

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

MODELAGEM MATEMÁTICA PARA MONITORAMENTO DA ESTABILIDADE DE EMULSÃO DE PETRÓLEO

AUTORES:

Ayslan Santos Pereira da Costa^{1, 2}, Yago Matheus da Silva Veloso^{1, 2}, Claudio Dariva^{1, 2}, Elton Franceschi^{1, 2}, Gustavo Rodrigues Borges^{1, 2}, Manuela Souza Leite².

INSTITUIÇÃO:

¹Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais – NUESC/ITP/UniT

²Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos- PEP, Universidade Tiradentes-UniT.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. 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 8º PDPETRO.

MODELAGEM MATEMÁTICA PARA MONITORAMENTO DA ESTABILIDADE DE EMULSÃO DE PETRÓLEO

Abstract

The emulsion stability of water-in-oil (W/O) is a topic of considerable interest to the petroleum industry because of the problems caused by such systems. In view of this problem, this study focuses on developing of an effective tool for emulsions monitoring. The work is based on thorough study of the emulsions stability, as well as appropriate analysis of the main variables that govern those systems. It is known that the stabilization mechanisms and the variables that most influence on the type of emulsion stability w/o, can be summed up in oil type, water content and droplet size distribution. Thus, these key factors as determining variables in the stability of emulsions are established. There are currently few tools available to evaluate these systems, as mathematical model employed to assist and predict the response parameters. In this work, a computational mathematical modeling method using Artificial Neural Networks was configured by preceptron network with feedforward architecture as monitoring tool to oil emulsions due to their applicability and the ability to generate models of sufficient strength to simulate complex situations. The results showed that this approach is able to predict emulsion stability for systems with different water content, droplet size distribution and viscosity.

Keywords: oil crude, stabilities of emulsions, mathematical modeling, artificial neural networks

Introdução

Emulsões de petróleo são classificadas em duas categorias: simples ou múltiplas. As emulsões simples se dividem em emulsões do tipo água em óleo (A/O), onde as gotas de água encontram-se dispersas em um meio contínuo (óleo) e do tipo óleo em água (O/A) em que a fase contínua é a água onde as gotas de óleo encontram-se dispersas. Já as emulsões múltiplas podem ser compostas de gotículas de água que são difundidas no interior de gotas oleosas, estas gotas oleosas são dispersas numa fase aquosa externa e vice-versa (BOUYER *et al.*, 2012).

Emulsões estáveis prejudicam a extração, produção e refino do petróleo. Visto dessa forma, existe uma grande preocupação em monitorar e prever a estabilidade dessas emulsões, para que possa escolher um processo de tratamento em que envolva menor custo e maior eficiência na separação água/óleo (ARAÚJO *et al.* 2008; FILHO *et al.*, 2012).

Dentre as diversas variáveis que influenciam diretamente na estabilidade das emulsões do tipo A/O, podemos evidenciar algumas mais atuantes no sistema, a exemplo do percentual de água presente na emulsão, distribuição média de tamanho de gotas (DTG), viscosidade e os compostos químicos de alto peso molecular encontrados no óleo bruto (asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos). Desta forma, é possível estabelecer essas variáveis como parâmetros para determinação de um modelo matemático que consiga avaliar a estabilidade dessas emulsões em função do percentual de separação, ou seja, um sistema que seja mais difícil de separar pode ser interpretado com uma emulsão mais estável do que aquelas emulsões que quebrem mais facilmente, mesmo pela própria ação da gravidade.

