

GERAÇÃO DE EMULSÕES DE PETRÓLEO: UMA AVALIAÇÃO DO USO DE SURFACTANTE E TEMPERATURA NA DESESTABILIZAÇÃO

M. L. PEREIRA¹, M. B. FONSECA¹, 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: moanalyrio@hotmail.com

RESUMO – Emulsões são formadas por gotas dispersas em um meio contínuo, sendo estabilizadas pela ação de emulsificantes. Esses estão presentes em diferentes etapas da indústria petrolífera e tradicionalmente causam problemas associados à corrosão e custo de transporte, problemas econômicos e operacionais desde a produção até o refino. Para a realização do estudo, foram produzidas emulsões com 70% óleo (m/m) a fim de avaliar o efeito da temperatura e do surfactante Triton-X-100 na quebra da emulsão. Foram adicionados diferentes concentrações de Triton-X-100 (0,1; 0,25; 0,5 e 0,75%) às emulsões sob aquecimento onde foi observado que o aumento da concentração de surfactante é diretamente proporcional à separação da água da emulsão (% volume) e ao diâmetro das gotas das emulsões.

1. INTRODUÇÃO

Emulsão é a mistura de dois líquidos imiscíveis, sendo que um deles está disperso no outro sob a forma de gotículas. O petróleo é produzido na forma de emulsão devido ao intenso cisalhamento da água e do óleo através da coluna de produção, promovendo uma mistura intensa entre os fluidos na presença de surfactantes naturais do petróleo (Thomas *et al*, 2001).

Surfactantes são agentes químicos com atividade emulsificante que reduzem a tensão interfacial entre óleo e água. O óleo cru apresenta surfactantes naturais em sua composição devido à presença de asfaltenos, resinas, bases, ácidos orgânicos entre outros (Kokal, 2005). Os asfaltenos agem como emulsificantes naturais por apresentarem elevado peso molecular, enquanto que as resinas e os ácidos naftênicos não podem produzir emulsões estáveis por si só, mas influenciam na estabilidade das emulsões (Langevin *et al*, 2004).

Na indústria petrolífera, as emulsões podem ser encontradas em diversos estágios como perfuração, produção, transporte e processamento de óleos brutos e em muitos lugares como em reservatórios de hidrocarbonetos, sistemas de transporte e refinarias (Langevin *et al*, 2004). A separação da água produzida com o petróleo faz-se necessária, pois, além de não apresentar valor econômico, ela apresenta sais, tais como cloretos, sulfatos e carbonatos de sódio e contaminantes em sua composição que podem provocar a corrosão e formação de depósitos inorgânicos nas instalações de produção, transporte e refino, por isso, faz-se necessário o tratamento da água no processamento primário de petróleo (PPP). Para isso, utiliza-se elevadas temperaturas e produtos químicos como desmemulsificantes (Ramalho, 2007).

Desta forma, o estudo do comportamento das emulsões em diferentes condições é importante para conhecer as características do petróleo na forma de emulsão nas diferentes etapas de produção, transporte e processamento. Com isso, na primeira etapa deste trabalho foram produzidas emulsões de petróleo sem a adição de surfactante, com o objetivo de é produzir emulsões O/A a fim de reduzir a viscosidade do petróleo. Já na segunda etapa, o objetivo foi de estudar o efeito da ação de surfactante na separação da água emulsionada adicionado o surfactante em diferentes concentrações, a fim de verificar a eficácia da separação e o comportamento do surfactante no processo de desestabilização das emulsões.

2. METODOLOGIA

2.1. Preparo das amostras e soluções

Emulsões contendo solução aquosa (1,5% (m/m) de NaCl) e petróleo (proveniente do território brasileiro com 32°API e viscosidade 0,0255 Pa.s) foram preparadas no homogeneizador Ultra Turrax T-25 (IKA, Alemanha) com rotação de 15.000 por 2 minutos. Foi utilizada uma quantidade de solução aquosa fixa em 30% (m/m) e a solução de surfactante foi preparada nas proporções de 1:1, sendo, 50% do surfactante Triton-X-100 e 50% do solvente xileno.

2.2. Estabilidade cinética

As emulsões preparadas foram avaliadas quanto à separação da fase inferior aquosa ao longo de 3 horas, através do teste de garrafa (*Bottle Test*).

