



## AValiação de Tensoativos Comerciais em Sistemas Microemulsionados na Quebra de Emulsão de Petróleo

Diego Rodrigo Queiroz Alves de Souza<sup>1</sup>; Leandro Assis de Oliveira<sup>2</sup>; Gabriela Fontes Deiró Ferreira<sup>3</sup>; Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato<sup>4</sup>; Luiz Carlos Lobato Santos<sup>5</sup>

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

<sup>2</sup> Universidade Federal da Bahia, DCTM – [assis\\_85@yahoo.com.br](mailto:assis_85@yahoo.com.br)

<sup>3</sup> Universidade Federal da Bahia, PPEQ – [gabrieladeiro@hotmail.com](mailto:gabrieladeiro@hotmail.com)

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

<sup>5</sup> Universidade Federal da Bahia, PPEQ – [lclsantos@ufba.br](mailto:lclsantos@ufba.br)

### RESUMO

Durante a exploração de petróleo, água pode vir emulsionada no petróleo ou em forma de água produzida. A água emulsionada no óleo deve ser retirada do processo, pois a mesma pode comprometer etapas importantes nas áreas de produção, transporte e refino, e com isso aumentar os custos operacionais da empresa. Neste trabalho foi avaliado o desempenho de tensoativos comerciais em sistemas microemulsionados utilizados na separação da água do petróleo. Para a determinação das regiões de microemulsão foram testados três tensoativos comerciais, DBB – 7104, DBB – 7107 e DBB – 7191, utilizando água destilada como fase aquosa, óleo de pinho como fase oleosa e dois tipos de álcool como cotensoativo, álcool etílico e isopropílico, variando a razão C/T (cotensoativo/tensoativo) entre 1 e 10. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que as maiores regiões de microemulsão foram obtidas quando se utilizou o álcool isopropílico como cotensoativo a uma razão C/T igual a 10. Para a determinação da quebra de emulsão de petróleo, utilizou-se a metodologia da rede de scheffé que se baseia na construção de um triângulo equilátero dentro da região de domínio das microemulsões, onde cada vértice do triângulo representa um ponto a ser estudado. Cada amostra foi observada por um período de 30 minutos onde a cada três minutos foi feita uma leitura do volume de água separada. Os melhores resultados foram obtidos utilizando o tensoativo DBB – 7191 obtendo um percentual de quebra de 98,3%.

**Palavras-chave:** microemulsão, tensoativo, emulsão de petróleo, rede de scheffé.

### 1. INTRODUÇÃO

A produção de petróleo é indispensável para a manutenção (ou crescimento) do desenvolvimento tecnológico e industrial no mundo, por isso vem crescendo o número de estudos envolvendo o petróleo e a água produzida associada ao óleo, em busca de uma melhor produção e recuperação. No processo de produção de petróleo é comum a produção simultânea de água e óleo, seja pelas próprias propriedades do

reservatório, ou como consequência da injeção de água utilizada no processo de recuperação secundária desse reservatório. Devido a isso, a quantidade de água produzida conjuntamente com o petróleo pode variar desde zero até valores próximos a 100%.

Durante a exploração, a água pode vir emulsionada no petróleo ou em forma de água produzida. A água emulsionada no óleo deve ser retirada do processo, pois a mesma pode comprometer etapas importantes nas áreas de produção,



transporte e refino, e com isso aumentar os custos operacionais da empresa. Ela afeta no dimensionamento de dutos, equipamentos e tubulações de modo à superdimensioná-los, além de gerar problemas de incrustação e corrosão nos oleodutos gerando um maior consumo de produtos químicos, e por fim causando uma redução no tempo de campanha dos equipamentos.

Nesse contexto, de remover a água emulsionada no petróleo, algumas técnicas são usadas para quebrar essas emulsões, na qual a mais comum é a adição de pequenas quantidades de agentes desemulsificantes. Estes desemulsificantes são moléculas anfílicas que se adsorvem na interface água-óleo e aceleram a separação das fases. Porém o uso desses desemulsificantes não tem se mostrado eficiente em todos os casos, já que, em cada poço observa-se uma mudança nas propriedades dos fluidos [ROSSI, 2008].