Nesse sentido, a modelagem matemática via Redes Neurais Artificiais (RNAs) vem sendo utilizada com muito sucesso para predição de diversos sistemas, tais como: a predição de viscosidade, estudo de reservatórios, precipitação de asfaltenos e emulsões (AÍFA, 2014; ZENDEHBOUDI *et al.* 2014) Isso decorre devido à elevada eficiência que as RNAs têm para simular processos que envolvem muitas variáveis e comportamento não linear, e a capacidade de gerar modelos com robustez suficiente para simular situações complexas. As RNAs são processadores inteligentes compostas de um grande

número de unidades de processamento simples, ou seja, nós ou os neurônios, que são propostos, imitando a forma de cérebro humano (DUTTA e GUPTA 2010; KAMARI *et al.* 2015). Assim, o presente trabalho faz uma abordagem sobre a aplicação de uma modelagem matemática com auxílio de Redes Neurais Artificiais (RNAs) na predição da estabilidade de emulsões do tipo água em óleo (A/O).

Metodologia

Para obtenção do modelo matemático foi escolhido de forma aleatória um tipo de óleo com 21°API e, posteriormente, delimitado um planejamento experimental fatorial completo 2^2 com pontos axiais e quadruplicata no ponto central, com o objetivo de otimizar a quantidade de experimentos. Foi estabelecido o teor de água com valores percentuais compreendidos entre 10 e 40, e a distribuição média de gotas, variando entre 5 e 20 micrometros como variáveis independentes e o percentual de separação da água como variável dependente. Desta forma, foi possível obter um banco de dados para treinamento, validação e teste da RNA's.

As emulsões foram sintetizadas em duas etapas, primeiramente foi feita a homogeneização manual de 150g de óleo com 150g de salmoura (solução aquosa composta 50g de NaCl por litro de água destilada), gerando assim emulsões com teor de água próximo a 50%. A agitação manual foi realizada até o momento de incorporação da salmoura com o óleo. A segunda etapa no processo de emulsão foi realizada com objetivo de cisalhar as gotas, assim foi utilizado um agitador mecânico Preeitech modelo R50, selecionando uma velocidade em torno de 1200 RPM com tempo de 40 segundos e 1 minuto para obter gotas maiores, e 1 minuto e 30 segundos para tamanho de gotas intermediárias. Além disso, foi usado o homogeneizador Ultra-Turrax modelo T-25 Basic – IKA (com velocidade de 6000 rpm com tempo variando de 1 minuto a 2 minutos) com o intuito de obter gotas menores no sistema. Para os estudos de DTGs foi empregada a técnica de difração a laser através do equipamento Mastersizer 2000 (Malvern), onde é necessária a diluição da emulsão em um óleo dispersante (óleo mineral EMCA®70).

Após atingir o valor de DTG desejado (entre 5- 20 μ m), a emulsão é diluída com o próprio petróleo para alcançar o teor de água estabelecido no planejamento experimental. A análise do teor de água foi realizada utilizando o titulador potenciométrico Karl Fischer (Titrimo plus 870 Metrohm). Após determinação da DTG e o teor de água, foi separado uma alíquota para a medição da viscosidade, em cada ponto do planejamento, utilizando um reômetro de tensão controlada fabricado pela Anton Paar (modelo Physical MCR 301). Os diâmetros analisados foi o D(0,5), que representa o diâmetro da mediana.

Para aferir a estabilidade das emulsões, as amostras foram submetidas a teste de separação via centrifugação. Foram usados tubos de vidro com capacidade de 100 ml submetidos a uma rotação de 1300 rpm e os valores de separação foram analisados por 30 minutos (iniciando com 10 minutos) e depois a cada 5 minutos. Desta forma, compõe-se um banco de dados para RNA onde tem-se como dados de entrada o teor de água, DTG, viscosidade, e tempo de separação para obter como resposta o percentual do volume de separação da água. A eficiência de separação estudada nesse processo foi realizada, em percentuais de volume de separação de água em função da concentração de água existente volume total da amostra submetida ao teste.

