

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



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DAS TENSÕES INTERFACIAIS ENTRE TENSOATIVOS E COMPOSTOS ORGÂNICOS PARA USO NO TRANSPORTE DE ÓLEOS PESADOS

AUTORES:

Paula Katherine Leonez da Silva Valença¹, Israel Saldanha de Medeiros², Ênio Rafael de Medeiros Santos², Afonso Avelino Dantas Neto², Eduardo Lins de Barros Neto², Tereza Neuma de Castro Dantas³

INSTITUIÇÃO:

¹UFERSA – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Departamento de Agrotecnologia e Ciências Sociais, Av. Francisco Mota, 572, Bairro Costa e Silva, CEP: 59.625-900, Mossoró – RN - Brasil.

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

³UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, Campus Universitário, Lagoa Nova, CEP 59072-970, Natal – RN- Brasil.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. 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 6ºPDPETRO.

AVALIAÇÃO DAS TENSÕES INTERFACIAIS ENTRE TENSOATIVOS E COMPOSTOS ORGÂNICOS PARA USO NO TRANSPORTE DE ÓLEOS PESADOS

Abstract

World demand for oil has increased every year forever. Data published in mid-march/2011 by the International Energy Agency show that this demand will rise from 87.9 million barrels per day, need the year 2010 to 89.4 million bpd in 2011. Thus, the reserves of light oil have decreased due to its high consumption and those of heavy oils and extra heavy exponentially increased. Given the high cost of production of these oils, besides its low cost market, due to the generation of a few noble derivatives, scientists have been led to search for alternative ways to transport them, one of the annular flow or emulsion oil in water. Interfacial tension is a parameter of great importance when studying multiphase flow. Surfactants are molecules in its structure features two opposing and interconnected, a polar head (hydrophilic) and a nonpolar tail (hydrophobic). This study aims to determine the interfacial tensions between a number of organic and two non-ionic surfactants, in order to apply the surfactant in the transportation of oil, either in a ring configuration as in emulsified form, reducing the pressure loss by friction and increasing oil production. For the experiments we used organic compounds with different chains, as well as nonionic surfactants, and straight-chain ethoxylates. It was noticed that by varying the hydrocarbon chain studied there is no significant variation in interfacial tension, but by varying the ethoxylation of the surfactant that can be observed. Based on these results, according to the type of oil flow can choose a type of surfactant. For annular flow should be chosen surfactant ethoxylation high, unless they reduce the interfacial tension, but to flow with emulsified oil, it is suggested that those with lower ethoxylation, for as tensions ease further reduce the emulsification of the oil.

Introdução

Uma das maiores contribuições mundiais do setor de energia é a indústria de petróleo (Ghosh *et al*, 2009). De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), a demanda mundial de petróleo tem aumentado sempre a cada ano, dados publicados em meados de março/2011 mostram que essa demanda deverá subir de 87,9 milhões de barris/dia, necessidade do ano de 2010, para 89,4 milhões de barris/dia em 2011 (IEA, 2011). Desta forma, as reservas de petróleo leve têm diminuído devido ao seu alto consumo e àquelas de óleos pesados e extra-pesados aumentado exponencialmente.

O óleo pesado é definido como óleo de baixo grau API (entre 10°-20°) e alta viscosidade (entre 100 cP - 10000 cP) e o óleo extra-pesado como aquele que possui grau API < 10 e viscosidade acima de 10000 cP, sendo mais denso que a água, além de possuir uma alta razão carbono/hidrogênio, grandes quantidades de resíduo de carbono, asfaltenos, enxofre, nitrogênio, metais pesados, aromáticos e/ou parafinas (Olsen & Ramzel, 1992).

Tendo em vista o alto custo para a produção destes óleos, além do seu baixo valor de mercado, devido à geração de poucos derivados nobres, os cientistas têm sido levados a pesquisar formas alternativas de transportá-los. De acordo com Martinez-Palou *et al* (2011), o transporte dos óleos

pesados e extra-pesados se dá atualmente pela redução da viscosidade através da diluição com outras substâncias, formação de emulsões óleo em água ou aumento da temperatura e outra alternativa seria a redução do atrito entre a tubulação e o óleo pesado através da adição de substâncias que diminuam o atrito dentro do oleoduto ou o desenvolvimento de diferentes tipos de fluxo, como por exemplo o anular.

