

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO SINERGÉTICO ENTRE SOLVENTE E TENSOATIVO PARA APLICAÇÃO EM EMULSÕES DE PETRÓLEO

AUTORES:

Ana Beatriz Teixeira Dourado¹, Danilo Silva Ferreira², George Simonelli², Luiz Carlos Lobato dos Santos², Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira².

INSTITUIÇÃO:

¹Laboratório de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PGBio), Universidade Federal da Bahia (UFBA), ²Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ), Universidade Federal da Bahia (UFBA)

ESTUDO SINERGÉTICO ENTRE SOLVENTE E TENSOATIVO PARA APLICAÇÃO EM EMULSÕES DE PETRÓLEO

Resumo

A extração e o processamento do petróleo enfrentam desafios significativos devido à formação de emulsões entre o petróleo e a água, o que dificulta tanto o transporte quanto o processamento do óleo. Embora haja diversas abordagens para desestabilizar as emulsões água-óleo (A/O), o método químico é atualmente prevalente. Uma estratégia para melhorar esse processo envolve a diluição em solventes, facilitando a solubilização do tensoativo nas gotículas de água e, conseqüentemente, a separação de fases. Neste estudo, o objetivo é desenvolver um modelo preditivo utilizando Planejamento Estatístico de Experimentos (DOE) para determinar a composição ideal de uma solução contendo tensoativo e dois solventes comerciais, tolueno e xileno, visando aumentar a eficiência na desemulsificação. Os testes experimentais foram conduzidos utilizando-se a metodologia denominada teste de garrafa, resultando em uma eficiência máxima de 80%.

Palavras-chave: petróleo, emulsão, tensoativo, desemulsificação, água em óleo.

Abstract

Crude oil extraction and processing face significant challenges due to the formation of emulsions between oil and water, which hinders both oil transportation and processing. Although there are different approaches to destabilize W/O emulsions, the chemical method is currently the most widely used. One strategy to enhance this process involves dilution in solvents, facilitating the solubilization of surfactant in water droplets and, consequently, phase separation. In this study, the objective is to develop a predictive model using Design of Experiments (DOE) to determine the optimal composition of a solution containing surfactant and two commercial solvents, toluene and xylene, aiming to increase emulsion breaking efficiency. Experimental tests were conducted using the bottle test methodology, resulting in a maximum efficiency of 80%.

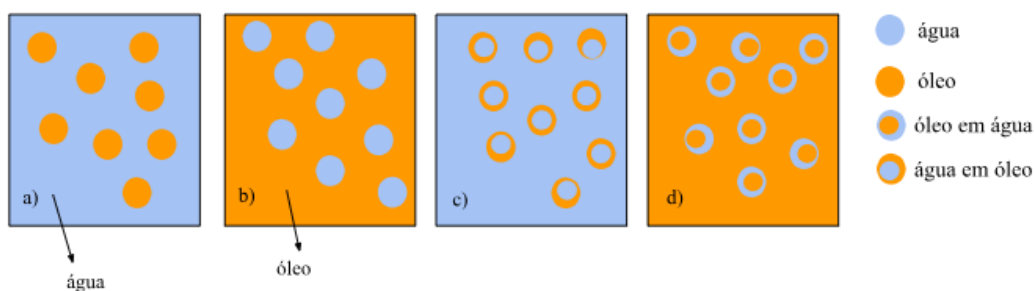
Keywords: petroleum, emulsion, surfactant, demulsification, water-in-oil.

1. Introdução

A indústria do petróleo representa um dos pilares mais críticos e influentes na economia global. A sua descoberta e exploração têm sido catalisadores de transformações profundas nas sociedades, impulsionando o desenvolvimento industrial e tecnológico em múltiplos setores, desempenhando um papel central como fonte de energia e matéria-prima para uma variedade de produtos químicos e plásticos. Apesar dos avanços significativos nas técnicas de exploração e extração, a indústria ainda enfrenta uma série de desafios, como a formação de emulsões indesejadas entre o petróleo e a água.

O petróleo bruto coexiste nos reservatórios com sedimentos, água e outras impurezas que contaminam o óleo durante o processo de extração. Além disso, a presença de forças de cisalhamento, pressão e compostos tensoativos naturais do petróleo contribuem para a formação de emulsões com a água (Low et al., 2024), dificultando a separação e processamento. Essas emulsões podem ser classificadas em água em óleo (A/O), óleo em água (O/A) ou emulsões múltiplas e, podem ser representadas conforme a Figura 1.

