

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



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTAS E ESTABILIDADE DE EMULSÕES ÁGUA/ÓLEO UTILIZANDO MISCROSCOPIA ÓTICA E ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

AUTORES:

Simonise F. A. Cunha, Havila M. M. S. Sales, Denisson Santos, Elton Franceschi, Cláudio Dariva, Gustavo R. Borges

INSTITUIÇÃO:

Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC)/Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), Av. Murilo Dantas, 300, Aracaju-SE, Brasil, CEP 49032-490.

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTAS E ESTABILIDADE DE EMULSÕES ÁGUA/ÓLEO UTILIZANDO MISCROSCOPIA ÓTICA E ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Abstract

The growth of Brazilian oil production is directly linked to the Pre-Salt evolution, which requires process optimization to increase the efficiency of offshore installations. The occurrence of stable emulsions during this production can cause runoff problems, increasing operating costs. In addition, a variation in the properties of these emulsions, such as water content (TA) and droplet size distribution (DTG), reduces the predictability of these changes as temperature increases. Online monitoring of these properties in primary treatment streams can serve as a parameter for optimizing water / oil removal processes. Near-infrared (NIR) spectroscopy is a promising technology in this scenario because it has advantages such as no sampling and fast response in process conditions. Thus, the objective of this work is to evaluate the effect of temperature on the stability and DTG of water / oil emulsions using optical microscopy (MO) and NIR spectroscopy in pressurized systems. For this, prepare emulsions with different TA (deionized) and characterize with respect to the DTG. As emulsions, they were found to be highly stable over an observation period of 72h at room temperature; under centrifugal field application (3000 rpm) and heating at 60 ° C; and under heating at 95 ° C without centrifugation. However, you can create a compact region at the bottom of the centrifuge tube due to droplet sedimentation, potentially detrimental to petrochemical operations. Preliminary results showed that the increase in temperature caused an increase in DTG in all emulsions analyzed. Monitoring the emulsion with 5% RT at different temperatures using a transfectance probe results in a noise spectrum, but obeys temperature variations with absorption absorption. A 2% reduction in TA results in lower noise and magnitude absorption, with well applied bands, also accompanying or increasing the temperature. For TA of 10 and 20%, increased absorption occurred with increasing temperature, ie, an inversion of spectral behavior. This may have been caused by light extinction due to increased DTG following the effects of coalescence and agglomeration of water droplets. Firstly, an NIR spectroscopy proved to be an excellent alternative to the common techniques used in the DTG monitoring due to its robustness and precision in the applied results, being applied in pressurized systems.

Introdução

Nos últimos anos houve um amplo crescimento da produção de petróleo no Brasil, principalmente em reservatórios localizados em águas profundas e ultra profundas. O aumento da produção nacional está diretamente ligado à evolução produtiva da província do Pré-Sal, que representa atualmente 49,1% da produção brasileira. Esse grande volume demanda a otimização dos processos de modo a aumentar a eficiência das instalações offshore localizadas a longas distâncias da costa continental (ANP, 2018). Considerando a utilização da estratégia convencional de injeção de água como método de recuperação melhorada de petróleo nesses campos, a formação de emulsões estáveis surge como problemática em relação a garantia de escoamento (PAIVA, 2017).

O contato do petróleo com a água de formação e/ou injeção, sob intenso cisalhamento, dá origem as emulsões. A formação de uma emulsão estável nas linhas de produção pode elevar consideravelmente os custos operacionais. Além disso, a variação das propriedades dessas emulsões tais como teor de água e distribuição de tamanho de gotas reduz a previsibilidade do comportamento

destes sistemas. Dessa forma dificultando o dimensionamento de equipamentos e níveis de produção, o que torna a exploração destes campos de elevados risco e custo financeiro (UMAR et al., 2018).

O monitoramento *online e inline* das propriedades de emulsões em correntes de tratamento primário do petróleo podem servir como parâmetro para auxiliar a necessária otimização dos processos de separação água/óleo. O uso da espectroscopia na região do infravermelho próximo consiste em uma tecnologia promissora para este monitoramento. Ele oferece vantagens tais como a não necessidade de amostragem e a rapidez da resposta nas condições de processo (ALSHAAFI, 2017). Apesar da influência dos fatores pressão e temperatura sobre a estabilidade das emulsões, o conhecimento do efeito destas variáveis sobre as características da emulsão ainda é muito incipiente.

