



DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÃO (O/A) DO PETRÓLEO BRUTO UTILIZANDO ÁLCOOL LAURÍLICO ETOXILADO ALIADO A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA

Rafael Stefano Costa Mallak¹; Heihtor Syro Anacleto de Almeida²; Geraldine Angélica Silva da Nóbrega³; Francisco Klebson Gomes dos Santos⁴; Alyane Nataska Fontes Viana⁵.

¹ Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Unidade Acadêmica de Engenharia Química - rafaelmallak@hotmail.com

² Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Unidade Acadêmica de Engenharia Química - heithorsyroaa@gmail.com

³ Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Unidade Acadêmica de Engenharia Química - geraldinenobrega@ufersa.edu.br

⁴ Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Unidade Acadêmica de Engenharia Química - klebson@ufersa.edu.br

⁵ Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Unidade Acadêmica de Engenharia Química - alyanenataska@hotmail.com

RESUMO

A partir dos problemas gerados por corrosões em tubulação e em equipamentos de refino de óleo bruto que cria prejuízo para indústria observou a necessidade de que antes do refino deve ser feita a separação de óleo da água proveniente de aquíferos subterrâneos e também do mecanismo de recuperação do óleo. Normalmente água e óleo não são miscíveis, isso quer dizer que eles não se misturam, porém, como este óleo bruto está sobre pressão durante milhares de anos e possui tensoativos naturais, criam essa emulsão. Depois da separação dessa emulsão a água de produção deve estabelecer um nível mínimo de qualidade para ser descartada na natureza. O objetivo é realizar essa separação utilizando tensoativo, do tipo álcool laurílico etoxilado, aliado a temperatura para realizar os processos de floculação, sedimentação e coalescência até a separação do óleo, para verificar, analisar e concluir qual é o melhor tensoativo e temperatura para obter a melhor eficiência possível. A pesquisa foi realizada preparando uma solução contendo 90 % de água destilada e 10 % de óleo, os experimentos foram repetidos com a adição de 1,5 % de NaCl para simular as emulsões retiradas dos campos de produções de petróleo. Após o preparo das emulsões foram adicionados tensoativos e posto ao banho termostático, variando a temperatura de 30 °C até 70 °C. Após analisar os resultados foi observado que o melhor desempenho apresentado foi o tensoativo Álcool Laurílico 3EO.

Palavras-chave: Emulsão O/A, Tensoativo, Desestabilização da emulsão, Quebra da emulsão, Separação O/A.

1. INTRODUÇÃO

As pesquisas na área de extração e recuperação de efluente (gasoso ou líquido) e solo estão se desenvolvendo devido à exigência do mercado e constante busca de um padrão de

qualidade, que cada dia vem sendo mais rigoroso. O alto poder solubilizante dos meios microemulsionados vem acompanhando este desenvolvimento, visto que é utilizado para extrair e recuperar efluentes e solos, trazendo grandes perspectivas na retirada do óleo



da água de produção. Os tensoativos, em princípio, modificam as propriedades de um sistema gás-água-óleo, evitando a formação de cristais de hidrato de gás natural como relata Palermo Sonin e Lubek [1997]. Os tensoativos são importantes porque apresentam a propriedade de se adsorver nas superfícies ou interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo de maneira significativa a tensão interfacial [ARAÚJO, 2004].

Para Liu [2003] a água contida no óleo bruto gera um grande custo para o transporte deste óleo, porque seu volume total aumenta, e devido ao grande teor de sal da água gera problema de incrustação e corrosão nos oleodutos de exportações. Além de afetar o funcionamento do bombeio, equipamentos de refino e contêineres prejudicando o refino como relata Liu [2010].

