

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

**TÍTULO DO TRABALHO:**

Estudo da Estabilidade de Emulsões de Óleo em Água

AUTORES:

Isabella Cembranelli Viana da Silva, Luiz Fernando Barca, Marcos Aurélio de Souza

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE ÓLEO EM ÁGUA

Abstract

This work presents the development of a procedure that aims at comparing the stability of emulsions synthesized at a laboratory and correlating its characteristics with parameters from the generation process and from tested equipment of treatment. Generally, while the oil is being extracted, emulsions happen due to the flow of the oil, water, gas and impurities from the well. During this process, the separated phases flow through pipes and valves, subjecting to the agitation, shear and high pressure change, promoting the dispersion of one phase into another, resulting in an emulsion. The procedure involves the measurement of the concentration of oil in water and of the diameter of oil particles, over time, in order to establish a correlation between the emulsions behavior, in stability terms. The synthesized emulsion will also be taken from the input and output of a hydrocyclone, during a performance test of this emulsion compact treater, aiming at comparing the performance of separation methods by gravitational and centrifuge acceleration.

Introdução

Normalmente, durante a vida de um campo de petróleo produz-se simultaneamente óleo, gás, água e sedimentos. Para o transporte e refino, óleo e gás devem ser separados de água e impurezas no processamento primário. A água produzida além de não ter valor econômico, contém substâncias como: cloretos, sulfatos, carbonatos, dentre outras espécies químicas, que podem provocar a corrosão e a formação de depósitos inorgânicos nas instalações de produção e tratamento (Figueira et al., 2007).

Então na produção de óleo e gás há necessidade de dotar os campos de petróleo de instalações designadas a efetuar o processamento primário dos fluídos, ou seja, a separação do gás, do óleo e da água com as impurezas em suspensão; de forma que óleo e gás tratado ou condicionado sejam transferidos para as refinarias, onde é efetuado o processamento propriamente dito (THOMAS, 2001).

Para o enquadramento de cada uma das fases dentro de padrões de pureza especificados, diversas técnicas de separação são empregadas no processamento primário. A qualidade dos resultados da separação é influenciada pela estabilidade das emulsões que devem ser tratadas. Esta estabilidade está relacionada com as características físico/químicas de seus componentes (BRADLEY, 1992).

No caso do tratamento de emulsões, a seleção do processo de separação a ser empregado em campo depende do conhecimento prévio da estabilidade da emulsão. Emulsões mais estáveis exigem processos de separação mais sofisticados. Emulsões instáveis permitem o uso de processos de separação simples (BRADLEY, 1992). Existem diversos métodos de desestabilização das emulsões de petróleo, como por exemplo: adição de desemulsificante, aquecimento, aumento do teor de água, uso de campo elétrico, uso de campo centrífugo, dentre outros (SMITH, VERNON et al., 1987). Para quantificar a estabilidade de uma emulsão podem ser consideradas várias grandezas que devem ser medidas ao longo do tempo, tais como: concentração de água em óleo ou óleo em água em uma determinada alíquota da amostra, distribuição em tamanho das gotas e grandezas cuja variação no tempo podem ser correlacionadas com a estabilidade da emulsão, por exemplo: condutividade, concentração e fluorescência (SJOBLÖM, 2005).

Este trabalho apresenta um estudo inicial sobre a caracterização de emulsões de óleo em água sintetizadas no Laboratório de Separação de Fases (SEPFAS) da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) e a correlação de algumas características dessas emulsões geradas com sua estabilidade.

O objetivo dos estudos que vêm sendo realizados é o de estabelecer procedimentos que permitam a comparação de emulsões geradas no laboratório e também a correlação das características dessas emulsões com parâmetros dos processos de geração nos bancos de testes e parâmetros de separação de equipamentos testados.

