

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE DESEMULSIFICANTES PARA USO NA SEPARAÇÃO DE ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO

AUTORES:

Carolina Rayanne Barbosa de Araújo¹, Dennys Correia da Silva², Daniel Godoy Lima¹, Gabriela Ribeiro de Medeiros¹, Tereza Neuma de Castro Dantas², Alcides de Oliveira Wanderley Neto³

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Química - DEQ, Centro de Tecnologia - CT, UFRN,
²Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia - CT, UFRN,
³Instituto de Química - IQ, UFRN.

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE DESEMULSIFICANTES PARA USO NA SEPARAÇÃO DE ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO

Abstract

Surfactants act on the interfaces by decreasing the interfacial tension between the media involved, as for example in emulsion breaking. This effect becomes important for a better understanding of variables in the search for an ideal emulsion break condition. As the amount of surfactant in a given solvent is increased, it tends to a concentration limit value that leads to saturation of the interface and consequently the surfactant molecules rearrange into micelles and return to the solution. The minimum concentration from which micelles are formed is called Critical Micellar Concentration (c.m.c), in which various physical-chemical properties of the solution change sharply, including micelles or emulsion breakdown. Thus, this work aims to characterize the action of Dissolvan® and Lipesa® commercial surfactants regarding in the absence and presence of 2% NaCl in solution, a condition assumed to simulate a real oilfield situation. From this behavior it is possible to predict the breaking power of emulsion when having water-in-oil micelles. For this, the surface tension technique was used through the maximum bubble pressure method, using the SensaDyne QC-6000 tensiometer, from Chem-Dyne Research Corp., aided by Software version 1.21. After obtaining the surface tension curves as a function of the surfactant concentration variation, the c.m.c. values were 1.307×10^{-3} dyn/cm for Dissolvan and 7.080×10^{-4} dyn/cm for Lipesa, both in water. These values show that Lipesa forms micelles at a lower concentration, thus being considered as a good demulsifier when having water as a continuous medium. Therefore, Lipesa can reverse water-in-oil micelles as easily as Dissolvan, ensuring greater emulsion-breaking power of water-in-oil emulsions. For these surfactants in saline, Lipesa c.m.c was 7.090×10^{-4} dyn/cm, while Dissolvan did not solubilize properly.

Introdução

As emulsões são indesejáveis na produção de petróleo por levarem ao aumento do custo operacional e de capital em instalações de produção de petróleo. A estabilidade da emulsão varia de alguns minutos a alguns anos dependendo da natureza do petróleo e da água. A presença da água junto ao petróleo bruto aumenta a densidade de 800 Kg/m³ para 1030 Kg/m³ e a viscosidade de 560 mPa.s para 1000 mPa.s (Fingas et al., 1993). Consequentemente, para se ter a devida separação destes fluidos, se faz necessário o uso de desemulsificantes, que são substâncias tensoativas.

Existem vários dispersantes e desemulsificantes comerciais que são aplicados para a quebra da emulsão do petróleo, nos quais se destacam os tensoativos nonilfenóis etoxilados, alquilbenzeno sulfônico e derivados de poliisobutileno succinimida (Chang e Fogler, 1994a,b). Estes tensoativos apresentam balanço hidrofílico lipofílico (BHL) adequados para que se possa inverter as fases da micela emulsionada e assim separar as fases. A quantidade necessária de tensoativo presente no meio, principalmente na interface, é um dos fatores importante para se ter a eficiente quebra da micela.

A determinação da concentração micelar crítica (c.m.c) é importante para se determinar a quantidade de moléculas de tensoativo necessária para saturar a interface óleo-água, condição necessária para haver a formação ou quebra da micela. A c.m.c é identificada pela variação brusca de algumas propriedades, como valores da tensão superficial do meio que se encontra o tensoativo (Benito et al., 1997). Baseado nesse contexto, este trabalho objetiva determinar a concentração micelar crítica dos

desemulsificantes Dissolvan e Lipesa, ambos comerciais, para que se possa encontrar a quantidade necessária de tensoativo no meio capaz de quebrar as emulsões de petróleo.

Metodologia

Os desemulsificantes utilizados foram o Dissolvan® e Lipesa®. Os meios para a solubilização foram água destilada e solução salina de cloreto de sódio a 2%.