Um importante aspecto a ser considerado é o destino adequado para a água tratada. Por questões ambientais a água de produção não pode ser lançada ao meio ambiente contendo óleo. Ela deve ser separada do óleo e este deve apresentar níveis mínimos estabelecidos pela Agência Nacional de Águas (ANA) que é um órgão do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) conforme a resolução CONAMA 393/07 no artigo 5º estabelecendo que o descarte de água produzida deverá obedecer à concentração média aritmética simples de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

1.1. Tensoativos

Daltin [2011] define tensoativos como uma molécula que apresenta uma parte que tem característica apolar ligada a outra parte que tem característica polar. A sua parte polar tem afinidade para fazer ligações com substâncias polares e a sua parte apolar tem afinidade para fazer ligações com substâncias apolares.

A figura 1 de Curbelo [2006] mostra como é a estrutura de uma molécula tensoativa.

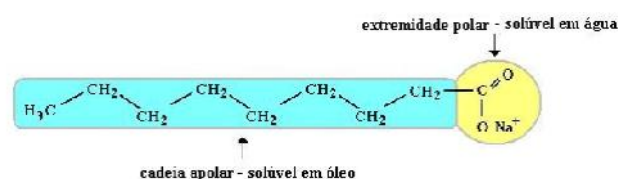


Figura 1: Molécula tensoativa.

Segundo Roodbari [2011], esses tensoativos possuem grupos hidrofílicos e lipofílicos fazendo com que tenham afinidades com a água como também com o óleo e assim impedindo os aglomerados de água de sofrer coalescência estabilizando a emulsão de dois líquidos imiscíveis.

1.1.1. Tensoativos etoxilados

Os tensoativos etoxilados são obtidos da reação de um álcool ou ácido graxo com óxido de eteno. Em função do número de unidades de óxido de eteno (grau de etoxilação), obtêm-se produtos que exibem diferentes valores de BHL, permitindo a escolha de um produto para cada aplicação. Utilizando produtos desemulsificante à base de copolímeros de óxido de etileno e propileno, revelaram que os produtos mais eficientes são aqueles situados na faixa de BHL entre 6,8 e 8,8 [ARAÚJO, 2004].

1.2. Balanço Hidrofílico-Lipofílico

O BHL foi descoberto por Griffin em 1949 para selecionar adequadamente o tipo de tensoativo a ser utilizado.

A tabela 1 de Holmberg [2007] mostra como os tensoativos se comportam conforme o BHL.

Tabela 1: Aplicação do tensoativos em função do BHL

BHL	Aplicação
3-6	Emulsificante A/O



7-9	Agente molhante
8-14	Emulsificante O/A
9-13	Detergente
10-13	Solubilizante
12-17	Dispersante

O BHL é uma escala de 1 até 18, sendo que os valores baixos apresentam pequenos números de grupos hidrofílicos, ou seja, o surfactante apresenta maior afinidade com fase oleosa fazendo com que a parte apolar do tensoativo tenha maior contribuição. Para os valores altos apresentam grandes números de grupos hidrofílicos, ou seja, o surfactante apresenta maior afinidade com fase aquosa fazendo com que a parte polar do tensoativo tenha maior contribuição como relata Daltin [2011].

1.3. Formação micelar e CMC

Em soluções aquosas, as moléculas dos tensoativos operam na forma de monômeros (são pequenas moléculas que podem se ligar entre si formando moléculas maiores), orientando-se preferencialmente nas interfaces, diminuindo a tensão interfacial. A parte hidrofóbica sofre repulsão pela fase aquosa, enquanto os grupos polares são atraídos por interações eletrostáticas [TORAL, 1973].

O agregado molecular, de tamanho coloidal, em equilíbrio com as moléculas a partir das quais são formadas é chamado de micela [DELNUNZLO, 1990]. Sua formação ocorre a partir de uma certa concentração, chamada de Concentração Micelar Crítica (CMC), quando as moléculas adicionadas se reúnem em agregados com a parte polar em contato com a água e suas camadas hidrofobas orientadas para o interior, para poder ter um mínimo de superfície em contato com o diluente [SCRIVEN, 1977].

