

# 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## TÍTULO DO TRABALHO:

**Avaliação da influência de parâmetros na quebra de emulsões utilizando sistemas microemulsionados**

## AUTORES:

**Maria Fernanda Oliveira Santos; Victória Alles Santana de Jesus; Acto de Lima Cunha; João Paulo Lobo dos Santos.**

## INSTITUIÇÃO:

**Universidade Federal de Sergipe – UFS**

## AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS NA QUEBRA DE EMULSÕES UTILIZANDO SISTEMAS MICROEMUSIONADOS

### Abstract

One of the biggest problems during primary oil production and processing is the formation of water-in-oil emulsion. These emulsion cause problems with corrosion of equipment and pipes, inorganic fouling in pump and oil tanks, increased costs the pumping and flows, besides reducing the oil value aggregate. An alternative that has been studied for breaking water-in-oil emulsion is the use of microemulsion system. In this work was evaluated. For this, a statistical planning was performed using the statistical software 8.0 to evaluate the influence of the parameters: temperature, time and concentration of microemulsion (independent variables) to see which combination would be most efficient in breaking the emulsion. The parameters were varied, where the temperature varied in: 30, 45 and 60 ° C; the time at: 10, 20 and 30 minutes and the microemulsion concentration at: 1.0, 1.5 and 2.0 ml. Separate water volume analyzes were performed using the Pareto chart, response surface and variance analysis for a confidence level of 95%. According to both experimental and data analysis provided by the software, it was observed that the most common combination Efficient for breaking the emulsion was the temperature of 60 ° C, the time of 30 minutes and the concentration of 2 ml of microemulsion. Under these conditions the volume of separated water was 3.5 ml for a 19% BSW (approximately 4.75 ml water for 25 ml emulsion) which corresponds to a 73.68% separation efficiency percentage. The results of the statistical treatment showed that the three evaluated variables were statistically significant for the evaluated levels, However, the concentration of microemulsion contributed the most to the separation efficiency. A mathematical model was obtained to predict the separation efficiency as a function of the evaluated variables and its validation was possible through the Analysis of Variance (ANOVA) which confirmed that the model errors are compatible with the experimental data.

**Keywords:** Microemulsion, Babaçu Oil, Petroleum and water-in-oil separation

### Introdução

Durante a produção e processamento primário do petróleo é comum a geração de água emulsionada no petróleo devido os estágios da exploração, produção e recuperação do óleo devido a introdução de energia ao sistema (ARAÚJO, 2004). O aparecimento da água emulsionada no óleo pode gerar problemas como incrustações orgânicas que obstruem dutos, corrosão em equipamentos devido a salinidade da água, redução no valor do petróleo, entre outros (ARAÚJO, 2004).

A emulsão é formada através de dois líquidos imiscíveis, na presença de emulsificantes naturais e sob agitação, ou seja, energia cisalhante imposta ao fluido durante a produção. Esses agentes emulsificantes atuam na interface entre o óleo e a água reduzindo a tensão interfacial entre eles e dificultando a coalescência das gotículas (SCHRAMM, 1992). A estabilidade das emulsões é dependente da sua composição (concentração do emulsificante, da fase contínua e da fase dispersa, viscosidade das fases e tamanho das gotículas) e do método como ela é preparada (DANA, 1987). Existem processos externos que podem contribuir na quebra da emulsão, eles são: agitação, floculação, coalescência e separação gravitacional (MCCLEMENTS, 1999).

As microemulsões possuem grande poder de solubilização tanto de substâncias polares quanto apolares, elevada área interfacial, alta estabilidade e baixa tensão interfacial e, devido a essas características, se mostram adequadas para o tratamento de substâncias tanto aquosas como oleosas (DICKINSON; STRAINSBY, 1982). Os parâmetros que podem favorecer na quebra da emulsão são: os desemulsificantes, a concentração de microemulsão, temperatura, entre outros, pois esses parâmetros atuam diretamente na quebra da tensão interfacial e melhora a adsorção dos emulsificantes consequentemente desestabilizam a emulsão (CHEN; TAO, 2004).

Desta forma, o objetivo do trabalho foi desenvolver uma estratégia experimental, eficiente e viável economicamente, através da combinação dos parâmetros (temperatura, tempo e concentração de microemulsão) para determinar qual das combinações foi mais eficiente na quebra da emulsão com a finalidade de aplicar em problemas muito frequentes como a água emulsionada no óleo durante o processamento primário do petróleo.