Preparação das soluções dos Desemulsificantes

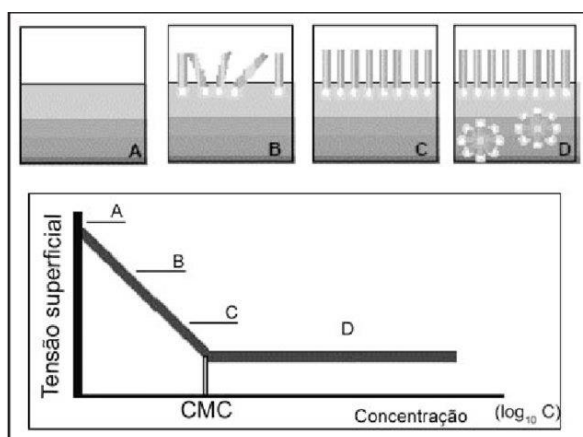
Para o preparo das soluções de desemulsificantes, pesou-se 5 gramas de cada desemulsificante em um béquer e adicionou-se a água ou a solução salina até a solubilização dos desemulsificantes. Após isso, a mistura foi transferida para um balão de 100 mL e homogeneizada por inversão.

Concentração Micelar Crítica

A concentração micelar crítica pode ser determinada a partir da variação brusca de propriedades físicas como: capacidade de solubilização de solutos, condutividade elétrica, pressão osmótica, tensão superficial e viscosidade (Castro Dantas et al, 2007). Neste trabalho, utilizou-se a técnica de tensão superficial para avaliar o comportamento dos dois desemulsificantes quando estão na presença de água e solução de cloreto de sódio a 2%.

A Figura 1 mostra o comportamento de formação micelar no seio da solução após a saturação da interface. À medida que tensoativos são adicionados, eles migram do seio da solução para a interface, onde haverá a saturação da interface e, por consequência, o retorno dos tensoativos para o seio da solução na forma de micelas. A concentração que forma as micelas é denominada de concentração micelar crítica (c.m.c).

Figura 1 – Comportamento do tensoativo em função de sua concentração no meio



Fonte: Farias (2006).

A c.m.c é calculada a partir da intersecção entre duas retas construídas a partir de valores de tensão superficial em função da concentração. Esse experimento foi realizado num tensiômetro SensaDyne QC-6000, da Chem-dyne Research Corp., que funciona obedecendo o método da pressão máxima da bolha.

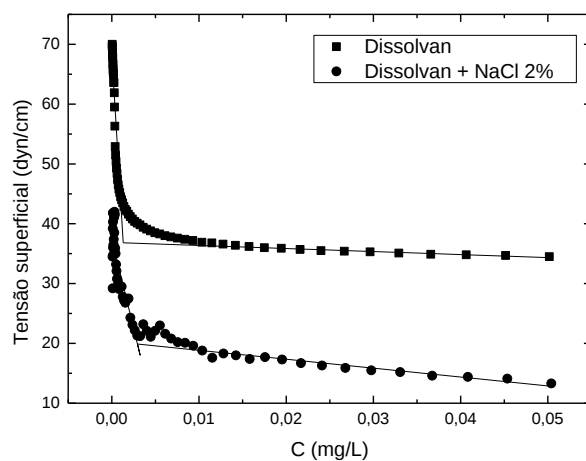
Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os valores de c.m.c e de tensão superficial de cada sistema estudado, enquanto a Figura 2 mostra os gráficos de tensão superficial em função da concentração para o Dissolvan (Figura 2a) e Lipesa (Figura 2b).

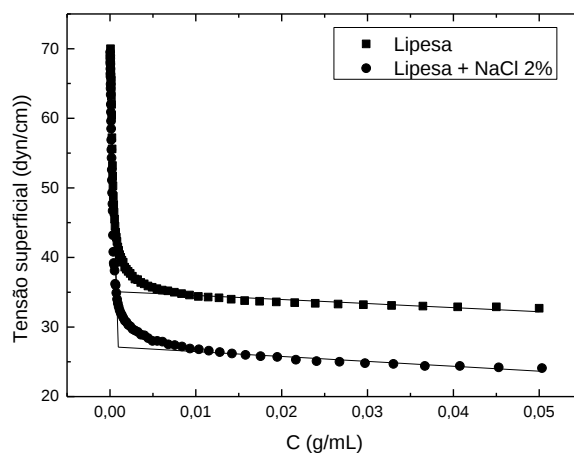
Tabela 1: Concentração micelar crítica (c.m.c.) dos desemulsificantes estudados em água destilada e em solução salina NaCl 2%.