A CMC é determinada através de gráficos e baseia-se no fato de que, acima de determinadas concentrações, todas as propriedades físicas da solução, tais como condutividade elétrica, tensão superficial, dispersão da luz ou índice de refração, mudam bruscamente [ARAÚJO, 2004].

Silva [2008] elenca três fatores que influenciam a CMC, a natureza do tensoativo, a temperatura e a força iônica. Um aumento da parte hidrofoba da molécula diminui fortemente este valor, enquanto a natureza da parte hidrofílica tem uma menor influência, quer para os tensoativos iônicos ou não iônicos. Silva [2008] ainda afirma que a elevação da temperatura para os iônicos ocasiona um aumento na CMC, enquanto para os não-iônicos faz com que esta decresça.

Quando a concentração do tensoativos encontra-se abaixo da CMC o tensoativo está, predominantemente, na forma de monômeros. E a concentração estando acima da CMC começa a existir um equilíbrio entre micelas e monômeros [SCHONS, 2008].

1.4. Mecanismos envolvidos na quebra de emulsão

1.4.1. Sedimentação

As emulsões podem ser quebradas a partir de vários mecanismos, como mostrado na figura 2 por Daltin [2011].

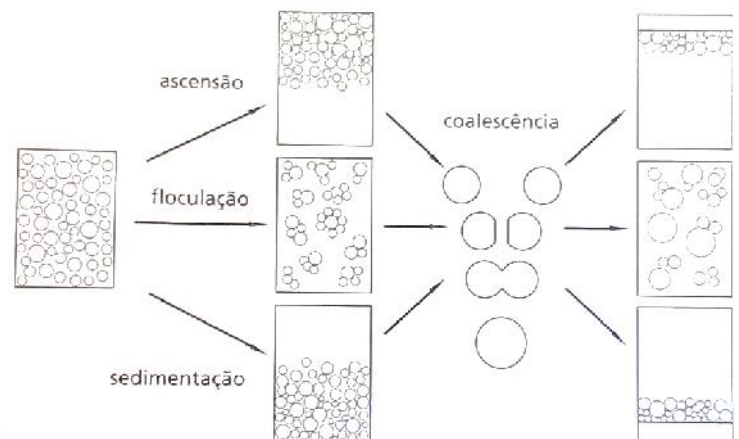


Figura 2: Mecanismos de desestabilização de emulsão



A sedimentação juntamente com a ascensão ocorre em virtude da diferença de densidade existente nas fases internas e contínua da emulsão. Esse movimento foi estudado por Stokes, que deduziu uma fórmula para calcular a velocidade de ascensão ou sedimentação de uma gotícula esférica em uma fase contínua [DALTIM, 2011]:

$$V = \frac{2R^2 \cdot g \cdot \Delta\rho}{9\eta} \quad [1]$$

Onde R é o raio da gotícula, supostamente rígida, g é a aceleração da gravidade, $\Delta\rho$ é a diferença entre as densidades de fase e η é a viscosidade da fase contínua da emulsão.

1.4.2. Floculação

Segundo Araújo [2004] a floculação é um aglomerado de gotas em agregados irregulares nos quais ainda é possível reconhecer cada gota de forma individual. Dessa forma, a floculação consiste na formação de agregados de gotas que podem sedimentar rapidamente, e se as condições forem favoráveis as gotas podem sofrer coalescência.

Araújo [2004] ainda aponta que a floculação é o resultado de três tipos de forças que competem entre si, sendo elas: forças de repulsão elétrica, forças de repulsão estérica e forças de atração de Van der Waals.

Porém, Daltin [2011] em seus estudos afirma que tanto a floculação, como a sedimentação e a ascensão são fenômenos facilmente reversíveis pela aplicação de agitação moderada.

1.4.3. Coalescência

A coalescência é um fenômeno irreversível no qual as gotas perdem a sua identidade e na maioria dos casos é a etapa lenta do processo de quebra da emulsão [ARAÚJO, 2004].

