

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



TÍTULO DO TRABALHO:

SÍNTESE E QUEBRA DE EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA (O/A) VIA AQUECIMENTO E ADITIVAÇÃO COM NONILFENOL POLIETOXILADO

AUTORES:

Heithor Syro Anacleto de Almeida, Geraldine Angélica Silva da Nóbrega, Diego Ângelo de Araújo Gomes, Rafael Stefano Costa Mallak, Francisco Klebson Gomes dos Santos, Alyane Nataska Fontes Viana

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO

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.

SÍNTESE E QUEBRA DE EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA (O/A) VIA AQUECIMENTO E ADITIVAÇÃO COM NONILFENOL POLIETOXILADO

Abstract

During the oil production processes in mature fields large amount of water is injected to increase the pressure and performing the removal of oil, as well as other large amount of water is used in crude oil desalting process in order to remove salts present in the extracted oil. Therefore, due to turbulence during the transportation of waste from the above processes, water and oil emulsions are formed. The emulsions generated by the above described processes generate problems in pipelines transporting emulsions as well as in industry, in addition the water contamination by the waste dump of the production and the oil extraction process. Aiming not only to avoid such problems is important to offer a suitable destination for residues from production, to take advantage of the existing oil in emulsions, reuse the large amount of water used in the process and prevent damage generated by the disposal of waste into the environment. In the present work we studied the demulsification of the emulsion O/W of water produced by the thermostatic bath with the addition of non-ionic surfactants of the type nonylphenol polyethoxylated (4-6 EO). The oil in water emulsions are natural in oil extraction processes, especially when there is the use of water injection for oil recovery. These emulsions can cause corrosion in transportation pipelines, and if they pass to the refinery, diminish the quality of some products. In addition to the damage caused industries, the concentration of oil present in industrial waste is regulated by CONAMA, establishing a monthly average oil concentration of 29 mg/L in waste water, and daily maximum of 42 mg/L. The methodology used in this work included the synthesis of O/W emulsions with a content of 10% (v/v) by mechanical stirring and as an assessment parameter was used the test bottle. To the emulsion separation process were used three nonionic surfactants at several concentrations together with the use of a thermostatic bath. The results showed that the best emulsion breaking occurred to nonylphenol 4 and 6 EO with 50% efficiency oil separation when present in higher concentrations. In conclusion, that the surfactants used can increase the breaking emulsion with increasing concentration, even for surfactants above the CMC concentration values, and the HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) of the surfactant used can be used as an important factor to the breaking process.

Introdução

Durante o processo de produção de petróleo é comum o aparecimento de água proveniente do mecanismo de recuperação secundária por injeção de água. Devido à turbulência durante o transporte dos resíduos dos processos acima, emulsões de água e óleo – as emulsões podem ser de água em óleo (A/O) ou de óleo em água (O/A) – são formadas, ou devido ao gradiente de pressão existentes no subsolo de onde petróleo é extraído (ARAÚJO, 2004).

As emulsões geram problemas nas tubulações, além da contaminação das águas pelo despejo dos resíduos do processo de produção e extração do petróleo. Como a emulsão residual apresenta viscosidade mais alta que o petróleo desidratado ele necessita de um custo energético para transporte mais elevado, como também pode causar problemas de corrosão (EVDOKIMOV; LOSEV, 2014).

Visando não apenas em evitar tais problemas é importante oferecer um destino adequado aos resíduos da produção, para aproveitar o óleo existente nas emulsões, reutilizar a grande quantidade de água usada nos processos e evitar danos gerados pelo descarte dos resíduos no meio ambiente.

1. CARACTERÍSTICAS DAS EMULSÕES DE PETRÓLEO E LEGISLAÇÃO

As emulsões podem ser classificadas em óleo em água (O/A), óleo é a fase dispersa e a água a fase contínua; e água em óleo (A/O), água é a fase dispersa e o óleo a fase contínua (IIDA et al., 2007).

Segundo Daltin (2011), uma das regras básicas da tecnologia de emulsões é que tensoativos mais solúveis em água tendem a proporcionar emulsões O/A mais estáveis, e que tensoativos mais solúveis em óleo são mais indicados para emulsões A/O.

