



## DETERMINAÇÃO DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

Gabriela Fontes Deiró Ferreira<sup>1</sup>; Diego Rodrigo Queiroz Alves de Souza<sup>2</sup>; Ana Cristina  
Morais da Silva<sup>3</sup> Luiz Carlos Lobato dos Santos<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal da Bahia, PPEQ – [gabrieladeiro@hotmail.com](mailto:gabrieladeiro@hotmail.com)

<sup>2</sup> Universidade Federal da Bahia, PPEQ – [diego.qs@hotmail.com](mailto:diego.qs@hotmail.com)

<sup>3</sup> Universidade Federal da Bahia, PPEQ – [acristinasilva@ufba.br](mailto:acristinasilva@ufba.br)

<sup>4</sup> Universidade Federal da Bahia, PPEQ – [lclsantos@ufba.br](mailto:lclsantos@ufba.br)

### RESUMO

O petróleo é um produto que adquiriu grande importância no setor energético e econômico mundial. Porém, muitos poços se encontram em estágio elevado de exploração. Alguns desses campos mais antigos já esgotaram a sua capacidade natural de produzir petróleo, e em muitos outros a recuperação secundária já não produz óleo suficiente para garantir a viabilidade da exploração. Nesses casos inicia-se a fase dos processos especiais de recuperação. Dentre esses métodos, o uso de tensoativos tem sido muito estudado nos últimos anos. Porém, essa aplicação pode se tornar inviável devido ao elevado custo dos tensoativos, que ficam em grande parte, retidos nos poros da rocha. Outro problema que a indústria de petróleo é a quantidade de água que é produzida durante a extração de petróleo, principalmente nos poços mais antigos. Essa água deve ser separada do óleo para evitar problemas como, corrosão incrustação e superdimensionamento de equipamentos. Essa água geralmente vem junto com o óleo produzido em forma de emulsão, e os tensoativos também são utilizados nesse caso para a quebra dessa emulsão e assim separar a água do óleo. Uma alternativa para processos que utilizam tensoativos é o emprego de microemulsão. Esse trabalho tem como objetivo determinar um sistema microemulsionado composto por tensoativo e óleo de pinho para o emprego na indústria de petróleo.

**Palavras-chave:** Petróleo, Microemulsão, Tensoativo.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Indústria de Petróleo

O petróleo é um produto que adquiriu grande importância no setor energético e econômico mundial. No Brasil a indústria de petróleo nasceu a cerca de 60 anos com a descoberta do reservatório na Bacia do Recôncavo Baiano. Existem aproximadamente 100 poços que possuem entre 30 e 60 anos e estão em alto estágio de exploração através da injeção de água e gás. Problemas como o aumento do peso

molecular e viscosidade, que implicam numa extração de elevado custo e baixa rentabilidade, culminaram no declínio da produção. Esses campos mais antigos já esgotaram a sua capacidade natural de produzir petróleo, passando para a fase de recuperação secundária onde água ou gás são injetados. Porém, esses processos também possui um limite, e quando atingido origina-se a fase suplementar: processos químicos, térmicos ou injeção de fluido miscível. Esses métodos são denominados de métodos especiais de recuperação e



podem recuperar 70% do volume original de um poço.

Outro problema que a indústria de petróleo enfrenta é a quantidade de água que é produzida durante a extração de petróleo, principalmente nos poços mais antigos. Essa água pode estar em forma de emulsão ou é trazida à superfície juntamente com o óleo ou o gás (água produzida). A água geralmente é separada do óleo para evitar problemas como corrosão, incrustação, superdimensionamento de equipamentos e pode ser destinada a injeção para revitalização dos campos. As emulsões de petróleo são formadas devido à agitação que o óleo e a água são submetidos durante o processo de produção. Essas emulsões são geralmente do tipo água em óleo, ou seja, a água se encontra dispersa no óleo em formas de gotículas. Um dos métodos de separação da água é através da adição de desmulsificantes durante na produção dos poços que atuam se adsorvendo na interface água-óleo auxiliando a separação das fases.

Dentre os problemas listados na indústria de petróleo, esse estudo propõe a determinação de um sistema microemulsionado que seja capaz de atuar como método de recuperação avançada e na quebra da emulsão de petróleo.

