

DESENVOLVIMENTO DE UM TENSOATIVO A BASE DE ÓLEO DE BABAÇU PARA FORMULAÇÃO DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS USADO PARA QUEBRA DE EMULSÕES DO TIPO ÁGUA EM ÓLEO

Maria Fernanda Oliveira Santos ^[1]; Victória Alles Santana de Jesus ^[2];
Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva ^[3] Prof. Dr. Prof^a. Dra. Maria Susana Silva ^[4]; MSc. João Paulo Lobo dos Santos ^[5]

^[1] Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Graduação em Engenharia de Petróleo – nandynhajib@hotmail.com

^[2] Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Graduação em Engenharia de Petróleo victoria_alles1@hotmail.com

^[3] Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Graduação em Engenharia de Petróleo – jplobo2011@gmail.com

^[4] Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Graduação em Engenharia de Petróleo – susana_mss@yahoo.com.br

^[5] Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Graduação em Engenharia de Petróleo – gabriel@ufs.com

Resumo

Durante o processo de produção de petróleo, a formação de emulsões desencadeia uma série de problemas que afetam desde a produção até o refino. Os principais problemas causados pela presença de água estão relacionados aos processos de corrosão, aumento dos custos de bombeamento e escoamento, incrustação inorgânica nos equipamentos, entre outros. Para tentar solucionar este problema, a indústria tem despertado interesse na aplicação do sistema microemulsionados. As microemulsões são misturas com baixa tensão interfacial, grande estabilidade e com poder de solubilização de substâncias tanto aquosas como oleosas sendo factível para quebra de emulsões. Neste trabalho, foi desenvolvido um tensoativo a base de óleo de babaçu saponificado (OBS) utilizado para construção dos diagramas de fases pseudoternários para determinação da região de Winsor IV de dois sistemas microemulsionados: C/T = (n-butanol/ OBS) e óleo de babaçu na fase oleosa (sistema 1); C/T = 10 (isso-amílico/OBS) e tolueno na fase oleosa (sistema 2). Além disso foi selecionado o desemulsificante L19 para uma análise comparativa da eficiência na quebra da emulsão em relação aos demais sistemas. Os pontos foram aplicados a um petróleo caracterizado por BSW=24%, °API, de 23,57 e massa específica de 0,912 g/ml e observou-se leitura do volume de água separada pelo teste de quebra. Como resultado do experimento, obteve-se que o sistema 2 apresentou uma maior região de Winsor IV, entretanto o ponto do sistema 1 desencadeou uma maior eficiência na quebra de emulsão de 21,68% comparado os outros.

Palavras-chave: emulsões, microemulsões, quebra de emulsão, tensoativo.

1. Introdução

Na indústria petrolífera durante o processo de produção, pode haver o aparecimento de água proveniente do aquífero ou proveniente do mecanismo de recuperação secundária por injeção de água [1]. A presença da água pode estar na forma de água livre permanecendo instável e, conseqüentemente, permitindo a separação por decantação ou emulsionada no petróleo de forma estável permitindo realizar mecanismos de quebra de emulsão, como por

exemplo, através da eletrostática ou através de sistemas microemulsionados. Além disso, a água que forma as emulsões pode conter sais, causadores de oxidação nos dutos e de incrustações que obstruem a passagem do petróleo no duto [1].

A emulsão é formada quando um líquido se dispersa em outro em forma de gotículas, sendo eles imiscíveis entre si [2]. Isto só é possível na presença de um agente emulsificante e da energia cisalhante imposta ao fluido durante a produção. Os agentes emulsificantes possuem propriedades hidrofílicas e lipofílicas respectivamente e atua na interface entre líquido-líquido reduzindo a tensão interfacial entre os mesmos, que dificulta a coalescência das gotículas. Normalmente, a formação dessas emulsões em campos de petróleo é considerada indesejável, pois pode causar sérios problemas nas operações de transporte, armazenamento e refino.

Os sistemas microemulsionados têm motivado estudos devido as suas amplas potencialidades e aplicações industriais. As microemulsões são misturas com baixa tensão interfacial, grande estabilidade e seu alto poder de solubilização de substâncias tanto aquosas como oleosas [3]. A formulação do sistema microemulsionado geralmente envolve a combinação de três a cinco componentes: óleo, água, tensoativo, cotensoativo e eletrólito [4].

Este trabalho tem como objetivo realizar um estudo sobre a influência da variação dos componentes do sistema sobre a região microemulsionada e testar a eficiência da quebra para estes diferentes sistemas.