Apesar do processo de coalescência ser espontâneo do ponto de vista

termodinâmico, devido ao processo reduzir a área interfacial total e também ocorrer a redução da energia do sistema. Contudo, existem barreiras energéticas associadas à quebra da película interfacial e a drenagem da fase externa existente entre as gotas que precisam ser superadas para que seja processado a coalescência [ARAÚJO, 2004].

Ao passo que se processa a drenagem da fase externa, as gotas se aproximam e aumentam os efeitos de repulsão estérica, principalmente entre as moléculas dos surfactantes naturais adsorvidos nas interfaces das gotas [ARAÚJO, 2004].

1.4.4. Coagulação

A desestabilização da emulsão ainda pode ocorrer pela coagulação. A coagulação ocorre com a adição de um eletrólito inorgânico que irá diminuir a espessura da dupla camada elétrica, reduzindo as interações repulsivas eletrostáticas entre as partículas e permitindo a aproximação das partículas até a predominância das forças de atração Van der Waals [SCHONS, 2008].

2. METODOLOGIA

2.1. Preparo da emulsão

A emulsão é preparada misturando 10% de óleo bruto e 90 % de água destilada, levada à agitação (Hamilton Beach HMD 200) com uma frequência de 16000 rotações por minuto durante 10 minutos. Para os ensaios com a presença de NaCl, são adicionados 1,5 % de NaCl e novamente levada a agitação por 5 minutos. Após esse procedimento a emulsão deve ficar em repouso por 30 minutos.

2.2. Adição do tensoativo

O tensoativo é adicionado a emulsão previamente preparada. Para o estudo de quebra foram utilizados tensoativos não iônicos da linha álcool laurílico etoxilado, sendo eles: álcool laurílico 3EO e álcool



laurílico 6EO, as concentrações 1688 ppm, 2813 ppm, 3938 ppm e 5625 ppm. Estes foram adicionados e por inversão manual foi feita a solubilização já no tubo cônico. Em seguida levado ao banho termostático.

A tabela 2 mostra os valores de BHL dos tensoativos utilizados e a CMC calculada por Santos [2008].

Tabela 2: Propriedades dos tensoativos álcool laurílico etoxilados

Produto	Aparência a 25 °C	CMC (ppm)	BHL
AL 3EO	Líquido	2544	8,1
AL 6EO	Líquido	1845	11,5

2.3. Quebra da emulsão

A fim de promover a quebra da emulsão, as amostras foram colocadas em tubo cônico e levadas ao banho termostático. O gradiente de temperatura utilizado foi de 30 °C a 70 °C. A partir dessa variação de temperatura a emulsão altera seu comportamento seguindo o mecanismo: floculação, sedimentação e coalescência. Isso acarretará na quebra da emulsão. Medidas visuais de volume foram observadas no intervalo de 10 minutos. A avaliação da quantidade de óleo separada, conseqüentemente da eficiência do desemulsificante, foi feita pelo teste da garrafa a partir da utilização de um tubo cônico cilíndrico graduado, que permite medir a quantidade de óleo separado da emulsão durante o aquecimento.

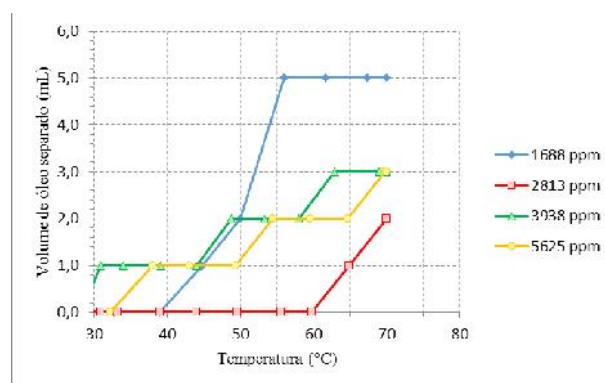
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O grau de eficiência de cada temperatura foi medido através do volume de óleo separado em função da

concentração do tensoativo para o álcool laurílico 3EO e álcool laurílico 6EO.