### 1.1. Microemulsões

As microemulsões foram descobertas por Hoar e Schulman em 1943, que a descreveram como sendo um sistema translúcido, termodinamicamente estável composto por dois líquidos imiscíveis, na presença de um tensoativo (Damasceno et al., 2010). Tensoativos são substâncias que apresentam em sua estrutura regiões com solubilidade diferentes que permitem reduzir as tensões interfaciais de sistemas líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido. O cotensoativo é um molécula não-iônica que se associa a um tensoativo iônico

com intuito de estabilizar o sistema (Castro Dantas et al., 2001). As microemulsões se formam quando o tensoativo e o cotensoativo produzem um filme misto adsorvido que reduz a tensão interfacial a valores muito baixos, chegando a ser negativo. (Schulman e Montegue, 1961 apud Vale, 2009).

Atualmente as microemulsões são muito utilizadas na indústria do petróleo seja para remover a água do óleo, seja para promover a recuperação avançada do óleo residual.

#### 1.1.1 Sistemas de Winsor

Em 1948, Winsor propôs uma classificação para definir os diferentes equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases aquosa e oleosa. Foram então estabelecidos 4 sistemas:

Winsor I: Representa o equilíbrio entre a microemulsão e a fase oleosa em excesso. Como o óleo possui menor densidade que a microemulsão, o mesmo se posiciona acima da microemulsão;

Winsor II: Representa o equilíbrio entre a microemulsão e a fase aquosa em excesso. Nesse caso, a microemulsão é a fase que se localiza acima pois sua densidade é inferior a densidade da água;

Winsor III: Representa o equilíbrio entre as três fases: óleo, microemulsão e água. Onde o óleo se localiza na parte superior, na parte intermediária está a microemulsão, e a fase inferior é a fase aquosa.

Winsor IV: Nesse sistema existe apenas a fase da microemulsão, isto é, um sistema pseudo-modificado.

A Figura 1 apresenta a classificação das fases de Winsor.

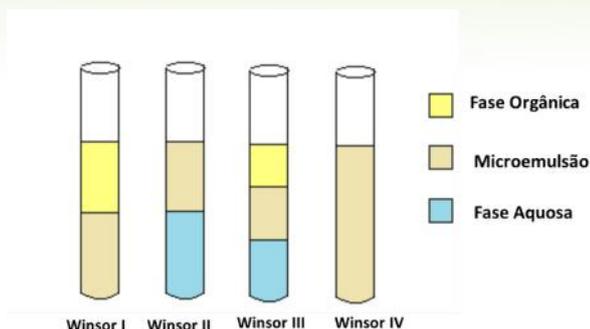


Figura 1: Fases de Winsor (Adaptação de Vale, 2009)

## 1.2. Diagramas de Fases

Os sistemas microemulsionados geralmente são representados por diagramas de fases, ternários, quaternários e pseudoternários. Para os sistemas constituídos de água, óleo e tensoativo utiliza-se um diagrama triangular, onde cada vértice corresponde a um componente da mistura. Sendo assim, a região de microemulsão pode ser determinada de acordo com as proporções dos constituintes.

## 1.3. Fatores de Influenciam nas regiões de microemulsões

### 1.1.2 Temperatura

O aumento da temperatura provoca o aparecimento da fase orgânica no sistema e aumenta o volume relativo, enquanto que a fase aquosa diminui e desaparece. Esse fato pode ser explicado, pois com o aumento da temperatura, a capacidade hidrofóbica do tensoativo é reduzida e a hidrofílica é elevada, aumentando a solubilidade do tensoativo em água ficando dissolvido na microemulsão. Sendo assim, é possível afirmar que, com o aumento da temperatura, ocorre a transição do sistema de fases de WII para WIII e até chegar a WI (Vale, 2009).

### 1.1.3 Salinidade

O aumento da salinidade reduz a afinidade entre as cabeças polares das moléculas dos tensoativos e a água, e aumenta a afinidade pelo óleo. O contrário da temperatura, o aumento da salinidade faz com que a fase orgânica se solubilize na microemulsão formando uma fase aquosa, se transformando de WI para WIII. Aumentando-se ainda mais a salinidade do sistema, a fase orgânica poderia se solubilizar totalmente na microemulsão, caracterizando a região de WII (Paulino, 2007).

