

USO DE SURFACTANTES NA GERAÇÃO DE EMULSÕES PARA TRANSPORTE DE PETRÓLEO EM TUBULAÇÕES

M. B. FONSECA¹ M. R. JUSTINIANO¹, A. P. MENEGUELO¹ e R. C. SANTANA²

¹ Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário do Norte do Espírito Santo,
Departamento de Engenharias e Tecnologia

² Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química
E-mail para contato: rejanecastro@hotmail.com

RESUMO – Na indústria petrolífera, a formação de emulsões pode desencadear uma série de problemas econômicos e operacionais. Elas podem apresentar elevada viscosidade, prejudicando o sistema de bombeio e transporte, além de representarem volume ocioso na transferência do petróleo. Pouco se sabe sobre o efeito dos emulsificantes no processo de produção, como por exemplo, nos fatores reológicos responsáveis pelo transporte do produto. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi produzir emulsões água em óleo de menor viscosidade, visando à redução da perda de carga durante o transporte. Foram preparadas emulsões contendo petróleo e 10, 20, 30, 40, 50 e 60% (m/m) de soluções aquosas (1,5% (m/m) de NaCl e 0, 1 ou 2% (m/m) de Tween 80) no homogeneizador Ultra Turrax com rotação de 15.000 rpm/2 minutos. Com isso, mediu-se a condutividade, a estabilidade cinética, tamanho de gota e viscosidade das emulsões. O volume de separação de fase aumentou com o incremento de água nas amostras. Emulsões com 0% de surfactante apresentaram rápida desestabilização, enquanto que a adição de 2% de Tween 80 diminuiu o volume e a velocidade de separação. A transição de fase da emulsão a/o para o/a foi determinada pelo pico de condutividade e viscosidade, que apresentaram aumento seguido de redução destas propriedades com a adição de água.

1. INTRODUÇÃO

Uma emulsão é a mistura de dois líquidos imiscíveis, sendo que um deles está disperso no outro sob a forma de gotículas. Através de uma coluna de produção, os fluidos de petróleo são produzidos do reservatório até a superfície, onde são escoados através de dutos, válvulas, conexões e acessórios de tubulação até chegar às unidades de processamento primário de petróleo. Durante esse percurso os fluidos produzidos passam por intenso cisalhamento e condições de temperatura e pressão severas, promovendo uma mistura intensa entre a água e o óleo, resultando na formação de emulsões (Smith e Arnold, 1992).

Emulsões produzidas em campos petrolíferos podem ser classificadas em três grupos: água em óleo (A/O), óleo em água (O/A) e múltiplas. Emulsões A/O consistem de gotículas de água em uma fase contínua de óleo (Iida et al, 2007). Já as emulsões O/A (ou emulsões inversas) são compostas por gotículas de óleo dispersas em uma fase contínua aquosa (Djuve *et al*, 2001), podendo apresentar viscosidade menor que as emulsões A/O.

Dispersões do tipo óleo em água têm sido utilizadas para resolver problemas no transporte em tubulações de petróleo bruto pesado, reduzindo a viscosidade dos mesmos (Zaki, 1997, citado por Mardsen, Ishimoto e Chen, 1988). Neste método, adicionam-se surfactantes à fase oleosa e a

mesma fica dispersa na fase aquosa e estável, assim, emulsões óleo em água são formadas, causando uma redução significativa na viscosidade do óleo (Ashrafizadeh e Kamran, 2010). Deste modo, utilizando água como fase contínua, o petróleo bruto não tem contato com as paredes do oleoduto, reduzindo a corrosão dos mesmos, no caso de óleos com grande concentração de enxofre, e também previne o acúmulo de sedimentos nas tubulações, no caso de óleos com alto teor de asfalto (Ashrafizadeh e Kamran, 2010, citado por Pointer e Tigrina, 1970). Desta forma, o objetivo principal do presente trabalho foi produzir emulsões O/A a fim de reduzir a viscosidade do petróleo e facilitar o transporte do mesmo em tubulações.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo de Emulsões

Emulsões contendo petróleo proveniente do território brasileiro e 10, 20, 30, 40, 50 e 60% (m/m) de soluções aquosas (1,5% (m/m) de NaCl (Isofar, Brasil) e 0, 1 ou 2% (m/m) de Tween 80 (Croda, Brasil)) foram preparadas no homogeneizador Ultra Turrax T-25 (IKA, Alemanha) com rotação de 15.000 rpm por 2 minutos. O tipo de emulsão (A/O ou O/A) formada após o processo de homogeneização foi identificado adicionando-se uma gota da emulsão em um béquer com água.