Os agentes emulsificantes responsáveis pela estabilidade das emulsões são tensoativos naturais presentes no petróleo bruto. Sjöblom et al. (apud (EVDOKIMOV; LOSEV, 2014) explana que esses tensoativos podem, entre outras substâncias, ser resinas, asfaltenos, ácidos naftenicos e sólidos finos úmido. Porém, é acreditado por Lee (1999) apud (DAAOU; BENDEDOUCH, 2011), que entre esses compostos os asfaltenos sejam os principais responsáveis pela estabilidade da emulsão. As emulsões O/A são estabilizadas por tensoativos de alto BHL e a quebra dessas emulsões pode ser feita pelo aumento da solubilidade do tensoativos em água (DALTIM, 2011).

No caso das emulsões com petróleo brasileiro onde as moléculas de óleo são grandes, as macromoléculas, apresentando ângulo de contato com a água de aproximadamente 90°. Portanto, um agente umectante para desbalancear esse ângulo e assim desestabilizar a emulsão, permitindo que as macromoléculas sejam umectadas pela água ou pelo óleo da emulsão e abandonem a interface (DALTIM, 2011).

O artigo 5º da resolução nº 393 de agosto de 2007, anexo 1, declara que o descarte de água produzida deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

2. MECANISMOS ENVOLVIDOS NA QUEBRA DE EMULSÃO

SEDIMENTAÇÃO. A sedimentação juntamente com a ascensão ocorre em virtude da diferença de densidade existente nas fases internas e contínua da emulsão. Esse movimento foi estudado por Stokes, que deduziu uma fórmula para calcular a velocidade de ascensão ou sedimentação de uma gotícula esférica em uma fase contínua (DALTIM, 2011).

FLOCULAÇÃO. Segundo Araújo (2004) a floculação é um aglomerado de gotas em agregados irregulares nos quais ainda é possível reconhecer cada gota de forma individual. Dessa forma, a floculação consiste na formação de agregados de gotas que podem sedimentar rapidamente, e se as condições forem favoráveis as gotas podem sofrer coalescência.

COALESCÊNCIA. A coalescência é um fenômeno irreversível no qual as gotas perdem a sua identidade e na maioria dos casos é a etapa lenta do processo de quebra da emulsão (ARAÚJO, 2004).

3. CONSIDERAÇÕES SOBRE OS PRODUTOS DESEMULSIFICANTES E PROPRIEDADES DOS TENSOATIVOS

Segundo Araújo (2004), a eficiência dos produtos desemulsificantes à base de copolímeros de óxido de etileno e propileno é muito dependente da relação entre as partes hidrofílicas e lipofílicas (BHL).

Nas pesquisas realizadas por Khutoryanskil et al. (1981), utilizando produtos desemulsificantes à base de copolímeros de óxido de etileno e propileno, revelaram que os produtos mais eficientes são aqueles situados na faixa de BHL entre 6,8 e 8,8.

BALANÇO HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICO. O conceito de BHL dos tensoativos surgiu em 1949, introduzido por Driffin como uma alteração na regra de Bancroft com o intuito de torná-la mais

quantitativa e funcional. Assim, o conceito de HLB nada mais é que um balanço quantitativo entre as características hidrofílicas e lipofílicas de uma molécula em solução (DAL TIN, 2011). Abaixo a tabela 1 relaciona a aplicação comum dos tensoativos com seu BHL.

Tabela 1 – Aplicação dos tensoativos em função do BHL

BHL	Aplicação
3-6	Emulsificante A/O
7-9	Agente molhante
8-14	Emulsificante O/A
9-13	Detergente
10-13	Solubilizante
12-17	Dispersante

Fonte: (HOLMBERG et al., 2007).

CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA. O agregado molecular, de tamanho coloidal, em equilíbrio com as moléculas a partir das quais são formadas é chamado de micela (DELNUNZLO, 1990). Sua formação ocorre a partir de uma certa concentração, chamada de Concentração Micelar Crítica (CMC), quando as moléculas adicionadas se reúnem em agregados com a parte polar em contato com a água e suas camadas hidrófobas orientadas para o interior, para poder ter um mínimo de superfície em contato com o diluente (SCRIVEN, 1977).