### 1.1.4 Tensoativo

A escolha do tensoativo adequado para a composição de sistemas microemulsionados deve se basear nas suas características hidrofílicas. Se o objetivo é obter uma microemulsão água/óleo (A/O), é mais recomendável se utilizar um tensoativo que tenha a região hidrofóbica maior. Já no caso das microemulsões O/A deve-se utilizar um tensoativo cuja região hidrofílica seja mais acentuada. (Prince, 1997, apud Paulino, 2007).

### 1.1.5 Cotensoativo

O cotensoativo que compõe uma microemulsão é geralmente um álcool e apresenta um grupo polar hidrofílico e um apolar hidrofóbico, que é a cadeia carbônica mais ou menos ramificada. Essa estrutura interfere no tamanho e na forma da região de microemulsão. O aumento da concentração do cotensoativo faz com que o sistema transite da região de Winsor I, para Winsor III e em seguida para Winsor II (Paulino, 2007).

### 1.1.6 Razão (C/T)

Barros Neto (1994), mostrou que à medida que se aumenta a razão C/T ocorre a transição dos sistemas de WI para WIII e WII. Quando a razão C/T tendo a infinito, a matéria ativa passa a ser composta basicamente por cotensoativo e o sistema se separa em



duas fases. Quando a razão C/T tende a zero, a matéria ativa passa a ser composta exclusivamente de tensoativo.

### 1.1.7 Grau de etoxilação

Utiliza-se óxido de etileno com intuito de aumentar a área superficial da cabeça do tensoativo, separando fisicamente as cargas na interface, reduzindo assim as interações de van der Waals entre as moléculas. A etoxilação pode aumentar o balanço hidrófilo-lipófilo e especialmente as propriedades da solução de tensoativos. (Paulino, 2009)

### 1.1.8 Natureza e estrutura do óleo

Segundo Vale (2009), o aumento da cadeia do hidrocarboneto ou a substituição por um grupo aromático provoca uma diminuição da região de microemulsão. A estrutura da fase orgânica ou do hidrocarboneto pode influenciar nas propriedades da interface a depender do número de átomos do hidrocarboneto.

Os hidrocarbonetos de cadeia curta ou alta polaridade promovem fortes efeitos de solvatação tensoativo-óleo sobre a interface (Leung e Shah, 1987). Em contrapartida o aumento do comprimento da cadeia do óleo ocasiona a redução das interações microgotículas, diminuindo a solubilização da microemulsão.

## 2. METODOLOGIA

A metodologia para a determinação da região de microemulsão é baseada na construção do diagrama de fases ternário, que apresenta uma combinação de constituintes necessários à formação da microemulsão.

Para a construção do diagrama de fases determinou-se 10 pontos variando as composições de tensoativo ou cotensoativo/tensoativo, e da fase orgânica, de 0 a 100%. Cada ponto foi então titulado com água até a mistura apresentar o comportamento de

microemulsão caracterizado pela fase de Winsor IV. Para a realização do procedimento experimental montou-se um sistema, em uma balança analítica, composto por um suporte para um tubo de ensaio onde foram gotejados, através de uma micropipeta, o cotensoativo, tensoativo, e a fase orgânica. Anotou-se a massa de cada reagente à medida que os mesmos eram adicionados ao tubo. Em seguida o tubo de ensaio foi transferido para um agitador magnético, onde foi realizada a titulação com água até o sistema apresentar as características de microemulsão. Tomou-se então a massa de água adicionada. Com as massas de cada componente, em cada um dos 10 pontos, construiu-se o diagrama de fases. A Figura 2 representa o procedimento para a obtenção do diagrama ternário.

Para o desenvolvimento desse estudo, utilizou-se dois tensoativos gentilmente cedidos pela empresa Boland. Os tensoativos utilizados foram: DBB-7107 e DBB-7191, sendo ambos não iônicos. Para a fase orgânica utilizou-se óleo de pinho, uma mistura de álcoois terpênicos e hidrocarbonetos, e que possui características detergentes. Foram selecionados dois cotensoativos: álcool etílico, escolhido devido a disponibilidade e baixo custo no país, e o álcool isopropílico foi utilizado com intuito de verificar a influência do tamanho da cadeia carbônica do cotensoativo, na região de microemulsão.



Figura 2: Metodologia para obtenção da microemulsão.



### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, foram feitos testes com o tensoativo puro, com intuito de avaliar a região de microemulsão que

poderia ser formada sem a adição de cotensoativo.

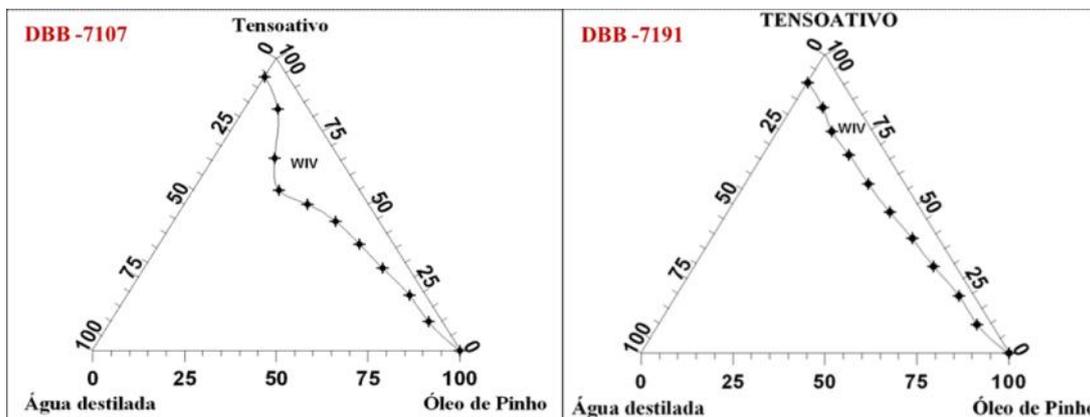


Figura 3: Diagrama de Fases para os Tensoativos DBB-7107 e DBB-7191

Em seguida, realizaram-se os testes utilizando álcool etílico e isopropílico com cotensoativo. Variou-se a razão entre cotensoativo e tensoativo (razão C/T), de 1, 5 e 10. Os ensaios foram conduzidos objetivando determinar as regiões de Winsor IV, pois dessa forma, qualquer ponto de trabalho dentro dessa região seria garantido obter um sistema todo microemulsionado.

microemulsão de Winsor IV muito pequena, com a do DBB-7107 menor do que a região do DBB-7191.

Adicionou-se então o álcool etílico e isopropílico na razão C/T igual a 1 com intuito de verificar se haveria um aumento dessa região de microemulsão. Os resultados estão representados na Figura 4 e 5 para os tensoativos DBB-7107 e DBB-7191 respectivamente

Como pode ser observado na Figura 3, o diagrama de fases para os tensoativos puros mostram uma região de