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da temperatura sobre a estabilidade e a DTG de emulsões água/óleo utilizando a microscopia ótica (MO) e a espectroscopia NIR.

Metodologia

O óleo utilizado neste trabalho foi caracterizado com relação à composição SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) (ASTM 2007), densidade (norma ASTM 5002), determinação do teor de sal (ASTM D3230), determinação de água e sedimentos (ASTM D4007) e viscosidade (utilizando um reômetro de tensão controlada fabricado pela Anton Paar, modelo Physica MCR 301 mm).

Foram sintetizadas amostras de emulsões com diferentes teores de água (5 e 10% m/m), em diferentes velocidades de cisalhamento cada (6500 e 9500 rpm). O tempo de cisalhamento utilizado nos experimentos foi de 1 minuto à temperatura ambiente.

O estudo de estabilidade, separação de fases por ação gravitacional, iniciou-se após a etapa de cisalhamento da emulsão. Cerca de 100 mL desta eram transferidos para um tubo de centrífuga graduado e mantido em repouso, à temperatura ambiente. Com o objetivo de identificar a eventual ocorrência de coalescência e sedimentação, monitorou-se a evolução da estabilidade da emulsão em tempos pré-estabelecidos, acompanhando a formação de água livre.

Foi também realizado estudo de estabilidade de emulsões com o aquecimento e aplicação de campo centrífugo. Estas foram submetidas a aquecimento em banho de óleo mineral até a temperatura de aproximadamente 95 °C. A estabilidade da emulsão foi monitorada a cada intervalo de 1 hora, através da aferição do volume de água separado na parte inferior do tubo de centrífuga. As emulsões, nos tubos de centrífugas, foram submetidas à rotação de 3000 rpm e temperatura de 60 °C, por 10 minutos. Ao final de cada ciclo de agitação o volume de água livre ao fundo do tubo foi aferido.

Sendo assim, as DTGs das emulsões preparadas foram determinadas utilizando a técnica de microscopia ótica, com vistas no estabelecimento de procedimento experimental reprodutível. Foi utilizado um microscópio ótico invertido, acoplado a uma câmera de vídeo, a qual está conectada a um microcomputador dotado com o software Axio Vision, versão 4.9.1, específico para aquisição, tratamento das imagens e a medição das gotas.

Para os testes preliminares de monitoramento através da espectroscopia NIR, foram testadas duas sondas de infravermelho NIR de transfectância e caminho ótico ajustável: sonda Thermo Scientific com limite de operação de 340 bar e 300 °C (Sonda 1), e a sonda Bruker com limite de operação de 35 bar e 150 °C (Sonda 2).

Utilizando a Sonda 1, foram monitoradas emulsões com teores de água de 5, 10, 15 e 20%, utilizando caminho ótico de 1 mm. Utilizando a Sonda 2 foram realizados testes de monitoramento de emulsão com teor de água de 2, 5, 10 e 20%, utilizando um caminho ótico de 1 mm, com acompanhamento do aumento de temperatura (30 – 90 °C). A cada aumento de 10 °C foram retiradas

alíquotas do sistema, diluiu-se na proporção de 50% de EMCA®, e analisou-se a DTG utilizando o microscópio ótico, segundo metodologia descrita anteriormente, com objetiva de 50x. Para ambos os testes utilizou-se pressão ambiente. Com o intuito de verificar o efeito do caminho ótico na qualidade dos espectros obtidos, fixou-se a Sonda 2 e um teor de água de 2% e realizou-se o monitoramento dos espectros no caminhos óticos de 1 mm e 2 mm.

Resultados e Discussão

O óleo utilizado neste estudo foi denominado como OPS1 e foi caracterizado com relação às principais propriedades físico-químicas. Os dados obtidos com as caracterizações encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Características físico-químicas do óleo OPS1.

°API	27,81	Saturados (SARA) (%m/m)	49,4
Densidade relativa a 15 °C (g.cm ⁻³)	0,8873	Aromáticos (SARA) (%m/m)	33,1
Viscosidade cinemática a 25 °C (mm ² .s ⁻¹)	27,51	Resinas (SARA) (%m/m)	17,0
Salinidade (g.m ⁻³)	278,89	Asfaltenos (SARA) (%m/m)	0,6
BSW	0,5%		

O petróleo OPS1 pode ser classificado como um petróleo mediano, pois apresenta °API superior a 22 e inferior a 31. Vale destacar o elevado teor de saturados e baixo teor de resinas, agentes precipitantes e solubilizantes naturais de asfaltenos, respectivamente. De acordo com FINGAS (2014), óleos com um teor de asfalto superior a 10% em peso e uma razão asfaltenos/resinas maior que 0,6 podem desestabilizar as emulsões A/O, tornando-as vulneráveis à separação de fases. Neste estudo verificou-se que o teor de asfalto foi de 0,6% em peso e o teor de resina foi de 17% em peso com uma razão entre eles de 0,04, mostrando que, possivelmente, este óleo não encontra condições para a instabilidade de emulsões do tipo A/O.

