

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



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES INTERFACIAIS DE ADITIVOS ANTIESPUMANTES À BASE DE PDMS APLICADOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

AUTORES:

Izabel C. V. M. Santos, Vitor P. Macedo, Caio F. M. Cabral, Rafael F. Perez, João B. V. Ramalho, Osvaldo Karnitz e Claudia R. E. Mansur

INSTITUIÇÃO:

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano / UFRJ
CENPES/Petrobras

AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES INTERFACIAIS DE ADITIVOS ANTIESPUMANTES À BASE DE PDMS APLICADOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Abstract

During primary oil processing, gravitational separating vessels are used to separate the oil, gas and produced water phases. Decompression of these fluids within these vessels lead to foaming by detaching the gas from the liquid. This foam reduces the efficiency of separation of the phases produced within these separators and promotes the dragging of the liquid phase by the separated gas phase and vice versa, which entails the jamming of the gas scrubbing vessels installed upstream of the separators, causing cavitation of transfer pumps. Chemical methods are most commonly used to prevent foam formation in these vessels using defoaming additives and polydimethylsiloxane-based formulations (PDMS) are the most widely used. Despite their widespread use in petroleum production and refining, little is known about the efficiency of these additives with respect to the size of the polymer chain and its activity on the foam lamellae. Thus, this work presents a rheological study, which correlates the viscoelasticity of oil film with the activity of PDMS defoamer with different molar masses. It was found that the $\tan \delta$ (loss factor) has a maximum when intermediate PDMS is applied, indicating the oil surface film destabilizes in the presence of the antifoamer. Also, their molar mass shown direct relation to its antifoam efficiency for the oil tested.

Introdução

Os reservatórios de petróleo possuem condições próprias de temperatura e pressão, onde o óleo bruto encontra-se em equilíbrio com o gás natural em uma única fase, que por sua vez também está presente nesses reservatórios. Durante sua produção, conforme o fluido ascende pelo duto de perfuração, este sofre variação de pressão e temperatura, acarretando a liberação do gás que antes se encontrava dissolvido. Essa atividade, agregada com a agitação que ocorre durante a extração do óleo bruto, ocasiona a formação de espuma oleosa (WYLDE, 2010).

Nos poços de produção de petróleo, geralmente são utilizados tanques de separação gravitacional, com a finalidade de separar as fases líquidas, que consistem em óleo e água, da fase gasosa. Porém, a formação de espuma diminui significativamente a eficiência desses vasos separadores devido à redução da capacidade do vaso pela presença do gás e o carreamento de óleo até a saída de gás, o que causa a interrupção indesejada do processo de separação e um efeito gargalo, atrapalhando os processos posteriores (FRAGA, 2014; ROCKER et al., 2011).

Os aditivos químicos utilizados atualmente pelas indústrias petrolíferas são os produtos à base de polidimetilsiloxano (PDMS), comercialmente conhecido como óleo de silicone. Entretanto, o silício presente no silicone envenena os catalisadores de hidrotratamento utilizados nas refinarias. Assim, é de

grande interesse dessas indústrias, a substituição do óleo de silicone no controle da formação de espuma (WYLDE, 2010).

As propriedades mecânicas dos filmes de espuma podem ser estudadas através da viscoelasticidade da interface óleo-ar formada, fornecendo informações importantes sobre as origens da estabilidade de emulsões e sobre o papel da concentração e solvatação dos surfactantes que as constitui (SPIECKER, 2004). A reologia interfacial se mostra um elemento-chave para avaliar essa estabilidade (MORRIS, 2003) por fornecer informações sobre o comportamento de adsorção e interações de moléculas nas interfaces.

Com essa técnica, é possível aplicar dois tipos de deformação no filme interfacial: a deformação dilatacional, definida como a expansão uniforme da interface a uma taxa constante, e a de cisalhamento, também chamada de viscosidade bidimensional (TRADOS, 2005), razão entre a tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento no plano da interface (KRÄGEL; 2010). Sabe-se que o comportamento de dispersão é afetado pelas características do filme interfacial, e a reologia de cisalhamento está ligada à estabilidade a longo prazo de dispersões, enquanto reologia dilatacional fornece informações sobre a estabilidade a curto prazo (PELIPENKO et al, 2012). Em se tratando da reologia dilatacional, poucos trabalhos foram encontrados sobre o estudo interfacial de petróleo (ASKE *et al.*, 2004; SUN *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2018), voltados para estudos da interface óleo-água.