Uma das alternativas propostas, para a quebra da emulsão sob tais circunstâncias, está no uso de sistemas microemulsionados que são sistemas dispersos, termodinamicamente estáveis, formados a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos (Polar e Apolar), na presença de um tensoativo e na maioria dos casos um cotensoativo. E, por possuírem um grande poder de solubilização tanto de substâncias polares quanto apolares, esse sistema, se mostra bastante eficiente para o estudo em questão [ROBB, 1981].

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Reagentes

Para a determinação das regiões de microemulsão foram utilizados três tipos de tensoativos não-iônicos comerciais, denominados: DBB-7104, DBB-7107 e DBB-7191, dois tipos de cotensoativos (álcool etílico e álcool Isopropílico), óleo

de pinho como fase oleosa e água destilada como fase aquosa.

O petróleo utilizado para os testes de quebra de emulsão de petróleo foi proveniente da bacia do Recôncavo onde há um histórico de elevadas produções de água e alto teor de emulsão.

### 2.2 Microemulsão / Diagrama de fases

Em sistemas com quatro elementos necessita-se de uma representação tetraédrica para sua interpretação. Desta forma, definiu-se uma razão entre dois constituintes (C/T) já que a representação torna-se mais fácil, obtendo-se um sistema de três pseudo-constituintes e com isso gerando diagramas pseudo-ternários. Com o cotensoativo e o tensoativo fixados em um dos vértices do triângulo, avaliou-se três tipos de razão diferentes: 1%, 5% e 10%.

A construção do diagrama de fases se baseia na titulação volumétrica, onde em um tubo de ensaio mistura-se a razão cotensoativo/tensoativo e a fase oleosa em proporções conhecidas, e em seguida titula-se a mistura com a fase aquosa (Ramos, 1996). O Ponto de viragem foi detectado quando o sistema apresentava algum turvamento o que caracterizava a saída da região de Winsor IV (microemulsão). Toda a agitação/mistura do sistema se deu com o auxílio de um agitador magnético e uma barra magnética dentro do tubo de ensaio.

Para a construção dos diagramas, foi realizado uma metodologia experimental onde fixou-se uma massa total da mistura cotensoativo/tensoativo (C/T) e óleo em dois gramas, partindo-se do ponto inicial com 0% de óleo e 100% C/T e fazendo incrementos na concentração de óleo de 10%.

A Tabela 1 apresenta um modelo da metodologia utilizada para uma razão C/T = 1.



Tabela 1: Metodologia experimental para a razão C/T = 1.

| Razão C/T            |       |       | 1     |
|----------------------|-------|-------|-------|
| Massa do Sistema (g) |       |       | 2     |
| % Óleo               | C (g) | T (g) | O (g) |
| 0%                   | 1,0   | 1,0   | 0,0   |
| 10%                  | 0,9   | 0,9   | 0,2   |
| 20%                  | 0,8   | 0,8   | 0,4   |
| 30%                  | 0,7   | 0,7   | 0,6   |
| 40%                  | 0,6   | 0,6   | 0,8   |
| 50%                  | 0,5   | 0,5   | 1,0   |
| 60%                  | 0,4   | 0,4   | 1,2   |
| 70%                  | 0,3   | 0,3   | 1,4   |
| 80%                  | 0,2   | 0,2   | 1,6   |
| 90%                  | 0,1   | 0,1   | 1,8   |
| 100%                 | 0,0   | 0,0   | 2,0   |

Legenda:

- T= Massa de Tensoativo;
- C= Massa de Cotensoativo;
- O= Massa de Óleo.

Esse procedimento foi feito para cada tipo de tensoativo utilizado (três) e para cada tipo de razão C/T utilizada (três). Além disso, foi construído os diagramas com os tensoativos puros afim de verificar se os tensoativos eram mais solúveis em água ou em óleo.

### 2.2.1 Seleção do Diagrama

Para a seleção do diagrama a ser aplicado na quebra da emulsão, foi levado em consideração aquele que gerou uma maior região de microemulsão de Winsor IV. Além disso, foi considerada a quantidade de tensoativo utilizada em cada diagrama, visto que o tensoativo é a parte mais onerosa do sistema. Desta forma, optou-se por um diagrama que gerasse uma boa região e que usasse uma pequena quantidade de tensoativo.