Revisão da Literatura

EMULSÃO

Emulsões são consideradas dispersões especiais de líquido-líquido, onde uma fase está dispersa na outra em forma de gotículas. A estabilidade cinética de uma emulsão é uma consequência principalmente do tamanho das gotas pequenas e da presença de um filme interfacial em torno das gotículas de água contendo agentes de estabilização (ou emulsificantes). Estes estabilizadores dificultam os mecanismos envolvidos (agregação, sedimentação ou floculação e coalescência) que poderiam quebrar a emulsão. A sedimentação é a queda das gotas de água de uma emulsão devido à diferença de densidade entre o óleo e a água. Agregação ou floculação é o agrupamento das gotículas em emulsão sem uma mudança em sua área de superfície. Coalescência é a fusão de gotículas para formar gotas maiores com área superficial total reduzida (SMITH, VERNON et al., 1987).

A separação da água e do óleo é normalmente baseada na separação gravitacional. Devido a maior densidade da água em relação ao óleo, as gotículas de água tendem a descer. A Equação 1 representa a Equação de Stokes para a velocidade terminal (válida para baixos valores do número de Reynolds, geralmente $Re < 1$):

$$v = \frac{g(\rho_o - \rho_w)d^2}{18\mu_w} \quad (1)$$

Onde: v é a velocidade terminal da gotícula de óleo, d é o diâmetro da partícula de óleo, g é a aceleração da gravidade, ρ_w é a massa específica da água, ρ_o é a massa específica do óleo e μ_w é a viscosidade dinâmica da água, considerando uma emulsão de óleo em água. O sinal negativo de v indica que a gota de óleo está no sentido de ascensão.

A Lei de Stokes sugere que a velocidade terminal cresce com o aumento da diferença de densidade entre a água e o óleo, aumento das forças de campo (gravitacional ou centrífugo), diminuição da viscosidade e o aumento do tamanho da partícula. No entanto, a Lei de Stokes deve ser aplicada com cautela. Aumentar a taxa de coalescência aumenta o tamanho das gotas e tem forte efeito na velocidade de sedimentação. Também é verdade que gotículas com diâmetros maiores sedimentam mais rapidamente, porém, emulsificantes previnem a coalescências das gotículas em um sistema de tratamento real. Outra consideração importante é que a Lei de Stokes aplica-se apenas a sistemas estáticos sem deformação das gotículas. Ambos os pressupostos não são verdadeiros em um equipamento de tratamento de emulsão complexa, a qual é um sistema dinâmico e onde o movimento é vigoroso a remulsificação é possível (SMITH, VERNON et al., 1987).

Baseando-se na equação de Stokes, pode-se deduzir que a velocidade de ascensão de uma gota de óleo dispersa num meio aquoso pode ser aumentada de várias grandezas com o aumento do campo gravitacional. Portanto, com este estudo, pretende-se analisar a estabilidade de emulsão de óleo em

água sintetizada no SEPFAS, com a finalidade de testar o desempenho de um equipamento de separação de emulsão, o hidrociclone. Este equipamento induz um vórtice capaz de girar o fluido com velocidades elevadas, dando origem a um campo centrífugo que permite separar boa parte de água do petróleo (FIGUEIRA et al., 2007).

AGENTES EMULSIFICANTES

A presença de substâncias ativas na interface água/óleo, surfactantes naturais do petróleo (asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos, etc), altera as propriedades superficiais e interfaciais do fluido e propicia a formação de emulsões (THOMAS, 2001). A Figura 1.a) ilustra um esquema da disposição dos surfactantes nas moléculas de óleo e água.

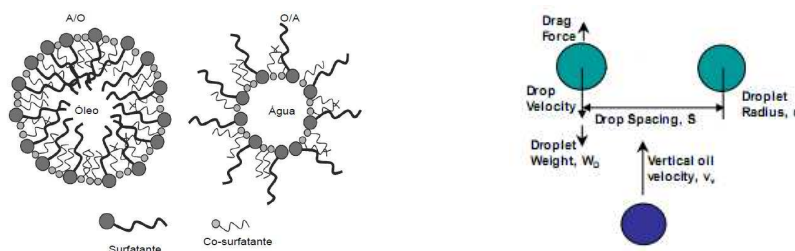


Figura 1: a) Surfactantes da emulsão de petróleo (Surfactante, 2011);
b) Forças Coalescedoras (SMITH et. AL, 1987).

