carneiro Simões ^a.

^aCEC, Centro de Engenharia e Computação, Universidade Católica de Petrópolis, Rua Barão do Amazonas, 124, Centro, 25.685-070, Petrópolis, RJ, Brasil <http://www.ucp.br>

^bCENPES, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello, Av. Horácio Macedo, 950, Cidade Universitária, 21.941- 915, Rio de Janeiro, RJ, Brasil <http://www.petrobras.com.br>

Palavras Chaves: Emulsões, Emulsificantes, Processamento Primário, Desemulsificantes.

Resumo. Foi realizado um estudo experimental em laboratório, onde foi determinado, através de uma avaliação da eficiência, três propostas de desemulsificante químicos de base poliméricas em concentrações de 25ppm e 50ppm na separação da água do óleo em duas emulsões do tipo A/O, uma com petróleo de 21° API e outro de 28° API. E comparação dos resultado com um produto comercial através do ISA (Índice de Separação da Água). O experimento em laboratório foi dividido em: preparação das emulsões para cada tipo de petróleo, aquecimento e adição das bases de desemulsificante químico com base poliméricas em duas etapas, uma com 25ppm e outra com 50ppm. Para cada umas das emulsões, são apresentados os gráficos do ISA para as duas concentrações.

1 INTRODUÇÃO

Emulsão de petróleo podem ser do tipo O/A (Óleo-em-Água), A/O (Água-em-Óleo) e A/O/A (Água-em-Óleo-em-Água) como mostrado na (Figura 1).

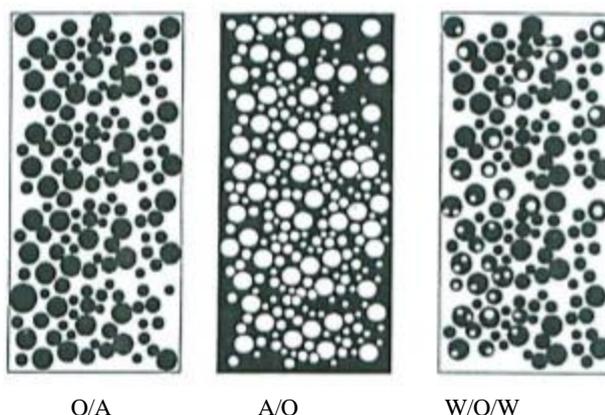


Figura 1 – Tipos de Emulsões [2].

As emulsões obtidas a partir do petróleo são predominantemente do tipo água-em-óleo, isto é, são formadas por diminutas gotas de água dispersas no óleo. Isso ocorre em função do caráter lipofílico dominante dos emulsificantes naturais existentes na composição do petróleo. Esses emulsificantes naturais se depositam sobre a superfície das gotas de água e formam um filme interfacial, que age como barreira física entre as gotas de água, quando são submetidos a uma grande agitação, este fenômeno ocorre pelo fato de a água e o óleo serem termodinamicamente imiscíveis, evitando assim a coalescência [3].

As emulsões são difíceis de serem quebradas devido às características presentes no petróleo que é extraído, uma dessas características é a presença de agente surfactante e tensoativo o surfactante age diretamente nas características da superfície das gotas estabilizando as emulsões e os tensoativos naturais são capazes de estabilizar emulsões, tais tensoativos são os asfaltenos, as resinas e os ácidos naftênicos, dentre outros, os quais possuem capacidade de migração à interface óleo-água, gerando emulsões estáveis [2].

Na indústria do petróleo a presença de água é considerada um problema, pois pode provocar gastos desnecessários no transporte, na manutenção dos equipamentos além de não apresentarem nenhum valor econômico, assim encarecendo os produtos finais. Dessa maneira é necessário a remoção parcial ou total da água, e esse processo ocorre ainda nas unidades de produção [11].