### 2.3 Seleções dos pontos a serem analisados

O modelo de Scheffé foi utilizado para a seleção dos pontos a serem analisados dentro da região de

microemulsão. Inicialmente faz-se a hipótese de um modelo linear de grau um (Equação 1). A partir disso, constrói-se um triângulo equilátero dentro do domínio da região a ser estudada, onde cada vértice representa um ponto a ser estudado e o ponto central, dentro deste triângulo, serve para a validação do sistema (Figura 1).

GRAU 1:

$$Y = A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 \quad [1]$$

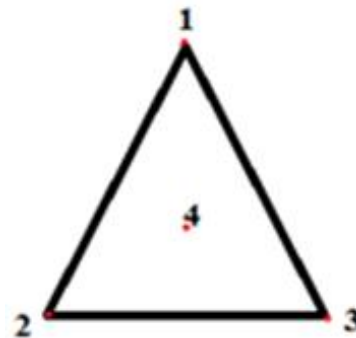


Figura 1: Rede de Scheffé (Grau 1).

A validação se dá quando o valor teórico do ponto for bem próximo ao valor encontrado experimentalmente. Caso contrário, faz-se uma hipótese de modelo linear de grau dois (Equação 2), onde aumenta-se os pontos a serem estudados e a validação se dá com os pontos 8, 9 e 10 (Figura 2). Essa interação é feita até a validação do sistema [SANTOS, 2002].

GRAU 2:

$$Y = A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_{12}X_1X_2 + A_{23}X_2X_3 + A_{13}X_1X_3 \quad [2]$$

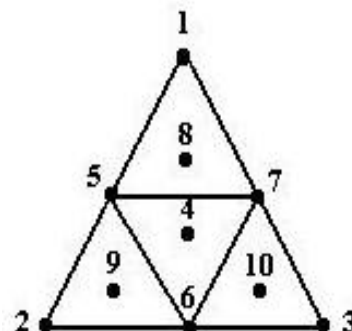


Figura 2: Rede de Scheffé (Grau 2).



## 2.4 Quebra da emulsão

Os experimentos de quebra da emulsão de petróleo foram realizados utilizando-se um tubo cônico graduado de 100mL, onde foram adicionados 25 mL de petróleo e 1,25 mL de microemulsão (fração correspondente a 5% do volume de óleo). A mistura foi colocada em um banho ultratermostático (Figura 3) com temperatura controlada de 60°C, de maneira que todo o volume da mistura ficasse submerso na água presente no banho. Os resultados foram acompanhados durante 30 minutos e a cada 3 minutos foram realizadas leituras do volume de água separado.



Figura 3: Banho ultratermostático com o tubo cônico mergulhado.

## 2.5 Determinação do BSW

A determinação do BSW seguiu a norma NBR14647. Em um tubo cônico de 100 mL de capacidade, foram adicionados 50 mL de petróleo bem homogeneizado, 50mL de tolueno (saturado em água) e 2mL de solução desemulsificante. O tubo foi tampado firmemente e agitado vigorosamente até uma completa homogeneização. Em seguida, a mistura foi colocada em uma centrífuga com velocidade de 1750 RPM por 15 minutos acoplada a um banho com temperatura controlada de 60 °C.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira etapa deste estudo voltou-se para a determinação do teor de água na emulsão. Em seguida determinaram-se as melhores regiões de microemulsão através da variação dos seus constituintes. E, por fim, foi feita a aplicação da microemulsão na quebra da emulsão água/óleo, na qual, com a metodologia de Scheffé foi realizado o teste de validação do sistema.

### 3.1 Determinação do teor de água na emulsão de petróleo

Com o auxílio da norma NBR 14647 descrito anteriormente na seção 2.5, foi possível determinar o teor de água da emulsão. Para esse procedimento, em especial, contamos com uma parceria com o LAPEG (Laboratório de petróleo e gás) e chegou-se a um valor de 24% no teor de água e sedimentos.