Figura 1 - Classificação das emulsões: a) óleo em água; b) água em óleo; c) emulsão múltipla água em óleo em água; d) emulsão múltipla óleo em água em óleo.



Fonte: Adaptado de Faisal e Almomani, 2022.

As emulsões do tipo A/O representam aproximadamente 95% das emulsões presentes nos campos de petróleo (Al-Sakkaf e Onaizi, 2024), sendo estas o foco deste trabalho. A presença dessas emulsões causa problemas indesejáveis como corrosão em tubulações e equipamentos, envenenamento dos catalisadores e dificuldades no transporte devido ao aumento da viscosidade. Portanto, como forma de mitigar esses problemas e melhorar as taxas de recuperação, realiza-se o processo de desemulsificação (Li et al., 2024).

A desemulsificação permite fracionar a fase aquosa e oleosa, possibilitando a remoção da água. Diversas metodologias podem ser utilizadas para este fim, incluindo métodos químicos, físicos, biológicos, mecânicos, elétricos e térmicos. Entre essas alternativas, a desemulsificação química é a mais amplamente utilizada (Amiri et al., 2024). O mecanismo subjacente à desemulsificação química envolve a adição de tensoativos com maior atividade interfacial que os emulsificantes naturais presentes no petróleo. Esses tensoativos reduzem a tensão interfacial entre a água e o óleo, tornando a emulsão instável e permitindo a coalescência das gotículas de água (Faizullayev et al., 2022).

Neste contexto, o presente estudo tem como objetivo investigar a eficiência de uma mistura sinérgica entre um tensoativo comercial, pertencente à classe química resina alcoxilada, e dois solventes comerciais, xileno e tolueno, na desidratação de uma amostra de petróleo emulsionada. O estudo será realizado através de experimentos em laboratório, conduzidos conforme o Planejamento Estatístico de Experimentos (DOE). A abordagem adotada permitirá a análise sistemática dos fatores envolvidos e a otimização das condições experimentais para maximizar a eficiência da desemulsificação. Além disso, o uso do DOE possibilitará a identificação das interações entre os

componentes da mistura sinérgica e seus efeitos sobre a estabilidade da emulsão e a taxa de separação de fases.

2. Metodologia

Para a realização dos experimentos, foi preparada uma emulsão de petróleo com um teor de água e sedimentos (BSW) de 50%, utilizando-se uma amostra de petróleo proveniente da Bacia do Recôncavo da Bahia. A condução dos experimentos foi guiada pelo Planejamento Estatístico de Experimentos (DOE - *Desing of Experiments*), com o objetivo de analisar estatisticamente a composição ideal de uma mistura formada por dois solventes, tolueno e xileno, e um tensoativo para aplicação na desemulsificação de emulsões do tipo A/O. A escolha do DOE se justifica devido a possibilidade de redução de custos operacionais em relação a outros métodos analíticos, possibilitando, ainda, a projeção dos resultados para diferentes composições.

2.1. Preparo da emulsão

O procedimento adotado foi baseado no trabalho de Faqihi et al. (2022) se iniciou com o aquecimento de 400 ml do petróleo em um banho ultratermostático da marca Quimis, modelo 0214M2, a temperatura de 80 °C por um período de 2 horas. Após este período, adicionou-se 400 ml de uma solução salina contendo 18 g de NaCl e 2 g de CaCl₂. A mistura permaneceu em agitação por 3 horas a 2000 rpm.

2.2. Caracterização do Petróleo

Caracterizou-se o petróleo através da massa específica, grau API e teor de BSW. A massa específica e o grau API foram obtidos conforme norma ASTM D-4052 e o teor de BSW foi quantificado através da norma ABNT NBR 14647.

2.3. Design of Experiments (DOE)

O planejamento estatístico de experimentos foi desenvolvido considerando-se uma mistura ternária. Assim, foi adotado um planejamento de misturas e superfícies triangulares, com três fatores: tensoativo (x), xileno (y) e tolueno (z). Para aumentar a confiabilidade e reduzir os erros do modelo predito a partir da região experimental estudada, pontos centrais foram adicionados ao diagrama ternário. Os fatores selecionados foram avaliados em relação à eficiência de desemulsificação (V), permitindo uma compreensão mais precisa das interações entre os fatores considerados. A matriz dos experimentos está apresentada na Tabela 2.