A indústria do petróleo conta com diferentes métodos para a separação da água do óleo como: produtos químicos, ajuste de pH; sistema gravitacional ou sedimentação por centrífuga; filtro; tratamento térmico; tratamento eletrostáticas entre outros. Cada um dos métodos têm suas vantagens e desvantagens. No método de utilização de aditivos, existem problemas na eliminação dos aditivos do óleo recuperado e a contaminação da água. Ajuste do pH é muitas vezes usados para quebrar emulsões do tipo O/A, mas não é eficaz em emulsões A/O [9]. Produtos químicos e tratamento gravitacional, são os métodos mais comuns empregados na separação da água do óleo. Este processo requer uma variedade de produtos químicos e a fase aquosa recuperada precisa de ser purificação posteriormente. Este, portanto, implica requisitos adicionais de energia tendo um custo mais elevado [10]. Decantação por gravidade, centrifugação ou tratamento térmicos também pode quebrar alguns tipos de emulsões. As centrífugas são eficazes para alguns tipos de emulsões, porém tem custo elevado tanto na instalação quanto na manutenção. Os tratadores eletrostáticos são usados para a desemulsificação de emulsões do tipo A/O, e são utilizados com frequência na indústria do petróleo.

A sedimentação das gotas de água numa emulsão pode ser interpretada pela Lei de Stokes, que foi desenvolvida a partir da observação da velocidade da sedimentação de uma esfera rígida em óleo, sob a ação da gravidade. O modelo não pode ser aplicado irrestritamente à quantificação da velocidade de sedimentação das gotas de água numa emulsão, pois as gotas de água não são esferas rígidas, isto é, deformam-se em fluxo, além disso existem interações entre as gotas de água e a fase oleosa pois as gotas de água aumentam de tamanho em função da coalescência. Entretanto, algumas informações úteis podem ser tiradas a partir da Lei de Stokes. A velocidade de sedimentação gravitacional das gotas de água depende diretamente do tamanho das gotas de água e da diferença de densidade entre as fases aquosa e oleosa e inversamente da viscosidade da fase oleosa [5]. Assim, os petróleos mais densos, isto é, com menor valor de densidade API, e mais viscosos, apresentam maior dificuldade em ter a água separada, uma vez que a velocidade de sedimentação das gotas de água nos petróleos mais pesados e mais viscosos será menor [3]. Abaixo é apresentada a equação de velocidade de sedimentação da gota:

$$V = \frac{d^2 (\rho_w - \rho_o)g}{18\mu} \quad (1)$$

v = Velocidade de sedimentação da esfera;

d = Diâmetro da esfera;
ρ_w = Densidade da esfera;
ρ_o = Densidade do óleo;
μ = Viscosidade do óleo;
g = Campo gravitacional terrestre.

Os desemulsificantes químicos de base poliméricas promovem a saída dos agregados de asfaltenos da superfície das gotas de água e passam a ocupar a interface. Como as moléculas do desemulsificante alojadas na interface não formam uma barreira, as gotas de água coalescem em gotas maiores ao colidirem uma com as outras e sedimentam por ação da gravidade [11]. Uma maneira de se verificar a eficiência de um desemulsificante é através do índice da separação da água como mostrado na equação (2) [3]:

$$ISA(\%) = \frac{\sum(AS/100)^2}{n} \quad (2)$$

AS = Percentagem de água separada no tempo de leitura do volume de água separada e
n = Número de leituras realizadas de separação de água.

Aske, sugere, por uma questão de segurança, que o processo de desestabilização da emulsões de petróleo deve ser realizado o mais rapidamente possível. Isto impediria que a emulsão ficasse estável e mais difíceis de ser tratada [1].

Pickering, sugere, em seus estudos que a estabilidade das emulsões esteja relacionada à presença de asfaltenos como partículas finamente divididas na superfície das gotas constituintes do sistema disperso [13]. Sjöblom e colaboradores, estudaram a estabilidade de emulsões, onde essas emulsões eram constituídas de asfaltenos ou de resinas dissolvidas em solventes orgânicos, e observaram que os asfaltenos promoveram a formação de emulsões bem mais estáveis do que as resinas [14]. Com isso, podemos identificar o teor de asfaltenos em cada um dos petróleos utilizados para a formação das emulsões através da tabela caracterização de cada petróleo, onde é informado o **SARA (Saturados – Aromáticos – Resinas – Asfaltenos)** e as densidades de cada petróleo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste experimento foram utilizados os seguintes equipamentos:

Uma estufa pendular Nova Ética LBC 400-de;
01 (um) homogeneizador Polytron PT 3100;
01 (um) bécher de 2000 mL;
48 (quarenta e oito) tubos de garrafas;
01 (um) frasco metálico de incorporação de 3 (três) litros; 01 (um) Banho Maria Nova Técnica;
Uma Mesa Agitadora Tecna.