Este trabalho visa estudar a reologia do filme de espuma oleosa com foco na interface óleo-ar, avaliando condições de formação e quebra. A metodologia foi desenvolvida para avaliar o efeito do tensoativo à base de óleo de silicone na fragilização do filme formado.

Testes foram realizados com amostras de silicone de massas molares diferentes, visando comparar a fragilização do filme oleoso com seus potenciais antiespumantes através de um ensaio de quebra de espuma também desenvolvido por nosso grupo de pesquisa.

Metodologia

Para a realização desse trabalho, uma amostra de petróleo foi utilizada, sendo fornecida pelo Cenpes/Petrobras, e amostras de óleo de silicone (PDMS), adquiridos da Sigma-Aldrich.

A densidade do óleo foi determinada utilizando densímetro DMA 4500M da Anton Paar a 25°C, e o teor de água foi obtido por titulação pelo método de Karl Fischer, utilizando o titulador automático KF Titrino plus 870, da Metrohm.

Os valores das massas molares das amostras de silicone foram determinados por cromatografia de permeação em gel (GPC), através do cromatógrafo Prominence® UFLC da Shimadzu. A coluna utilizada foi a Shim-pack GPC-803C, 300 x 8.0 mm com limite de exclusão (MW): 7×10^4 , utilizando o clorofórmio como fase móvel.

Para todos os ensaios, as amostras de silicones foram solubilizadas em querosene (concentração de 30%), e as soluções resultantes foram adicionadas às amostras de óleo, de modo que a concentração final no óleo fosse 20 ppm (p/p).

Os estudos reológicos do óleo foram realizados no tensiômetro de gota pendente modelo PAT-1M, da SINTERFACE. Nele, as gotas de petróleo foram submetidas a oscilações, em amplitude e frequência controladas (WYLDE, 2010), para a adequação do método, a fim de quantificar os módulos viscoso (G'') e elástico (G') para determinação do amortecimento do material, o $\tan \delta$.

Antes dos ensaios reológicos, as misturas petróleo/solução de silicone foram deixadas sob agitação magnética, a 45°C, para o óleo 20°API, por 1 h. Estas foram levadas ao tensiômetro, com o sistema camisado ajustado para a mesma temperatura de homogeneização, e recirculadas por 80 ciclos antes geração da gota. O volume da gota foi ajustado em 14 μ L e mantido estático durante 2 h até a realização da análise reológica oscilatória feita em frequências variando de 0,03 a 0,2 Hz, com uma deformação de 7% vol. Num total, cada mistura e o óleo puro foram testados em triplicata, com uma gota a cada teste.

Os testes de eficiência como antiespumantes foram conduzidos utilizando 150 mL de petróleo, em presença ou não das soluções de silicone, devidamente homogeneizado para uma célula de compressão. A célula foi agitada vigorosamente por cerca de 2 minutos e colocada em estufa de rolamento por um período de 2 h e a temperatura foi determinada de acordo com a densidade do óleo: 45°C para os testes realizados com o Petróleo 20°API. Após as 2 h, a cuba foi pressurizada com ar comprimido a 200 psi por 3 minutos, retornando à estufa de rolagem por mais 1 h. Em seguida, a cuba foi retirada, acoplou-se uma espiral à válvula e o petróleo foi liberado para o interior de uma proveta de 100 mL até que fosse atingido o volume de aproximadamente 80 mL. A partir de então, foi iniciada a contagem de tempo da quebra da espuma formada, e a medida de volume foi tomada a cada 15 segundos até um valor constante. Todos os testes foram realizados no mínimo em duplicata (RESENDE, 2011; FRAGA, 2012).

Para o cálculo do teor de espuma formada foi utilizada a equação abaixo:

$$\text{ESPUMA (\%v/v)} = \frac{H - HF}{HF} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde H é altura atingida pela espuma na escala, a cada intervalo de tempo e HF é a altura final atingida pelo líquido, após quebra de toda espuma formada.

Resultados e Discussão

Como já mencionado, a amostra de petróleo teve o valor de densidade determinado em 0,92491 g/mL. O teor de água encontrado foi 0,49 % e 0,58 %, respectivamente.

Os silicones tiveram suas massas molares definidas como 1250 g/mol, 8700 g/mol e 110800 g/mol.

Os ensaios reológicos no tensiômetro de gota pendente geraram os valores de módulo dilatacional total elástico e viscoso e eles estão correlacionados com a rigidez do filme interfacial. Esses testes são baseados em perturbações senoidais ao redor da área interfacial, com frequência e amplitude de oscilação pré-definidos. A FIG. 1a apresenta os resultados de $\tan \delta$ do óleo 20°API e suas misturas com os silicones de menor (1250 g/mol), intermediária (8700 g/mol) e maior (110800) massa molar usados neste estudo.

