

PROCESSAMENTO DE EMULSÕES DE PETRÓLEOS PESADOS VIA MICRO-ONDAS E LÍQUIDOS IÔNICOS: EFEITO DO PAR ADITIVO/ETANOL.

E. B. da SILVA¹, M. P. BRITO², M dos S. BARBOSA², D. SANTOS¹, C. DARIVA¹, E. FRANCESCHI¹, R. C. L. GUIMARÃES³, B. M. S. FERREIRA³, R. A. GUARNIERI³, M. FORTUNY¹, A. F. SANTOS¹

¹ PEP/UNIT – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos/Universidade Tiradentes – Aracaju-SE

² NUESC/ITP – /Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais/ Instituto de Tecnologia e Pesquisa – Aracaju -SE

³ CENPES/PETROBRAS – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello / Petróleo Brasileiro S/A – Rio de Janeiro-RJ
E-mail para contato: zanelibatista@hotmail.com

RESUMO – O uso de líquidos iônicos e irradiação micro-ondas como desemulsificante de emulsões de petróleo tipo água/óleo representa um novo campo de estudo. O principal objetivo deste trabalho é investigar o efeito do par líquido iônico/etanol no processo de desemulsificação de emulsões de petróleo pesado via micro-ondas. Os resultados indicam a seleção de um solvente adequado pode facilitar a mistura do líquido iônico no petróleo bruto, produzindo melhores resultados de desemulsificação em menores concentrações.

1. INTRODUÇÃO

Durante a produção de petróleo, existe uma co-produção de água, sedimentos e gás. Devido ao cisalhamento imposto pelo fluxo desses fluidos (água, óleo e gás) a partir do reservatório para as unidades de produção e a presença de agentes tensoativos na composição do petróleo, as emulsões tipo água/óleo (A/O) são formadas (Ferreira *et al.* 2013; Borges *et al.* 2009). As emulsões altamente estáveis se tornam problema para o ramo petrolífero. Apresentando viscosidade elevada, elas afetam o sistema de bombeio e transferência, comprometem algumas operações nas refinarias, representam volume ocioso na transferência e tancagem do petróleo e geram problemas de incrustação e corrosão nos oleodutos de exportação.

A radiação micro-ondas tem sido empregada no desenvolvimento de tecnologias nas mais diversas áreas, tornando-se largamente utilizada na produção de materiais nano metálicos (Jin *et al.* 2011), indústria de alimentos (Botha *et al.* 2012; Heredia *et al.* 2012), síntese orgânica, tratamento de biomassa (Budarin *et al.* 2011; Chen *et al.* 2011) dentre outras. O processamento de emulsões de petróleo via radiação micro-ondas tem sido apresentado na literatura como uma alternativa eficaz às técnicas comumente utilizadas. O aquecimento dielétrico gerado pelas micro-ondas está

fundamentado na interação da matéria com o campo elétrico da radiação incidente, provocando a movimentação de íons e dipolos induzidos ou permanentes das moléculas. O atrito molecular gerado por esta movimentação é transformado em calor (Kappe e Dallinger, 2006).

Para aumentar a eficiência do aquecimento via micro-ondas, uma opção empregada é a alteração da composição do sistema através do uso de compostos específicos que possuam propriedades dielétricas vantajosas, favorecendo a absorção da radiação pela amostra. Além disso, estes compostos podem ser selecionados de forma a intervir não unicamente no aquecimento do sistema, como também nos mecanismos envolvidos no processo. Neste sentido, líquidos iônicos (LI's) têm sido bastante utilizados como aditivos em processos envolvendo aquecimento via micro-ondas. Os LI's são uma classe específica de sais fundidos, compostos de cátions orgânicos combinados com ânions de natureza orgânica ou inorgânica. Alguns líquidos iônicos reduzem a tensão interfacial (TIF) de sistemas água/óleo e, conseqüentemente podem contribuir para a desestabilização do sistema. Ademais, a capacidade destes compostos para absorver as micro-ondas e posicionar na interface das gotículas pode aumentar a eficiência de desemulsificação. Estes resultados sugerem que a combinação de líquido iônico e micro-ondas é uma técnica promissora para separação de emulsões estáveis de petróleo pesado (Silva, *et al.* 2013 e Lemos *et al.* 2010).