2.1 CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO

Os petróleos (P1 e P2) foram caracterizados visando avaliar alguns parâmetros básicos relacionados à composição do petróleo estudado. A (Tabela 1) apresenta os principais parâmetros de caracterização deste petróleo juntamente com as técnicas e normas utilizadas para

análises. Essas características foram determinadas para se determinar uma correlação destas propriedades com o processo de desemulsificação em cada um dos petróleo.

Propriedades	Petróleo 28 ^o API		Petróleo de 21 ^o API		Metodo de Ensaio
	Valor	Unidade	Valor	Unidade	
Densidade (°API)	28,4	-	21,4	-	D 5002 (densitômetro)
Densidade relativa (a 20/4°C)	0,8809	-	0,9216	-	D 5002 (densitômetro)
Hidrocarbonetos (SARA) - 1-Saturados (SARA)	50,5	% m/m	43,1	% m/m	- SFC/TLC-FID
Hidrocarbonetos (SARA) - 2-Aromáticos (SARA)	25,7	% m/m	31,4	% m/m	- SFC/TLC-FID
Hidrocarbonetos (SARA) - 3-Resinas (SARA)	23,8	% m/m	22,4	% m/m	- SFC/TLC-FID
Hidrocarbonetos (SARA) - 4-Asfaltenos (SARA)	<0,5	% m/m	3,1	% m/m	D 6560

Tabela 1. Tabela de caracterização dos dois petróleos utilizados no experimento.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS DESEMULSIFICANTES

As bases desemulsificantes (B1, B2, B3 e FC) foram caracterizadas visando avaliar alguns parâmetros básicos relacionados à composição dos desemulsificantes estudados. A (Tabela 2) e (Tabela 3) apresenta os principais parâmetros de caracterização das bases desemulsificantes.

	Produto	Mn	Mw	MP	Mz	Polidispersão
1	B1	3429	3900	4134	4244	1,1
2	B2	5543	6312	6694	6770	1,1
3	B3	6977	14521	15496	20758	2,1
4	Formulação de Campo	2331	11455	3685	148596	4,9

Tabela 2 – (a) Pesos moleculares

	Produto	% molar EO	% molar PO
1	B1	35	65
2	B2	34	66
3	B3	37	63
4	Formulação de Campo	30	70

Tabela 3 – Relação percentual de óxido de propileno/óxido de etileno

2.4 PREPARO DA EMULSÃO

O procedimento usado em laboratório baseia-se na metodologia empregada para a avaliação do desempenho de desemulsificantes em petróleos em laboratório[9].

Pela Lei de Stokes, as emulsões foram preparadas para se obter um tamanho médio de gotas de D 0,5µm. Visto que a taxa de separação da água depende do tamanho das gotas, as emulsões foram preparadas com dois tipos de petróleo: um de 21° API (P1) e outro com 28° API (P2), foram preparadas para conter 50% v/v de água, na qual a solução constituía 50g/L de NaCl. Foi utilizada a mesma quantidade de água em todos os testes, visto que a taxa de separação da água depende do teor de água e, normalmente, o aumento do teor de água é acompanhado da diminuição da estabilidade da emulsão [12]. Foram transferidos 500 ml de petróleo e 500 ml de solução aquosa de NaCl para o frasco metálico de incorporação, que foi submetido a uma agitação na estufa pendular a 100 RPM por 2 min (Figura 2). Em seguida, a emulsão foi

transferida para um bécher de plástico de 2000 ml, onde foi submetida ao cisalhamento no homogeneizador Polytron PT 3100 (Figura 3), que tem o seu funcionamento baseado na aspiração da amostra líquida no centro do rotor seguido de sua expulsão radial através de fendas no estrato devido à ação da força centrífuga. O objetivo do uso do homogeneizador é obter um tamanho médio de tamanho de gota de $0,5\mu\text{m}$, como são encontradas nas unidades de produção. A faixa de operação da velocidade de rotação do homogeneizador é de 0 a 24.000 rpm distribuídas em 5 velocidades selecionáveis. No ensaios realizados foi utilizada a velocidade de 10.000.



Figura 2 - Estufa pendular Nova Ética LBC400 Figura 3 Homogeneizador Polytron PT 3100.