2.2. Determinação da Condutividade e Estabilidade Cinética

A condutividade das emulsões foi medida em condutivímetro de bancada W12D (BEL Engineering, Itália). As emulsões foram colocadas em provetas de 50 ml e o volume da fase inferior aquosa separada foi medido ao longo de 7 dias.

2.3. Microscopia e Tamanho de Gota

As emulsões foram visualizadas em microscópio ótico (Leica, Alemanha) logo após o processo de homogeneização. A análise de imagem foi realizada no software ImageJ para a determinação da distribuição e do diâmetro médio das gotas. Para isso, 3 imagens foram avaliadas de cada amostra e 100 gotas de cada imagem teve seu diâmetro de gota determinado.

2.4. Reologia

A reologia das emulsões foi avaliada em viscosímetro OFIT Model 900 (Estados Unidos). Curvas de escoamento foram obtidas dentro do intervalo de taxas de deformação entre 0 e 300 s⁻¹, a 25 °C, em três rampas com ciclo crescente (subida 1), decrescente (descida) e crescente (subida 2), com o intuito de eliminar a tixotropia.

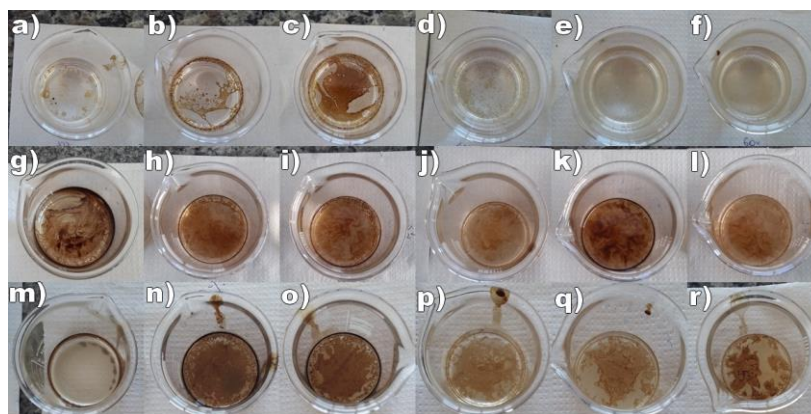
3. RESULTADO E DISCUSSÃO

3.1. Dispersão da emulsão em água

A inversão de fases foi qualitativamente visualizada gotejando-se uma gota da emulsão em um béquer com água (Figura 1). Emulsões A/O não se espalham na água, já que possuem fase

contínua oleosa. Este comportamento foi observado nas condições até 20 % (m/m) de água para as emulsões sem surfactante, e nas emulsões com 10 % de água nas emulsões com surfactante. Já em concentrações maiores de água, as amostras se espalharam na água, indicando a presença de emulsões O/A.

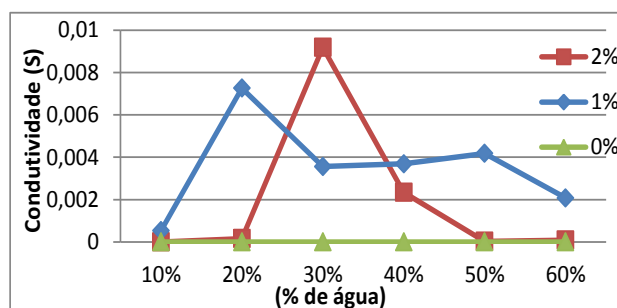
Figura 1 - Dispersão em água das emulsões compostas por 0% Tween 80 e 10 - 60 % (m/m) água (a - f), emulsões compostas por 1 % Tween 80 e 10-60 % (m/m) de água (g -l) e emulsões compostas por 2 % Tween 80 e 10-60 % (m/m) de água (m -r).