Observa-se nos gráficos que o óleo puro possui menor $\tan \delta$ que as misturas do óleo com as soluções de silicone para as menores frequências, indicando maior estabilidade do filme oleoso. Conforme a frequência aumentou, os valores de $\tan \delta$ se aproximaram, até se tornarem equivalentes. Quando se atém aos valores na menor frequência (0,03 Hz), nota-se um aumento singular dos valores de $\tan \delta$ do óleo puro (0,43) comparado ao óleo com adição de silicone de menor massa molar (0,61); para a amostra de massa molar intermediária, esse valor chega a 0,69; já na amostra de maior massa molar, o $\tan \delta$ cai para 0,62.

Já na FIG 1b, são apresentados os resultados dos testes antiespumante para as amostras utilizadas.

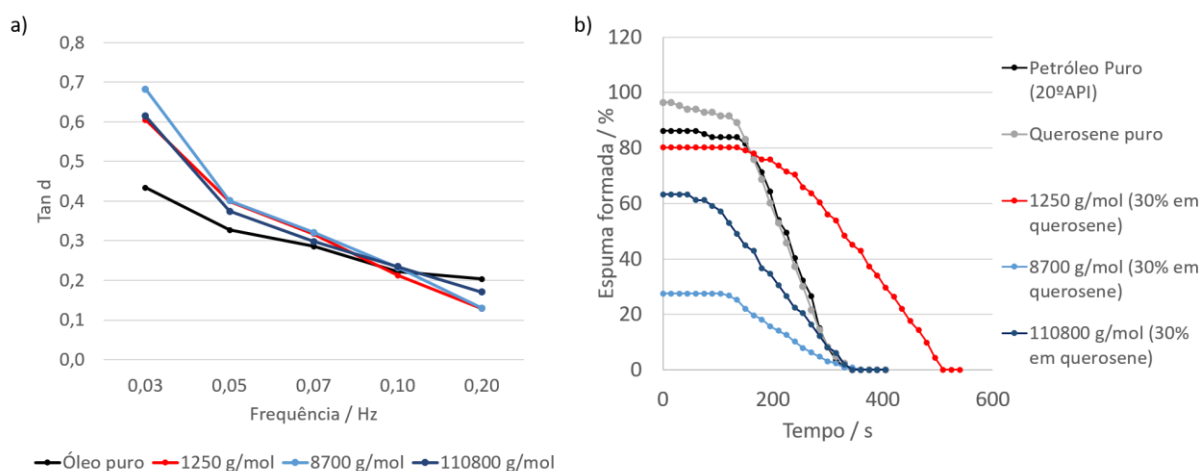


FIG. 1. a) Resultados de $\tan \delta$ de silicones de massas molares variadas em função da frequência de oscilação da gota pendente; B) teor de espuma formada em função do tempo.

Observa-se que o teste com o óleo puro apresentou teor de espuma de 86%, enquanto o teste adicionado de 100 ppm de querosene puro ao óleo resultou em 96%, indicando que o querosene utilizado como solvente dos tensoativos acarretou o aumento da formação de espuma.

No caso das soluções contendo os aditivos, o silicone de menor massa molar (1250 g/mol) resultou em 80 % de teor de espuma formada, quase o mesmo valor que o óleo puro, seguido da amostra de maior massa molar (110800 g/mol) com 63 %, e a amostra de massa molar intermediária (8700 g/mol)

com menor teor de espuma formada, 27%. A amostra com menor teor de espuma, ou seja, o melhor efeito antiespumante foi a amostra de massa intermediária.

Como indicado pela análise reológica, a presença do aditivo afeta a dureza do filme de óleo. A amostra com maior $\tan \delta$, ou seja, que causa a maior fragilização do filme oleoso, tem o maior efeito antiespumante. Apesar de terem valores de $\tan \delta$ equivalentes, a amostra de maior massa molar teve potencial antiespumante significativamente menor que a amostra intermediária, e a de menor massa não apresentou efeito antiespumante.

Em acordo com o teste antiespumante, o silicone de maior massa molar tem menor atividade, possivelmente pela menor acessibilidade desse aditivo à interface óleo-ar devido ao impedimento estérico, enquanto o de menor massa molar tem menor atividade por conta de seu tamanho pequeno, sendo ineficiente na separação dos asfaltenos que migram para a superfície do óleo e tendem a se pilarizar, aumentando a rigidez do filme de óleo. Isso implica que deve haver uma região de massa molar da amostra de silicone com capacidade antiespumante máxima.