Após um período de observação de 72 horas, durante a análise de estabilidade, as emulsões sintetizadas não apresentaram formação de água livre. A Figura 1 mostra a emulsão com teor de água de 10% (m/m), preparada sob agitação de 6500 rpm após o período de repouso. Verificou-se apenas a formação de uma fase compacta ao fundo do tubo de centrífuga, devido à sedimentação das gotas, sendo caracterizado por um aspecto de lama, comumente conhecida como *sludge*. Mesmo após a aplicação de centrifugação (3.000 rpm à 60 °C), não se verificou formação de água livre para todas as emulsões preparadas. Deste modo, todas as emulsões sintetizadas apresentaram uma alta estabilidade, permitindo seu uso para realização dos estudos durante este intervalo de tempo após a sua produção, sem alteração de teor de água e DTG.



Figura 1: Emulsão em processo de separação e sedimentação das gotas.

COELHO NETO *et al.* (2019), monitoraram a estabilidade de emulsões preparadas com água deionizada e teor de 10%, através da separação por ação gravitacional, durante 30 dias, e estas permaneceram estáveis, sem formação de água livre. ADEWUNMI E KAMAL (2019) prepararam emulsões com teor de água de 70%, com água destilada e água salina, e velocidade de agitação de 1500 rpm, e observaram que estas eram estáveis, sem formação de água livre, a 25 °C, durante 8 semanas.

Após o teste de separação de fases por ação da gravidade, as emulsões foram submetidas a aquecimento, em banho de óleo mineral até a temperatura de aproximadamente 95 °C. Observou-se, novamente, a formação de *sludge* e a não separação das fases água e óleo. Não foi possível trabalhar com temperatura superior, a pressão ambiente, pois a água do sistema emulsionado iniciava processo de evaporação, resultando em perda de massa. COELHO NETO *et al.* (2019), observaram comportamento semelhante para emulsões preparadas com água deionizada e com teor de água de 10%, submetidas a aquecimento de 30 a 80 °C, onde não foi observado separação das fases.

O monitoramento das emulsões com teor de água de 20, 15, 10 e 5 %, utilizando a Sonda 1 e um caminho ótico de 1 mm, resultou em alta absorção da luz incidida sobre a amostra, com a obtenção de espectros com baixa definição de bandas, conforme apresentado na Figura 2.

Como estratégia para superar essa limitação, optou-se então por diminuir o caminho ótico da Sonda 1 para 0,5 mm, assim como se reduziu o teor de água da emulsão para 2% (6500 rpm), Figura 3. Além disto, monitorou-se o comportamento da emulsão com o aumento da temperatura, sob pressão ambiente.

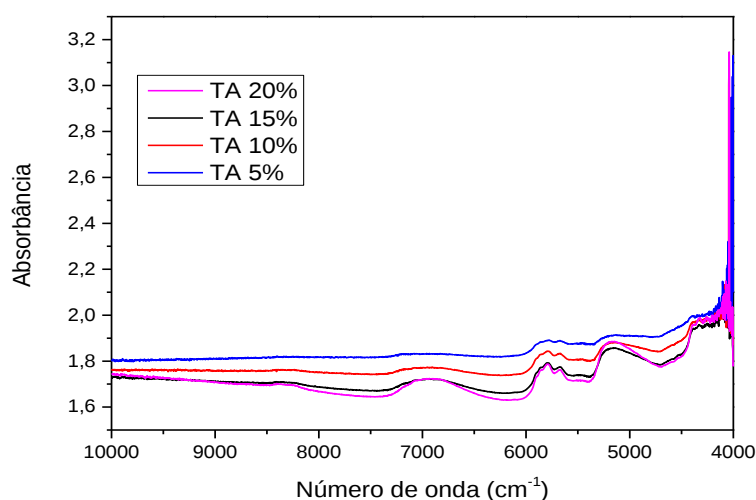


Figura 2: Espectros NIR para emulsões com diferentes teores de água (caminho ótico de 1 mm, Sonda 1).