A implementação da RNA foi realizada com auxílio do software Matlab utilizando a versão R2013a, configurando-a e escolhendo-a arquitetura de treinamento via preceptron de múltiplas camadas, estudando assim a eficiência do modelo. Foram feitas varreduras quanto ao número de neurônios, ao número de camadas escondidas, o algoritmo de treinamento e as funções de ativação. A

seleção da melhor configuração é baseada na observação dos parâmetros estatísticos: coeficiente de determinação (R^2) representado pela Equação 1 e a soma dos erros quadráticos médio (Mean Squared Error) representado pela Equação 2.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{calc}^i - y_{exp}^i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_{calc}^i - \bar{y})^2} \quad (1)$$

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (y_{calc}^i - y_{exp}^i)^2 \quad (2)$$

Onde, y_{calc}^i é i-ésima resposta calculada pelo modelo matemático desenvolvido pela rede, y_{exp}^i é a i-ésima resposta obtida experimentalmente e $\bar{y}$ é a média dos valores observados.

Resultados e Discussão

Devido às limitações das técnicas empregadas e a dificuldade existente em obter os valores, determinadas no planejamento de forma precisa, foi determinado uma margem de erro de $\pm 10\%$ referente aos valores estabelecidos. Desta forma, evidenciam-se na Tabela 1 os valores obtidos nos teste em escala laboratorial. Os valores da viscosidade de cada amostra são medidos sabendo que essa variável é um parâmetro importante na estabilidade das emulsões, pois quanto maior for a viscosidade menor será a velocidade de sedimentação das gotas de água e, conseqüentemente, menor será o percentual de separação (SOUZA *et al.* 2015). Porém, a viscosidade não foi evidenciada no planejamento de forma explícita devido à impossibilidade de controlá-la; já que a viscosidade é uma propriedade intrínseca do fluido.

Tabela 1- valores experimentais referentes ao teor de água, DTG e viscosidade.

Experimento	T.A (% v/v)	DTG (μ m)	Viscosidade (Pa. s)
1	10,4	6,1	0,5676
2	40,3	4,4	2,2000
3	39,8	19,5	1,9757
4	9,9	19,5	0,7545
5	24,1	11,3	0,8361
6	24,0	13,3	0,8361
7	24,8	10,7	0,5538
8	24,8	10,7	0,5538
9	44,8	13,0	2,9412
10	24,0	22,0	0,9702
11	4,1	11,1	0,4995
12	24,9	2,5	1,0178

Logo após a caracterização da emulsão em função do TA e DTG foi observado o volume total de separação de cada amostra, elaborando-se as respectivas curvas cinéticas de separação de acordo com a Figura 1. Observam-se, na tabela 2, os dados de entrada da rede referente à variável tempo e, ao mesmo tempo, temos o percentual total de separação que é a resposta fundamental para o treinamento da rede.

Tabela 2- Percentual de volume de água separado nas emulsões analisadas.

Experimentos	Tempo				
	10 min	15min	20min	25min	30min
1	1,44	3,84	6,24	8,65	10,57
2	0,00	0,00	0,00	2,34	4,68
3	0,00	0,10	0,31	0,77	1,73
4	0,35	1,06	2,50	4,17	6,46
5	0,46	1,87	3,11	4,56	6,22
6	0,92	2,29	4,71	7,08	9,37
7	0,58	2,29	4,11	5,84	7,45
8	0,50	1,89	3,62	5,43	7,05
9	0,00	0,01	0,22	1,11	1,78
10	0,83	3,08	6,67	10,42	14,17
11	3,87	13,32	19,37	27,85	31,48
12	0,00	0,00	0,00	0,20	0,24