### 3.2 Obtenção dos sistemas microemulsionados

Para a obtenção dos sistemas microemulsionados foram utilizados o álcool etílico e o álcool isopropílico como cotensoativo, a água destilada como fase aquosa, o óleo de pinho como fase oleosa e três tipos de tensoativos comerciais: DBB 7104, DBB 7107 e DBB 7191. Além disso, foi variada a razão cotensoativo/tensoativo entre 1, 5 e 10, o que gerou um total de 23 diagramas.

Com a construção dos diagramas, observou-se que o uso de um cotensoativo associado aos tensoativos estudados foi de fundamental importância para obtenção de uma maior região de microemulsão.

Pode ser visto através das Figuras 4 e 5, respectivamente, os diagramas de fases para o tensoativo DBB 7191 (puro) e com o uso do álcool isopropílico como cotensoativo a uma razão C/T = 1. De acordo com essas figuras, observa-se claramente o incremento da região de



microemulsão ao se utilizar o cotensoativo.

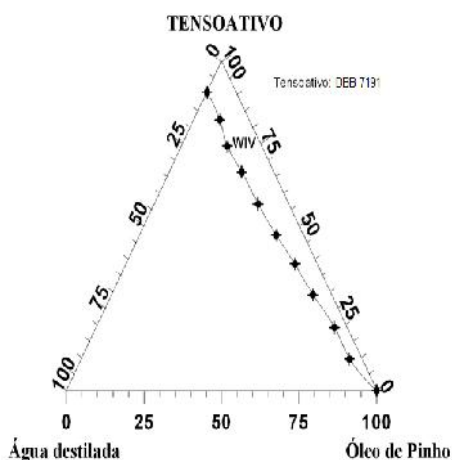


Figura 4: Diagrama de fases para o tensoativo DBB 7191 (puro).

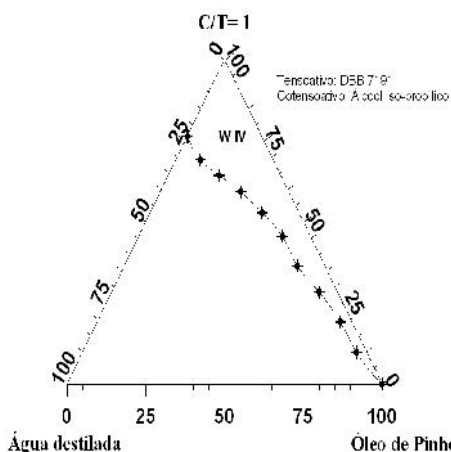


Figura 5: Diagrama de fases para C/T=1, T= DBB 7191 e C= álcool isopropílico.

A primeira característica a ser escolhida foi a razão cotensoativo /tensoativo, onde observou-se que aumentado essa razão aumentava-se, também, a região de microemulsão. Ao comparar os diagramas para as três diferentes razões C/T, conclui-se que a razão C/T=10 é a mais interessante, já que a mesma apresenta uma maior região de microemulsão (Figuras 6, 7 e 8).

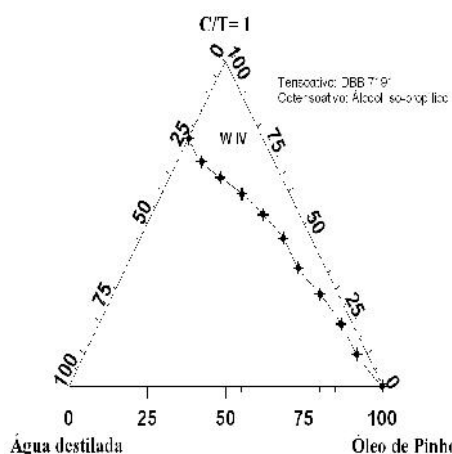


Figura 6: Diagrama de fases para C/T=1, T= DBB 7191 e C= álcool isopropílico.