2.3. Teste de garrafa

A metodologia escolhida para a condução dos experimentos foi o teste de garrafa, também conhecido como *Bottle Test*, que é preponderante na condução de experimentos destinados à avaliação do desempenho de desemulsificação. O teste foi baseado nos estudos desenvolvidos por Bahú et al. (2022).

Para o teste, a emulsão preparada foi aquecida a 80 °C, em banho ultratermostático por 1 hora.. Em seguida, 20 ml desta emulsão homogeneizada foram transferidos para um tubo cônico graduado, ao qual foram adicionadas às composições da mistura conforme o DOE. O tubo cônico foi agitado e colocado novamente no banho termostático por mais 1 hora. Durante esse período, houveram breves interrupções para medir o volume de água separada em intervalos de 5, 10, 15, 20, 30, 45 e 60 minutos. A eficiência de desemulsificação nos pontos experimentais foi calculada de acordo com a Equação 1.

$$\%DE = \frac{V}{V_0} * 100 \quad (1)$$

Em que: DE – Eficiência de desemulsificação, V_0 – Volume de água original na emulsão e, V – Volume de água separada.

3. Resultados e Discussão

Os resultados da caracterização estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização do petróleo utilizado para o preparo da emulsão.

Massa específica (g/cm³)	Grau API	BSW
0,8338	36,53	0%

Fonte: Elaborado pelo autor.

A matriz experimental e os valores obtidos para a eficiência de desemulsificação, calculados a partir do volume de água separada em cada experimento são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Matriz experimental e resultados de eficiência de desemulsificação.

Teste	Tensoativo (g)	Xileno (g)	Tolueno (g)	%DE
1	0	0	1	0
2	0	1	0	0
3	1	0	0	75,00
4	0,5	0,5	0	70,00
5	0	0,5	0,5	30,00
6	0,5	0	0,5	80,00
7C	±0,33	±0,33	±0,33	40,00
8C	±0,16	±0,16	±0,66	40,00
9C	±0,16	±0,66	±0,16	40,00
10C	±0,66	±0,16	±0,16	80,00

Nota: C representa os pontos centrais.

Fonte: Elaborado pelo autor.

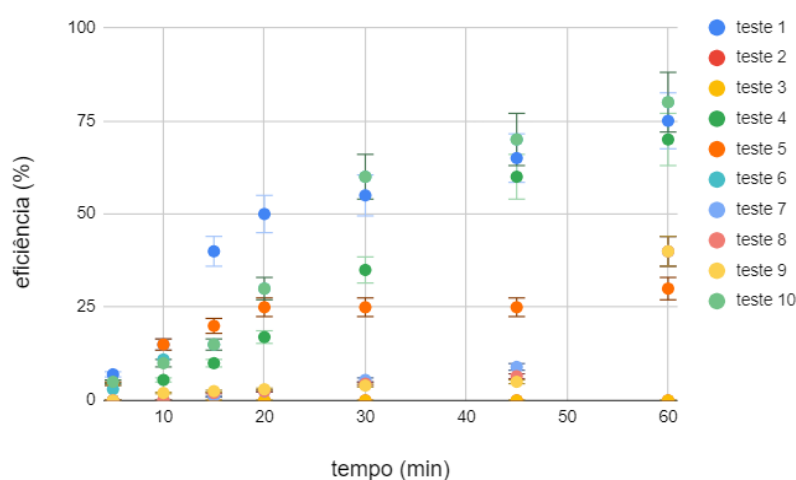
Com base nos resultados experimentais obtidos, foi possível desenvolver um modelo iterativo utilizando o *software* estatístico *Statistics 7*, para prever as condições operacionais ideais na região experimental investigada. O modelo estatístico derivado é representado pela Equação 2.

$$V = +77,2685 * x + 2,7230 * y + 1,81397 * z + 90,3535 * x * y + 128,5353 * x * z + 79,4444 * y * z \quad (2)$$

Em que: V – Eficiência de desemulsificação, x – Tensoativo, y – Xileno, z – Tolueno, xy - Termo de interação entre o tensoativo e xileno, xz - Termo de interação entre o tensoativo e tolueno, yz - Termo de interação entre o xileno e tolueno.

A Figura 2 representa o resultado da eficiência de separação para cada condição de teste.

