

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



TÍTULO DO TRABALHO:

**ESTUDO DO EFEITO DAS TENSÕES INTERFACIAIS EM SISTEMAS
ÁGUA/TENSOATIVOS/ÓLEOS PESADOS**

AUTORES:

Paula Katherine Leonez da Silva Valença¹, Enio Rafael de Medeiros Santos¹, Afonso Avelino Dantas Neto¹, Eduardo Lins de Barros Neto¹, Tereza Neuma de Castro Dantas²

INSTITUIÇÃO:

¹ UFRN - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Campus Universitário Lagoa Nova, CEP 59072-970, Natal - RN - Brasil

² UFRN - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, Campus Universitário Lagoa Nova, CEP 59072-970, Natal - RN - Brasil

paulinha.rdv@gmail.com

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

ESTUDO DO EFEITO DAS TENSÕES INTERFACIAIS EM SISTEMAS ÁGUA/TENSOATIVOS/ÓLEOS PESADOS

Abstract

Due to the high incidence of world reserves of heavy oil, there is a need to explore new technologies for this type of oil, as are the current high production cost and low added value. One of the problems encountered in obtaining the oil occurs during transportation. The heavy oil is very viscous, ranging from 100 to 10,000 cp, can be joined to the walls of the tubes, generating deposits. One of the techniques used to improve the flow of such oil is the addition of surfactants to reduce the interfacial tension, both to generate a flow void, which creates an annular section of water and surfactants, as well as transport it in the form of emulsion. The surfactants are natural or synthetic substances which have in their structure a lipophilic and one hydrophilic part being able to adsorb at the interfaces. This work aims to study the effect of surfactants on interfacial tension between them and a paraffinic mineral oil, for its application in the transport of heavy oil, and find a relationship of tension with the BHL (hydrophilic-lipophilic balance) of surfactants. Tests were performed with a paraffinic mineral oil. The surfactants used were non-ionic and ethoxylates. The measures of the interfacial tension between oil and surfactant solutions were made with points below and above the critical micellar concentration. To these measures was used tensiometer of 100 by the method of drop pending. This method assumes that if a drop of liquid in a syringe and hangs it in a form and size characteristic. The value of the voltage is collected when the drop is the height of the needle to loosen. It was noticed that as it increases the etoxilação the surfactant, the interfacial tension between oil and surfactant solutions is increased. This is probably due to the fact that to be in balance, the more ethoxylates surfactants, partition it so that part of its tail, which is linear, position in the interface, and occupies a smaller area. While the surfactants of shorter chain, its head, which is not linear, it's interface, and it occupies a larger area, reducing the interfacial tension more quickly. We found a model that relates the interfacial tension of surfactant with its activity phases. Since the field of interfacial phenomena, the surfactant can be applied in the flow of heavy oils.

interfacial tension, heavy oils, surfactants, activity phases.

Introdução

Devido à grande incidência de reservas mundiais de óleos pesados, existe a necessidade de novas tecnologias para explorar este tipo de petróleo, já que as atuais possuem alto custo de produção e baixo desempenho. Um dos problemas encontrados na obtenção desse óleo ocorre durante o seu transporte. O óleo pesado é muito viscoso, variando de 100 a 10000 cp, podendo ficar aderido às paredes dos tubos, gerando depósitos (Silva, 2003).

Uma das técnicas utilizadas a fim de melhorar o escoamento desse tipo de óleo é a adição de tensoativos, tanto para proporcionar um escoamento anular, onde se cria uma seção anular de água e tensoativos, conforme Figura 1, como também emulsiona-lo.



Figura 1. Escoamento anular.

Os tensoativos são substâncias naturais ou sintéticas que possuem em sua estrutura uma parte lipofílica e outra hidrofílica sendo capazes de se adsorver nas interfaces. É uma molécula anfifílica, pois apresenta duas regiões com afinidades diferentes.