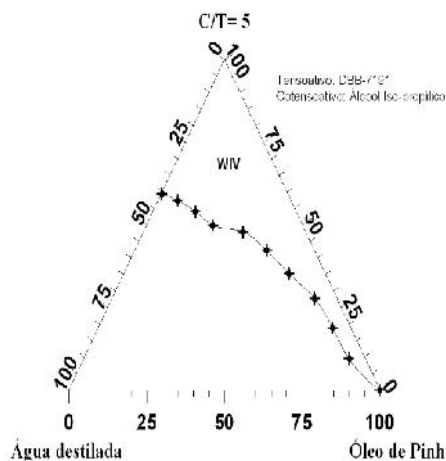


Figura 7: Diagrama de fases para C/T=5, T= DBB 7191 e C= álcool isopropílico.

Esse resultado se mostra bastante interessante, já que o uso do cotensoativo no sistema faz com que a quantidade de tensoativo utilizada seja menor. Isso é muito importante já que o tensoativo, geralmente, é a parte mais cara do sistema e, além disso, ele é responsável pela maior quantidade de resíduos gerados [SOUZA, 2008].

Para a escolha do tensoativo, cotensoativo e razão cotensoativo/tensoativo, foi realizada uma análise criteriosa com os 23 diagramas gerados onde foi selecionado aquele que apresentou uma maior região de microemulsão.

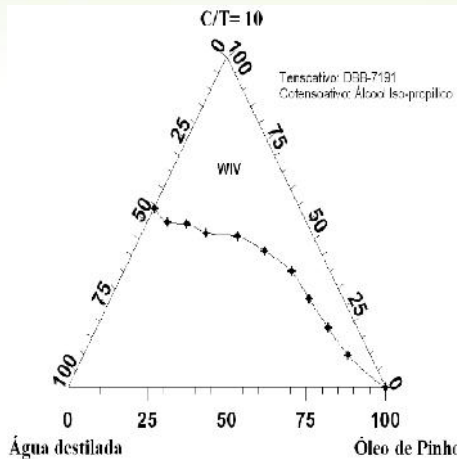


Figura 8: Diagrama de fases para  $C/T=10$ ,  $T=$  DBB 7191 e  $C=$  álcool isopropílico.

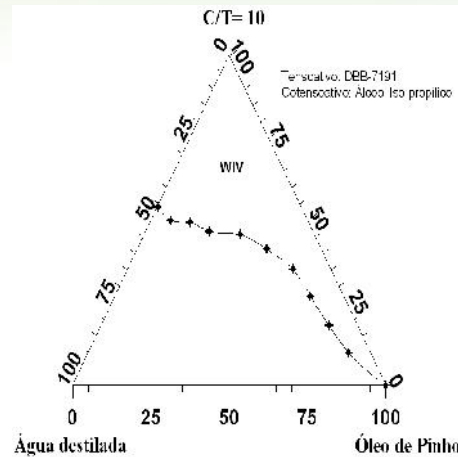


Figura 10: Diagrama de fases para  $C/T=10$ ,  $T=$  DBB 7191 e  $C=$  Álcool isopropílico.

Porém, em alguns sistemas notou-se que a diferença das regiões de microemulsão entre as razões  $C/T=5$  e  $C/T=10$  eram mínimas. Mesmo assim, optou-se, neste trabalho, pelo diagrama de  $C/T=10$ , já que ao aumentar a razão do sistema, há uma diminuição na quantidade de tensoativo que será utilizada e, como foi visto anteriormente, isso é um fator muito importante.

Com a razão  $C/T$  fixada em 10, partiu-se para a escolha do cotensoativo. Para isso, fez-se uma análise comparativa variando apenas o cotensoativo. De acordo com as Figuras 9 e 10, observou-se que o álcool isopropílico gerou uma maior região de microemulsão comparado com o álcool etílico.

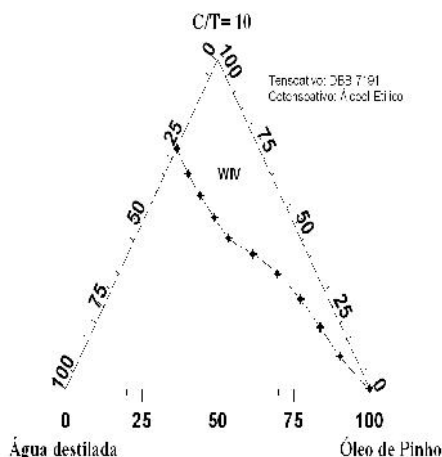


Figura 9: Diagrama de fases para  $C/T=10$ ,  $T=$  DBB 7191 e  $C=$  Álcool etílico.