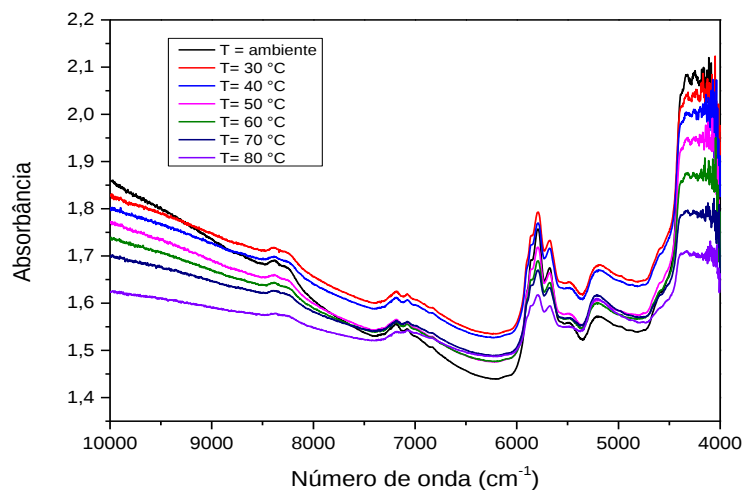


Figura 3: Espectros NIR para emulsão com teor de água de 2% a diferentes temperaturas (caminho ótico de 0,5 mm, Sonda 1).

O monitoramento da emulsão com teor de água de 5 % e velocidade de cisalhamento de 6500 rpm, utilizando a Sonda 2 e um caminho ótico de 1 mm em diferentes temperaturas, também resultou em alta absorção da luz incidida sobre a amostra, entretanto, com espectros que respondem às variações de temperatura, Figura 4. Já a emulsão com teor de água de 2% apresentou uma menor absorção da luz e presença de menos ruídos, também com espectros com bandas bem definidas, resultantes do aumento de temperatura, Figura 5.

Vale ressaltar que quanto maior a temperatura, menor a viscosidade do óleo e, conseqüentemente, ocorre uma diminuição da linha de base do espectro. Constatou-se que o uso da emulsão com um teor de água menor ajuda a reduzir os ruídos espectrais, trazendo uma maior qualidade ao espectro e conseqüentemente ao resultado, com uma maior resolução das bandas.

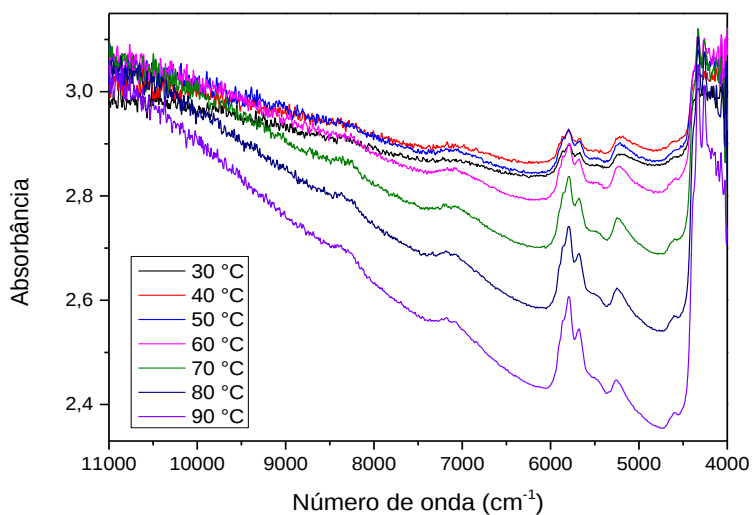


Figura 24: Espectros NIR para emulsão (TA 5%), diferentes temperaturas (caminho ótico de 1,0 mm, Sonda 2).