2. Metodologia

O petróleo utilizado para a caracterização foi o da Bacia Sergipe-Alagoas. Inicialmente foi feita a determinação do BSW (Basic sediments and water) através da NBR 14647:2010. Determinou-se a massa específica utilizando-se o método do picnômetro a temperatura ambiente de 25 °C presenta metodologia de [5]. E para classificar o óleo utilizou-se o °API (American Petroleum Institute) [6]. Para a determinação da viscosidade foi utilizado um Reômetro da Lamy Technology modelo RM300, acoplado a um banho termostaticado da Tecnal. As curvas reológicas do reômetro foram obtidas através do software Rhematic-P, alterando a temperatura durante cada ensaio para uma quantidade de 20 ml de óleo.

Na formulação do tensoativo a base de óleo de babaçu utilizou-se o processo de saponificação através da metodologia presente em [5]. O tensoativo obtido foi denominado óleo de Babaçu Saponificado (OBS).

O procedimento utilizado para obtenção dos diagramas pseudoternários e para região de microemulsão, baseia-se na titulação volumétrica, onde em um béquer mistura-se a fase

oleosa e a razão C/T em proporções conhecidas determinada pela razão C/T, e em seguida titula-se a mistura, mantida à temperatura ambiente, com a fase aquosa até o ponto de viragem [7 apud 8]. Este ponto é caracterizado pela mudança de aspecto do sistema, que sob agitação, passa de límpido para turvo, ou vice-versa, indicando, respectivamente, a saída e a entrada da região de Winsor IV (microemulsão) [1]. Nos experimentos a massa total da mistura de C/T e fase oleosa foi fixado 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% [9]. Assim, podem-se obter vários pontos da curva que separa as regiões de formação e não formação de microemulsão, para sucessiva construção dos diagramas.

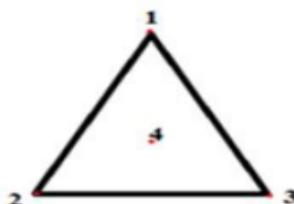
Foram testados dois tipos de cotensoativo (n-butanol e álcool amílico), duas fases oleosas (óleo de babaçu e Tolueno) e três diferentes razões C/T (1, 5 e 10) visando determinar as condições que se obtém a maior região de microemulsão.

Para a seleção do diagrama a ser aplicado na quebra da emulsão, foi levado em consideração a maior região de microemulsão de Winsor IV [9]. E o segundo critério foi o que apresenta uma área de microemulsão rica em óleo e que fosse de fácil obtenção [1].

Para a seleção dos pontos a serem analisados dentro das maiores regiões de microemulsão utilizou-se a rede de Scheffé. Utilizou-se a suposição de um modelo linear de grau unitário (Equação 1) e se baseando nisso construiu-se um triângulo equilátero dentro da região a ser estudada, onde cada vértice representa um ponto a ser estudado e o ponto central, serve para a validação do sistema (Figura1) [1].

$$Y = A.X_1 + B.X_2 + C.X_3 \quad (1)$$

Figura 1. Rede de Scheffé (Grau 1). [9]



A validação ocorre quando o valor teórico for muito próximo ao valor encontrado experimentalmente nos ensaios de quebra de emulsão. Caso isso não ocorra, faz-se uma hipótese de modelo linear de grau dois, neste aumenta-se a quantidade de pontos a serem estudados e a validação se dá com os pontos centrais dos novos triângulos equiláteros. Essa interação é feita até a validação do sistema [9]. Para a quebra da emulsão foi utilizado a

metodologia presente em [5]. A eficiência de separação da água foi dada pela Equação (2), onde: BSW_i é o teor de água e sedimentos inicial e BSW_f é o teor de água e sedimentos final do petróleo.

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{BSW_i - BSW_f}{BSW_i} \cdot 100 \quad (2)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Através norma ABNT NBR 14647:2010 determinou-se que o teor de água e sedimentos presentes no petróleo foi de 24%. Os resultados referentes a determinação da massa específica do petróleo foi de 0,912 g/ml e do °API, foi de 23,57 classificando o óleo como de grau médio [10]. De acordo com os dados obtidos, observou-se que massa específica do petróleo é menor que a da água [5], logo a separação das fases ocorrerá de modo que a água seja a fase inferior e o óleo a fase superior. Além disso, devido a diferença de densidades das fases ser pequena é mais difícil que ocorra a separação gravitacional, logo pode-se afirmar que a quebra da emulsão A/O apresentará um grande grau de dificuldade. A viscosidade do petróleo é igual a $(0,361 \pm 0,005)$ Pa.s, este valor apesar de ser alto é condizente para óleos classificação como médios.