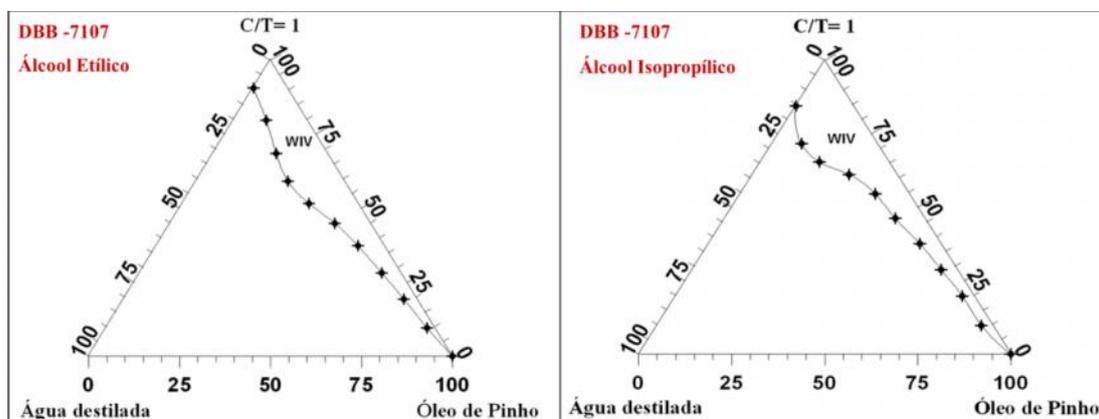


Figura 4: Diagramas de fases para o tensoativo DBB71-07, com razão C/T=1

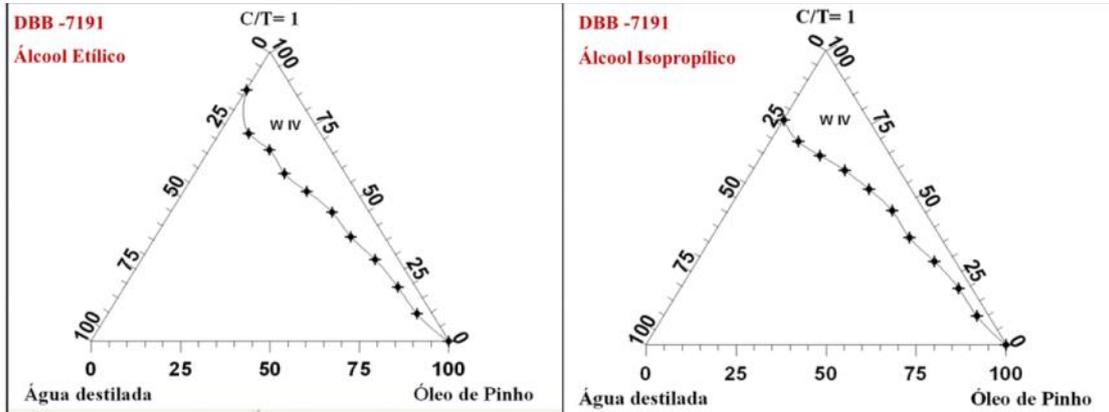


Figura 5: Diagramas de fases para o tensoativo DBB-7191, com razão C/T=1

Observa-se que ao adicionar o cotensoativo a região de microemulsão teve um pequeno aumento. Com intuito de aumentar ainda mais essa região de

Winsor IV, testou-se o método para razões C/T de 5 e 10.

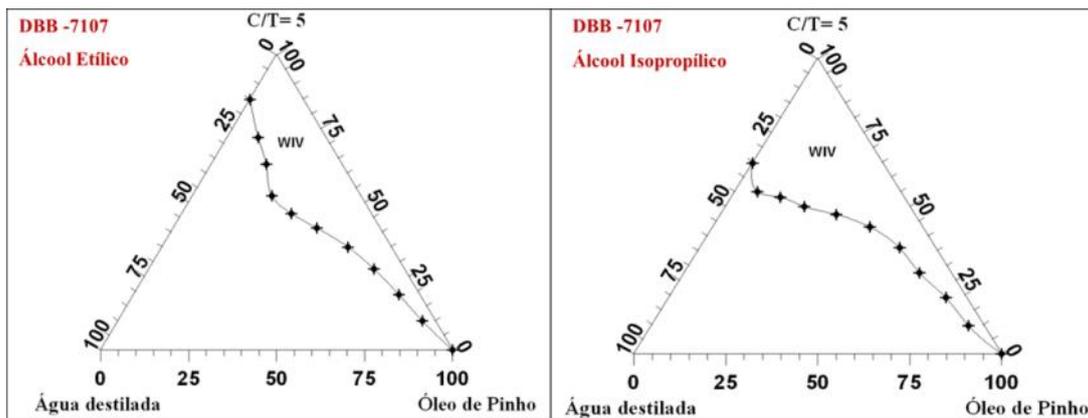


Figura 6: Diagramas de fases para o tensoativo DBB-7107, razão C/T=5.