3.2. Condutividade

A transição do tipo de emulsão de A/O para O/A é marcada pelo aumento da pico da condutividade, sendo que emulsões O/A apresentam um aumento de condutividade logo após a transição. A Figura 2 mostra que emulsões O/A com 1 % (m/m) de Tween 80 se formaram com 20 % (m/m) de água, enquanto que a emulsão O/A com 0 % e 2 % (m/m) de surfactante se formou com 30 % (m/m) de água. Além disso, as emulsões sem surfactante apresentaram baixa condutividade, enquanto que as emulsões com 1 % de surfactante mostraram maiores valores de condutividade na maioria das condições avaliadas.

Figura 2 – Condutividade das emulsões com 0, 1 ou 2% de Tween 80 e 10 a 60 % (m/m) de água das emulsões



3.3. Estabilidade Cinética

A Figura 3 mostra a cinética da separação de fases das emulsões ao longo de 7 dias,

enquanto a Tabela 1 mostra o volume final separado após os 7 dias de estocagem. Percebe-se que o volume de separação de fase aumentou com o incremento de água nas amostras, assim como foi observado por Abdurahman *et al* (2012, p. 141). Emulsões contendo 0 % (m/m) de Tween 80 apresentaram rápida desestabilização e fase inferior aquosa límpida, enquanto as emulsões com surfactante mostraram fase inferior aquosa mais turva, indicando a presença de gotas de óleo nesta fase. A maior concentração de surfactante estudada (2 % m/m) mostrou-se eficaz no aumento da estabilidade da emulsão, diminuindo o volume e a velocidade de separação.

Figura 3 – Estabilidade cinética da emulsão contendo 0, 1 e 2 % (m/m) de Tween 80, respectivamente, e diferentes concentrações (% m/m) de água

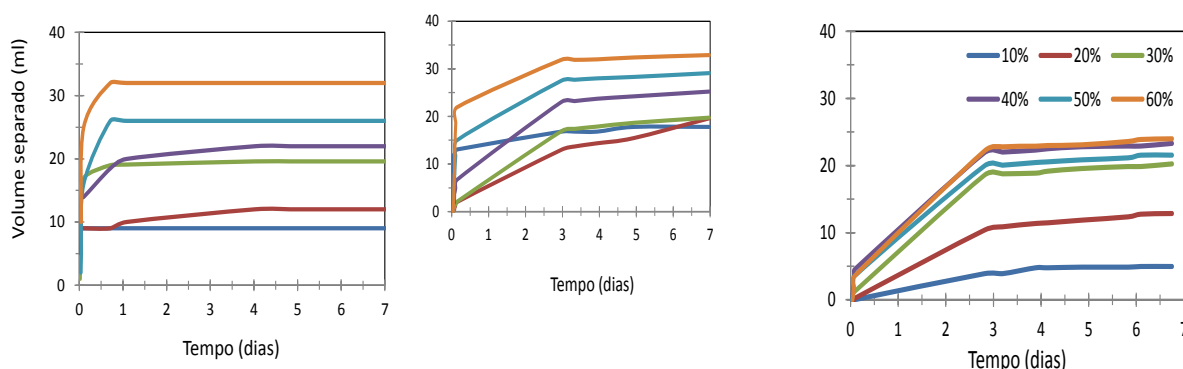


Tabela 1 - Volume de fase aquosa separada após 7 dias de estocagem

% (m/m) Tween 80	% (m/m) água					
	10%	20%	30%	40%	50%	60%
0 %	9	12	19,6	22	26	32
1 %	17,8	19,6	19,7	25,2	29,1	32,9
2 %	5,0	12,9	20,3	23,3	21,6	24

3.4. Reologia

As curvas de escoamento e a viscosidade das emulsões estão apresentadas na Figura 4 e Tabela 2, respectivamente.