FORÇAS COALESCEDORAS

As gotículas em suspensão de uma emulsão são influenciadas por forças de caráter gravitacional e hidráulica, como ilustrado na Figura 1.b). A força gravitacional equivale ao peso da partícula e é contraposta pelo empuxo, se o peso é maior que o empuxo, a gota tende a se mover para baixo, se o peso é menor que o empuxo, a gota se move para cima. Ao se mover, surge uma força de arrasto contrária ao movimento. Essa força de arrasto cresce com a velocidade e quando essa força se iguala a resultante de peso e empuxo, a velocidade da gota fica constante. Essa é a chamada velocidade terminal da gota.

Assim, para uma gota de determinado tamanho se separar em um dado tempo, é necessária uma velocidade mínima para que ela percorra a distância necessária para a separação. Com o tempo necessário para a separação, calcula-se a velocidade mínima que se deve ter e, com a Equação 2, pode ser calculado o diâmetro d_{stoke} que define o diâmetro das menores gotas que poderão ser separadas.

$$d_{stoke} = \frac{(18 \mu_w v)}{g (\rho_o - \rho_w)} \quad (2)$$

MÉTODOS DE MEDIÇÃO

As partículas, em geral, não têm um tamanho e forma definidos. Elas podem ser muito ou pouco esféricas, ou, no caso de partículas sólidas, bastante angulares, dentre outras combinações. Com o intuito de padronizar a representação da dimensão destas partículas, foi utilizada a teoria de esfera equivalente, definindo-se algumas medidas, como por exemplo a dv que representa a partícula por uma esfera de volume equivalente. Porém, não é usual representar apenas uma partícula, sendo assim necessário obter uma média de suas dimensões. Neste artigo, as partículas são representadas por distribuições que informam a mediana das medidas, $Dv(0,5)$, e o momento médio de volume, $D[4][3]$.

O sistema de medição utilizado para medir a distribuição volumétrica de tamanho das partículas de óleo foi o Insitac L, de marca Malvern. Este sistema utiliza a tecnologia baseada no espalhamento de

luz laser, em que uma fonte de luz gera um feixe monocromático que depois de passar através de vários dispositivos óticos é condicionado, colimado e, então, ilumina as partículas. Estas partículas espalham a luz, gerando um padrão angular de espalhamento que é captado por um conjunto de foto detectores e correlacionado com o tamanho dessas partículas (MALVERN, 2011).

Para a medição da concentração de cada amostra utilizou-se um espectrofotômetro portátil modelo DR2800, de marca Hach. Com este sistema se obtém o valor da concentração de óleo na água a partir de sua extração em solvente e da medição da absorbância de luz por esse extrato (HACH, 2011). Quanto maior a quantidade de luz absorvida, maior a concentração de óleo. Para essa medição, antes é feita a calibração do sistema com extratos de quantidade de óleo conhecida. Tem-se, dessa calibração, uma curva que correlaciona a absorbância com a concentração de óleo (ABSORBÂNCIA, 2011).

Metodologia

Para a realização do estudo foram geradas emulsões de petróleo em água e estas foram analisadas quanto à concentração e tamanho das partículas ao longo do tempo.

GERAÇÃO DAS AMOSTRAS

A sintetização das emulsões é realizada em um banco de ensaios, onde água e óleo escoam através de tubulações, bomba e válvulas, submetendo ambas as fases à agitação, cisalhamento e brusca variação de pressão, promovendo a dispersão de uma fase na outra. No banco de testes, a concentração é controlada através da rotação das bombas de água e bomba de óleo e o tamanho das gotas de óleo na água pode ser variado alterando-se a forma de injeção do óleo na água e a perda de carga em uma válvula homegeneizadora.