Figura 2 - Resultado da eficiência dos experimentos em cada aferição do volume.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para avaliar a significância dos fatores incluídos no modelo em relação a eficiência de desemulsificação, foi realizada uma análise de variância (ANOVA). Os resultados dessa análise são apresentados na Tabela 3:

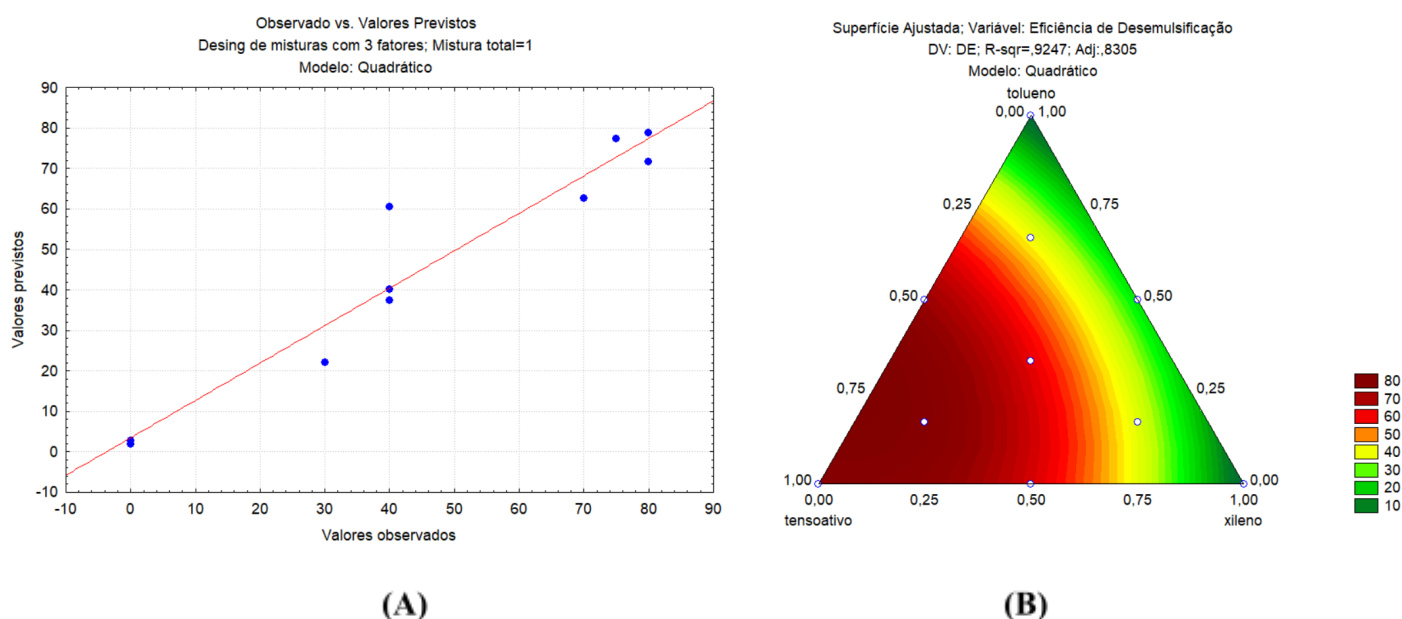
Tabela 3 – Resultado da ANOVA do modelo matemático obtido

Origem	SS	df	MS	F	p
Modelo	7695,501	5	1539,100	9,818834	0,022988
Erro Total	626,999	4	156,750		
Total Ajustado	8322,500	9	924,722		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados da análise de variância (ANOVA) indicaram que os fatores utilizados na composição da mistura ternária são significativos para a eficiência de desemulsificação, que é a variável resposta. Além disso, o valor do F calculado, um parâmetro crucial para determinar a significância entre os fatores, deve ser superior ao valor tabelado ($F_{\text{Tabelado}} = 4,7571$) para indicar significância estatística do modelo. Conforme mostrado na Tabela 3, essa condição foi atendida. Além disso, o p-valor é inferior a 0,05, o que sugere que a confiabilidade do modelo seja superior a 95% (Dhandhi, Naiya e Guria, 2024). A Figura 3 apresenta o gráfico de valores previstos vs. observados e a superfície de resposta.

Figura 3 - (A) Gráfico de valores previstos versus observados para eficiência de desemulsificação e **(B)** superfície de resposta.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise da Figura 3A revela que os pontos experimentais estão próximos à linha de tendência, o que indica que as previsões do modelo para a eficiência de desemulsificação são consistentes com os valores obtidos experimentalmente. Este alinhamento sugere que o modelo é válido para prever os resultados da variável de interesse na região experimental investigada. Portanto, o modelo demonstra robustez e confiabilidade na estimativa da eficiência de desemulsificação nas condições estudadas.