Usando o método descrito no item 2 determinou-se as regiões de Winsor IV. Trabalhou-se com o sistema microemulsionado de Óleo de Babaçu saponificado (OBS) como tensoativo, o n-butanol como cotensoativo, a água destilada como fase aquosa e o óleo de babaçu saponificado (OBS) como fase oleosa. E então, variou-se a razão cotensoativo/tensoativo (C/T) entre 1, 5 e 10, obtendo-se os diagramas, conforme ilustra as Figuras de 2 e 3 Além disso, foi realizado outro teste modificando o cotensoativo para isoamílico e a fase oleosa para tolueno. Entretanto, para este último optou-se por fazer apenas o diagrama do C/T = 10, pois é o que apresenta maior região de Winsor IV.

Figura 2. Diagramas de fases: C = n-butanol a) C/T = 1; b) C/T = 5. Próprio autor.

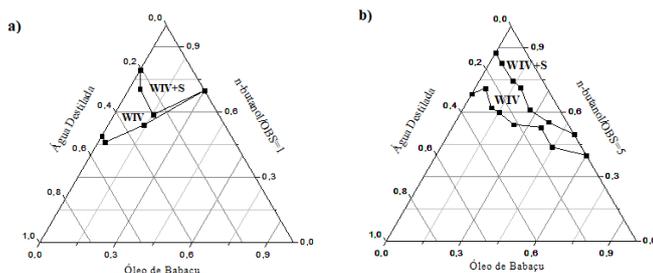
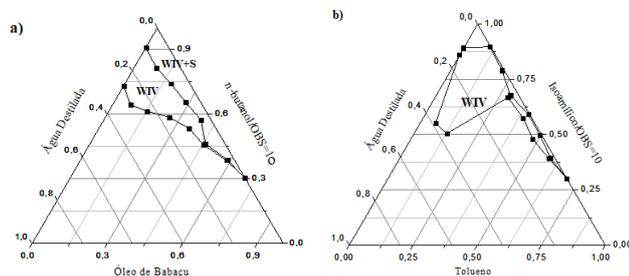


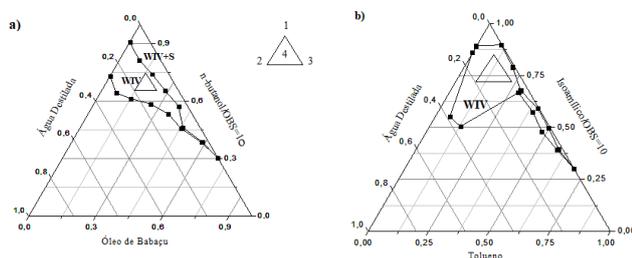
Figura 3. Diagramas de fases, C/T = 10: C = n-butanol; b) C = Isoamílico. Próprio autor.



O diagrama C/T = 1 possui menor quantidade de cotensoativo e o tensoativo possui caráter hidrofílico, então pode-se afirmar que o sistema é do tipo óleo em água, ou seja, a água encontra-se em maior concentração e o óleo é a fase dispersa. No caso dos diagramas C/T = 5 e 10, onde a quantidade de cotensoativo é maior, notou-se que o tensoativo passou a ter maior afinidade por óleo. Tal fato pode ser explicado, pois quando há a adição de álcoois provoca a diminuição do valor de BHL do tensoativo em questão, e, por consequência, a formação de sistemas microemulsionados do tipo A/O [5]. Logo, observou-se a inversão de microemulsão O/A para A/O, em função da alteração da composição.