2. METODOLOGIA

Na etapa experimental foi utilizado um petróleo “pesado” oriundo da Bacia de Campos (RJ), o qual impõe desafios para os segmentos de produção e refino devido à estabilidade da emulsão formada. As técnicas experimentais aplicadas na caracterização de propriedades do petróleo e das emulsões sintéticas, assim como a caracterização e investigação das propriedades dos líquidos iônicos utilizados estão descritos nas seções a seguir. O petróleo brasileiro utilizado denominado de P2 foi caracterizado em laboratório visando avaliar alguns parâmetros básicos relacionados à composição do petróleo em espécies tensoativas e ácidas, além do grau API° e densidade. Estas informações são necessárias para um melhor conhecimento sobre o comportamento do petróleo estudado. A Tabela 1 ilustra algumas propriedades físicas e químicas das fases envolvidas na amostra foi avaliada em laboratório.

Tabela 1 - Principais parâmetros de caracterização e normas utilizadas na análise da amostra

Densidade (°API)	Densimetria	ASTM D-5002	16,8
Densidade relativa (20/4°C)	Densimetria	ASTM D-5002	0,9506
Índice de Acidez Total (IAT, mg KOH/g)	Titulação Potenciométrica via reação ácido-base	ASTM D-664	3,35
Hidrocarbonetos (%m/m)		Metodologia desenvolvida no CENPES	Saturados 44,8
			Aromáticos 31,3
			Resinas 21,6
			Asfaltenos 2,3

2.1 Adição do Líquido Iônico ($C_{12}mimNTf_2$) em Etanol

O líquido iônico 1 dodecil-3-metilimidazólio [$C_{12}mim$]⁺[NTf_2]⁻ foi escolhido para este trabalho por possuírem propriedades físico-químicas que poderiam se enquadrar à proposta do trabalho, como alta estabilidade térmica, elevado grau de hidrofobicidade e propriedade dielétrica ideal para favorecer rápido aquecimento via radiação micro-ondas. O mesmo foi adquirido da Ionic Liquids Technologies (Iolitec) com grau de pureza de 99%. Foram preparadas quatro soluções de líquido iônico (LI) em etanol (EtOH) nas seguintes proporções: 25%LI : 75%EtOH, 40%LI : 60%EtOH, 50%LI : 50%EtOH, 75%LI : 25%EtOH. As soluções foram preparadas com objetivo de facilitar a mistura do LI na emulsão. Foram também realizados ensaios com LI e EtOH puros afim de mostrar um comparativo da eficiência de separação nos três sistemas, sob distintos modos (multímodo e monomodo) de irradiação micro-ondas. Cabe ressaltar que o etanol foi o solvente escolhido por ser um solvente constituinte no desmulsificante industrial. Além disso, Bahadur e Deenadayalu (2013) observaram que o sistema LI + etanol apresenta forças de interação intermoleculares elevadas. Com relação à solubilidade destes sistemas foi observado por Domanska e Macianiak (2007) que álcool de menor cadeia alquílica e líquido iônico baseado em cátion imidazólio e ânion NTf_2 proporciona maior solubilidade. Destaca-se que a concentração utilizada das soluções e do LI e etanol puros foi de 2,79 $\mu\text{mol/g}$ da emulsão.

2.2 Síntese das Emulsões

Foram preparadas emulsões estáveis do tipo água em óleo, utilizando salmoura (conc. 50 g/l de NaCl) e o petróleo brasileiro (P2). Para cisalhamento e dispersão da fase aquosa nas emulsões, utilizou-se a agitação via homogeneizador Ultra Turrax T25 Basic (fabricado pela IKA). A faixa de operação da velocidade de rotação do homogeneizador é de 0 a 24.000 rpm distribuídas em 5 velocidades selecionáveis. Nos ensaios realizados foi utilizada a velocidade de 6.500 rpm. As emulsões sintetizadas possuíam teor de água aproximado variando entre 35%-45% e diâmetro de gota médio entre 8 e 14 μm . Com o intuito de promover a separação das fases água e óleo, foram realizados testes de quebra via aquecimento micro-ondas monomodo e multímodo. Este estabelecimento de síntese foi baseada em técnicas descrita por Silva *et al.* 2013 e Silva *et al.* 2014.