A execução do teste de garrafa ocorre em um banho maria com circulação interna (Logem, Brasil) onde são colocados 50 mL de emulsão (30% (m/m) de solução aquosa) em tubos de teste (previamente estabilizados na temperatura de ensaio). Os tubos são imersos sem tampa no banho, a 3°C acima da temperatura de ensaio durante 30 minutos. O emulsificante é então adicionado, utilizando-se uma micropipeta, da seguinte maneira: Tubos 1, 2 e 3: 0,1 mL de solução de surfactante; Tubos 4, 5 e 6: 0,25 mL de solução de surfactante; Tubos 7, 8 e 9: 0,50 mL de solução de surfactante; Tubos 10, 11 e 12: 0,75 mL de solução de surfactante.

Após a adição da solução, o tubo de teste é agitado manualmente por 1 minuto e tampado. A separação volumétrica é medida em intervalos de 30 minutos, totalizando 2 horas de teste. A Figura 1 mostra o tubo de teste utilizado no teste de garrafa após as 2 horas de observação, onde é possível observar a fase inferior aquosa separada.

Figura 1 – Tudo do Teste de Garrafa (*Bottle Test*)



2.3. Microscopia e tamanho de gota

As microscopias foram realizadas após 30 minutos de imersão da emulsão no banho maria e após uma hora e duas horas do teste. As imagens foram analisadas no *software* ImageJ para a determinação da distribuição e do diâmetro médio das gotas (d_{32}). Para isso, foram avaliadas três imagens de cada emulsão e cem (100) gotas de cada imagem tiveram seu diâmetro de gota determinado.

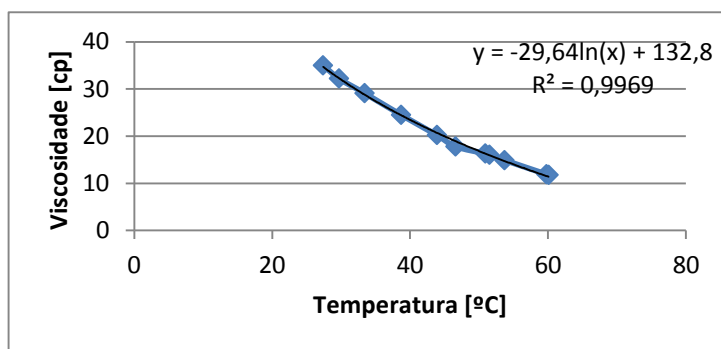
2.4. Determinação da temperatura à viscosidade de 16 cSt

A temperatura na qual o petróleo utilizado apresentava viscosidade cinemática de 16 cSt foi medida antes de realizar os ensaios. Este procedimento foi realizado visto que esta é a melhor temperatura para realizar a segregação gravitacional e é usualmente aplicado nos processos de separação de água e óleo (Britto, 2013).

Para a realização deste ensaio, foi utilizado um viscosímetro OFIT Model 900 (Estados Unidos). As curvas de escoamento foram obtidas dentro do intervalo de temperaturas de 25°C até 60°C, em intervalos de 3°C. O valor da viscosidade e da tensão do óleo cru foi anotado a cada intervalo. A curva de temperatura e viscosidade esta mostrada na Figura 2. Substituindo o y pela viscosidade de 16cSt, foi encontrada uma temperatura de ensaio de 51,4°C. É possível observar que a viscosidade diminui à medida que a temperatura é aumentada.

Esta temperatura foi utilizada como base para estabilizar os tubos de teste do *Bottle Test*, o qual é realizado 3°C acima da temperatura deste ensaio. É possível observar que a viscosidade diminui a medida que a temperatura aumenta de acordo com a equação ajustada no gráfico.

Figura 2 – Curva da determinação da temperatura de ensaio



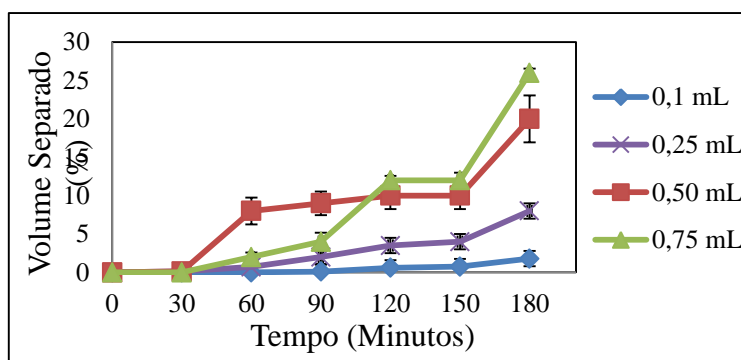
3. RESULTADOS

3.1. Estabilidade cinética

A Figura 3 apresenta o comportamento da estabilidade cinética das emulsões contendo 30% (m/m) de solução aquosa durante o teste de garrafa. Foram observados os efeitos da temperatura e da concentração de surfactante. Durante os primeiros 30 minutos, onde havia apenas o efeito da temperatura, a separação de fases não ultrapassou 0,125mL. Porém, o volume de água separada aumentou significativamente dos 60 minutos em diante, mostrando que o surfactante foi o principal responsável pelo processo de desestabilização das emulsões.