2.5 ENSAIO DE DESEMULSIFICANTE

2.5.1 Teste da garrafa

Inicialmente foi avaliado a eficiência do desemulsificante de campo (FC), e depois o mesmo procedimento foi utilizado para as três proposta de desemulsificante B1, B2 e B2 em concentrações de 25 ppm e 50 ppm de matéria ativa para os dois petróleos (P1 e P2). Para cada concentração avaliada foram transferidos 100 ml das emulsões do petróleo P1 e P2 para três tubos de garrafa (Figura 4), o qual foi imerso no banho Maria Nova Etica (Figura 5) que se encontrava estabilizado à temperatura de ensaio, e deixado em repouso durante 30 min, foram adicionados 50 microlitros e 25 microlitros de cada base em diferentes etapas para cada uma dos testes de garrafa com 100 ml de emulsões aquecidas [3,17]. As bases desemulsificantes foram adicionadas em duas concentrações de matéria-ativa, visto que a eficiência dos desemulsificantes aumenta como o aumento da concentração [6].



Figura 4 - Tubo graduado de teste de garrafa



Figura 5 - Banho Maria Nova Técnica

As análises das emulsões com o petróleo P1 foram realizadas a uma temperatura de ~43,0 °C e para as emulsões do petróleo P2 à uma temperatura de ~ 80,0 °C. Os ensaios de desemulsificantes de petróleo foram realizados a temperaturas diferentes para cada óleo, na qual a fase dispersante apresentava o mesmo valor de viscosidade, pois a taxa de separação do óleo e da água depende da viscosidade da fase dispersante do óleo [12].

A partir da quantificação da viscosidade às diversas temperaturas, foi levantado o comportamento reológico de cada petróleo em função da temperatura, pelo emprego da Equação (5) da norma ASTM D 341 [16]. Finalmente, foi estimada a temperatura na qual o petróleo apresenta o valor de viscosidade de 16 cSt. Segue abaixo as (Tabelas 4) para o petróleo de 21° API e a (Tabela 5) para o petróleo de 28 ° API com as temperaturas e viscosidades relativas:

$$\text{Log} [\text{Log} (\eta + 0,7)] = A - B \text{Log} (\text{Log} (T + 273)) \quad (3)$$

η = Viscosidade cinemática (cSt),

T = Temperatura (°C),

A e B são constantes características do petróleo, determinadas a partir dos valores de viscosidade e temperatura.

Visc. (cSt)	Temp. (°C)
25,0	66,1
16,0	80,9
10,0	99,6

Tabela 4 – Tabela de temperatura com relação a viscosidade para o petróleo de 21°API

Visc. (cSt)	Temp. (°C)
25,0	30,7
16,0	42,2
10,0	56,7

Tabela 5 - Tabela de temperatura com relação a viscosidade para o petróleo de 28°API.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Volume de Água Separada

Para cada tipo de petróleo, foram utilizadas diferentes concentrações pré-determinadas para se obter uma melhor eficiência de separação da água do óleo.

Após todo o procedimento feito em laboratório e a coleta de dados, podemos observar que, para a emulsão com o petróleo P2, a base B1 com concentração de 25ppm, teve uma ação melhor na separação da água do óleo, com um total de água separada de 55 ml em um intervalo de 15 minutos (Gráfico 2). Já as bases B2 e B3 tiveram uma separação de água insignificante.

Com o aumento da sua concentração para 50ppm para a emulsão com petróleo P2, houve uma pequena melhora para a base B1 de 63 ml (Gráfico 3). Podemos observar que em ambos os gráficos, as bases só começam a agir a partir de 6 minutos enquanto que a base FC começa a agir nos primeiros minutos.