## **Metodologia**

As etapas necessárias para o desenvolvimento deste trabalho envolveram a caracterização do petróleo, a seleção do ponto a ser aplicado no diagrama de fases do sistema microemulsionado, planejamento estatístico e realização dos experimentos de quebra de emulsão.

### **1. Caracterização do petróleo**

O teor de água e sedimentos foi determinado pela norma ABNT NBR 14647:2010. A densidade do petróleo foi determinada pela metodologia de ANDRADE (2017), utilizando o método do picnômetro na temperatura ambiente de 25 °C. A viscosidade foi determinada com base na norma NBR 10441:2014 na temperatura de 40 °C.

### **2. Seleções dos pontos a serem analisados**

Os pontos foram selecionados na região de microemulsão com base nos diagramas de fases obtidos em nosso trabalho prévio (SANTOS et. al, 2018), e foram selecionados os pontos dentro da região microemulsionada. Essa região foi caracterizada por ser apresentar uma grande área de microemulsão, ser rica em óleo e ter uma alta razão contensoativo/tensoativo (C/T).

### **3. Planejamento dos experimentos**

O planejamento estatístico foi feito utilizando o software statistica 8.0 que resultou em um planejamento fatorial  $2^3$  que resultou em um total de 9 experimentos que foram realizados em duplicata. O objetivo desse planejamento é a geração de uma matriz para determinar o número de experimentos de acordo com a combinação de 3 variáveis independentes (temperatura, tempo e concentração de microemulsão). A Tabela 1 mostra os parâmetros variados nos experimentos e os seus respectivos níveis.

O software Statistica 8.0 foi utilizado para realizar o tratamento dos dados (utilizando valores normalizados), obteve um modelo matemático para fazer a avaliação da influência dos parâmetros (concentração “C”, tempo “t” e temperatura “T”) através da carta de Pareto, superfície de resposta e análise de variância na eficiência de separação água/óleo.

Tabela 1. Planejamento com valores normalizado

| Níveis               |      |     |     |
|----------------------|------|-----|-----|
| Valores normalizados | (-1) | (0) | (1) |
| Temperatura (°C)     | 30   | 45  | 60  |
| Tempo (minutos)      | 10   | 20  | 30  |
| Concentração (ml)    | 1,0  | 1,5 | 2,0 |

Fonte: Próprio autor.

A carta de Pareto foi determinada através dos valores do percentual de separação (variável dependente) e o fatores avaliados (variáveis independentes) em um nível de confiança de 95%. A superfície de resposta foi uma representação gráfica tridimensional da relação entre os parâmetros e o volume separado de água.

A Análise de Variância (ANOVA) foi utilizada através do teste F para validação do modelo através da comparação entre os erros experimentais (erro do ponto central) e o erro do modelo. Caso o  $F_{calculado}$  seja maior que o  $F_{tabelado}$  (crítico) pode-se dizer que os erros do modelo são compatíveis com a realidade experimental.

#### 4. Procedimento de quebra da emulsão de petróleo

Para esse procedimento foi analisada a relação de três variáveis: temperatura, tempo e concentração de microemulsão. A quebra da microemulsão foi feita utilizando o ponto que apresentou maior eficiência de separação das fases (água e óleo), conforme resultados obtidos em experimentos de nosso trabalho prévio. A composição de microemulsão utilizada foi composta de 12% de óleo, 11% água e 77% de C/T, como aquela que apresentou a melhor separação. Os testes de separação foram realizados seguindo as etapas a seguir: Adicionou-se 25 ml de petróleo em tubos cônicos, graduados e com volume de 100 ml; variou-se os parâmetros operacionais conforme níveis mostrados na Tabela 1. Em seguida adicionou-se a concentração de microemulsão no tubo cônico contendo petróleo, colocou-se na centrífuga (utilizando apenas função de aquecimento) na temperatura, tempo e concentração de microemulsão definidas pelo planejamento estático.

#### Resultados e Discussão

Através da norma ABNT NBR 14647:2010 determinou-se que o teor de água e sedimentos presentes no petróleo foi de 19%. A densidade encontrada para o óleo foi de 0,821 g/ml e o °API foi de 40,33 classificando o óleo como de grau leve (SZKLO, 2005). Pela norma NBR 10441:2014 a viscosidade foi analisada para a temperatura de 40°C, o teste foi feito em duplicata e o resultado obtido foi de 0,0053 Pa.s (5,3 cP). A viscosidade encontrada é compatível com o tipo de óleo que tem um °API de classificação leve e poderá facilitar a separação água/óleo.