Sistema	c.m.c. (g/ml)	Tensão superficial (dyn/cm)
Dissolvan	$1,307 \times 10^{-3}$	36,807
Lipesa	$7,080 \times 10^{-4}$	35,080
Dissolvan + NaCl 2%	-	-
Lipesa + NaCl 2%	$7,090 \times 10^{-4}$	27,104

Figura 2 – Concentração micelar crítica (c.m.c.) do Dissolvan (a) e Lipesa em diferentes meios.



(a)



(b)

Quando se compara o comportamento do tensoativo em diferentes meios, percebe-se que o valor da tensão superficial na c.m.c é menor quando se tem solução salina. O sal solubilizado na água faz diminuir a solubilidade do tensoativo, fazendo ele migrar para a interface e, assim, diminuir o valor da tensão superficial.

Quanto ao comportamento do dissolvan, percebeu-se instabilidade nos valores de tensão superficial durante as medidas. Este tensoativo tem baixa solubilidade na presença de soluções salinas, o que justifica sua baixa atividade superficial neste cenário. Assim, é possível afirmar que nesta situação o dissolvan não funciona como um bom desemulsificante.

Avaliando o desemulsificante Lipesa, não se percebe diferença de valores de c.m.c quando ele se encontra em água destilada ou solução salina de cloreto de sódio a 2%. Esse comportamento se deve a estrutura não iônica do tensoativo, que por não apresentar carga em sua cabeça, não oferece efeito elétrico repulsivo quando adsorvidos na interface.

Conclusões

Os desemulsificantes apresentaram comportamentos diferentes com a mudança do meio de solução utilizado. Enquanto o Dissolvan não se dissolveu bem na presença de sal, formando precipitados que impediram a obtenção precisa do valor da c.m.c. em meio salino, Lipesa apresentou c.m.c. constante mesmo com a mudança de meio, apesar de apresentar um abaixamento de tensão superficial partindo para a solução salina. Assim, o Dissolvan não se apresentou como um bom desemulsificante quando se teve a água como meio contínuo, o que se pode dizer que não houve um bom comportamento como desemulsificante para micelas do tipo água em óleo. Já o Lipesa em água destilada requereu menor concentração do tensoativo para saturar a interface água-óleo, quando comparado com o Dissolvan em água destilada, o que sugere que o Lipesa pode apresentar uma economia maior de tensoativos para a formação micelar.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Tecnologia de Tensoativos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte pelo apoio e disponibilidade de seus recursos.

Referências Bibliográficas

ADEYANJU, O. A.; OYEKUNLE, L. A. Optimum demulsifier formulations for Nigerian crude oil-water emulsions. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 27, n. 4, p. 657-662, 2018.

CHANG, C.-L.; FOGLER, H. S. Stabilization of asphaltene in aliphatic solvents using alkylbenzene derived amphiphiles: 1. Effect of the chemical structure of amphiphiles on asphaltene stabilization, *Langmuir*, v. 10, 1749, 1994.

CHANG, C.-L.; FOGLER, H. S. Stabilization of asphaltene in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles: 2. Study of the asphaltene-amphiphile interactions and structures using Fourier transform infrared spectroscopy and small-angle X-ray scattering techniques, *Langmuir*, v. 10, p. 1758, 1994.

FARIAS; K. V.; AMORIM HEBER, L. V.; FERREIRA HEBER, C.; FERREIRA, C.; PEREIRA, E. Estudo da reologia e espessura do reboco de fluidos de perfuração: influência de dispersantes e umectante aniônicos. *Cerâmica*, v. 52, n. 324, 2006.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B.; BOBRA, M.; TENNYSON, E. The Physics and Chemistry of Emulsions, **Proceed Workshop on Emulsion**, Marine Spill Response Corporation, Washington, DC, 1993.

SANTOS, F. K. G.; ALVES, J. V. A.; CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; DUTRA JR, T. V.; BARROS NETO, E. L. **Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo.** Anais do 4º Congresso de Produção e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2007.