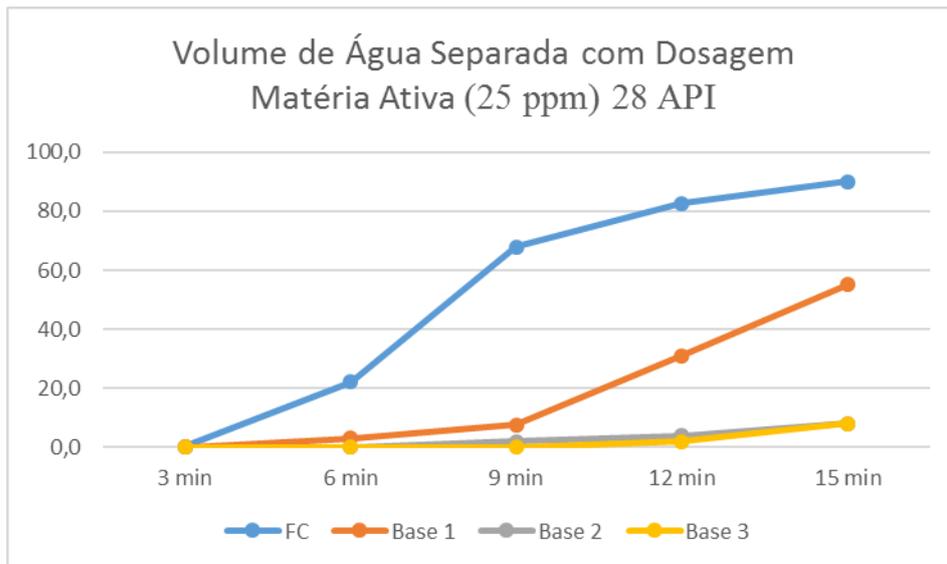


Gráfico 2 - Volume da separação da água com dosagem de matéria ativa (25 ppm) 28 API

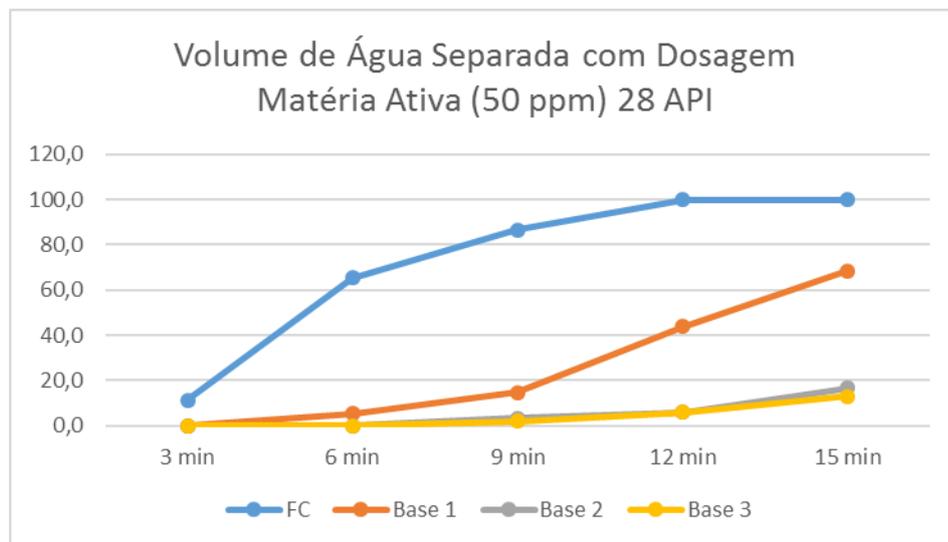


Gráfico 3 - Volume da separação da água com dosagem de matéria ativa (50 ppm) 28 API

Para a emulsão com petróleo P1 em concentração de 25ppm, podemos observar que a melhor separação da água do óleo ocorreu na utilização da base B3, com um total de água separada de 28ml no intervalo de 15 minutos (Gráfico 4). Porém, as bases B1 e B2 tiveram uma separação de água insignificante.

Com o aumento da sua concentração para 50ppm (Gráfico 5) para o petróleo P1, houve uma melhora para a base B1, B2 e B3, onde para a base B1 o total de água separada foi de 31ml, B2 teve um total de água separada de 44,7ml e para a base B3 teve uma total de água separada de 49,3ml. Podemos observar que com o aumento da concentração dos produtos, o tempo de ação ocorre mais rápido que para concentrações menores.