O escoamento anular é uma técnica que consiste na injeção de água juntamente com o óleo na tubulação, a dadas proporções de velocidades, de tal forma a se estabelecer um padrão de escoamento onde a água se mantém em contato com a parede do duto (Vanegas, 1999).

Aperfeiçoando esta técnica, substituindo a água por uma solução de tensoativos parece ser uma alternativa interessante, visto que apresenta como vantagens uma maior lubrificação das paredes da tubulação pela água, atua como agente antioxidante, uma vez que os agentes tensoativos criam uma barreira isolante entre o fluido escoante e as paredes da tubulação.

A tensão interfacial é um parâmetro de grande importância quando se estuda escoamento multifásico, ela é definida como a força por unidade de comprimento exercida por uma superfície do líquido. Ela é uma consequência direta das forças intramoleculares, ou seja, quanto maior o seu valor, mais imiscíveis são os fluídos. Existem alguns compostos químicos que possuem a propriedade de diminuir as tensões interfaciais, dentre eles estão os tensoativos.

Tensoativos são moléculas que apresentam na sua estrutura duas características opostas e interligadas, uma cabeça polar (hidrofílica) e uma cauda apolar (hidrofóbica). 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 oxido de eteno. A Figura 1 mostra a representação de uma molécula tensoativa.

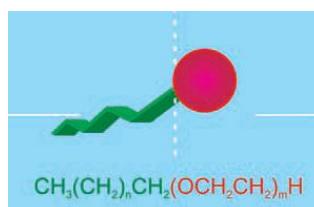


Figura 1. Representação de uma molécula tensoativa (Household & Cosméticos, 2011).

Esta configuração permite a adsorção da molécula nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, além da formação de aglomerados moleculares, conhecidos como micelas, quando a sua interface está saturada (Hunter, 1992). 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 Rivas *et al* (1998), para a aplicação dos tensoativos em escoamentos multifásicos, aconselha-se a utilização daqueles não-iônicos, tendo em vista o baixo custo, além de não serem afetados pela salinidade e não produzirem qualquer resíduo orgânico indesejável que afetem as propriedades do óleo.

Diante da grande importância da tensão interfacial para o escoamento de óleos pesados e extra-pesados, este trabalho tem como objetivo a determinação das tensões interfaciais entre uma série de compostos orgânicos e dois tensoativos não-iônicos, no intuito de aplicar os tensoativo no transporte deste óleo, tanto na configuração anular como na forma emulsionada, diminuindo a perda de carga por atrito e, assim, os gastos energéticos, aumentando a produção.

Metodologia

- Reagentes

Para a realização dos experimentos foram utilizados compostos orgânicos com diferentes cadeias, bem como tensoativos não iônicos, sendo de cadeia linear etoxiladas.

Os solventes orgânicos são padrões da Sigma, cujas cadeias e massa moleculares estão representados na Tabela 1.

Tabela 1. Solventes orgânicos.

Solvente orgânico	MM(g/mol)	Fórmula molecular
Octano	114,2	C ₈ H ₁₈
Nonano	128,2	C ₉ H ₂₀
Decano	142,3	C ₁₀ H ₂₂
Undecano	156,3	C ₁₁ H ₂₄
Dodecano	170,3	C ₁₂ H ₂₆
Tridecano	184,4	C ₁₄ H ₂₈
Tetradecano	198,4	C ₁₆ H ₃₀
Pentadecano	212,3	C ₁₈ H ₃₂
Hexadecano	226,3	C ₂₀ H ₃₄

Os tensoativos não-iônicos etoxilados de cadeia linear possuem grupo hidrofóbico derivado da cadeia carbônica do álcool proveniente. O grupo hidrofílico é derivado da cadeia do óxido de eteno. Quanto maior a sua etoxilação, maior a hidrofília da molécula, ou seja, seu BHL (Balanço Hídrofílico-Lipofílico), alterando assim a sua solubilidade em água, seu poder espumante, sua detergência e sua molhabilidade (Santos *et al.*, 2007). Os tensoativos utilizados nos experimentos estão apresentados na Tabela 2, ambos possuem cadeia linear, variando o grau de etoxilação.