2.3 Caracterizações das Emulsões

As emulsões empregadas nos ensaios de desmulsificação foram caracterizadas em termos de teor de água e distribuição de diâmetro de gota (DTG) antes e depois de cada teste. O teor de água (TA) foi medido via titulação potenciométrica empregando o reagente de Karl Fischer, de acordo com a norma ASTM D-1744. Estas determinações foram conduzidas no titulador Titrand 836 da Metrohm. A DTG das emulsões foi determinada via difração a laser empregando o Mastersizer 2000 da Malvern. Informações adicionais sobre estas caracterizações podem ser encontradas em Fortuny *et al.* (2007).

2.4 Teste de quebra de emulsões via micro-ondas

Os experimentos para quebra de emulsão na presença de líquidos iônicos e etanol foram conduzidos todos em batelada empregando aquecimento micro-ondas, e em dois reatores, um do tipo multimodo (ANTON PAAR) e outro monomodo (CEM). Os ensaios de desemulsificação foram conduzidos sob temperatura constante fixada em valores 120°C e tempo de processo de 15 min. Todos os frascos foram preenchidos com uma massa de emulsão de 20 g e uma quantidade conhecida da solução (líquido iônico/etanol), líquido iônico e etanol. Ensaios resultando na formação de água livre, a fase óleo e/ou emulsão não resolvida foi completamente recuperada e caracterizada em termos de teor de água após homogeneização. A partir dos teores de água da emulsão sintetizada (TA_0) e da emulsão não resolvida (TA_f) foi determinada a eficiência da separação (EF) a partir da Equação 1:

$$EF = \frac{TA_0 - TA_f}{TA_0} \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Efeito do líquido iônico solubilizado em etanol

A Figura 1 mostra as eficiências obtidas e energia total aplicada (J) para distintos ensaios conduzidos sob aquecimento micro-ondas no sistema multimodo em função da proporção do LI em etanol. Já na Figura 2 relacionam-se as eficiências obtidas e a energia total aplicada para distintos ensaios conduzidos sob aquecimento micro-ondas no sistema monomodo em função da proporção do LI em etanol. Vale ressaltar que para ambos os sistemas (multimodo e monomodo) foram realizados ensaios em duplicata apresentando um desvio máximo nos valores de eficiência de aproximadamente $\pm 2,5\%$. Nota-se que nos ensaios realizados com etanol puro a energia total aplicada foi superior para ambos os modos de irradiação, comparativamente com os demais ensaios. Isso pode ser explicado pelo fato do meio isento de líquido iônico demandar uma potência maior para alcançar a temperatura do processo (120 °C). Vale ressaltar que nestes ensaios as eficiências de separação foram inferiores aos demais, atingindo valores equivalentes a 0,9%, 13,05% e 9,7%, nas potências de 100W, 300W e 1400W, respectivamente. Observa-se que o ensaio de maior eficiência foi o multimodo com 25% de LI; nas demais proporções os valores de eficiência foram superiores apenas ao comparar com o sistema monomodo a 100W. Destaca-se que no sistema monomodo a 300W os valores de eficiências obtidos foram superiores ao monomodo a 100W e ao multimodo (com exceção do 25% LI).

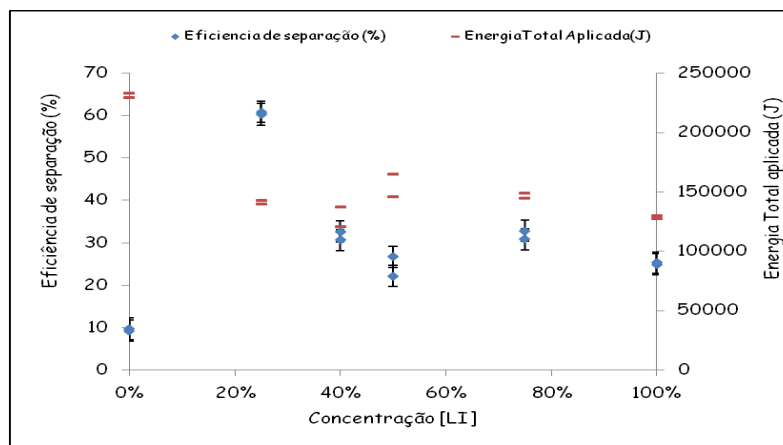


Figura 1 - Eficiências obtidas e energia total aplicada para distintos ensaios conduzidos sob aquecimento micro-ondas no sistema multimodo em função da proporção do LI em etanol.