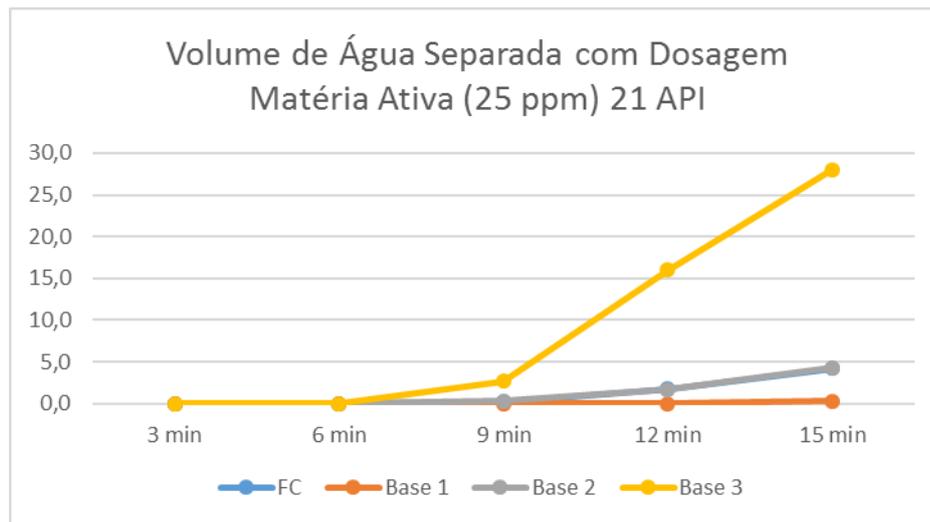


Gráfico 4 – Volume da separação da água com dosagem de matéria ativa (25 ppm) 21 API

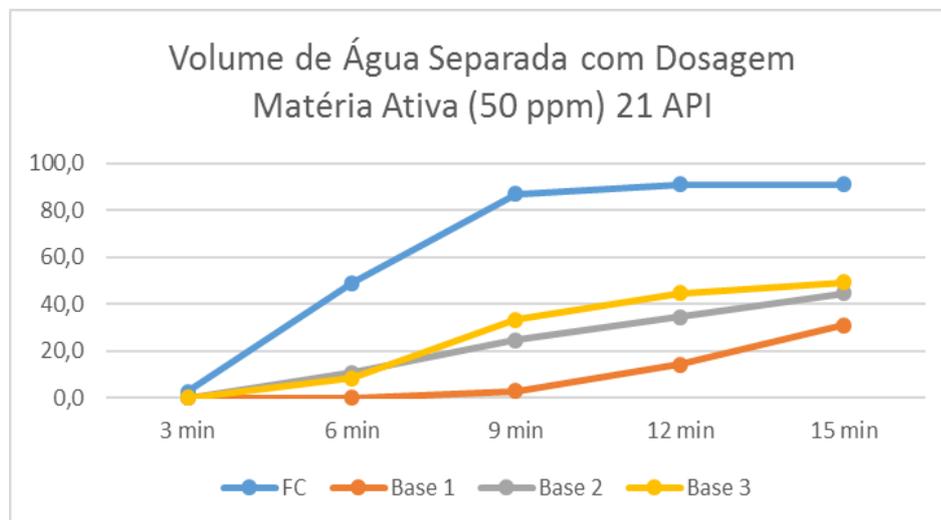


Gráfico 5 – Volume da separação da água com dosagem de matéria Ativa (50 ppm) 21 API

3.2 Resultados do Índice de Separação da Água (ISA)

A base FC tem melhor eficiência e será utilizada como referência para análise de todas as outras bases analisadas.

No (Gráfico 6), podemos observar que a base B1 teve uma eficiência melhor na emulsão com o petróleo P2, enquanto que na emulsão com o petróleo P1 sua eficiência é insignificante. A base B2 apresentou uma eficiência baixa tanto para o petróleo P1 quanto para o petróleo P2. A base B3 teve uma eficiência significativa para o P1 e uma eficiência baixa para o P2.

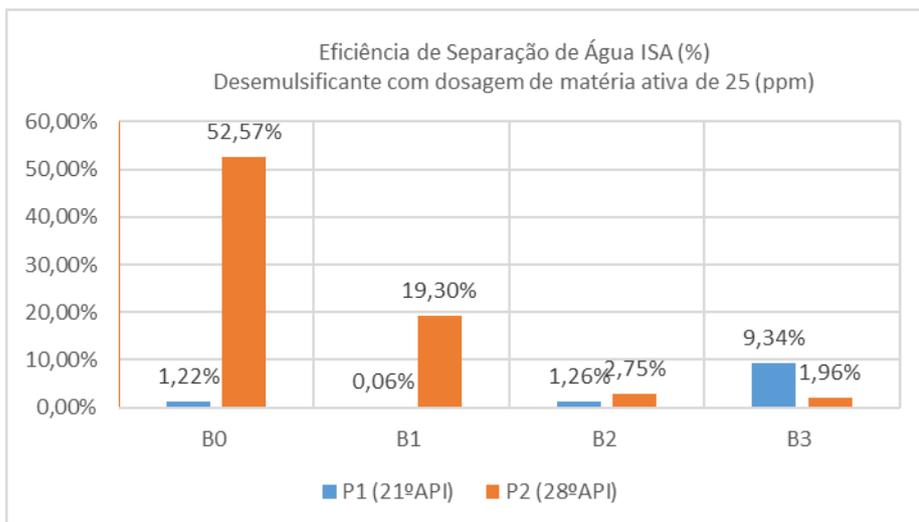


Gráfico 6 – Eficiência das bases desemulsificantes em concentração de 25 ppm.