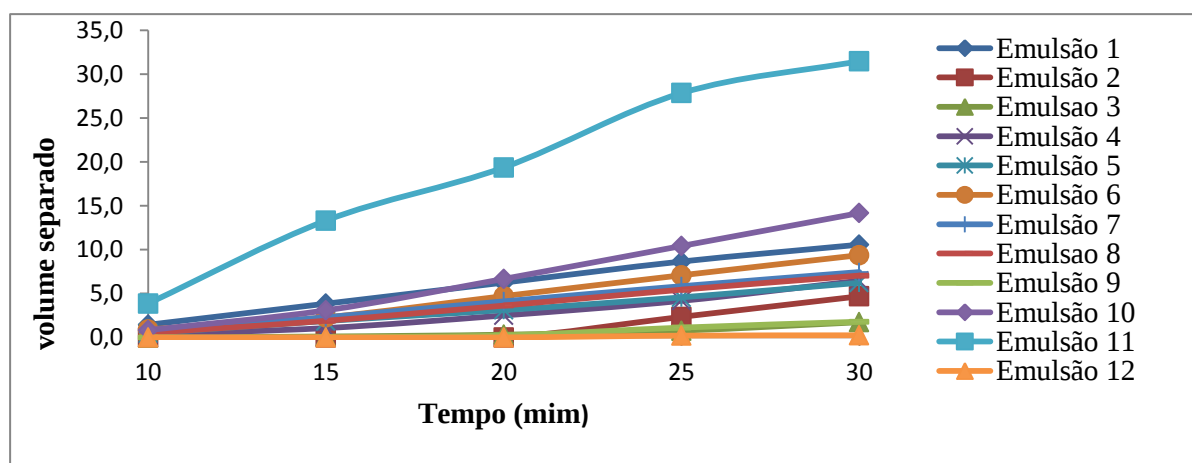


Figura 1- Curva cinética de separação para cada nível do planejamento experimental

A Figura 1 mostra a cinética de separação das emulsões estudadas. Mas especificamente, a emulsão 11 evidencia a forte influência da DTG no percentual de separação final quando comparada com as amostras dos pontos centrais (5, 6, 7 e 8) e com os outros experimentos (1, 2, 3, 4, 9, 10 e 12). Isto pode ser explicado a partir das equações de Stokes e Hadamard e Rybczynski, às quais indicam que a velocidade de sedimentação das gotas de uma emulsão é fortemente dependente do diâmetro ao quadrado das gotas. Desta forma, quanto maior for o diâmetro médio das gotas de uma emulsão maior será a velocidade de sedimentação das gotas e, consequentemente maior será a separação das fases envolvidas. Além disso, a viscosidade é outro parâmetro que pode também estar influenciando na estabilidade das emulsões, isto porque, a viscosidade do óleo é inversamente proporcional à velocidade de sedimentação das gotas (SOUZA *et al.*, 2015).

Para construção do modelo matemático, foi preciso organizar o conjunto de dados com 60 amostras, dividindo-se em duas categorias para treinamento (70% do conjunto de dados) e validação (30% do conjunto de dados) da rede neural. Logo em seguida, foi feita a normalização dos dados referentes aos parâmetros de entrada utilizando a equação 3, com o objetivo de expor todos as variáveis dentro de uma faixa entre -1 e 1 e, desta forma sendo possível eliminar a redundância de dados e a mistura de informações entre variáveis diferentes.

$$pn = 2 \left(\frac{(pi - minp)}{(maxp - minp)} \right) - 1 \quad (3)$$

Onde, pi é o valor da i -enésima variável, $minp$ é o valor mínimo de pi e $maxp$ é o valor máximo de pi .

A definição da melhor topologia da rede neural foi baseada na análise dos parâmetros estatísticos, como o R^2 e o MSE obtidos ao final da simulação. Os parâmetros modificados para avaliação do melhor modelo gerado pela rede foram o algoritmo de treinamento baseados no Backpropagation (Levenberg-Marquardt, gradiente decrescente, gradiente decrescente com momentum, gradiente conjugado), o número de neurônios utilizados na camada escondida e as funções de transferência. Essa última exerce grande influência no processo de aprendizagem da rede neural artificial, e através de seus ajustes é possível minimizar-se os erros da rede. Além disso, foi modificado o número de neurônios na camada escondida variando entre 3 e 20 neurônios. Com a modificação desses parâmetros foi possível observar, à qual topologia a rede produziu uma melhor relação entre aos dados de entrada e saída, e com isso obtiveram-se os melhores resultados de R^2 e MSE

O processo de treinamento foi fixado o número máximo de 3000 iterações em simulações, onde foi utilizada o gradiente decrescente com momentum (traingdm) fixando-se o termo momentum em 0,5. As funções de transferência adotadas foram: a tangente hiperbólica, linear e sigmoide.