Conclusões

Foi possível ratificar a ação do PDMS como antiespumante para petróleo e foi observado que a variação da massa molar do PMDS influenciou nas propriedades reológicas do petróleo e na eficiência antiespumante de maneiras distintas. Os resultados inferem que deve haver uma massa molar de silicone intermediária com capacidade antiespumante máxima. Estudos complementares de interação dos silicones com asfaltenos e resinas, além de estudos de permeabilidade do silicone na fase oleosa devem ser feitos para agregar informações que expliquem este comportamento.

Agradecimentos

Agradecimentos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e principalmente a Petrobras/CENPES pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

Referências Bibliográficas

ASKE, N.; ORR, R; SJÖBLOM, J.; KALLEVIK, H.; ØYE, G. **Interfacial properties of water–crude oil systems using the oscillating pendant drop. correlations to asphaltene solubility by near infrared spectroscopy.** Journal of dispersion science and technology, v. 25, p. 263-275, 2004.

FRAGA, A. K.; SOUZA, L. F. I.; MAGALHÃES, J. R.; MANSUR, C. R. E. **Development and evaluation of oil in water nanoemulsions based on polyether silicone as demulsifier and antifoam agents for petroleum.** Journal of applied polymer science, v. 40889, p. 1-9. 2014.

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

FRAGA, A. K.; SANTOS, R. F.; MANSUR, C. R. E. **Evaluation of the efficiency of silicone polyether additives as antifoams in crude oil**. Journal of Applied Polymer Science, v. 124, p. 4149-4156, 2012.

FRAGA, A. K.; REZENDE, D. A.; SANTOS, R. F.; MANSUR, C. R. E. **Method to evaluate foaming in petroleum**. Brazilian journal of petroleum and gas. v. 5, n. 1, p. 25-33. 2011.

KRÄGEL, J.; DERKATCH, S. **Interfacial shear rheology**. Current Opinion in Colloid & Interface Science, , v. 15, p. 246-255, 2010.

MORRIS, V.J.; **Proceedings of 3rd International Symposium on Food Rheology and Structure**, 417, 2003.

OLIVEIRA, I.; GOMES, L.; FRANCESCHI, E.; BORGES, G. R.; DE CONTO, J. F.; ALBUQUERQUE, F. C. DARIVA, C. **Surface and interface characterization of asphaltenic fractions obtained with different alkanes: a study by atomic force microscopy and pendant drop tensiometry**. Energy Fuels, v. 32, p. 12174-12186, 2018.

PELIPENKO J.; KRISTL J.; ROSIC R.; BAUMGARTNER S.; KOCBEK P. **Interfacial rheology: An overview of measuring techniques and its role in dispersions and electrospinning**. Acta Pharmaceutica, V. 62, p. 123-140, 2012.

REZENDE, D. A.; BITTENCOURT, R. R.; MANSUR, C. R. E. **Evaluation of the efficiency of polyether-based antifoams for crude oil**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 76, p. 172-177, 2011.

ROCKER, J.; MAHMOUDKHANI, A.; BAVA, L.; WILSON, R.; Kemira Chemical Inc. **Low environmental impact non-silicone defoamers for use in oil/gas separators**. Society of Petroleum Engineers. SPE-149462-MS. SPE Eastern Regional Meeting, p. 17-19. 2011.

SPIECKER, P. M; KILPATRICK, P. K. **Interfacial Rheology of Petroleum Asphaltenes at the Oil-Water Interface**. Langmuir, v. 20, p. 4022-4032, 2004.

SUN, H.; ZHANG, L.; LI, Z.;ZHANG, LUO, L.; ZHAO, S. **Interfacial dilational rheology related to enhance oil recovery**. Soft Materrials, v. 7, p. 7601-7611, 2011.

TADROS, T. **Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions**. Advances in Colloid and Interface Science, v. 108-109, p. 227-258, 2005.

WYLDE, J. J. Society of Petroleum Engineers. SPE-117176-PA. **SPE Production & Operations**. Vol. 25, 2010.

ZHOU, H.; LUO, Q.; GONG, Q.; LIU, Z.; LIU, M.; ZHANG, L.; ZHANG. L.; ZHAO, S. **Interfacial dilational properties of di-substituted alkyl benzene sulfonates at kerosene/water and crude oil/water interfaces**. Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 520, p. 561-569, 2017.