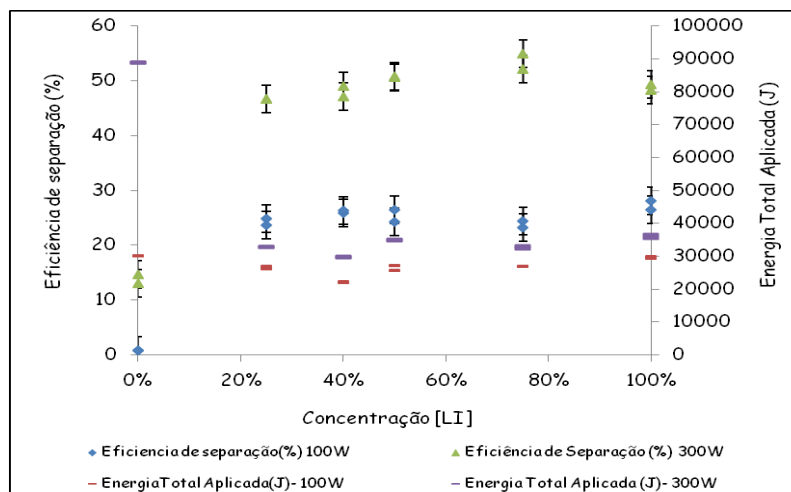


Figura 2 - Eficiências obtidas e energia total aplicada para distintos ensaios conduzidos sob aquecimento micro-ondas no sistema monomodo em função da proporção do LI em etanol.

Outro fato observado neste estudo é que a quantidade de energia despendida e a eficiência de separação tanto no sistema monomodo como multimodo foi semelhante para as distintas condições, com exceção do ensaio realizado com a solução de 25%LI : 75%EtOH no sistema multimodo, o qual favoreceu maior eficiência, atingindo percentual próximo a 60% de remoção de água. Isso pode ser explicado pelo fato que houve um aumento na temperatura medida via sensor IR (infravermelho) em ambos os tubos, indicando a presença de maior quantidade de água livre no fundo do frasco. À medida que a formação de água livre acontece no sistema, esta água se acumula no fundo do frasco absorvendo uma quantidade significativa de radiação micro-ondas que será transformada em calor

com o consequente aumento da temperatura da água separada. Estes aumentos de temperatura e as respectivas potências aplicadas são mostrados nas Figuras 3 e 4 ao longo de cada teste.

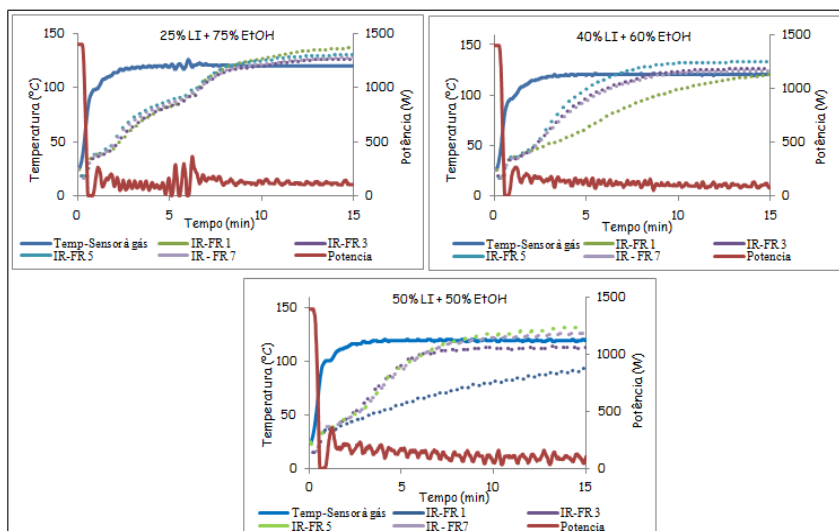


Figura 3 - Curvas de aquecimento da emulsão e potência aplicada no sistema multimodo para os ensaios com 25% LI:75% EtOH, 40% LI: 60% EtOH e 50% LI:50% EtOH.