Ao analisar os resultados também pode-se concluir que a rede obteve melhores desempenho, quando combinado com duas funções de transferência diferentes: uma na camada escondida (Tangente hiperbólica ou sigmoide) e outra na camada de saída (Linear). Outro fato importante é que os algoritmos de treinamento mostraram-se melhores resultados foram o Backpropagation Levenberg-Marquardt (trainlm) e Backpropagation de gradiente conjugado (traincgb).

A melhor resposta da rede foi obtida quando utilizado as funções de transferência sigmoide na camada escondida e a função linear na camada de saída da rede, utilizando como algoritmo de treinamento o trainlm e o número de neurônios na camada escondida igual à 5 neurônios. Apesar de que essa topologia de rede ser simples, os resultados obtidos foram bons tendo um valor de R^2 igual a 0,9964 e MSE igual a 3,4725. Esses testes de validação servem para determinar o desempenho de predição da rede neural artificial, utilizando-se amostras que não foram apresentadas no processo de treinamento.

Comparando-se os valores preditos pelo modelo e os dados experimentais mostrados, como mostra a Figura 2, observa-se que a RNA criada para predizer o volume de água separada das emulsões de petróleo apresentou-se um bom poder de generalização e, com isso, consegue ter boa eficiência no poder de predição dos valores reais, observando-se que os valores preditos pela rede (linha vermelha) estão bem próximos às respostas obtidos nos experimentos (pontos azuis).

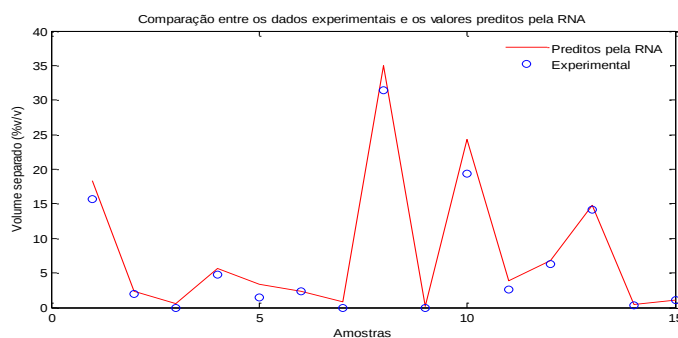


Figura 2- Gráfico de comparação entre os dados experimentais e os valores preditos pela RNA

As regressões lineares feitas durante a etapa de treinamento e de validação da rede são ilustradas na Figura 3 (Linha sólida na figura), enquanto que os dados experimentais (representados pelos pontos na Figura 3). Desta forma, foi traçado a melhor reta que pode representar os dados de ambos $y = t$, onde os dados preditos são iguais aos dados experimentais, (representados pela linha pontilhada na Figura 3). Já coeficiente de correlação da reta que melhor representou estava próximo de 1, obtendo-se uma boa correlação.

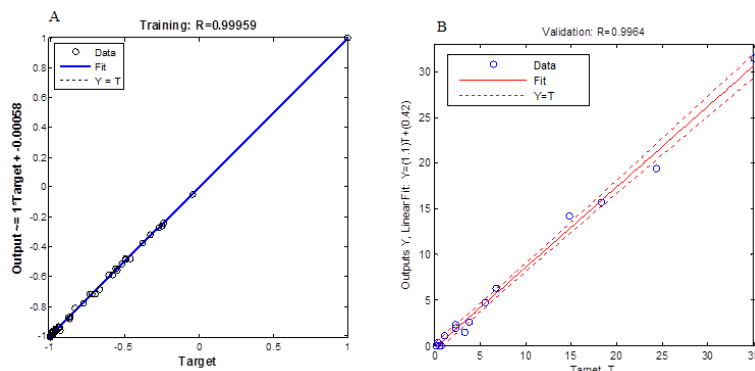


Figura 3-Regressão linear dos dados simulados e experimentais feitas na etapa de treinamento (A) e validação da rede(B).