O gráfico 1, mostra a variação do volume de óleo separado em função da concentração de álcool laurílico 3EO numa variação de temperatura de 30 a 70°C.

Gráfico 1: Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o álcool laurílico 3EO numa faixa de temperatura de 30 a 70°C.



É possível observar no gráfico 1 que o álcool laurílico 3EO presente na emulsão estabiliza a quebra na temperatura de 55°C para a concentração de 1688 ppm e que o maior volume de quebra foi de 5 ml para a concentração de tensoativo com 1688 ppm. A eficiência dessa quebra para a concentração de 1688 ppm é de 62,5 %, para a de 2813 ppm obtemos uma eficiência de 25 % e os demais obteve 37,5 %.

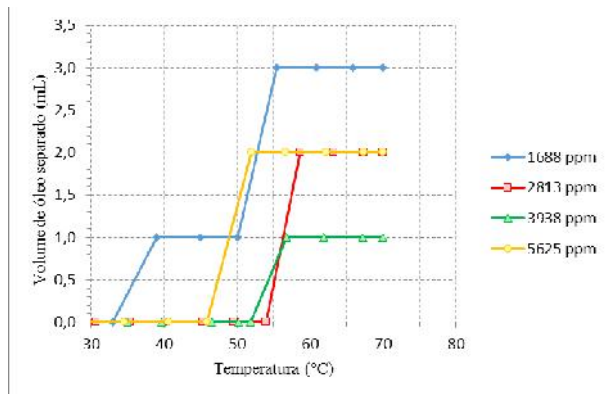
Foi obtido um bom desempenho desse tensoativo devido ao valor do seu BHL (8,1) que está dentro da faixa de tensoativos desemulsificantes e além disso tem BHL baixo que faz com que seja ideal para ter afinidade com o óleo e criar a micela direta. Outro fato importante com o mesmo BHL, na escala de Griffin, é que nesta faixa ele também é um agente umectante que facilita a aglomeração de gotículas de óleo.

O gráfico 2, mostra a variação do volume de óleo separado em função da concentração de álcool laurílico 6EO



numa variação de temperatura de 30 a 70°C.

Gráfico 2: Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o álcool laurílico 6EO numa faixa de temperatura de 30 a 70°C.



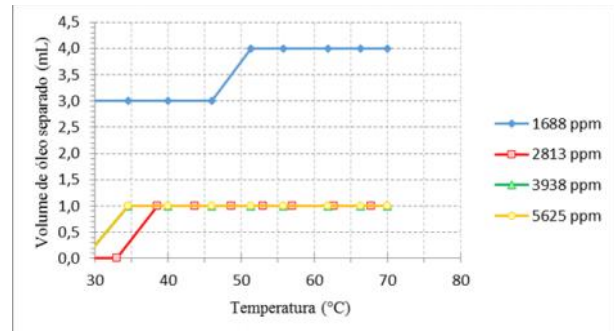
Observamos no gráfico 2, a emulsão na presença de álcool laurílico 6EO estabiliza na temperatura de 59°C para todas as concentrações e que o maior volume de quebra foi de 3 ml para a concentração de tensoativo com 1688 ppm. A eficiência dessa quebra para a concentração de 1688 ppm é de 37,5 %, para a de 3938 ppm obtemos uma eficiência de 12,5% e os demais obtiveram 25 %.

Obtivemos um fraco desempenho do álcool laurílico 6EO devido ao fato de seu BHL ser de 11,5 que está fora da faixa de tensoativos desemulsificantes e além disso tem BHL alto que faz com que não seja ideal para ter afinidade com o óleo e criar a micela direta. Além disso na escala de Griffin seu BHL está como emulsificante, então ele atuará muito mais para estabilizar do que desestabilizar a emulsão.