A determinação da região de microemulsão e a escolha do diagrama mais eficiente (C/T=10) foram determinados com base na metodologia e resultados obtidos em nosso estudo anterior (SANTOS et al., 2018).

O planejamento estatístico combinou as três variáveis independentes (T, t e C) e através do teste de quebra de emulsão foi determinado o percentual de quebra da emulsão (%S) experimentalmente. A Tabela 2 mostra a matriz de delineamento do planejamento fatorial e a média de separação para os testes realizados em duplicata. O teste mostrou que a combinação que separou um maior volume de água foi a de: 60°C, 30 minutos e 2 ml de concentração de microemulsão, conforme mostrado na Tabela 2. Nestas condições o volume de água separado foi de 3,5 ml referente a um BSW de 19% (aproximadamente 4,75 ml de água para 25 ml de emulsão) o que corresponde um percentual de 73,68% de eficiência de separação.

Tabela 2. Matriz de delineamento e respostas para as três variáveis.

| T  | t  | C   | %S   |
|----|----|-----|------|
| 30 | 10 | 1   | 2    |
| 30 | 20 | 2   | 3    |
| 30 | 30 | 1,5 | 2,5  |
| 45 | 10 | 2   | 3    |
| 45 | 20 | 1,5 | 2,75 |
| 45 | 30 | 1   | 3    |
| 60 | 10 | 1,5 | 2,5  |
| 60 | 20 | 1   | 2,75 |
| 60 | 30 | 2   | 3,5  |

Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos na Tabela 2 estão coerentes, uma vez que o aumento da temperatura favorece a redução da tensão interfacial água/óleo e, conseqüentemente, ajuda no processo de separação. Além disso, um aumento do tempo de contato e do percentual de microemulsão também favorece o processo. Para verificar quais dessas variáveis são mais significativas foram geradas carta de Pareto e superfície de respostas, conforme mostrado nas Figuras 1 e 2.

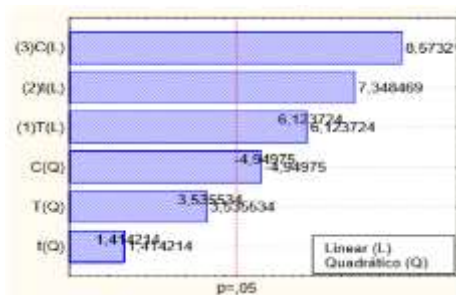


Figura 1. Carta de Pareto. Fonte: Próprio autor.

A carta de Pareto mostrada na Figura 1 indicou que as três variáveis avaliadas foram significativas o nível de significância de 95%, e o parâmetro que mais influenciou na quebra da emulsão foi a concentração que influencia mais de forma linear, ou seja, um aumento muito grande da concentração deixa de ter ganhos significativos na separação. Isso deve-se ao fato de que a microemulsão ao chegar na interface, tende a quebrar a tensão entre a gota de água e óleo, desestabilizando a emulsão, provocando a junção da gota e devido ao maior peso e tamanho a sua sedimentação (CHEN; TAO, 2004). O tempo e temperatura quando variados de forma linear também foram significativos. Além disso, foi possível verificar que não existe interação entre os fatores e os mesmos são significativos de forma independente.

Através da Tabela 2 e da figura 1 pode-se concluir que a microemulsão testada foi mais eficiente com a ação da temperatura. Isso deve-se ao fato da temperatura tender a modificar as propriedades do tensoativo que compõe a microemulsão, tornando a capacidade hidrofílica maior e a hidrofóbica menor e, consequentemente, aumenta a solubilização da água (SOUZA, 2015). Além disso, a temperatura tem a função de alterar a tensão interfacial da emulsão, aumentando a agitação entre as moléculas, a floculação e a coagulação das partículas de água (CHEN; TAO, 2004). Nos testes de quebra da emulsão, observava-se que ao chegar aos 15 minutos o volume de água separado não variava significativamente. Então, o tempo só se tornou mais significativo quando em conjunto com um maior volume de microemulsão, pois a mesma estava em contato por mais tempo com a emulsão e a separação era maior.