Uma amostra da emulsão gerada passa pelo Insitex (Malvern), que mede a distribuição do tamanho da partícula usando a tecnologia de difração de luz laser. Como a medição é em tempo real, os parâmetros operacionais do banco vão sendo ajustados para produzir a distribuição desejada.

Estabilizada a operação, amostras da emulsão são retiradas para a medição da concentração e da variação da concentração em uma determinada alíquota dessa amostra ao longo do tempo. A Figura 2 ilustra o banco de ensaios utilizado.



Figura 2: Banco de ensaios utilizado na geração das emulsões

As especificações das amostras geradas encontram-se na Tabela 1, a seguir, sendo a concentração inicial média de 1800 mg/L de óleo em água.

As amostras A e B foram geradas em um primeiro lote de testes e se referem à mesma distribuição, com diâmetro médio $D_v(0,5)$ próximo de 30 μm . As amostras C e D foram geradas em um segundo lote, alguns dias depois, e se referem à uma distribuição com diâmetro médio próximo de 68 μm .

Tabela 1: Especificações das amostras geradas

Amostra	Dv (0,1) [μm]	Dv (0,5) [μm]	D [4] [3] [μm]	Vazão [kg/min]	Perda de Carga [kgf/cm ²]	Temperatura [°C]
A	9	30	42	50	1,3	22,7
B	9	30	42	50,2	1,28	23
C	15	68	100	50	0,63	24,6
D	15	68	100	50,1	0,63	25,6

As distribuições do tamanho da partícula geradas para as emulsões A e B, C e D estão ilustradas, respectivamente, nas Figuras 3.a) e 3.b).

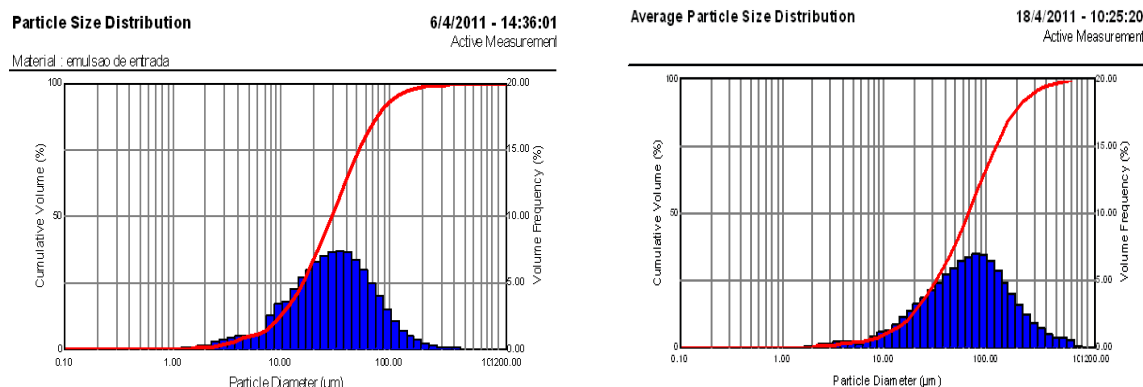


Figura 3: a) Distribuição do tamanho da partícula de óleo para as emulsões A e B; b) Distribuição do tamanho da partícula de óleo para as emulsões C e D.

COLETA DAS AMOSTRAS

Foram coletados 3 funis de 1 litro para cada uma das amostras A, B, C e D que foram colocados em um suporte. Após 10 minutos em repouso foram coletados 50 ml das amostras A10, B10, C10 e D10 em balões de 50 ml e levados ao laboratório para posterior medição da concentração. Este mesmo procedimento foi realizado após 40 minutos para as amostras A40, B40, C40 e D40 e depois de 120 minutos para A120, B120, C120 e D120.

Resultados e Discussão

Os resultados de concentração obtidos com o uso do espectrômetro DR2800 (Hach) encontram-se dispostos na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados de concentração das amostras após 10, 40 e 120 minutos de repouso.