No (Gráfico 7), podemos notar que as bases tiveram uma melhora na eficiência para concentrações de 50ppm. A base B1 teve uma eficiência relativamente maior para o petróleo P2 e para o petróleo P1 teve um aumento de quase 10 pontos significativos, com relação à concentração de 25ppm. As bases B2 e B3 tiveram os melhores resultados onde à base B2 21 pontos e a base B3 um aumento de 17 pontos para o petróleo P1. Para o petróleo P2 o aumento foi praticamente insignificante.

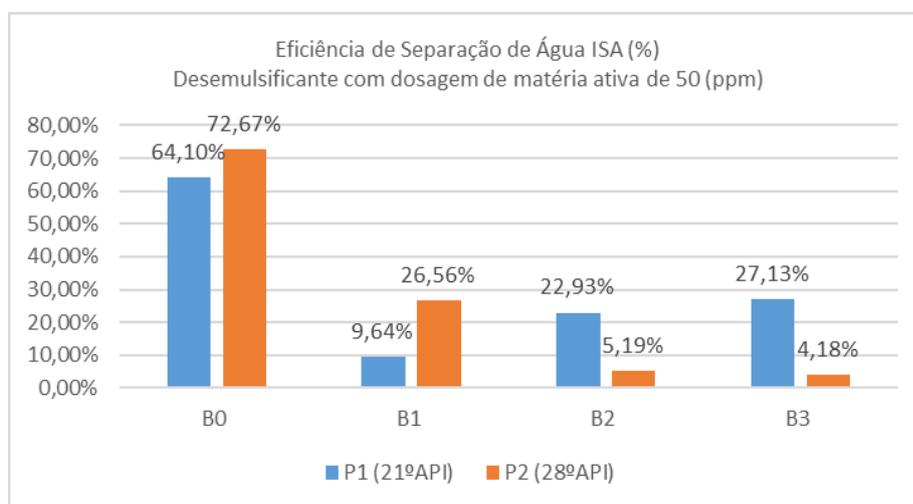


Gráfico 7 – Eficiência das bases desemulsificantes em concentração de 50 ppm.

Os resultados das análises mostram que a melhor eficiência foi obtido para as emulsões com o petróleo P1 em concentração de 50 ppm, onde o petróleo P1 manteve uma instabilidade maior que as emulsões com o petróleo P2, sendo essa mais estável em concentração mais baixa. Assim podemos considerar que as bases B2 e B3 não tiveram eficiência alguma para uma concentração de 25 ppm apresentando uma eficiência menor que 2%. No entanto, a base B1 apresentou uma eficiência de 19,30%, podemos assim dizer, que a base B1 é específica para o petróleo P2, mesmo não apresentando uma eficiência tão boa quanto à formulação de campo que obteve 53% de eficiência.

Para a concentração de 50 ppm as bases B2 e B3 tiveram uma melhora muito significativa ficando entre 22% a 28 % de eficiência para o petróleo P1, logo, confirma a teoria de que em concentrações maiores, ocorre um aumento da eficiência da separação, entretanto isso não ocorre para o petróleo P2. Essa diferença de estabilidade para o petróleo P2 que tem uma concentração baixa de asfaltenos pode estar relacionada com o tamanho dos agregados de asfaltenos contidos na interface das gotas de água em cada um dos petróleos promovendo uma maior resistência entre as gotas de água ao se aproximarem, evitando que as moléculas dos desemulsificantes promovessem a saída dos agregados de asfaltenos da superfície das gotas.

4 CONCLUSÕES

Através das características particulares das emulsões produzidas na indústria do petróleo, foi pesquisado diversos fatores e mecanismos que influenciam na formação, estabilidade e desestabilidade das emulsões. Diversos documentos artigos disponibilizados na literatura foram utilizados neste trabalho para que o entendimento dos mecanismos dos processos de formação, estabilidade e instabilidade das emulsões do tipo A/O pudessem ser bem entendidos.