Tabela 2. Tensoativos utilizados nas medidas de tensão interfacial.

Tensoativo	MM(g/mol)	BHL
L80	538	12,9
L230	1198	16,9

- Tensão interfacial

As medidas de tensão interfacial foram realizadas pelo método da gota ascendente, no tensiômetro DSA 100 da Kruss. O método está baseado no 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 tensões interfaciais foram medidas com os solventes orgânicos e os tensoativos a temperatura ambiente (25°C), colocando as soluções de tensoativos em concentrações variadas, até a sua concentração micelar crítica na cubeta, com cerca de 10 mL e os solventes orgânicos em uma seringa, no formato de anzol (ambos pertencem ao equipamento). Injetou-se o solvente orgânico para a formação da gota nas condições ideais do equilíbrio hidrodinâmico, 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, relacionando um perfil teórico baseado em cálculos matemáticos e um perfil experimental, tomando como referência a imagem gerada no equipamento.

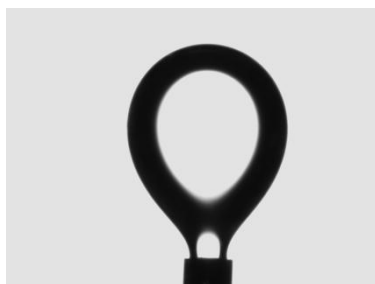


Figura 2. Imagem gerada no tensiômetro DAS 100 da Kruss.

Resultados e Discussão

- Tensões interfaciais entre tensoativo de cadeia linear etoxilado e compostos orgânicos

O estudo das tensões interfaciais é muito importante quando se pretende aplicar tensoativos em escoamento multifásico, tanto na forma emulsionada como na forma anular. De acordo com dados obtidos por Santos (2007), a cmc do tensoativo L80 é $4,1 \times 10^{-3}$ mol/L, que equivale a 1,8 g/L, logo foram preparadas soluções de tensoativos variando a concentração de 0 a 1,8 g/L. A Figura 3 mostra os resultados obtidos com estes compostos.

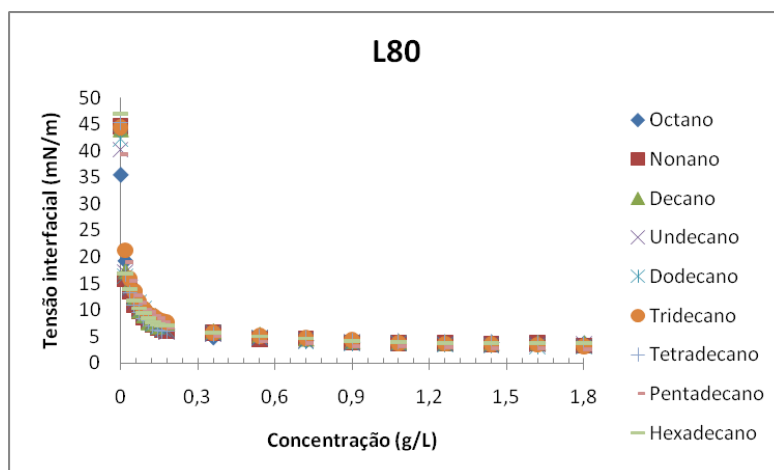


Figura 3. Tensões interfaciais entre compostos orgânicos e tensoativo L80.

Ao observar a Figura 3, nota-se que quando se varia a cadeia dos compostos orgânicos, aumentando o número de carbonos presentes não há variação significativa dos valores das tensões interfaciais. Percebe-se claramente que a tensão interfacial para todos os compostos diminui, atingindo uma estabilidade no valor da cmc, mas variando o composto orgânico, as tensões não se diferem

significativamente. Desta maneira, percebe-se que para este tensoativo, o petróleo que é uma mistura de hidrocarbonetos não sofre nenhuma influência maior nos valores das tensões interfaciais dos compostos orgânicos presentes no mesmo. Isto pode ser melhor visualizado na Tabela 3, onde estão apresentados os valores das tensões obtidos na última concentração, que é 1,8 g/L, onde não há mais variação deste parâmetro.