A superfície de resposta mostrada na Figura 2 é uma representação gráfica de duas variáveis (T x t; C x t; C x T) e a influência do percentual de quebra em função dessas duas variáveis. A Figura 2 mostra o comportamento da separação água/óleo em função da temperatura e do tempo mantendo-se a concentração constante. Observou-se que com o aumento da temperatura, o volume separado de água aumentava e então pode-se observar uma curva crescente e que a influência desta variável não é totalmente linear. Já com o tempo, esse volume separado tende a aumentar até certo ponto e em seguida esse volume de água separado passa a ser constante.

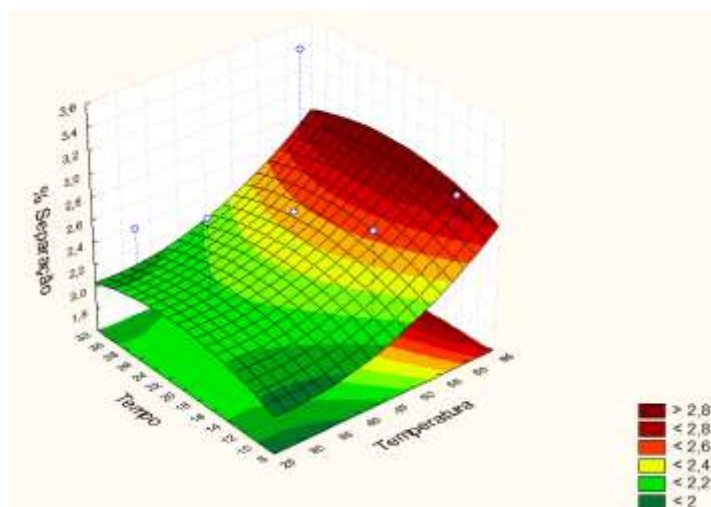


Figura 2. Superfícies de resposta de Temperatura vs Tempo para a média das concentrações de microemulsão (1,5 ml). Fonte: Próprio autor.

A Figura 3 mostra a avaliação da influência da concentração vs temperatura mantendo o tempo constante. Observou-se que quanto maior a concentração de microemulsão, maior era o volume separado de acordo com que deixava a microemulsão por mais tempo em contato com a emulsão. Já em relação a temperatura, quanto maior a mesma, não se observou um volume significativo separado, assim como pode ser comprovado pela carta de Pareto. Isso ratifica a relação da temperatura com a separação que não é totalmente linear.

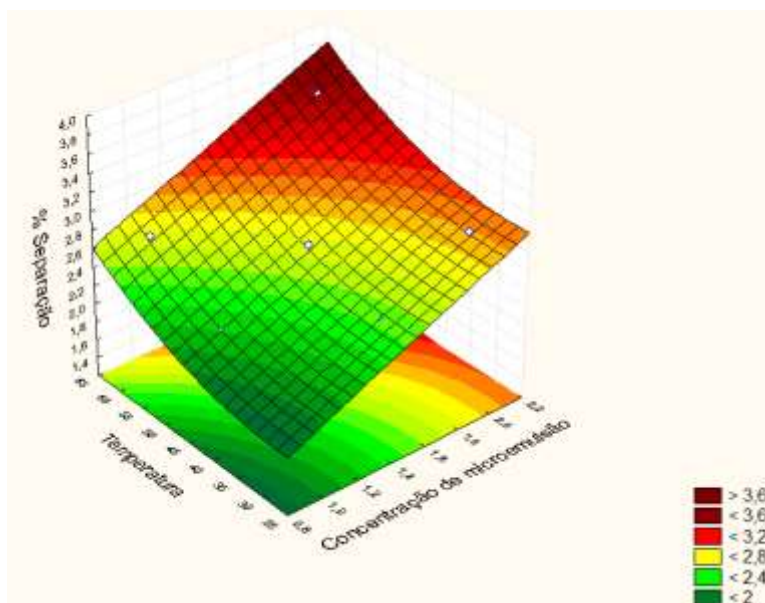


Figura 3. Superfícies de resposta de Concentração vs Temperatura para tempos de: A) 10 minutos.

Fonte: Próprio autor.

Por fim, analisou o gráfico de concentração vs tempo mantendo a temperatura constante, conforme mostrado na Figura 3. A superfície de resposta mostra que o aumento da concentração contribuiu de forma eficiente para a separação. Um comportamento similar ao obtido para o aumento da concentração foi observado por Andrade (2017) utilizando microemulsão formulado com tensoativo a base de óleo de Moringa Oleífera Lam na quebra de emulsão do tipo água/óleo. O tempo obteve o mesmo comportamento mostrado na Figura 2, ou seja, o mesmo aumentou significativamente até certo ponto a separação e depois teve o volume separado estabilizado, o que mostra que o efeito do tempo é mais significativo nos tempos iniciais de contato entre a microemulsão e a emulsão.