A tensão interfacial é uma das propriedades físicas mais importantes no estudo das interfaces líquido-líquido, sendo bastante sensível à presença dos tensoativos (Yeung *et al.*, 1998). Uma pequena quantidade destes agentes químicos pode diminuir, ou não, em grande número a tensão interfacial, dependendo da sua estrutura molecular. Com a redução desta propriedade há uma maior mobilidade do óleo.

Diante disto, este trabalho tem como objetivo estudar o efeito dos tensoativos na tensão interfacial entre eles e um óleo mineral paraafínico, tendo em vista a sua aplicação no transporte de óleos pesados, bem como encontrar uma relação desta tensão com o BHL (Balanço Hidrofílico-Lipofílico) dos tensoativos.

Metodologia

- Tensoativos

Os tensoativos, como exposto, possuem na sua estrutura, uma cabeça polar e uma cauda apolar, de maneira que na presença de água e óleo orientam-se na interface com o grupo polar voltado para a fase aquosa e o grupo apolar para a fase oleosa, formando um filme molecular (Rossi *et al.*, 2006).

De acordo com o grupo polar, os tensoativos podem ser classificados em iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros) e não-iônicos. Dentre os não-iônicos, existem os de cadeia linear etoxilados e aqueles com anel aromático etoxilados, ambos provenientes de uma reação com o óxido de eteno.

Para a realização deste estudo preliminar, foram utilizados os tensoativos não-iônicos de cadeia linear etoxilados mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Tensoativos de cadeia linear etoxilados.

Tensoativo	PM (g/mol)	BHL
T1	494	12,1
T2	538	12,9
T3	582	13,4
T4	626	13,9
T5	1198	16,9

Uma característica desses tensoativos é que o grupo lipofílico é derivado da cadeia carbônica do álcool de partida e o hidrofílico proveniente da cadeia de óxido de eteno. Quanto maior a sua etoxilação, maior a hidrofília da molécula, ou seja, seu BHL, alterando assim a sua solubilidade em água, seu poder espumante, sua detergência e molhabilidade (Santos *et al.*, 2007).

- Óleo mineral

O óleo mineral utilizado é de base parafínica, ele é derivado do refino do petróleo cru com alto teor de parafinas, resultando em ótimos óleos lubrificantes.

Devido ao seu alto índice de viscosidade, assim como os óleos pesados, utilizou-se um óleo mineral parafínico de cor clara para a realização deste estudo. As suas propriedades estão apresentadas na Tabela 2:

Tabela 2. Propriedades do óleo mineral parafínico.

Peso Molecular (PM)	Cor ASTM máxima	Densidade relativa (20°C)	Ponto de fulgor mínimo (°C)	Umidade	Viscosidade a 25° C (cSt)
406	2,5	0,88	230	Isento	90

- Tensão interfacial

A medida da tensão interfacial foi realizada utilizando o método da gota ascendente com um tensiômetro DSA 100 da Kruss. O método parte do princípio de que se uma gota de líquido é pendurada em uma agulha de seringa, ela assumirá um tamanho e uma forma característica podendo, então, ser medida a tensão interfacial. Para isso, ela precisa estar em equilíbrio hidromecânico, que é o equilíbrio entre o empuxo e a tensão interfacial do líquido.

As medidas foram realizadas entre as soluções de tensoativo e óleo, onde se colocou a solução de tensoativo na cubeta e o óleo na seringa em forma de anzol (ambas pertencentes ao equipamento). Injetou-se o óleo para a formação da gota nas condições ideais do equilíbrio hidromecânico, com a seringa imersa na solução (Figura 2). O tensiômetro calcula a tensão interfacial quando a gota está na sua forma máxima, antes se desprender da seringa.

As concentrações das soluções de tensoativos preparadas variaram até o momento em que a tensão interfacial manteve-se constante.