De acordo com a literatura, álcoois do butanol ao octanol são os mais indicados para obtenção de regiões de microemulsão [CABRAL, 2012]. Mesmo assim, neste trabalho realizou-se o estudo com o álcool etílico para ver se a região de microemulsão formada seria interessante, em caso positivo, o uso desse cotensoativo seria justificado pela fácil disponibilidade no Brasil e pelo baixo custo.

Como pode ser observado pelas Figuras 9 e 10, devido ao álcool isopropílico apresentar uma maior região de microemulsão, este foi escolhido como cotensoativo para o prosseguimento do trabalho.

Para o tensoativo foi feita, também, uma análise comparativa onde avaliou qual dos três tensoativos gerou uma melhor região de trabalho.

Observou-se que os tensoativos DBB 7107 e o tensoativo DBB 7191 (Figuras 11 e 12) geraram regiões muito próximas e por isso foram escolhidos para serem aplicados na próxima etapa do trabalho.

O tensoativo DBB 7104 foi descartado, pois, apesar de gerar uma região de microemulsão interessante (Figura 13), ele é muito difícil de trabalhar já que possui alta viscosidade.

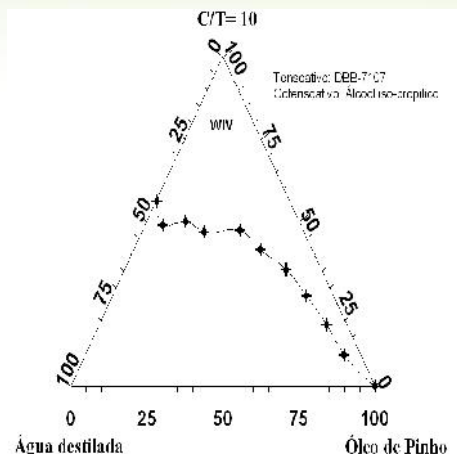


Figura 11: Diagrama de fases para C/T=10, T= DBB 7107 e C= Álcool isopropílico.

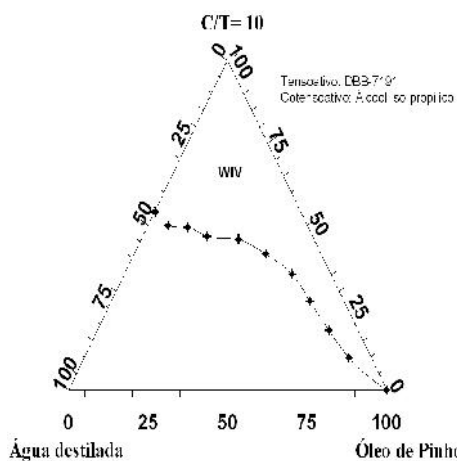


Figura 12: Diagrama de fases para C/T=10, T= DBB 7191 e C= Álcool isopropílico.

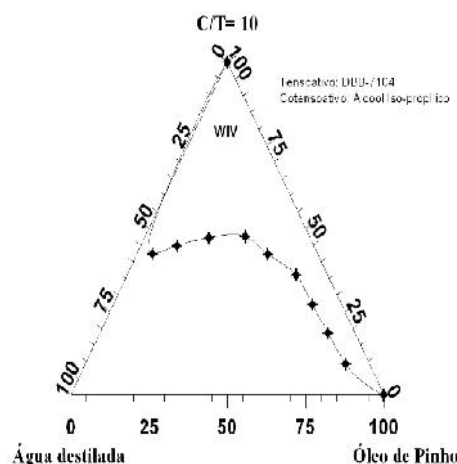


Figura 13: Diagrama de fases para C/T=10, T= DBB 7104 e C= Álcool isopropílico.