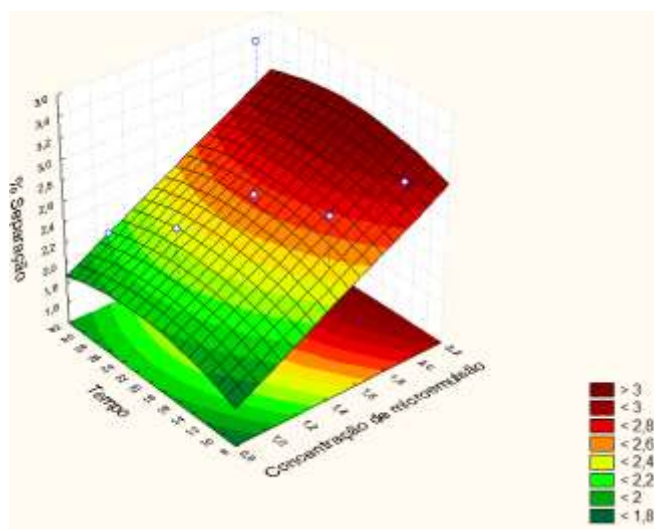


Figura 4. Superfícies de resposta de Concentração vs Tempo para temperaturas de: A) 30 °C. Fonte:

próprio autor.

Através da análise estatística, o software fornece os valores da variância experimental de cada parâmetro tanto para o modelo linear quanto para o quadrático para determinar o valor da variância experimental, conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. ANOVA do modelo obtido.

| Fonte de variação | SQ       | gl | MQ       | Valor-P  | F crítico | F calculado |
|-------------------|----------|----|----------|----------|-----------|-------------|
| <b>Regressão</b>  | 1,416667 | 6  | 0,708333 | 8,328E07 | 19,33     | 102,00      |
| <b>Resíduo</b>    | 0,013889 | 2  | 0,006944 |          |           |             |
| <b>Erro Puro</b>  | 0,013889 | 2  | 0,006944 |          |           |             |
| <b>Total</b>      | 1,430556 | 8  |          |          |           |             |

Fonte: Próprio autor.

Por fim, da análise de variância foi possível verificar que o  $F_{calculado}$  foi 102,00 enquanto o valor de  $F_{tabelado}$  para a probabilidade de significância de  $\alpha=0,05$  é de 19,32. Como o valor encontrado para o  $F_{calculado}$  é muito maior que o  $F_{tabelado}$  pode-se afirmar que o valor encontrado é significativo, e podemos dizer que os erros do modelo são compatíveis com a realidade dos experimentos, ou seja, o modelo obtido é capaz de representar os dados experimentais.

Através do Statistica 8.0, encontrou-se o modelo que apresentou os coeficientes e seus respectivos desvios padrões da equação que trata do percentual separado em função dos parâmetros avaliados (T, t e C). A equação mostrou o quanto significativa cada parâmetro foi para a separação quando eles se comportavam de forma linear (L) e quadrática (Q), conforme mostra a Equação (5).

$$Q = (2,77 \pm 0,027) + (0,20 \pm 0,034)(L) * T + (0,10 \pm 0,029)(Q) * T + (0,25 \pm 0,034)(L) * t + (0,041 \pm 0,029)(Q) * t + (0,29 \pm 0,034)(L) * C + (-0,14 \pm 0,029)(Q) * C \quad (5)$$

A Equação (5) ratifica a carta de Pareto, pois ela indica os maiores coeficientes para a concentração de microemulsão em grau linear. E que a concentração quando elevada quadraticamente não iria trazer ganhos significativos, visto que se sua concentração for elevada de forma quadrática, a resposta da separação da quebra da emulsão não ocorre de forma proporcional e a parte onerosa do sistema (cotosoativo e tensoativo) estaria sendo utilizada a mais, sem acarretar em ganhos proporcionais.

## Conclusões

Neste trabalho foi avaliada a influência dos parâmetros operacionais na quebra de emulsões do tipo água em óleo. O óleo foi caracterizado com leve e com o BSW de 19%. A região selecionada para escolha das concentrações de microemulsão apresentou uma grande área de microemulsão, rica em óleo e com alta razão contensoativo/tensoativo (C/T).