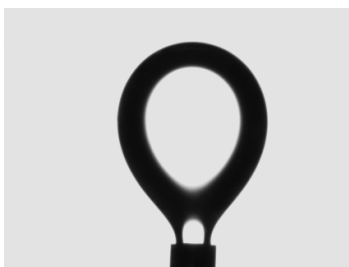


Figura 2. Imagem gerada no tensiômetro DAS 100 da Kruss.

Resultados e Discussão

- Tensão interfacial

A redução da tensão interfacial é bastante importante para que se tenha uma maior eficiência no transporte dos óleos pesados, isto porque há um aumento da mobilidade do óleo e o seu escoamento é facilitado.

As Figuras 3 a 7 mostram os resultados das medidas de tensão interfacial dos tensoativos de cadeia linear etoxilados e o óleo mineral de base parafínica.

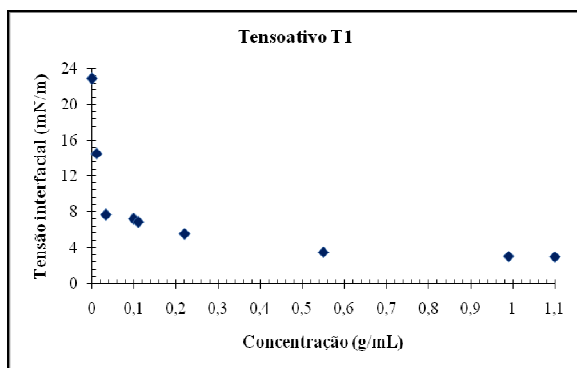


Figura 3. Tensão interfacial do tensoativo T1.

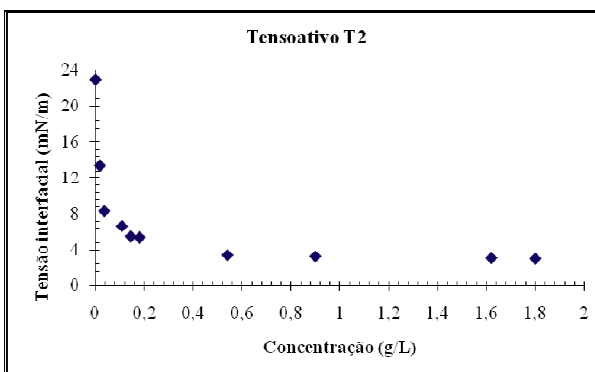


Figura 4. Tensão interfacial do tensoativo T2.

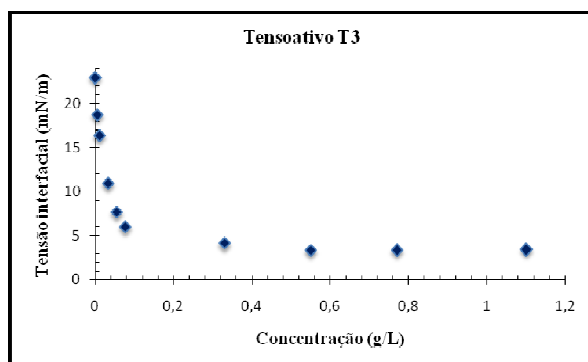


Figura 5. Tensão interfacial do tensoativo T3.

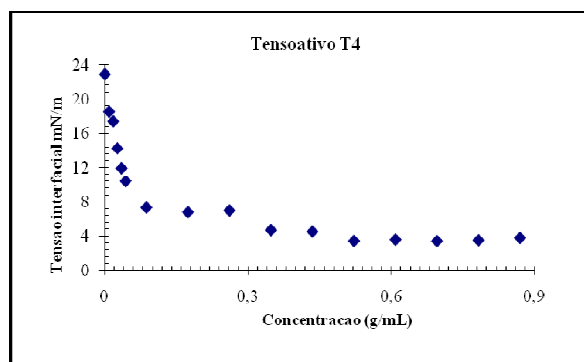


Figura 6. Tensão interfacial do tensoativo T4.