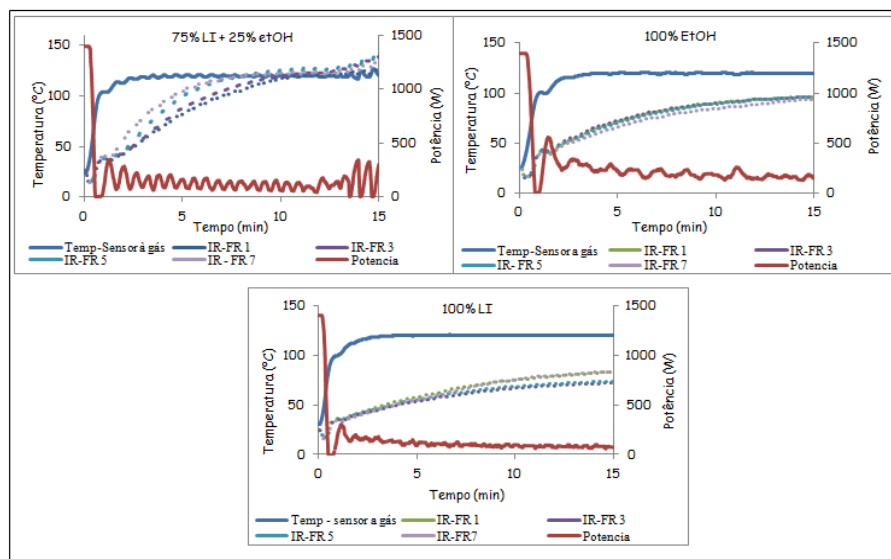


Figura 4 - Curvas de aquecimento da emulsão e potência aplicada no sistema multimodo para os ensaios com 75% LI:25% EtOH, 100% EtOH e 100% LI.

Cabe destacar que o sensor a gás está imerso no seio da emulsão do frasco de quartzo localizado na posição 1 e o sensor IR fornece a temperatura do fundo exterior de cada frasco de quartzo. Devido à elevada espessuras do frasco de quartzo existem diferenças significativas entre as medidas de ambos

os sensores. Com base em experiência prévia e em relatos da literatura, a temperatura medida pelo sensor a gás pode ser cerca de 30°C acima da temperatura determinada pelo sensor IR, quando o sistema não apresenta formação de água livre. Por fim, cabe enfatizar que na condição de 25% de LI a Figura 3 revela uma intensa sedimentação de água livre para os 4 frascos, conforme pode-se inferir pelo cruzamento das curvas de temperatura do sensor IR em relação ao sensor a gás. Este desempenho foi superior ao sistema com 100% de LI e 100% de Etanol, refletindo assim a importância da boa dispersão do LI em um solvente, capaz de facilitar a mistura com a emulsão.

4. CONCLUSÕES

Nota-se que nos ensaios realizados com etanol puro a energia total aplicada foi superior para ambos os modos de irradiação, comparativamente com os demais ensaios. Isso pode ser explicado pelo fato do meio isento de líquido iônico demandar uma potência maior para alcançar a temperatura do processo (120 °C). Cabe enfatizar que na condição de 25% de LI proporcionou uma intensa sedimentação de água livre para os 4 frascos. Este desempenho foi superior ao sistema com 100% de LI e 100% de Etanol, refletindo assim a importância da boa dispersão do LI em um solvente, capaz de facilitar a mistura com a emulsão. A seleção de um solvente adequado pode facilitar a mistura do líquido iônico no petróleo bruto, produzindo melhores resultados de desemulsificação em menores concentrações.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), da Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe (FAPITEC/SE) e da Petrobras.