Amostra	Tempo [min]	Concentração [mg/L]	Amostra	Tempo [min]	Concentração [mg/L]
A10	10	623,99	C10	10	773,49
A40	40	246,48	C40	40	359,12
A120	120	114,59	C120	120	290,47
B10	10	571,45	D10	10	656,69
B40	40	326,68	D40	40	428,20
B120	120	161,43	D120	120	195,67

Desconsiderando o efeito dos fenômenos interfaciais, a separação de emulsão seguiria o comportamento descrito pela equação de Stokes. Desta forma, a partir do estudo de ensaios de estabilidade, pretendeu-se comparar os comportamentos reais obtidos pelas amostras A, B, C e D. O Gráfico 1 evidencia estes comportamentos.

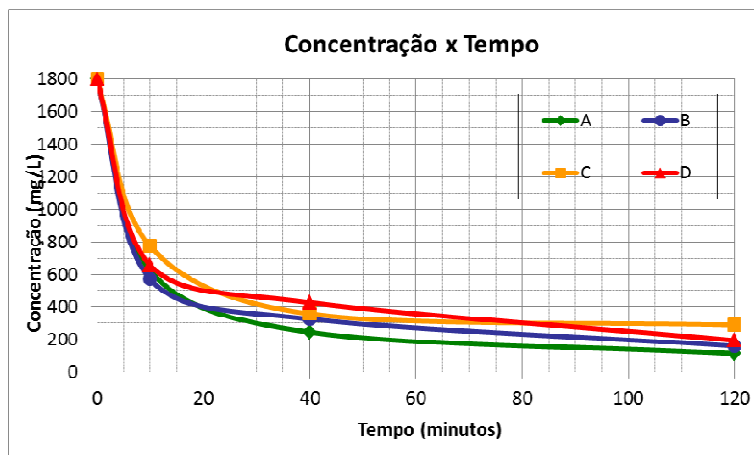


Gráfico 1: Concentração ao longo do tempo das amostras A, B, C e D.

As curvas, em verde relacionada à amostra A, azul à B, laranja à C e vermelho à D, tendem a seguir o comportamento teórico, diminuindo a concentração muito rapidamente para tempos pequenos (gotas grandes têm velocidade alta e contém grande parte do volume do óleo da emulsão) e tendendo à estabilização para tempos grandes (gotas pequenas têm velocidade pequena e também estão sujeitas a influências maiores de fenômenos interfaciais que dificultam sua separação) de óleo ao longo do tempo, para uma alíquota da amostra que equivale ao volume de 50ml, da parte inferior do funil.

Comparando-se os dois pares de emulsões, as diferenças na concentração para tempos grandes são pouco significativas. Como a maior parte do óleo já estava separada, restou uma população de gotas pequenas, em ambas as emulsões, a qual não deve ser muito diferente em ambas. Pode ser observado que no caso das amostras A e B, inicialmente 10% do volume de óleo estava contido em gotas com diâmetro menor que $9\ \mu\text{m}$ e para as amostras C e D 10% do volume estava contido em gotas menores que $15\ \mu\text{m}$. Considerando-se a incerteza na medição dessas gotas pequenas, essa diferença não é muito grande.

Em relação ao teste de desempenho do hidrociclone, para uma amostra de concentração inicial de 1800 mg/L na entrada, obteve-se na saída deste separador compacto de aceleração centrífuga uma concentração de aproximadamente 70 mg/L. A Figura 4.a) ilustra a comparação do funil da amostra A120 após 120 minutos (esquerda) em relação ao funil da amostra recém coletada (direita). Já a Figura 4.b) ilustra a comparação do funil da amostra na entrada do hidrociclone (esquerda) em relação ao funil da amostra na saída do mesmo (direita).