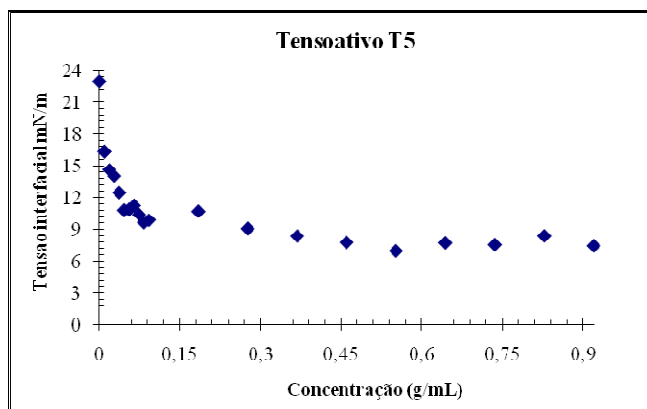


Figura 7. Tensão interfacial do tensoativo T5.

Observando-se as Figuras 3 a 7 e a Tabela 3, nota-se que à medida que se aumenta a etoxilação do tensoativo, a tensão interfacial final entre o óleo e as soluções de tensoativo é aumentada. Como por exemplo, os tensoativos T1 e T5, onde as tensões interfaciais são 2,92 mN/m e 7,38 mN/m, respectivamente. Isto se deve provavelmente ao fato de que para estar em equilíbrio, os tensoativos mais etoxilados, particionam-se de maneira que uma parte da sua cauda, que é linear, posicione-se na interface, e ocupa uma menor área. Enquanto que nos tensoativos de menor cadeia, a sua cabeça, que é não linear, está na interface, e como ela ocupa uma área maior, reduz mais rapidamente a tensão interfacial. Isto pode ser melhor visualizado na Tabela 3, onde estão apresentados os valores das tensões interfaciais finais dos tensoativos analisados.

Tabela 3. Dados de tensão interfacial

Tensoativo	Tensão interfacial (mN/m)
T1	2,92
T2	2,97
T3	3,44
T4	3,49
T5	7,38

- Estudo da relação da tensão interfacial com o coeficiente de atividade

Considerando que as fases água e óleo estão em equilíbrio, logo possuem potenciais químicos iguais, Equação (1):

$$\mu_{\text{água}} = \mu_{\text{óleo}} \quad (1)$$

O potencial químico de acordo com a Equação (2) é definido por:

$$\mu^{\circ}_{\text{água}} + R.T.\ln a_{\text{água}} = \mu^{\circ}_{\text{óleo}} + R.T.\ln a_{\text{óleo}} \quad (2)$$

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

onde $\mu^{\circ}_{\text{água}}$ é o potencial químico padrão da água, $\mu^{\circ}_{\text{óleo}}$ é o potencial químico padrão do óleo, R é a constante dos gases, T a temperatura, $a_{\text{água}}$ é a atividade da água e $a_{\text{óleo}}$ é a atividade do óleo.

Fazendo um novo arranjo na Equação (2), tem-se a Equação (3):

$$\Delta\mu^{\circ} = R.T.\ln(a_{\text{água}}/a_{\text{óleo}}) \quad (3)$$

Sendo o potencial químico definido também como, Equação (4):

$$\Delta\mu^{\circ} = \Delta G \quad (4)$$

onde ΔG é a Energia de Gibbs.

E a Energia de Gibbs é definida na Equação (5):

$$\Delta G = \overline{\Delta E_{\text{sup}}} \quad (5)$$

onde $\overline{\Delta E_{\text{sup}}}$ é a Energia superficial molar.

Sabendo que a $\overline{\Delta E_{\text{sup}}}$ também é representada na Equação (6):

$$\overline{\Delta E_{\text{sup}}} = \overline{A} \cdot (\sigma - \sigma_o) \quad (6)$$

onde $\overline{A}$ é área superficial molar, σ é a tensão interfacial água/solução de tensoativo final e σ_o é a tensão interfacial água/solução de tensoativo inicial.