Figura 4 – Curva de fluxo das emulsões contendo a) 1% (m/m) de Tween 80 e b) 2% (m/m) de Tween 80, em diferentes concentrações de água

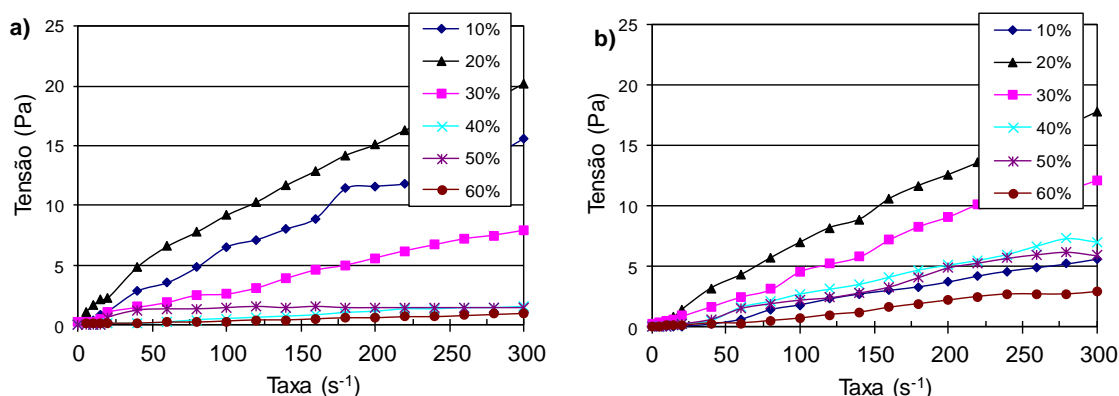


Tabela 2 – Viscosidade (mPa.s) a 100 s^{-1} das emulsões contendo 1 e 2 % (m/m) de Tween 80

% (m/m)	% (m/m) água					
Tween 80	10%	20%	30%	40%	50%	60%
1 %	65	92	26	4,7	1,4	2,7
2 %	18	70,2	45,8	27,1	22,2	9,2

As emulsões apresentaram comportamento Newtoniano, exceto a emulsão composta por 1 % (m/m) Tween 80 e 20 % (m/m) de água, que apresentou comportamento tixotrópico e pseudoplástico com índice de consistência (k) igual a 0,31 e índice de comportamento (n) igual a 0,74. Observou-se um aumento da viscosidade até 20 % (m/m) de água, seguida de um decréscimo contínuo da viscosidade em concentrações maiores de água, indicando a formação de emulsões O/A. Este decréscimo da viscosidade com o aumento da concentração de água também foi observado por Hasan, Ghannam e Esmail (2010) e Zaki (1997). O pico de viscosidade também indica a faixa de concentração de água onde ocorre a transição de fases da emulsão A/O para O/A, conforme os dados de condutividade.

Além disso, pode-se constatar que as emulsões A/O com 1 % (m/m) de Tween 80 apresentaram maior viscosidade que as emulsões com 2 % (m/m) Tween 80. Já as emulsões O/A, com 1 % (m/m) de surfactante apresentaram viscosidade menor que as emulsões com maior concentração de surfactante, assim como observado por Abdurahman et al (2012).

3.5. Microscopia e Tamanho de gota

A microestrutura e o diâmetro médio das gotas (d_{32}) das emulsões pode ser observado na Figura 5 e Tabela 3. Não foram observadas gotas nas microscopias das emulsões com 10 % (m/m) de água, provavelmente por se tratarem de emulsões A/O. Emulsões contendo menor concentração de surfactante apresentaram menor tamanho de gota, entre 3,6 e 7,0 μm , enquanto as emulsões com 2 % (m/m) de surfactante apresentaram gotas entre 10,3 e 12,3 μm . Emulsões com 50 e 60% (m/m) de água tenderam a apresentar maiores tamanhos de gotas, de acordo com a menor estabilidade cinética observada.