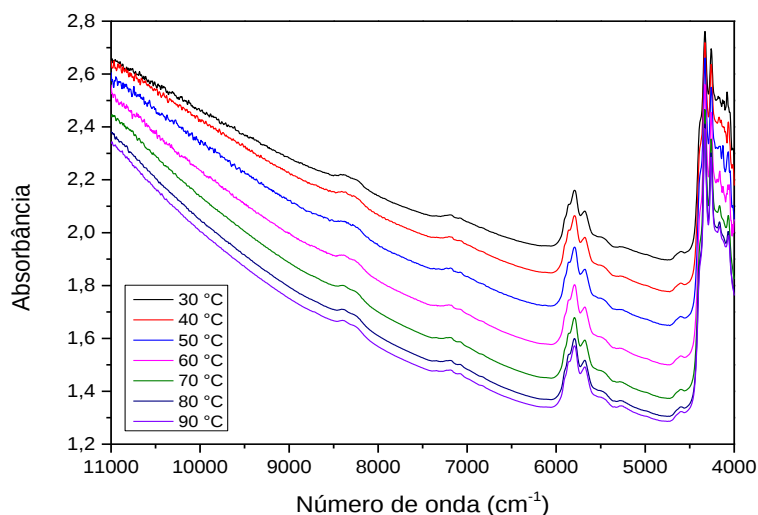


Figura 25: Espectros NIR para emulsão (TA 2%), diferentes temperaturas (caminho ótico de 1,0 mm, Sonda 2).

O monitoramento de emulsões com teores de água de 10% e 20%, velocidade de cisalhamento de 6500 rpm para ambas, utilizando a Sonda 2 e um caminho ótico de 1 mm em diferentes temperaturas, resultou em uma inversão de comportamento, com o aumento da absorção com o aumento da temperatura. Além disso, os espectros obtidos apresentaram muitos ruídos, resultando em baixa resolução das bandas, Figuras 6 e 7.

De acordo com BOHREN E HUFFMAN (1998), a extinção da luz é a atenuação de uma onda eletromagnética por espalhamento e absorção ao atravessar um meio particulado. Esse fenômeno pode explicar o comportamento dos espectros das emulsões com TA 10% e 20%. Para estes sistemas observou-se um aumento da DTG com o aumento da temperatura, resultante dos efeitos de coalescência e aglomeração das gotas de água. Esse aumento da DTG pode ter provocado a extinção e/ou refração do feixe de luz incidente sobre as amostras resultando no aumento da absorbância e obtenção de espectros com muitos ruídos e baixa qualidade.

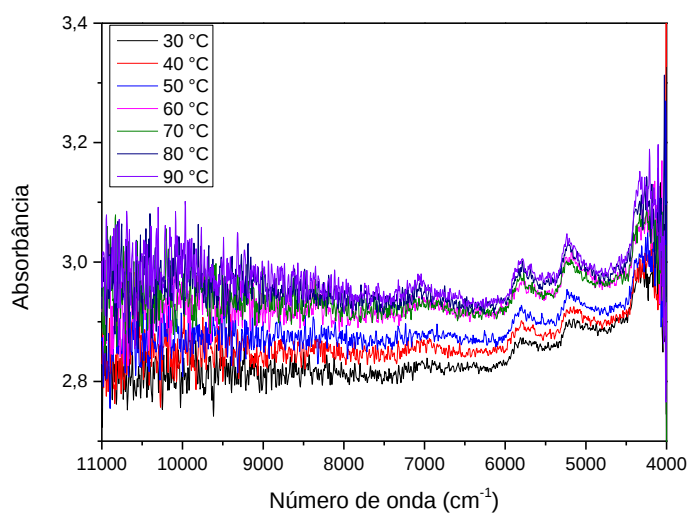


Figura 26: Espectros NIR para emulsão (TA 10%) diferentes temperaturas (caminho ótico de 1,0 mm, Sonda 2).

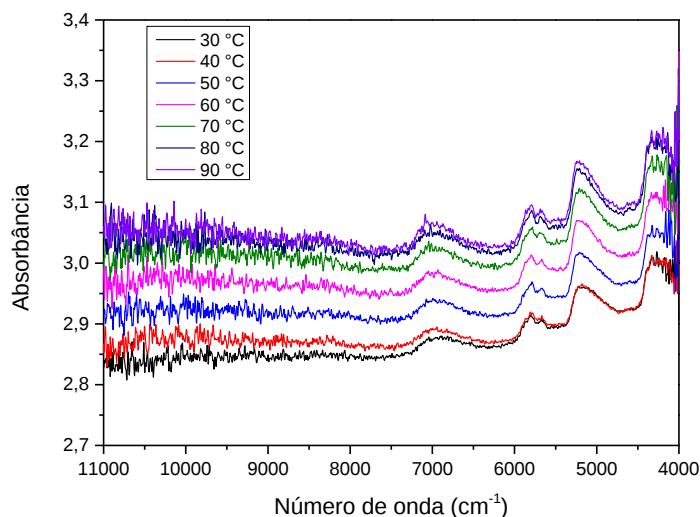


Figura 27: Espectros NIR para emulsão (TA 20%), diferentes temperaturas (caminho ótico 1,0 mm, Sonda 2).