### 3.3 Rede de Scheffé

Com os diagramas de fases selecionados, partiu-se para a determinação da rede de Scheffé onde, inicialmente, foi desenhado um triângulo equilátero dentro da região de interesse. É importante destacar que o triângulo equilátero foi feito baseado nos dois diagramas que foram escolhidos e o triângulo que foi feito no diagrama representado pela Figura 14, foi o mesmo do diagrama representado pela Figura 15, com isso os pontos de microemulsão serão bastante similares, mudando apenas o tipo de tensoativo que será trabalhado.

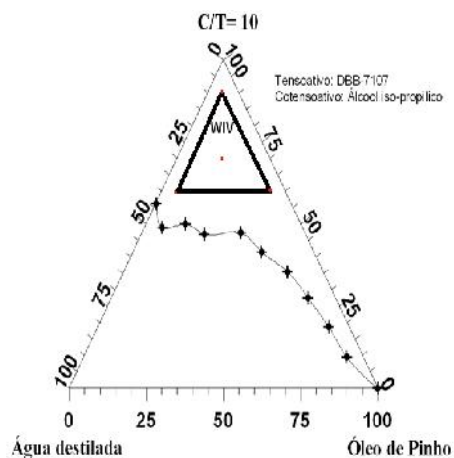


Figura 14: Rede de Scheffé para C/T=10, T= DBB 7107 e C= Álcool isopropílico.

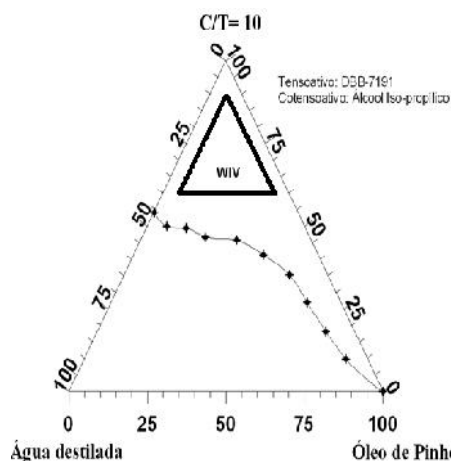


Figura 15: Rede de Scheffé para C/T=10, T= DBB 7191 e C= Álcool isopropílico.



Cada vértice desse triângulo seria um ponto de microemulsão a ser preparado e o ponto central (Ponto 4) seria o ponto de validação da rede de Scheffé (Tabela 2).

Tabela 2: Porcentagem de cada elemento

|                | $X_{C/T}$ | $X_O$ | $X_A$ |
|----------------|-----------|-------|-------|
| <b>PONTO 1</b> | 90%       | 5%    | 5%    |
| <b>PONTO 2</b> | 60%       | 5%    | 35%   |
| <b>PONTO 3</b> | 60%       | 35%   | 5%    |
| <b>PONTO 4</b> | 70%       | 15%   | 15%   |

### 3.4 Quebra da emulsão

Nos experimentos foram testados sistemas constituídos por álcool isopropílico (cotensoativo), óleo de pinho (fase oleosa) e água destilada (fase aquosa), variando os tensoativos DBB 7107 e DBB 7191, para um volume de petróleo de 25 ml, com 1,25 ml (5%) de microemulsão na razão C/T = 10, analisando-os de acordo com a eficiência de separação para o BSW de 24%.

Os resultados foram acompanhados para cada tensoativo e seus respectivos pontos durante 30 minutos e a cada 3 minutos foram realizadas leituras do volume de água separado. Através das Figuras 16 e 17, pode ser visto que, os percentuais de quebra da emulsão de petróleo para as microemulsões constituídas pelos tensoativos DBB 7101 e DBB 7191.



Figura 16: Percentual de quebra da emulsão de petróleo versus tempo, para a microemulsão utilizando o tensoativo DBB 7107.



Figura 17: Percentual de quebra da emulsão de petróleo versus tempo, para a microemulsão utilizando o tensoativo DBB 7191.

Com a determinação das eficiências nos experimentos, avaliou-se os percentuais de separação em função da composição do sistema na região de trabalho, os quais foram organizados por uma matriz de experiência de acordo com o princípio da Rede de Scheffé e validados através de testes do modelo de estudo matemático do comportamento da resposta, admitindo um intervalo de erro de 0-10% para aceitação.