Além disso, o volume da fase aquosa separado após os 180 minutos de ensaio variou de 4,9% (v/v), com 0,1 mL de surfactante até 26,3% (v/v) para 75 mL de surfactante, ou seja, a eficiência do processo aumentou com o incremento da solução de surfactante.

Figura 3 - Estabilidade cinética das emulsões contendo 30% de água e diferentes concentrações de surfactante



3.2. Microscopia e tamanho de gota

A Figura 4 e a Tabela 1 apresentam, respectivamente, a microestrutura e o diâmetro médio das gotas (d_{32}) das emulsões durante o teste de garrafa com a adição de diferentes concentrações de surfactante. Durante os primeiros 30 minutos do teste de garrafa, a emulsão com 30% (m/m) de água sofreu apenas o efeito da temperatura de ensaio, apresentando diâmetro médio das gotas ($d_{32}/\mu\text{m}$) igual a $2,60 \pm 0,43$.

Após a adição de diferentes concentrações da solução de surfactante o diâmetro médio das gotas ($d_{32}/\mu\text{m}$) das emulsões apresentou tamanho de 3,28 chegando a 3,73 μm . Além disso, observou-se uma tendência de aumento do tamanho da gota com o incremento da concentração de surfactante, apesar dos resultados serem estatisticamente iguais.

Figura 4 - Microestrutura das emulsões durante diferentes etapas do teste de garrafa. a) Após 30 minutos; b) 0,1mL de surfactante após 1 hora, c) 0,1 mL de surfactante após 2 horas, d) 0,75mL de surfactante após 1 hora e e) 0,75 mL de surfactante após 2 horas.

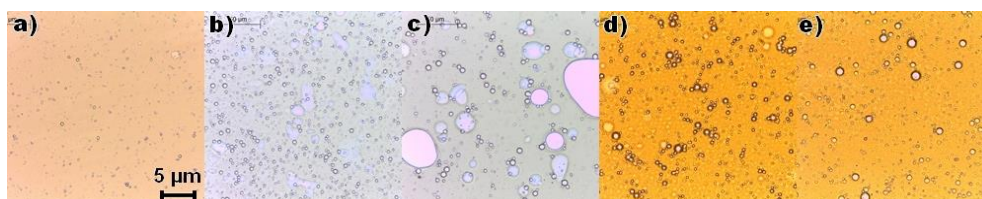


Tabela 1 - Diâmetro médio das gotas ($d_{32}/\mu\text{m}$) das emulsões nas diferentes concentrações

Tempo	0,1 mL de surfactante	0,75 mL de surfactante
1 Hora	$3,28 \pm 0,17^a$	$3,61 \pm 0,13^a$
2 Horas	$3,34 \pm 0,15^a$	$3,73 \pm 0,30^a$

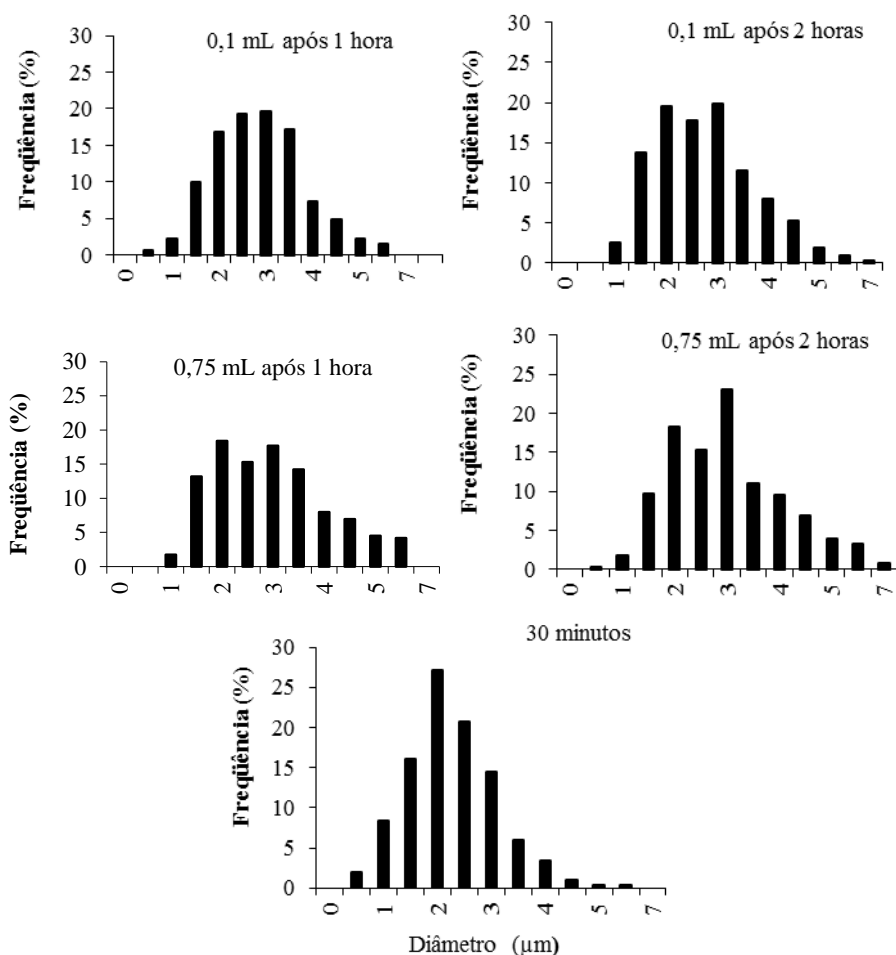
*Letras diferentes indicam diferença significativa ($p > 0,05$) entre o diâmetro médio das gotas das emulsões.