Igualando as Equações (3), (4), (5) e (6), tem-se a Equação (7):

$$\overline{A} \cdot (\sigma - \sigma_o) = R.T.\ln(a_{\text{água}}/a_{\text{óleo}}) \quad (7)$$

Sabendo que a área superficial molar é definida na Equação (8):

$$\Gamma = \overline{A} \quad (8)$$

Substituindo a Equação (8) na Equação (7), tem-se a Equação (9):

$$\sigma = \sigma_o + R.T. \cdot \Gamma \cdot \ln(a_{\text{água}}/a_{\text{óleo}}) \quad (9)$$

Calculando a atividade dos compostos no método termodinâmico UNIFAC, apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Atividade das soluções de tensoativo e do óleo.

Tensoativo	Atividade
óleo	0,8201
T1	9434,09
T2	20011
T3	39997,6
T4	75766,4
T5	9696135

Plotando um gráfico σ versus $\ln(a_{\text{água}}/a_{\text{óleo}})$, tem-se a Figura 8, a seguir:

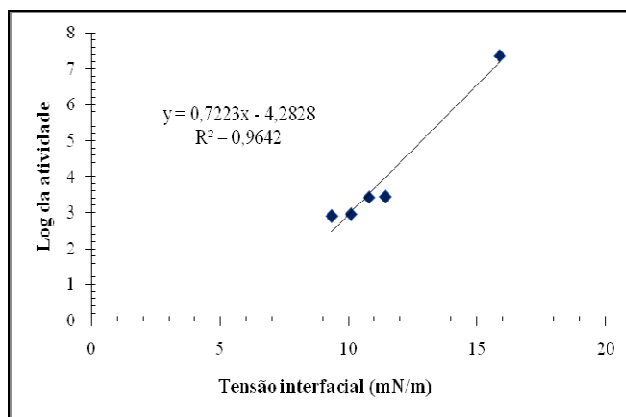


Figura 8. Relação do Log da atividade e a tensão interfacial solução de tensoativo/óleo.

Da Figura 8 origina-se a Equação (9), apresentada a seguir:

$$y = 0,7223x - 4,2828 \quad (9)$$

Esta equação relaciona a tensão interfacial solução de tensoativo/óleo e a atividade do óleo e da água, sendo a constante R.T. Γ igual a 0,7223.

Conclusões

A partir do estudo realizado, pode-se concluir que a tensão interfacial é um parâmetro muito importante quando se trabalha com tensoativos. De acordo com os casos estudados, ela diminui de acordo com a etoxilação dos mesmos.

Através do potencial químico pode-se chegar a uma relação da tensão interfacial com a atividade das fases, isto é importante porque tendo o domínio sobre os fenômenos interfaciais pode-se aplicar no transporte de óleos pesados.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis – convênio ANP-PRH14, pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- DAVIES, J. T.; RIDEAL, E. K. *Interfacial Phenomena*. Academic Press, New York, 1961.
- YEUNG, A.; DABROS, T.; MASLIYAH, J. Does Equilibrium Interfacial Tension Depend on Method of Measurement? *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 208, p. 241-247, 1998.
- ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. de C.; DANTAS NETO, A. A.; MACIEL, M. A.M. Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. *Revista Universidade Rural*, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR, v. 25, n.1-2, p. 73-85, 2006.

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

SANTOS, F. K. G.; ALVES, J. V. A.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; DUTRA JÚNIOR, 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. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS NATURAL, 4, 2007, Campinas. *Artigo Técnico*. Campinas: 2007. v.4, 9p.

SILVA, R. C. R. *Alteração da molhabilidade de superfícies internas de tubulações utilizadas no transporte de óleos pesados via core-flow*. 2003. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.