A análise experimental mostrou uma eficiência significativa dos produtos químicos com base de poli (óxido de etileno-b-óxido de propileno) na diminuição das tensões interfaciais das gotas, promovendo à coalescência das gotas e em seguida a fusão das gotas de água em gotas maiores, ocorrendo o processo de sedimentação por ação da força da gravidade.

A respeito da ação dos emulsificantes naturais do petróleo na estabilização das emulsões. Os principais agentes emulsificantes do petróleo são os asfaltenos e as resinas. Na presença destes agentes a separação da água do óleo pode ser dificultada.

Através deste experimento podemos afirmar que para cada tipo de petróleo existem diferentes tipos de produtos desemulsificantes, foi correlacionado o desemulsificante B1 para petróleo P2 e ineficaz para o petróleo P1, assim como os desemulsificantes B2 e B3 serão aplicáveis pra o petróleo P1 e sem eficiência para o petróleo P2.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AHMED, N. S., NASSUR, A. M. *Polyoxyethylenated dodecylphenol for breaking up water in oil emulsions*. Journal of Polymer Research, v. 8, n. 3, 2001.
- [2] AMERICAN STANDARD TEST METHOD. *Standard test method for viscosity-temperature charts for liquid petroleum products*. WestConshohocken, 2003. ASTM D 341.
- [3] ASKE, N. *Characterization of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis*. 2002. 51 p. PhD thesis. Department of Chemical Engineering. Norwegian University off Science and Technology, Trondheim, 2003.
- [4] ASKE, N., KALLEVIK, H., SJÖBLOM, J. *Water-in-crude oil emulsions stability by critical electric measurements. Correlation to physico-chemical parameters and*

infrared spectroscopy. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 36, p. 1-17, 2002.

[5] ESE, M.-H. Et al. *An atomic force microscopy study of asphaltene on mica surface. Influence of add resins and demulsifier*. Colloid and Polymer Science, v. 278, p. 532-598, 2000.

[6] 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, p. 23-34, 1997.

[7] N.P. Trimizi, B. Raghuraman and J. Wiencek, *Desemulsification of Water/Oil/Solid emulsion by Hollow-Fiber Membrane*, An. Inst. Chem. Eng. J., 42 (1996) 1263-1276.

[8] RAMALHO, J. B. V. S. *Efeito de Bases Desemulsificantes Comerciais do Tipo Copolímero de Poli (Óxido de Etileno-b-Óxido de Propileno) na Desemulsificação de Emulsão Água-em-Óleo de Petróleo: Elucidação do Mecânismo de Desemulsificação*. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2009.

[9] RAMALHO, J.B.V.S, FILHO, D.C.M, SPINELLI, L.S, LUCAS, E.F. *Aging of water-in-oil emulsions: Effect on water content droplet size distributions, dynamic viscosity and stability*. Journal colloids and surface A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2011.

[10] RAMALHO, J. B. V. S., OLIVEIRA, M. C. K. *Metodologia para a determinação do diâmetro de gotas em emulsões de petróleo do tipo água-óleo*. Boletim Técnico da Petrobras, v. 42, n. 1/4, p. 72-76, 1999.

[11] SCHRAMM, L. L. *Emulsions: Fundamentals and Application in the Petroleum Industry*, ACS Books Advisory Board – American Chemical Society, Washington, DC, 1992.

[12] SCHRAMM, L. L. *Petroleum emulsion: basic principles*. In: SCHRAMM, L. L. *Emulsions: fundamentals and applications in petroleum industry*. Washington: American Chemical Society, 1992, 428 p. p. 1-49.

[13] SINGH, S., MCLEAN, J. D., KILPATRICK, P. K. *Fused ring aromatic solvency in destabilizing water-in-asphaltene-heptane-toluene emulsions*. Journal of Dispersion and technology, v. 1&2, n. 20, p. 279-293, 1999.

[14] SJÖBLOM, J. et al. *Water-in-crude oil emulsion from the Norwegian continental shelf 7*. Interfacial pressure and emulsion stability. Colloids and Surfaces, v. 66, p. 55-66, 1992.

[15] SPEIGHT, J.G. *Handbook of Petroleum analysis*. Toronto, John Wiley.

[16] PICKERING, S. U. *Emulsions*. Journal of Chemical Society, v. 91, p. 2001- 2021, 1907.

[17] K.Scott, A.J. Mahmood, R.J. Jachuok and B.Hu, Intensified Membrane Filtration with Corrugated Membrane, *J. Memb. Sci.*, 173(2000) 1-16.