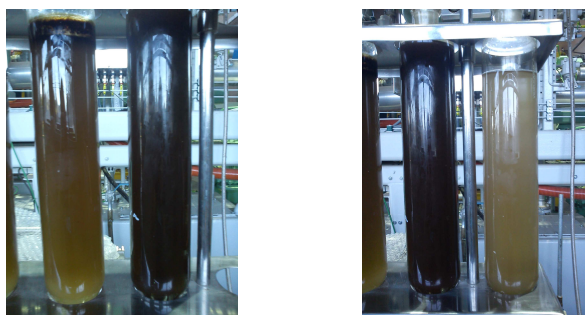


Figura 4: a) Separação por aceleração gravitacional; b) Separação por aceleração centrífuga.

Conclusões

As gotas de óleo tendem a ascender de forma relativamente rápida nos primeiros minutos em que a amostra foi coletada e esta velocidade se reduz consideravelmente com o passar do tempo. Isso ocorre devido ao fato das gotas de maiores diâmetros terem maior facilidade de se colidirem e coalescerem, ascenderem e se separarem da emulsão, dando início à camada de óleo livre. Conforme o tempo avança, a emulsão apresenta gotículas de diâmetro cada vez menor e em menor concentração naquela determinada alíquota, tornando mais difícil a colisão e a conseqüente coalescência.

Apesar de a amostra B ter sido gerada no mesmo dia em que a amostra A, com as mesmas especificações de distribuição de tamanho de gotas, concentração, temperatura, perda de carga e vazão, ainda tendo a mesma composição de petróleo, ela apresenta um comportamento mais estável do que A. O mesmo é observado para as amostras C e D, sendo a última a mais estável. Possíveis justificativas são: erro de medição ou acúmulo de óleo nas paredes das tubulações. O óleo preso nas paredes, ao acumular-se, pode desprender gotas maiores, que aumentam a dispersão dos resultados nas medições de concentração.

Portanto, conclui-se que o tratamento das emulsões de petróleo por separação gravitacional requer espaço físico e tempo. Os tanques que armazenam estas emulsões apresentam grande área, porém, não devem ter altura elevada, para que a distância percorrida pelas gotas de óleo, durante a ascensão, não seja grande, diminuindo a velocidade terminal destas partículas e, conseqüentemente, aumentando o tempo de residência necessário para a separação. Contudo, a separação por aceleração centrífuga, utilizando hidrociclones, apresenta um melhor desempenho, em um tempo significativamente menor e ocupando um espaço físico de aproximadamente metade ao designado a um separador de placas.

Agradecimentos

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP e do Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT.

Referências Bibliográficas

- THOMAS, J. E.. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001. 271 páginas.
- DUKHIN, S. S., SJÖBLOM, J. and SAETHER, O.. *Chapter 1: An Experimental and Theoretical Approach to the Dynamic Behavior of Emulsions*. In: JOHAN SJÖBLOM. *Emulsions and Emulsion Stability*. Second Edition. Norway: by Taylor & Francis Group, 2006. Páginas: 5 – 101.
- SMITH, V. H., Meridian Corp., ARNOLD, K. E., Paragon Engineering Services Inc.. *Petroleum Engineering Handbook - Capítulo 19 - Crude Oil Emulsions*
- FIGUEIRA, A. L. S. et al.. *Processamento Primário de Petróleo*. Rio de Janeiro: Escola de Ciências e Tecnologias E&P, Recursos Humanos Universidade Petrobrás, 2007. 53 páginas.
- BRADLEY, H.B. *Petroleum Engineering Handbook*. SPE, Texas- USA, 1992
- MALVERN, Insitex. Disponível em: < <http://www.malvern.com/common/downloads/MRK967-01.pdf>>. Acesso em: 15/04/2011.
- HACH, DR2800. Disponível em: < <http://www.hach.com/hc/search/product.details.invoker/PackagingCode=DR2800-01/NewLinkLabel=DR+2800+Portable+Spectrophotometer>>. Acesso em: 15/04/2011.
- ABSORBÂNCIA. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Absorb%C3%A2ncia>>. Acesso em: 23/04/2011.
- SURFACTANTE. Disponível em: <<http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/1884/22636/1/dissertasTronerfinal.pdf>>. Acesso em: 23/04/2011.