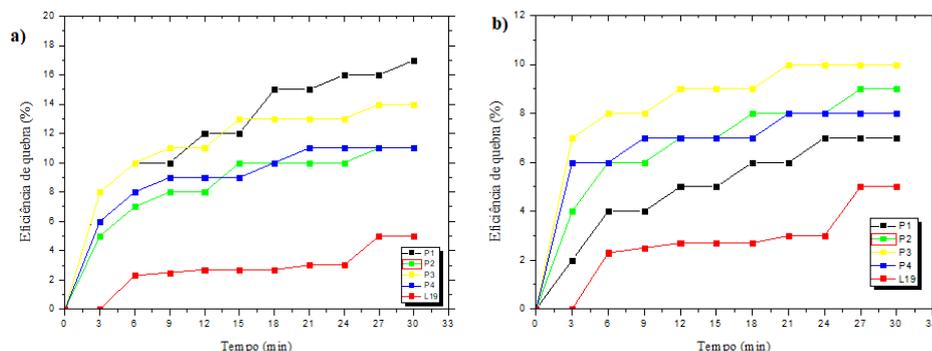
De acordo com os diagramas obtidos com o uso de OBS (Figura 2 e 3 a) e seguindo o primeiro critério descrito no item 2 pode-se concluir que o C/T = 10 é o que apresenta maior região de WIV (ver Figura 3) e é interessante para aplicação na quebra de emulsão de petróleo. De acordo com a Figura 3 e com o critério, quando a razão C/T vai aumentando, a região de microemulsão fica cada vez mais visível, o que se torna interessante do ponto de vista econômico, visto que a parcela onerosa (tensoativo) diminui. Além disso, as Figuras 2 e 3 com o aumento da razão C/T provoca o aumento da afinidade pelo óleo. Logo, pelo critério dois descrito no item 2, o C/T = 10 são os mais interessantes para aplicação na quebra de emulsões de petróleo. Com os diagramas selecionados (Figuras 4 (a) e (b)) foi possível determinar os pontos, dentro das regiões de interesse WIV, para que sejam utilizados na quebra da emulsão e criar a rede Scheffé.

Figura 4. Rede de Scheffé, C/T=10: a) OBS/n-butanol, b) OBS/Isoamílico. Próprio autor.



Para verificar a quebra da emulsão, usou-se o método descrito no item 2 e traçou-se as curvas da Figura 9.

Figura 5. Eficiência da quebra da emulsão de petróleo versus o tempo para o sistema microemulsionado: a) OBS/n-butanol = 10; b) OBS/Isoamilíco = 10. Próprio autor.



Aplicou-se o modelo linear da rede Scheffé (Equação 1) para iniciar os estudos. Então, obteve-se, para cada microemulsão, um sistema linear de três equações (ver Tabela 1) e três incógnitas, e os coeficientes do sistema ($X_{C/T}$, X_O e X_A) estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 1: Sistema linear para as microemulsões. Próprio autor.

OBS/n-butanol = 10	Tolueno/Isoamilíco = 10
$0,75.A + 0,15.B + 0,10.C = Q$ (3)	$0,84.A + 0,10.B + 0,06.C = Q$ (6)
$0,65.A + 0,15.B + 0,20.C = Q$ (4)	$0,70.A + 0,10.B + 0,20.C = Q$ (7)
$0,65.A + 0,25.B + 0,10.C = Q$ (5)	$0,70.A + 0,24.B + 0,06.C = Q$ (8)

Por fim, para que o modelo fosse validado, se dá com a aplicação no ponto 4 dos coeficientes (A, B e C) que foram determinados pelo sistema citado anteriormente. Foi admitido um intervalo de erro de 0 a 10% para a aceitação das respostas da separação de água.

As Equações 3 e 4 representam os coeficientes determinados pela resolução dos sistemas com o OBS/n-butanol = 10 e OBS/Isoamilíco = 10, respectivamente:

$$0,4583.X_{C/T} - 0,0417.X_O - 0,5417X_A = Q \quad (3) \quad 0,067.X_{C/T} + 0,424.X_O + 0,305X_A = Q \quad (4)$$

Através da Equação 2 calculou-se a eficiência experimental da quebra de emulsão de petróleo para cada ponto do C/T = 10 (ver Tabela 2).

Tabela 2: Valores das eficiências experimentais de cada ponto. Próprio autor.

OBS/n-butanol = 10				Tolueno/Isoamilíco = 10			
P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
28,33%	18,33%	23,33%	21,68%	11,67%	15%	16,67%	13,33%

Resolvendo as Equações 3 e 4 encontrou-se uma eficiência teórica de 23,3333 % para o ponto 4 do OBS/n-butanol e uma de 14,4945 % para o ponto 4 do Tolueno/Isoamilíco. Quando comparado os valores anteriores com as eficiências experimentais do ponto 4 (ver Tabela 2) encontrou-se um erro de 7,6259 % para o OBS/n-butanol e 8,5226 % para o Tolueno/Isoamilíco, indicando que o modelo apresentado é válido para o sistema analisado.

Assim o OBS/n-butanol, C/T=10 foi o mais eficiente na quebra. Este fato pode ser justificado pelo fato do sistema ser rico em óleo e apresentar maior eficiência para solubilizar das gotículas de água, assim, provocar a sua separação.