HONSE *et al.* (2018) apresentam exemplos de aplicação da espectroscopia NIR para o monitoramento de inversão de fases catastrófica de emulsões A/O, onde os teores de água chegam até à 80% (m/m). Isso sugere a robustez da técnica NIR para o monitoramento destes sistemas em diferentes condições de pressão, temperatura e composição.

Conclusões

O petróleo utilizado na preparação das emulsões foi classificado, de acordo com o grau API como um óleo mediano, apresentando também um elevado teor de saturados e o baixo teor de resinas, agentes precipitantes e solubilizantes naturais de asfaltenos, respectivamente. Além disto, a razão entre asfaltenos/resinas foi de 0,04, evidenciando que este óleo não apresenta condições para a instabilidade de emulsões do tipo A/O.

As emulsões sintetizadas foram altamente estáveis em um período de monitoramento de 72 horas, bem como após aplicação de campo centrífugo e aquecimento. Entretanto, houve a formação de uma região compacta ao fundo do tubo de centrífuga devido à sedimentação das gotas, sendo caracterizada por um aspecto de lama, altamente prejudicial às operações em plantas petroquímicas. O mesmo comportamento foi verificado após aquecimento da emulsão até 95 °C.

O monitoramento das emulsões utilizando a Sonda 1 e um caminho ótico de 1 mm, resultou em alta absorção da luz incidida sobre a amostra, com a obtenção de espectros com baixa definição de bandas. A redução do caminho ótico para 0,5 mm e do teor de água da emulsão para 2%, resultou em um espectro com menos ruído e que obedecia as variações de temperatura. O mesmo ocorreu utilizando a Sonda 2 para um teor de água de 5 % e um caminho ótico de 1 mm em diferentes temperaturas. A redução do teor de água para 2%, Sonda 2, apresentou uma menor absorção da luz e presença de menos ruídos, com espectros com bandas bem definidas, acompanhando o aumento da temperatura.

O monitoramento de emulsões com teores de água de 10% e 20 utilizando a Sonda 2 e um caminho ótico de 1 mm em diferentes temperaturas, resultou em uma inversão de comportamento do espectro, com o aumento da absorção com o aumento da temperatura, e a presença de muitos ruídos. Este comportamento pode ter sido causado pela extinção da luz, devido o aumento da DTG com o aumento da temperatura, resultante dos efeitos de coalescência e aglomeração das gotas de água.

Agradecimentos

PETROBRAS S.A., Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), Universidade Tiradentes (UNIT)

Referências Bibliográficas

ALSHAAFI, E. **Ultrasonic Techniques for Characterization of Oil-Water Emulsion and Monitoring of Interface in Separation Vessels**. *Electronic Thesis and Dissertation Repository*, 4738, The University of Western Ontario, 2017.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. Rio de Janeiro, 2018.

ASTM D4007. Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure). West Conshohocken, 2008.

ASTM 2007. Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method 1, 2011.

ASTM 5002. Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyser, 2010.

BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. **Absorption and scattering of light by small particles**, Nova York, Wiley-VCH, 1998.

COELHO NETO, D. M.; SAD, C. M. S.; SILVA, M.; SANTOS, F. D.; PEREIRA, L. B.; CORONA, R. R. B.; BARBOSA, L. R.; SILVA, S. R. C.; BASSANE, J. F. P.; CASTRO, E. V. R.; FILGUEIRAS, P. R.; ROMÃO, W.; LACERDA JR., V. Rheological study of the behavior of water-in-oil emulsions of heavy oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 173, p. 1323-1331, 2019.

FINGAS, M. F. Water-in-Oil Emulsions: Formation and Prediction. *Journal of Petroleum Science Research*, 3(1), p. 38-49, 2014.

HONSE, S. O.; KASHEFI, K.; CHARIN, R. M.; TAVARES, F. W.; PINTO, J. C.; NELE, M. Emulsion Phase Inversion of Model and Crude Oil Systems Detected by Near-Infrared Spectroscopy and Principal Component Analysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 538, p. 565-573, 2018.

PAIVA, T. A. **Método de Análise Exergética no Processamento Primário de Petróleo**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, 2017.

UMAR, A. A.; SAAID, I. B. M.; SULAIMON, A. A.; PILUS, R. B. M. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 165, p. 673-690, 2018.