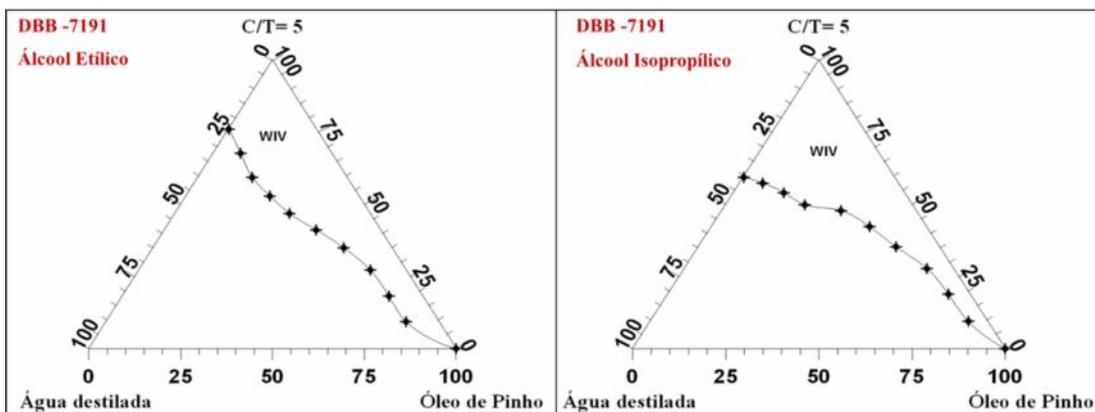


Figura 7: Diagramas de fases para o tensoativo DBB-7191, com razão C/T=5.

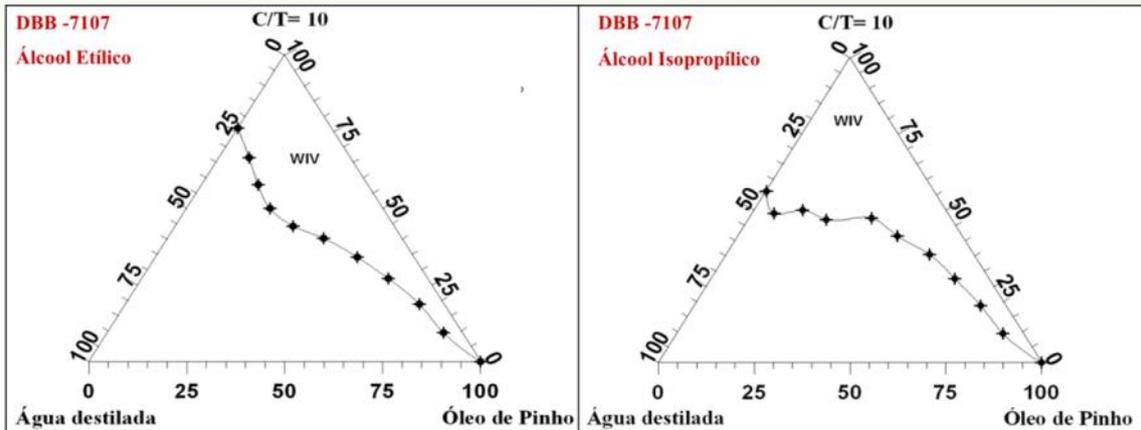


Figura 8: Diagramas de fases para o tensoativo DBB-7107, com razão C/T=10.

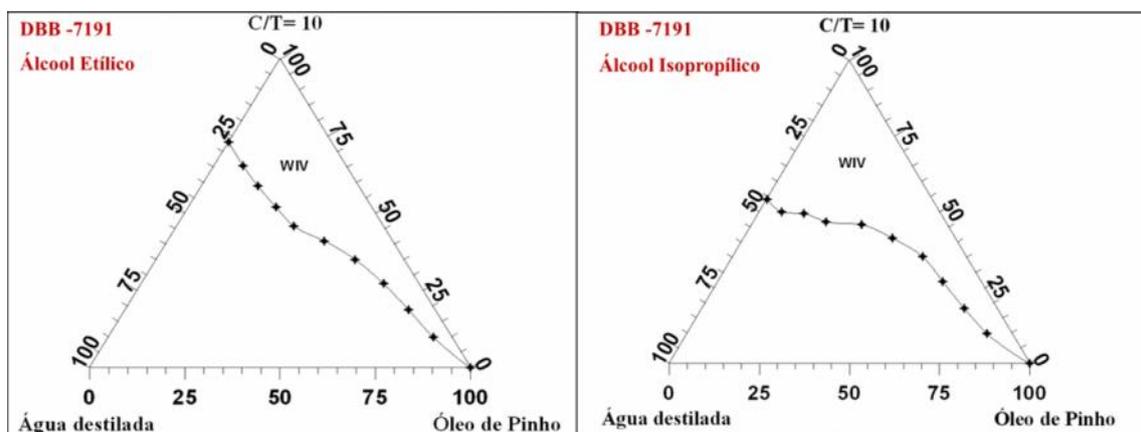


Figura 9: Diagramas de fases para o tensoativo DBB-7191, com razão C/T=10.