Tabela 3. Dados das tensões interfaciais finais do tensoativo L80 e compostos orgânicos.

Solvente	Tensão interfacial (mN/m)
Octano	3,79 ± 0,07
Nonano	3,29 ± 0,08
Decano	3,78 ± 0,08
Undecano	3,53 ± 0,04
Dodecano	3,09 ± 0,19
Tridecano	3,13 ± 0,16
Tetradecano	3,68 ± 0,03
Pentadecano	2,61 ± 0,16
Hexadecano	3,75 ± 0,20

Em seguida, variou-se o tensoativo quanto a sua etoxilação, avaliando agora o L230, cuja cmc é $0,77 \times 10^{-3}$ mol/L, que equivale a 0,92 g/L. Para isso adotou-se o mesmo procedimento do tensoativo anterior, preparando-se soluções de tensoativo com concentrações variando de 0 a 0,92 g/L. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.

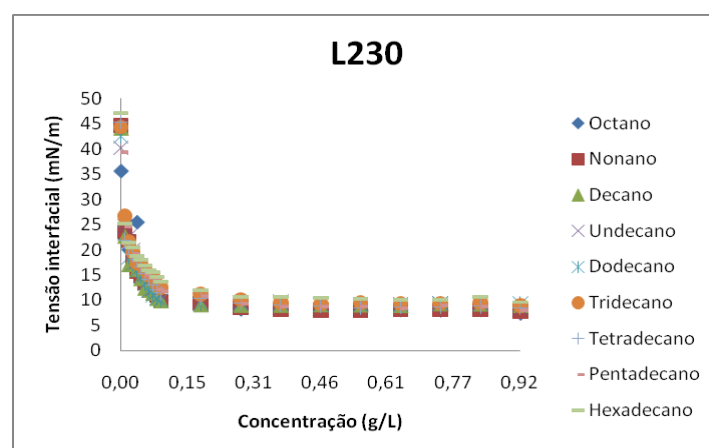


Figura 4. Tensões interfaciais entre compostos orgânicos e tensoativo L230.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4, percebe-se a mesma tendência do tensoativo L80 para o L230, mudando-se a cadeia dos compostos orgânicos quanto ao número de carbonos, não percebe-se variação significativa das tensões interfaciais entre os mesmos. Desta maneira, independente do grau de etoxilação do tensoativo, o petróleo não sofre nenhuma influência maior nos valores das tensões interfaciais dos compostos orgânicos presentes no mesmo. Isto pode ser melhor visualizado na Tabela 4, onde estão descritos os valores das tensões finais medidas.

Tabela 4. Dados das tensões interfaciais finais do tensoativo L230 e compostos orgânicos.

Solvente	Tensão interfacial (mN/m)
Octano	$7,37 \pm 0,29$
Nonano	$7,75 \pm 0,33$
Decano	$8,79 \pm 0,05$
Undecano	$8,28 \pm 0,14$
Dodecano	$9,29 \pm 0,13$
Tridecano	$8,89 \pm 0,10$
Tetradecano	$8,46 \pm 0,31$
Pentadecano	$7,95 \pm 0,03$
Hexadecano	$9,58 \pm 0,16$

- Influência da etoxilação dos tensoativos nas tensões interfaciais

Os dados apresentados nas Figuras e Tabelas 3 e 4 mostram que o aumento da cadeia carbônica do hidrocarboneto não influencia nos valores das tensões interfaciais, entretanto nota-se que ao variar o grau de etoxilação do tensoativo a tensão interfacial final aumenta. Observando a Figura 5, onde foram escolhidos os hidrocarbonetos de menor e maior cadeia estudados, isto pode ser melhor visualizado.