A partir do planejamento experimental realizado a combinação que separou um maior volume de água foi a de: 60°C, 30 minutos e 2,0 ml de microemulsão para uma probabilidade de significância  $p=0,05$  (5%). O volume separado foi de 3,5 ml referente a um BSW de 19% (aproximadamente 4,75 ml de água presente na amostra de 25 ml de petróleo) o que representou um percentual de separação de 73,68%.

Além disso, a influência dos parâmetros pode ser avaliada pela carta de Pareto e superfícies de respostas que indicaram que o parâmetro que mais influenciou na quebra da emulsão foi a concentração, apesar de todos eles terem sido significativos no nível avaliado. De forma geral, o volume separado de água aumentava linearmente com o aumento de concentração de microemulsão e com o maior tempo entre a concentração de microemulsão e o petróleo.

Por fim, foi feita a análise de variância do modelo e a partir do teste F foi verificado que além de constatar que os parâmetros são significativos foi possível comprovar que os erros do modelo são compatíveis com a realidade experimental, ou seja, o modelo obtido é capaz de representar os dados experimentais.

## **Agradecimentos**

Grata a Deus por ser o pilar das minhas conquistas e por sempre me manter forte e perseverante durante a minha caminhada. Aos meus pais, Maria Do Carmo e José Valmir, por confiarem tanto e por me passarem apoio durante a jornada. As minhas irmãs, cunhados e sobrinhas por serem minha base e exemplo. Ao meu orientador João Paulo Lobo por estar presente ativamente nessa caminhada e sempre me dar as melhores diretrizes. Aos meus amigos que sempre confiam em mim e me dão apoio nos momentos mais difíceis, amo vocês.

## **Referências Bibliográficas**

ANDRADE, W. A. A. Desenvolvimento de um Tensoativo a base de Óleo de Moringa Oleífera LAM e formulação de Sistemas Microemulsionados para Processamento Primário de Petróleo, UFS, Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica; Área de concentração: Petróleo e Petroquímica, São Cristovão/SE, Brasil, 2017.

ARAÚJO, M. M. S. Estudo de Quebra de Emulsões de Petróleo Utilizando Microemulsões e Célula de Desidratação Eletrostática. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Áreas de Concentração: Tecnologia de Tensoativos e Processos de separação, Natal/RN, Brasil., 2004.

CHEN, G.; TAO, D. An experimental study of stability of oil - water emulsion. Fuel Processing Technology, v. 86, p. 499-508, 2004.

DANA, B. O. Manual de Laboratório de Ciência dos Alimentos – Editora Acríbia, 1987.

DICKINSON, E.; STRAINSBY, G. Colloids in Foods. London: Applied Science. 1982. Disponível em: < <http://www.books.google.com./>>. Acesso em: 6 de mar. 2006.

MCCLEMENTS, D.J. Food Emulsions: Principles, practice and techniques. Boca Raton, Florida, 1999. Disponível em: < <http://www.books.google.com./>>. Acesso em: 2 de set. 2006.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D.; Engenharia de Reservatórios de Petróleo, Primeira Edição, Rio de Janeiro, Editora Interciência, 56 p., 2011.

SANTOS, M. F; JESUS V. A; SILVA G. S.; SILVA M. S.; SANTOS J. P. Desenvolvimento de um tensoativo a base de óleo de babaçu para formulação de sistemas microemulsionados usado para quebra de emulsões do tipo água em óleo. III Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (CONEPETRO). 08 e 10 de agosto no Centro de Convenções Othon Palace, em Salvador – BA. 2018.

SANTOS, M. J. Estudo avançado para caracterização química de petróleo do campo de Carmópolis, Sergipe. Dissertação de Mestrado, Programa de PósGraduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe, 2013.

SCHRAMM, L. L., Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry, Adv. Chem. Ser. Monograph Series 231, Am. Chem. Soc., Washington DC, 1992.

SZKLO, A. Fundamentos de Refino do petróleo. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2005.

SOUZA, D. R. Q. A; OLIVEIRA, L. A.; FERREIRA, G. F. D.; LOBATO, A. K. C. L; SANTOS, L. C. L. Avaliação de Tensoativo Comerciais em Sistemas Microemulsionados na Quebra de Emulsão de Petróleo. I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Campina Grande, 2015