O gráfico 3, mostra a variação do volume de óleo separado em função da concentração de álcool laurílico 3EO numa variação de temperatura de 30 a 70°C.

Gráfico 3: Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o

álcool laurílico 3EO + 1,5 % NaCl, numa faixa de temperatura de 30 a 70°C.



Observamos nesse gráfico de álcool laurílico 3EO com 1,5% de sal que a solução se estabiliza na temperatura de 52 °C para todas as concentrações e o maior volume de quebra foi de 4 ml para a concentração de tensoativo com 1688 ppm. A eficiência dessa quebra para a concentração de 1688 ppm é de 50 %, para a os demais 12,5 %.

Obtivemos um bom desempenho desse tensoativo devido ao fato de seu BHL ser de 8,1 que está dentro da faixa de tensoativos desemulsificantes e além disso tem BHL baixo que faz com que seja ideal para ter afinidade com o óleo e criar a micela direta. Outro fato importante com o mesmo BHL, na escala de Griffin, é que nesta faixa ele também é um agente umectante que facilita a aglomeração de gotículas de óleo.

A eficiência da emulsão com sal é menor do que a eficiência da emulsão sem sal e isso ocorre porque o sal afeta diretamente a CMC fazendo com que reduza o número de micela do meio, conseqüentemente terá menos óleo para sofrer coalescência e separar.

O gráfico 4, mostra a variação do volume de óleo separado em função da concentração de álcool laurílico 6EO numa variação de temperatura de 30 a 70°C.

Gráfico 4: Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o álcool laurílico 6EO + 1,5 % NaCl, numa faixa de temperatura de 30 a 70°C.

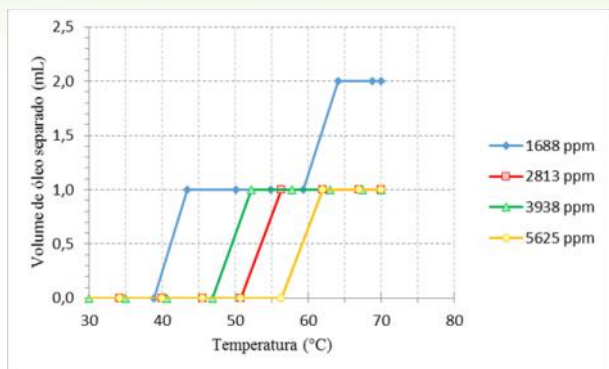


Tabela 3: Eficiências dos tensoativos

Eficiência de extração	1688 ppm	2813 ppm	3938 ppm	5625 ppm
AL 3EO	62,5%	25%	37,5%	37,5%
AL 6EO	37,5%	25%	12,5%	25%
AL 3EO + 1,5 % NaCl	50%	12,5%	12,5%	12,5%
AL 6EO + 1,5 % NaCl	25%	12,5%	12,5%	12,5%

Observamos nesse gráfico de álcool laurílico 6EO com 1,5 % de sal que a solução se estabiliza na temperatura de 65 °C para todas as concentrações e que o maior volume de quebra foi de 2 ml para a concentração de tensoativo com 1688 ppm. A eficiência dessa quebra para a concentração de 1688 ppm é de 25 %, para as demais obtivemos 12,5 %.

Obtivemos um fraco desempenho do álcool laurílico 6EO devido ao fato de seu BHL ser de 11,5 que está fora da faixa de tensoativos desemulsificantes e além disso tem BHL alto que faz com que não seja ideal para ter afinidade com o óleo e criar a micela direta. Além disso na escala de Griffin seu BHL está como emulsificante, então ele atuará muito mais para estabilizar do que desestabilizar a emulsão.

A eficiência da emulsão com sal é menor do que a eficiência da emulsão sem sal e isso ocorre porque o sal afeta diretamente a CMC fazendo com que reduza o número de micela do meio, conseqüentemente terá menos óleo para sofrer coalescência e separar.