Os gráficos dos sistemas sem a presença do cotensoativo mostraram que os tensoativos utilizados possuem uma maior afinidade com óleo. A partir disso é possível afirmar que o mesmo possui uma maior calda apolar e que o sistema será do tipo água em óleo. Ou seja, micro moléculas de água estão dispersas no seio da fase oleosa.

Como pode ser observado nos gráficos apresentados, à medida que aumenta a razão C/T a região de Winsor IV fica mais evidente no diagrama de fases. Dentre os dois cotensoativos estudados, o álcool isopropílico foi o que apresentou uma maior região de microemulsão em relação ao álcool etílico. Esses fatos podem ser explicados, pois o cotensoativo atua no sistema neutralizando as interações eletrostáticas repulsivas provenientes da

cabeça polar do tensoativo. Como o álcool isopropílico possui uma maior cadeia carbônica do que a do álcool etílico, e essa cadeia é a parte apolar hidrofóbica do cotensoativo, a sua penetração na fase óleo será maior. Como o sistema é do tipo água em óleo o álcool isopropílico irá chegar mais facilmente na interface óleo/água e conseqüentemente irá estabilizar de forma mais eficiente o sistema.

Pra o tensoativo DBB-7107 a maior região de microemulsão apresentada foi para a razão C/T=10. Já o DBB-7191 não mostrou diferença significativa no tamanho das regiões de microemulsão da razão C/T=5 para a razão de 10. Porém é desejável utilizar uma maior razão C/T, pois implica um menor custo com o tensoativo, que muitas vezes inviabiliza o processo devido ao seu custo elevado.



#### 4. CONCLUSÕES

A aplicação da microemulsão para recuperação avançada visa promover um deslocamento miscível alcançando uma boa eficiência de varrido. O tensoativo presente na microemulsão irá diminuir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, facilitando o seu escoamento no meio poroso. Além disso, fase orgânica confere uma maior viscosidade a microemulsão, o que pode vir a aumentar também a eficiência de deslocamento.

Tanto para recuperação quanto para quebra de emulsão de água e óleo é interessante determinar um sistema microemulsionado que apresente uma região com as características necessárias para a recuperação.

Os sistemas avaliados nesse trabalho apresentaram uma região de Winsor IV maior ao adicionar um cotensoativo no sistema. Dentre os cotensoativos estudados, o álcool isopropílico foi o que estabilizou melhor o sistema refletindo em uma maior região de Winsor IV. Os dois tensoativos mostraram-se viáveis para serem aplicados em microemulsões principalmente para razão C/T de 10, que garante uma maior região de Winsor IV além de proporcionar um menor custo com tensoativo. A partir desses diagramas é possível agora determinar as concentrações, dentro das regiões apresentadas de cada constituinte da microemulsão para que a mesma seja aplicada na indústria de petróleo.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a CAPES pelas bolsas concedidas e ao LAPEG, por todo suporte no desenvolvimento das análises.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROS NETO, E.L.. **Extração de Cobre Utilizando Microemulsões: Otimização e Modelagem.** Dissertação

de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1996.

CASTRO DANTAS, T. N. de; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. de A. **Removal of chromium aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion.** *Water Research*, v. 35, p.2219-2224, 2001.

DAMASCENO, B.P.G.L.; SILVA, J.A.; OLIVEIRA, E.E.; SILVEIRA, W.L.L.; ARAÚJO, I.B.; OLIVEIRA, A.G.; EGITO, E.S.T. **Microemulsão: um promissor carreador par moléculas insolúveis.** *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*. V. 31, n. 1, p. 9-18 ago./set. 2010.

LEUNG, R.; SHAH, D.O. **Solubilization and phase equilibria of water-in-oil microemulsion.** *J. Colloid and Interface Sci*, v. 12, p.321-329, 1987.

PAULINO, L. C. **Estudo de Sistemas Microemulsionados utilizando agua do mar na Recuperação Avançada de petróleo.** 123p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

PRINCE, L. M. **Microemulsion: theory and practice.** Academic Press, *New York*, 1977.

SCHULMAN, J.H.; MONTAGUE, J.M. **Formation of Microemulsions by Aminoalkyl Alcohols,** *Acad. SCI.*, 92,366, 1961.

VALE, T. Y. F. **Síntese de tensoativos a partir de matérias-primas regionais visando aplicação na recuperação de petróleo.** 120p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.