Figura 5 - Microscopia de emulsões compostas por 1% Tween 80 e 10 - 60 % (m/m) água (a - f) e emulsões compostas por 2 % Tween 80 e 10-60 % (m/m) de água (g -l)

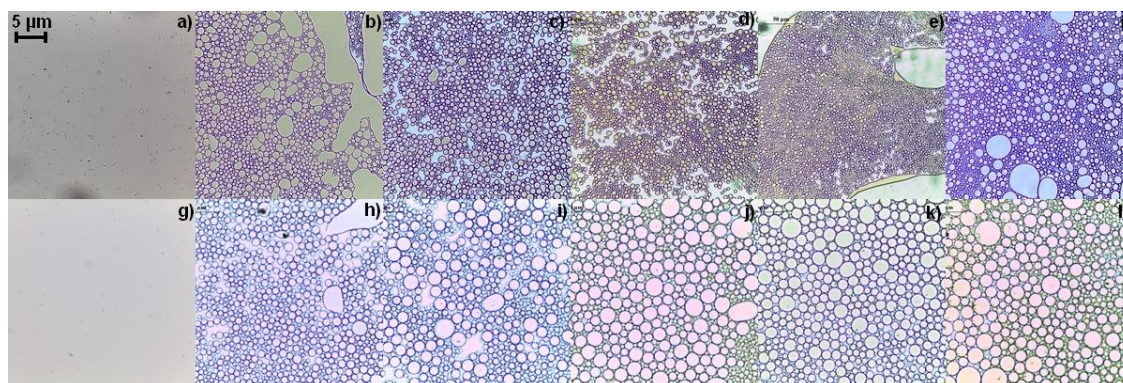


Tabela 3 – Diâmetro médio das gotas ($d_{32}/\mu\text{m}$) das emulsões

Imediatamente após	10%	20%	30%	40%	50%	60%
1 % (m/m) de Tween 80	-	$5,9 \pm 1,3$	$5,2 \pm 2,3$	$3,6 \pm 1,4$	$5,3 \pm 0,5$	$7,0 \pm 2,0$
2 % (m/m) de Tween 80	-	$6,4 \pm 0,2$	$10,3 \pm 1,9$	$10,5 \pm 2,3$	$11,4 \pm 2,7$	$12,3 \pm 2,5$

4. CONCLUSÃO

A inversão das emulsões de petróleo A/O em O/A foi identificada em torno de 20 – 30 % (m/m) de água, assim como Abdurahman et al (2012), através da análise conjunta de condutividade, viscosidade, microscopia e gotejamento da emulsão em água. O uso de 2 % (m/m) de Tween 80 produziu emulsões com menor separação de fases ao final de 7 dias. Entretanto, emulsões O/A com 1 % de Tween 80 apresentaram menor viscosidade e menor tamanho de gota imediatamente após a produção da emulsão no homogeneizador, sendo esta a condição adequada para reduzir a perda de carga durante o transporte de fluidos em dutos.

5. REFERÊNCIAS

- ABDURAHMAN, N. H. et al. Pipeline transportation of viscous crudes as concentrated oil-in-water emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012. 90-91, p.139-144.
- ASHRAFIZADEH, S. N.; KAMRAN, M. Emulsification of heavy crude oil in water for pipeline transportation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2010. 71, p.205-211.
- DJUVE, J. et al. Chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltene stabilized emulsions. *Colloid & Polymer Science*, 279, p.232- 239, 2001.
- HASAN, S. W.; GHANNAM, M. T.; ESMAIL, N. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. *Fuel*, 2010. 89, p.1095-1100.
- IIDA, P. H., et al. Estudo do efeito da água em emulsões de petróleo. *4º PDPETRO*, Campinas, SP. 21-24 de Outubro de 2007.
- SMITH, H. V.; ARNOLD, K. E. *Crude Oil Emulsions*. In: Petroleum Engineering Handbook, Ed. H.B. Bradley, 3rd Ed., Society of Petroleum Engineers: Richardson, Cap. 19, 1992.
- ZAKI, N. N. Surfactant stabilized crude oil-in-water emulsions for pipeline transportation of viscous crude oils. *Colloids and Surfaces*, 1997. 125, p.19-25.