A tabela 3 mostra as eficiências obtidas pelos tensoativos.

Podemos visualizar na figura 3 a seguir o experimento que obteve a melhor eficiência.



Figura 3: Quebra do Álcool Laurílico 3EO

4. CONCLUSÕES

Podemos concluir com os resultados obtidos que o álcool laurílico 3EO tem mais eficiência do que o álcool laurílico



6EO no volume de separação de óleo e isso se deve ao fato de que seu BHL está dentro da faixa de 6,8 até 8,8 comprovando a teoria. Outro resultado importante obtido foi que todos os tensoativos obtiveram melhores resultados na concentração de 1688 ppm. O tensoativo álcool laurílico 3EO obteve melhor resultado que o álcool laurílico 6EO na concentração de 1688 ppm, este é considerado um bom resultado porque os dois tensoativos estão abaixo da CMC. Os valores acima da CMC não favorecem a quebra de emulsão visto que tendem a formar micelas.

A maior eficiência obtida foi de 62,5 % para o álcool laurílico 3EO sem sal com a temperatura de estabilização de 55 °C e 5 ml de separação efetiva e a maior eficiência para resultados com sal foi o álcool laurílico 3EO com 50 %, a sua temperatura de estabilização foi de 52 °C e 4 ml de separação efetiva de óleo.

A eficiência da emulsão com sal é menor do que a eficiência da emulsão sem sal e isso ocorre porque o sal afeta diretamente a CMC fazendo com que reduza o número de micela do meio, conseqüentemente terá menos óleo para sofrer coalescência e separar.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, M. M. S. **Estudo de quebra de emulsões de petróleo utilizando microemulsões e célula de desidratação eletrostática.** 2004, 116 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química. Natal-RN.

DALTIN, Decil. **Tensoativos: Química, propriedades e aplicações.** São Paulo: Blucher, 2011.

HOLMBERG, K.; JONSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. **Surfactants and polymers in aqueous**

solution. 2 ed. John Wiley & Sons; West Sussex, 2007.

LIU, G.; XU, X.; GAO, J. **Study on the Compatibility of Asphaltic Crude Oil with the Electric Desalting Demulsifiers.** Energy & Fuels, v. 17, p. 543-548, 2003.

LIU, Jia *et al.* **Optimization of biodemulsifier production from *Alcaligenes sp. S-XJ-1* and its application in breaking crude oil emulsion.** China, p. 466 – 473, 2010.

ROODBARI, Nastaran Hayati; BADIEI, Alireza; SOLEIMANI, Esmail; KHANIANI, Yeganeh. **Tweens demulsification effects on heavy crude oil/water emulsion.** Tehran and Shahrood, Iran, p. 1 - 6, 2011.

SANTOS, F. K. G. *et al.* **Avaliação de soluções de tensoativos não iônicos visando a aplicação na recuperação avançada de petróleo.** Revista Petro & Química. n° 308, p. 56, Natal, Brasil, 2008.

SCHONS, E. M. **DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES VISANDO A REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEO EM ÁGUA.** 2008, 168 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, pós-graduação em Engenharia Mineral, Departamento de Engenharia de Minas, Ouro Preto-MG, 2008.

SCRIVEN, L. E. **Micellization solubilization and microemulsions.** New York: Plenum Press, 1977. V. 2.

SILVA, P. K. L. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativo de origem vegetal.** 2008, 104 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Natal-RN, 2008.



SONIN, A. A.; PALERMO, T.; LUBEK, A.
Effect of a dispersive surfactant additive on wetting and crystallization in a system: water-oil-metal substrate. Application to gas hydrates. Chemical Engineering Journal. v. 69, n.2, p.93-98, 1997.

TORAL, M. T. **Fisico-Química de superficies y sistemas dispersos.** Bilbao, Urmo Esparteo, 1973.