Foram feitos testes de eficiência de quebra experimental com o desemulsificante comercial L19 para comparar a com os demais sistema microemulsionado. A eficiência experimental para este caso foi de 8,3333%. O resultado apresentado mostra uma baixa eficiência de separação das fases tal fato pode ser explicado pois a eficiência do desemulsificante depende da composição da espécie química, concentração, além de depender das características e tempo do contato entre o óleo e o mesmo [11].

4 Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, percebe-se que o tensoativo produzido (OBS) é apresenta alta polaridade e alta capacidade de atração de moléculas de água. Isso faz com que sejam mais solúveis em água e portanto uma ótima opção para utiliza-lo no sistema microemulsionado. Além disso, diante da comparação entre os diagramas com diferentes C/T (1, 5 e 10) para C/T= n-butanol/OBS, água destilada como fase aquosa e óleo de babaçu como fase óleo (Sistema 1), foi possível constatar que o aumento da razão C/T provoca um aumento na região de microemulsão e isto se torna interessante, pois além de reduzir o consumo de tensoativo facilita na escolha dos pontos que serão utilizados na etapa de quebra de emulsão. Esse resultado justifica construção de apenas o diagrama com C/T=10 utilizando (C/T= isoamilíco/OBS), água destilada como fase aquosa e tolueno como fase óleo (Sistema 2). Posteriormente, foi possível realizar uma análise comparativa entre os diagramas C/T=10 para os dois sistemas e o sistema 2 obteve uma maior região de microemulsão. Entretanto, ao aplicar separadamente o ponto de microemulsão dos dois sistemas e também o desemulsificante L19 no petróleo caracterizado por BSW=24%, °API, de 23,57 e massa específica de 0,912 g/ml, obteve-se que o sistema 1 apresenta uma maior quebra de emulsão com uma eficiência de 21,68%. Esse fato mostra que as ME's ricas em óleo e especificadamente com cadeia alquílicas maiores, apresentam alta eficiência no tratamento de emulsão de petróleo, pois favorecem a

formação de estrutura diretas, ou seja água em óleo que ao entrarem em contato com a emulsão de petróleo, tendem a solubilizar as gotículas de água e conseqüentemente provocar uma maior separação de fase. Portanto, pode-se perceber que uma boa capacidade desse sistema 1 para ser usado com agente desmulsificante de petróleo.

5. Referências

- [1] ARAÚJO, M. M. S. Estudo de Quebra de Emulsões de Petróleo Utilizando Microemulsões e Célula de Desidratação Eletrostática. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Áreas de Concentração: Tecnologia de Tensoativos e Processos de separação, Natal/RN, Brasil., 2004.
- [2] SCHRAMM, L. L., Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry, Adv. Chem. Ser. Monograph Series 231, Am. Chem. Soc., Washington DC, 1992.
- [3] SANTOS, F. K. G. et al. Seleção de tensoativos não iônicos para uso na recuperação avançada de petróleo. In: PDPETRO, 4, 2007, Campinas, Sp. 4PDPETRO_2_1_0067-2. Campinas, Sp: Copyright © 2007 Abpg, 2007.
- [4] ABOOFAZELI et al., 1993. Aboofazeli R, Lawrence MJ. Investigations into the Formation and Characterization of Phospholipid Microemulsions .1. Pseudo-Ternary Phase-Diagrams of Systems Containing Water-Lecithin-Alcohol-Isopropyl Myristate. Int J Pharm. 1993 May 31; 93(1-3):161-75.
- [5] ANDRADE. W. A. A. Síntese de um tensoativo a base de óleo de Moringa Oleífera Lam. e formulação de sistemas microemulsionados para a quebra de emulsões do tipo água em óleo. In: IX SEPEQ. 201, São Cristóvão, SE.
- [6] ROSA, A. J et. al. Engenharia de Reservatórios de Petróleo, Primeira Edição, Rio de Janeiro, Editora Interciência, 56 p., 2011.
- [7] 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, 1996.
- [8] SANTOS, M. J. Estudo avançado para caracterização química de petróleo do campo de Carmópolis, Sergipe. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe, 2013.
- [9] SOUZA, D. R. Q. A; et. al Avaliação de Tensoativo Comerciais em Sistemas Microemulsionados na Quebra de Emulsão de Petróleo. I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Campina Grande, 2015.
- [10] SZKLO, A. Fundamentos de Refino do petróleo. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2005.
- [11] HILÁRIO, L. S. Avaliação de desempenho de desmulsificantes comerciais na separação da água produzida do petróleo. 2012. Trabalho de conclusão de curso – universidade federal do rio grande do norte centro de tecnologia. Natal/RN dezembro/2012.