Metodologia

Os experimentos foram desenvolvidos no laboratório de Físico-Química do Instituto Federal do Rio Grande do Norte- IFRN, Campus Mossoró.

1. PREPARO DAS EMULSÕES

As emulsões foram sintetizadas utilizando 180 mL de água destilada e 20 mL de petróleo bruto submetidos a agitação mecânica, utilizando um agitador *Hamilton Beach* HM D200-CE, a 16000 rpm durante 10 min.

2. ADIÇÃO DO TENSOATIVO

Foram utilizados três tensoativos comerciais para a quebra de emulsão. Os tensoativos escolhidos são descritos na tabela 2.

Tabela 2 – Informações dos tensoativos

Produto	Descrição Química	Aparência a 25 °C	HBL	CMC (g/L)*
R18	Nonilfenol 1,8 EO	Líquido	5,3	0,0430
R40	Nonilfenol 4 EO	Líquido	8,9	0,0922
R60	Nonilfenol 6 EO	Líquido	10,9	0,57357

Fonte: (Adaptando de Oxiteno® YSAMBERTT et al.*, 1998)

Dessa maneira, a adição do tensoativos foi feita após a adição da emulsão a um tubo cônico, e em seguida foi feita a homogeneização da solução por meio de inversões.

3. EFEITO DA TEMPERATURA E TESTE DA GARRAFA

Para avaliar a influência da temperatura durante a desmulsificação foi utilizado um Banho Ultratermostático FANEM 116. Um tubo cônico graduado específico para medir a quantidade de água e sedimentos foi introduzido no banho termostático, onde foram feitas aferições, com intervalo de 10 minutos, sobre a quantidade de óleo bruto separado. A faixa de temperatura utilizada durante o processo varia entre 25 a 70° C.

A avaliação da quantidade de óleo separada, consequentemente da eficiência do desemulsificante, foi feita pelo teste da garrafa a partir da utilização de um tubo cônico cilíndrico graduado, indicado na figura 1, que permite medir a quantidade de óleo separado da emulsão durante o aquecimento.

Figura 7 – Tudo cônico graduado



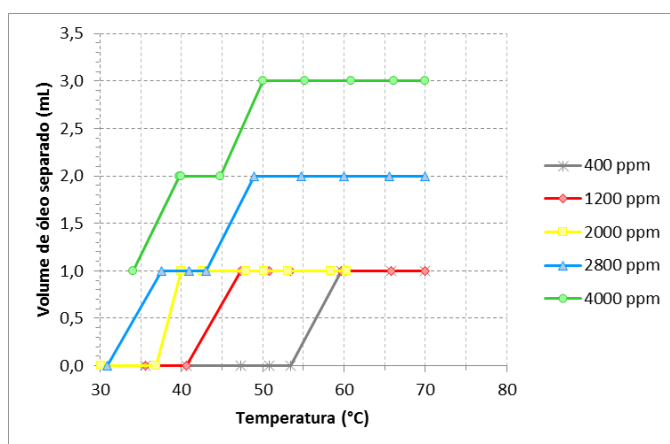
Fonte: (ARAÚJO, 2004).

Resultados e Discussão

1. CONCENTRAÇÃO DE TENSOATIVO VERSUS VOLUME DE ÓLEO SEPARADO

As emulsões contidas neste tópico apresentam teor de 10% O/A e ausência significativa de eletrólitos.

Gráfico 1 – Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o R18.

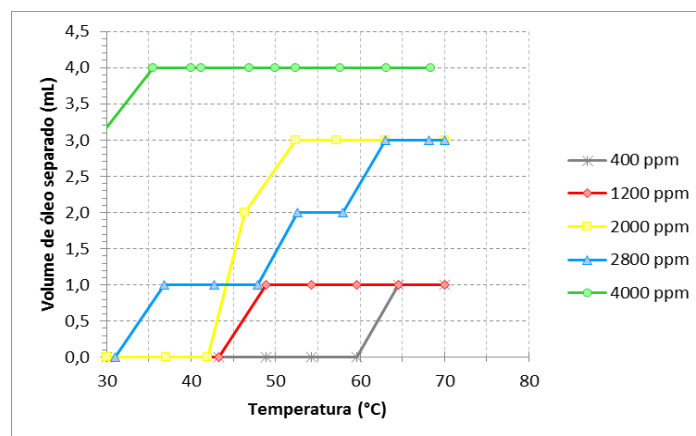


Fonte: (Autoria própria, 2015).