6. REFERÊNCIAS

- BAHADUR, I. and DEENADAYALU, N. Apparent molar volume and apparent molar isentropic compressibility for the binary systems {methyltrioctylammoniumbis (trifluoromethylsulfonyl) imide + ethyl acetate or ethanol} at different temperatures under atmospheric pressure. *Thermochimica Acta*, 566, p. 77– 83, 2013.
- BORGES, B.; RONDÓN, M.; SERENO, O.; ASUAJE, J. Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions. 3. Influence of Salinity and Water-Oil Ration on Demulsifier Action. *Energy & Fuels*, 23, p. 1568-1574, 2009.
- BOTHA, G. E.; OLIVEIRA, J. C.; AHRNÉ, L. Microwave assisted air drying of osmotically treated pineapple with variable power programmes. *Journal of Food Engineering*, 108, p. 304-311, 2012.
- BUDARIN, V. L.; ZHAO, Y.; GRONNOW, M. J.; SHUTTLEWORTH, P. S.; BREEDEN, S. W; MACQUARRIE, D. J.; CLARK, J. H. Microwave-mediated pyrolysis of macro-algae. *Green Chemistry*, 13, p. 2330-2333, 2011.

CHEN, W-H.; TU, Y-J.; SHEEN, H-K. Disruption of sugarcane bagasse lignocellulosic structure by means of dilute sulfuric acid pretreatment with microwave-assisted heating. *Applied Energy*, 88, p. 2726-2734, 2011.

DOMANSKA, U. and MARCINIAK, A. Phase behaviour of 1-hexyloxymethyl-3-methyl-imidazolium and 1,3-dihexyloxymethyl-imidazolium based ionic liquids with alcohols, water, ketones and hydrocarbons: The effect of cation and anion on solubility. *Fluid Phase Equilibria*, 260, p. 9–18, 2007.

FERREIRA, B. M. S., RAMALHO, J. B. V. S., and LUCAS, E. F. Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions by Microwave Radiation: Effect of Aging, Demulsifier Addition, and Selective Heating. *Energy Fuels*, 27 (2), p. 615–621, 2013.

FORTUNY, M.; OLIVEIRA, C. B. Z.; MELO, R. L. F. V.; NELE, M. COUTINHO, R. C. C. SANTOS, A. F. Effect of Salinity, Temperature, Water Content, and pH on the Microwave Demulsification of Crude Oil Emulsions, *Energy & Fuels*, 21, p. 1358-1364, 2007.

HEREDIA, A.; PEINADO, I.; ROSA, E.; ESCRICHE, A. I. Volatile profile of dehydrated cherry tomato: Influences of osmotic pre-treatment and microwave power. *Food Chemistry*, 130, p. 889-895, 2012.

JIN, Y.; LI, C.; XU, Z.; CHENG, Z.; WANG, W.; LI, G.; LIN, J. Microwave-assited hydrothermal synthesis and multicolor tuning luminescence of $Y\text{P}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4\text{:Ln}^{3+}$ (Ln=Eu, Dy, Sm) nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 129, p. 418-423, 2011.

KAPPE, C. O.; DALLINGER, D. The impact of microwave synthesis on drug discovery. *Nature Reviews*, 5, p. 51-63, 2006.

LEMOES, R. C. B.; SILVA, E. B. da; SANTOS, A. dos; GUIMARÃES, R. C. L.; FERREIRA, B. M. S.; GUARNIERI, R. A.; DARIVA, C.; FRANCESCHI, E.; SANTOS, A. F.; and FORTUNY, M. Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids and Microwave Irradiation, *Energy Fuels*, 24 (8), p. 4439–4444, 2010.

SILVA, E. B., SANTOS, D., ALVES, D. R. M., BARBOSA, M. S., GUIMARAES, R. C. L., FERREIRA, B. M. S., GUARNIERI, R. A., FRANCESCHI, E., DARIVA, C., SANTOS, A. F e FORTUNY, M. Demulsification of Heavy Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids. *Energy Fuels*, 27 (10), p. 6311-6315, 2013.

SILVA, E. B., SANTOS, D., DE BRITO, M. P., GUIMARAES, R. C. L., FERREIRA, B. M. S., FRANCESCHI, E., FREITAS, L. S., DE CAMPOS, M. C. V., DARIVA, C., SANTOS, A. F e FORTUNY, M. Microwave demulsification of heavy crude oil emulsions: Analysis of acid species recovered in the aqueous phase. *Fuel*, 128, p.141–147, 2014.