O modelo linear que constitui a primeira escolha conduz a um sistema formado por três equações, onde os pontos 1, 2 e 3 (Tabela 2) formam os pontos da matriz de experiência e o ponto 4 aplicou-se para sua validação. Os coeficientes do sistema representam as composições dos pontos do triângulo equilátero, enquanto que as respostas correspondem ao valor experimental obtido para a capacidade de separação da água do petróleo pela microemulsão utilizando os tensoativos testados.

Para a microemulsão utilizando o tensoativo DBB 7107, a resolução do sistema forneceu a Equação (3):

$$Q = 0,7381 * X_{C/T} + 0,5170 * X_O + 0,8464 * X_A \quad [3]$$

De posse da Equação (3) dada pelo modelo, aplicou-se ao ponto 4 para a sua validação resultando em um percentual de separação  $Q = 72,12\%$ . Comparando este valor com o obtido experimentalmente





para o ponto 4 (75%) obtém-se um erro de 3,84%. O cálculos do erro foram obtidos através da Equação (4).

$$Erro = \left| \frac{Q_{calc} - Q_{exp}}{Q_{exp}} \right| * 100 \quad [4]$$

Já para a microemulsão utilizando o tensoativo DBB 7191, a resolução do sistema forneceu a Equação (5):

$$Q = 1,0323 * X_{C/T} + 0,5345 * X_O + 0,5340 * X_A \quad [5]$$

De posse da Equação (5) dada pelo modelo, aplicou-se ao ponto 4 para a sua validação resultando em um percentual de separação  $Q = 88,30\%$ . Comparando este valor com o obtido experimentalmente para o ponto 4 (83,30%) obtém-se um erro de 6,00%.

Comparando os valores obtidos pelo modelo com os dados experimentais, observa-se que o erro foi baixo e dentro do intervalo de aceitação.

#### 4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que a formação das regiões de microemulsão depende basicamente dos seus constituintes, a exemplo do cotensoativo que é um importante constituinte, interferindo na solubilização do sistema.

A razão  $C/T = 10$  apresentou maior região de microemulsão por expressar uma proporção ótima entre as quantidades de tensoativo e cotensoativo, uma vez que a quantidade desses dois constituintes influencia diretamente na região do sistema.

Quanto à eficiência de separação utilizando sistemas microemulsionados para os dois tensoativos estudados, a microemulsão com composição: tensoativo DBB – 7107, cotensoativo (álcool isopropílico), fase oleosa (óleo de pinho) e fase aquosa (água destilada) apresentou separação água-óleo de 75%

em um tempo de 23 minutos, enquanto que a microemulsão com composição: tensoativo DBB – 7191, cotensoativo (álcool isopropílico), fase oleosa (óleo de pinho) e fase aquosa (água destilada) alcançou uma separação de 98,3% em um tempo médio de aproximadamente 16 minutos, obtendo assim maior eficiência e menor tempo na quebra de emulsão, resultando ponto mais adequado na composição do sistema microemulsionado para separação da água produzida do petróleo, comparado ao tensoativo comercial DBB – 7107.

#### 5. AGRADECIMENTOS

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

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CABRAL, D. L. M. **Sistemas microemulsionados contendo o tensoativo siliconado comercial q2-5211: caracterização e possíveis aplicações em formulações de antifúngicos e pesticidas.** 2012. Dissertação de mestrado, Programa de Pós Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa.
- RAMOS, A. C. S. **Extração de tungstênio utilizando microemulsões.** 1996. Dissertação de mestrado – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- ROBB, I.D. **Microemulsions.** New York: Plenum Press, 1981.
- ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; MACIEL, M. A. M., **Microemulsões: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial.** Universidade Rural, Rio Janeiro, v. 26, n.1-2, p. 45-66, 2008.



SANTOS, L. C. L. **Novos sistemas microemulsionados aplicados à quebra de emulsões de petróleo.** 2002. Dissertação de mestrado – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SOUZA, A. V. **Estudo do Efeito da Salinidade Em Sistemas Microemulsionados Aplicados à Recuperação Avançada de Petróleo.** 2008. Monografia de Graduação- Universidade Federal do Rio Grande do Norte.