A Figura 3-A mostra o melhor coeficiente de correlação obtido para os diferentes modelos gerados a partir das variações feitas na configuração no momento de treinamento da rede neural. Enquanto que a Figura 3-B mostra a correlação obtida durante a validação do treinamento da rede neural. Os valores de R^2 obtidos na etapa de treinamento e de validação do modelo neural foram de 0,99959 e 0,9964 respectivamente, esses valores de R^2 mostram-se uma boa eficiência na predição da RNA para esse processo.

Conclusões

Após a confecção do banco de dados seguindo uma metodologia de experimentos previamente definidos, obteve-se um banco de dados suficiente para treinar e validar a rede neural artificial no software Matlab®.

Com base nos resultados de definição da topologia da rede neural pode-se concluir que apesar de que o número de amostras do banco de dados foi reduzido, a rede neural apresentou-se um bom desempenho para o processo analisado. Os melhores resultados obtidos foram utilizando a topologia com 5 neurônios na camada escondida, selecionando-se a função sigmoide como função de transferência na camada escondida, função linear na camada de saída e algoritmo de treinamento do tipo Backpropagation Levenberg-Marquardt.

A partir destes resultados podem-se concluir que as redes neurais artificiais são um bom artifício para a modelagem de processos não-lineares, como é o caso do processo de predição para estabilidade de emulsões de petróleo, obtendo-se assim uma boa correlação entre os dados experimentais e o modelo (próximo ao $R^2=1$).

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Tiradentes (UNIT), Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) pela infraestrutura e apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

ARAUJO, A. M. SANTOS, L. M. FORTUNY, M. MELO, R. L. F. V. COUTINHO, R. C. C. E SANTOS, A. F. Evaluation of Water Content and Average Droplet Size in Water-in-Crude Oil Emulsions by Means of Near-Infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels*, 22, 3450–3458, 2008.

BOUYER, E.; MEKHLOUFI, G.; ROSILIO, V.; GROSSIORD, J.L.; FLORENCE AGNELY. Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: Alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field? *International Journal of Pharmaceutics*, 436, p. 359–378, 2012.

BORGES, G. R. FARIAS, G. B. BRAZ, T. M. SANTOS, L. M. AMARAL, M. J. FORTUNY, M. FRANCESCHI, E. DARIVA, C. SANTOS, A. F. Use of near infrared for evaluation of droplet size distribution and water content in water-in-crude oil emulsions in pressurized pipeline. *Fuel* 147, p. 43–52, 2015.

CURBELO, F. D. S. **Recuperação Avançada de Petróleo Utilizando Tensoativos**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química/ UFRN, Natal, RN, Brasil, 2006.

DUTTA S, GUPTA J. PVT correlations for Indian crude using artificial neural networks. *J Petrol Sci Eng* 72, p. 93–109, 2010.

KAMARI, A. BAHADORI, A. MOHAMMADI, A. H. On the determination of crude oil salt content: Application of robust modeling approaches. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 000, p. 1–9, 2015.

MATSUNAGA, V. Y. **Curso de Redes Neurais utilizando o Matlab**. Belém, Pará, 2012.

SILVA, I. N.; SPATTI, D. H.; Flauzino, R. A. **Redes Neurais artificiais: para engenharia e ciências aplicadas**. São Paulo: Artiber, 2010.

SOUZA, W. J., SANTOS, K. M. C., CRUZ, A. A., FRANCESCHI, E., Dariva, C., SANTOS, A. F., SANTANA, C. C. Effect of water content, temperature and average droplet size on the settling velocity of water-in-oil emulsions, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, p.455-464, 2015.

THOMAS, J.E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, in: Interciência, Rio de Janeiro, 2004.