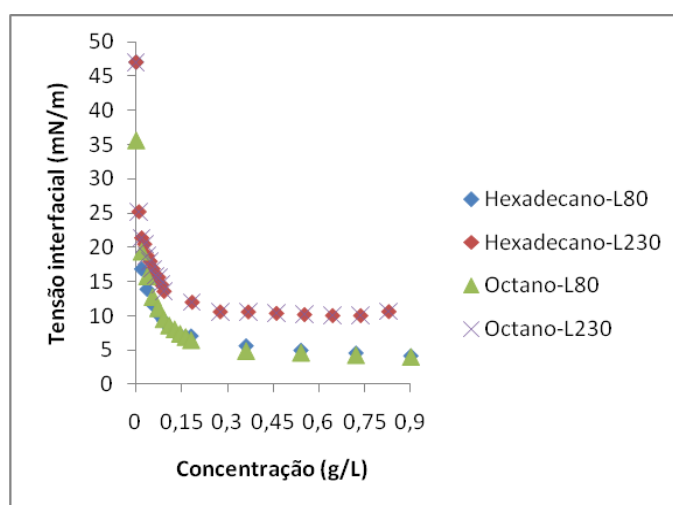


Figura 5. Tensão interfacial entre tensoativos L80 e L230 com octano e hexadecano.

A influência do grau de etoxilação na redução das tensões interfaciais é bastante importante para aplicação destes agentes químicos no escoamento dos óleos pesados e extra-pesados. Diante dos resultados obtidos, percebe-se que as tensões interfaciais finais do tensoativo L230 são maiores em relação ao L80, fato que direciona a utilização dos tensoativos utilizados em escoamentos diferentes. O tensoativo L230 é mais aconselhado para escoamento de óleo pesado e extra-pesado do tipo anular, enquanto que o L80 deve ser utilizado no transporte destes óleos na forma emulsionada.

Conclusões

Devido ao crescente aumento da demanda do petróleo e a escassez de reservas de óleos leves, novas pesquisas com relação ao transporte de óleos pesados e extra-pesados estão sendo realizadas, com o intuito de buscar alternativas mais baratas e eficientes para transportar estes óleos. O escoamento multifásico do tipo anular, onde é formado um filme de água contendo tensoativos diminuindo a perda de carga por atrito é bastante promissor, tendo em vista que se consumiria uma menor quantidade de energia, permitindo um considerável aumento da produtividade com uma diminuição dos custos de produção.

Outra alternativa ao transporte de óleos pesados é a emulsificação do óleo, para isso o parâmetro tensão interfacial é indispensável, pois para que haja eficiência é necessário a redução da mesma.

Diante dos resultados obtidos, percebeu-se que ao variar a cadeia dos hidrocarbonetos estudados não há variação significativa da tensão interfacial, entretanto ao variar o grau de etoxilação do tensoativo isto pode ser observado. Este estudo é de suma importância, pois de acordo com o tipo de escoamento do óleo pode-se escolher um tipo de tensoativo. Para o escoamento anular devem ser escolhidos os tensoativos de grau de etoxilação alta, pois reduzem menos a tensão interfacial, entretanto para escoamento com óleo emulsionado, sugere-se aqueles com menor grau de etoxilação, pois como reduzem mais as tensões facilitam a emulsificação do óleo.

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

GHOSH, S.; MANDAL, T. K.; DAS, G.; DAS, P. K. Review of oil water core annular flow. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 1957 – 1965, 2009.

Revista Household & Cosméticos. Disponível em: <http://www.freedom.inf.br/revista/hc57/destsazo_household.asp>. Acesso em: 18 de abril de 2011.

HUNTER, R. J. *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford University Press, New York. 1992.

Internacional Energy Agency (IEA). Oil Market Report. Disponível em: <<http://omrpublic.iea.org/omararchive/15mar11dem.pdf>>. Acesso em: 18 de abril de 2011.

MARTÍNEZ-PALAU, R.; MOSQUEIRA, M.L.; ZAPATA-REDÓN, B.; MAR-JUARÉZ, E.; BERNAL-HUICOCHEA, C.; CLAVEL-LÓPEZ, J. L. C.; ARBUTO, J. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 75, p. 272-282, 2011.

OLSEN, D. K. ;RAMZEL, E. B. Heavy oil refining and transportation: Effect on the feasibility of increasing domestic heavy oil production. *Fuel*, v.71, p.1391-1401, 1992.

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

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.

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.

VANEGAS, P. J. W. *Estudo Experimental do Core-Flow na Elevação de Óleos Ultraviscosos*. Dissertação de Mestrado, Unicamp:FEM. Campinas, São Paulo, 1998.