Em relação à Figura 3B, observa-se a representação do gráfico de superfície de resposta. A análise visual do gráfico permite avaliar a eficiência de desemulsificação em diferentes composições, identificando as melhores condições operacionais do modelo. Além disso, nota-se que a presença de solventes, como xileno e tolueno, permite dispersar o filme interfacial formado entre a água e o óleo (Abdul-Baqi, Lakkimssety e Joy, 2023), devido à afinidade dos solventes com compostos naturais

presentes no petróleo, como os asfaltenos. Essa afinidade facilita a ruptura das emulsões, aumentando a eficiência do processo de desemulsificação. Entretanto, é importante destacar que, apesar do aumento do potencial de quebra de emulsões, a eficiência máxima obtida não atingiu 100%.

4. Conclusões

Os resultados obtidos evidenciam uma melhora significativa no potencial desemulsificante do tensoativo com a adição de solventes. Entretanto, a ausência de desemulsificação completa indica que o modelo pode não estar capturando todos os fatores influentes ou que a interação entre os componentes do sistema precisa ser mais otimizada. Além disso, para superar essas limitações e atingir uma eficiência de desemulsificação ainda maior, são sugeridas otimizações adicionais. Isso pode incluir a exploração de diferentes tipos e concentrações de solventes, a investigação de outros tensoativos, ou a aplicação de técnicas complementares de desemulsificação. A consideração de parâmetros adicionais, como temperatura, tempo de residência e a natureza específica das emulsões presentes, também pode ser crucial para aprimorar o desempenho do modelo e alcançar resultados mais próximos da desemulsificação completa.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH/ANP – PRH36/UFBA), suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de PD&I da Resolução ANP nº 50/2015, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

6. Referências Bibliográficas

- Abdul-Baqi, K. S., Lakkimsetty, N. R., Joy, V. M. Demulsification of water in oil emulsion via non-ionic surfactants: Statistical modeling and optimization. *Materials Today*, v. 92, 2023.
- Al-Sakkaf, M. K., Onaizi, S. A. Effects of emulsification factors on the characteristics of crude oil emulsions stabilized by chemical and biosurfactants: A review. *Fuel*, v. 361, 2024.
- Amiri, Z., Halladj, R., Shekarriz, M., Rashidi, A. Synthesis and application of recyclable magnetic cellulose nanocrystals for effective demulsification of water in crude oil emulsions. *Environmental Pollution*, v.342, 2024.
- Bahú, J. O., Miranda, N. T., Khouri, N. G., Batistella, C. B., Concha, V. O. C., Maciel, M. R. W., Schiavon, M. I. R. B., Filho, R. M. Crude oil emulsion breaking: An investigation about gravitational and rheological stability under demulsifiers action. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022.

Dhandhi, Y., Naiya, T. K., Guria, C. Development of high-performance biodegradable and non-toxic demulsifier for dehydration of field crude oil emulsion: Statistical design and process optimization. *Geoenergy Science and Engineering*, v. 234, 2024.

Faisal, W., Almomani, F. A critical review of the development and demulsification process applied for oil recovery from oil in water emulsions. *Chemosphere*, v. 291, 2022.

Faizullayev, S., Adilbekova, A., Kujawski, W., Mirzaeian, M. Recent demulsification methods of crude oil emulsions - Brief review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 215, 2024.

Li, Y., Liu, W., Hu, X., Lu, F., Guo, S., Li, Y., Lu, J., Bao, M. Asphaltenes and hydrolysed polyacrylamide at the oil-water interface behavior and emulsion stability. *Separation and Purification Technology*, v. 352, 2024.

Low, J. Y., Khe, C. S., Usman, F., Hassa, Y. M., Lai, C. W., You, K. Y., Lim, J. W., Khoo, K. S. Review on demulsification techniques for oil/water emulsion: Comparison of recyclable and irretrievable approaches. *Environmental Research*, v. 243, 2024.

Faqihi, N. A., Abdullah, M. M. S., Al-Lohedan, H. A., Almarhoon, Z. M., Mohammad, F. Synthesis, characterization, and application of two new ionic liquids for the dehydration of heavy crude oil emulsions. *Journal of Molecular Liquids*, v. 358, 2022.