A partir dos dados de distribuição do tamanho de gotas (Figura 5), observou-se que as emulsões apresentaram gotas polidispersas com valores entre 0,5 e 7 μm . Apesar do diâmetro

médio das amostras serem iguais estatisticamente, a distribuição do tamanho de gotas mostrou que após 30 minutos de aquecimento, a emulsão com 30% (v/v) de água sem a adição de o surfactante apresentou menor frequência de gotas de tamanho grande (maiores que 4 μ m) do que as emulsões adicionadas de surfactante.

Já a adição inicial de 0,1mL de solução de surfactante as emulsões provocou um aumento da frequência de gotas entre 4 e 7 μ m. Esse comportamento foi intensificado com a adição de maiores volumes de solução (0,75mL), mostrando a efetividade do surfactante para o processo de desestabilização (coalescência) das emulsões no processamento primário de petróleo.

Figura 5 - Distribuição do tamanho das gotas das emulsões após 30 minutos e para diferentes tempos e concentrações de surfactante



4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso do surfactante Triton-X-100 no processo de desestabilização de emulsões O/A contendo 70% de óleo mostrou-se eficiente. Através da estabilidade cinética e microscopia. Foi observado que com a adição de surfactante o incremento de sua concentração, provocou um aumento da separação de fases e do numero de gotas de maior diâmetro.

Porém, em concentrações de surfactante menores que 0,75 mL uma quantidade significativa de água não foi totalmente retirada da fase oleosa, já que com 0,1mL alcançou-se apenas 4,9% de água separada, com 0,25 mL o volume separado foi de 8,2% e com 0,5% aumentou a separação para 22,6%.

5. REFERÊNCIAS

- BRITTO, S., *Avaliação da eficiência de desemulsificantes utilizados na separação das fases de misturas de água e óleo*. 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímicos) – Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2013.
- HASAN, S. W.; GHANNAM, M. T.; ESMAIL, N. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. *Fuel*, 2010. 89, p.1095-1100.
- KOKAL, S. Crud Crude Oil Emulsion: A State-Of-Art Review, *Society of petroleum engineers* – 77497, 2005.
- LANGEVIN, D. *et al.* Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation. *Oil & Gas Science and Technology*, Vol. 59 (2004), No. 5, p. 511-521.
- MONTALVO, E M. *Escoamento de Emulsões Óleo em Água através de Microcapilares*. Dissertação de Mestrado. Pontífica Universidade Católica (PUC). Rio de Janeiro, 2008.
- RAMALHO, J. B. V. S., OLIVEIRA, R. C. G.; SILVA, A. L. F. *Emulsões do Tipo Água-em-Óleo no Processamento Primário de Petróleo*. 2006, 41 p. CENPES/PDP/TPAP – Escola de Ciências e Tecnologias E&P – UNIVERSIDADE PETROBRAS, Rio de Janeiro, 2006.
- THOMAS, J. E. A.P; *et al.* Processamento Primário de Fluidos, in: THOMAS J. E., *Fundamentos de Engenharia do Petróleo*, 1ª ed., capítulo 9, Rio de JaneiroRJ, Editora Interciência, 2001.
- 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.