Analisando o gráfico 1, pode-se observar que a estabilização na separação do óleo da emulsão usando o R18 ocorreu por volta de 50 °C, com exceção da concentração em 400 ppm, onde a estabilização só ocorreu em 60 °C. Como já esperado, a quebra da emulsão foi ocorrendo de acordo com o aumento da temperatura, que está de acordo com trabalhos realizados de maneira semelhante por DE SARLES et

al. (2014) e DUAN et al. (2014). É perceptível que o aumento da temperatura favorece a atuação do tensoativos, visto que nas concentrações de 4000 ppm e 2800 ppm foram encontrados os melhores resultados de quebra da emulsão, com 2 mL de óleo separado.

Gráfico 2 - Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o R40.



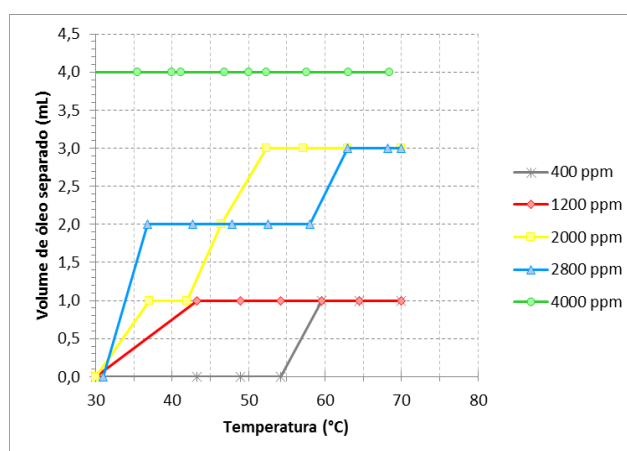
Fonte: (Autoria própria, 2015).

O gráfico 2 mostra o volume de óleo separado por aquecimento em 5 concentrações diferentes de R40.

De acordo com o gráfico 2, nota-se que a estabilização da separação de óleo da emulsão usando o R40 ocorreu por volta de 60 °C, com exceção da concentração em 400 ppm, onde a estabilização só ocorreu em 65 °C. Seguindo o comportamento esperado, a quebra da emulsão ocorre a medida que aumenta a temperatura. Porém, a atuação do tensoativos ao longo das variadas concentrações não ocorre seguindo um padrão nítido. As concentrações de 2000 ppm e 2800 ppm obtiveram melhores valores de quebra de emulsão, em comparação as outras concentrações, ambos com 3 mL de óleo separado. Porém, a concentração de 4000 ppm não teve um bom resultado, com apenas 1 mL de óleo separado. Os melhores resultados podem ser explicados tendo em vista uma maior proximidade do BHL do R40 (8,9) que o R18 (5,3) da faixa de otimização de desemulsificantes, 6,8 e 8,8 (KHUTORYANSKII et al.).

O gráfico 3 mostra o volume de óleo separado por aquecimento em 5 concentrações diferentes de R60.

Gráfico 3 - Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o R6-.



Fonte: (Autoria própria, 2015).

A partir do Gráfico 3, nota-se que a estabilização da separação de óleo da emulsão usando o R60 ocorreu por volta de 60 °C, com exceção da concentração de 2800 ppm, onde a estabilização só ocorreu em 63 °C. Seguindo o comportamento esperado, a quebra da emulsão ocorre a medida que aumenta a temperatura. Porém, diferente dos tensoativos anteriores, na concentração de 4000 ppm não houve separação de óleo da emulsão. Já nas concentrações de 2000 ppm e 2800 ppm houveram bons resultados, ambos com 3 mL de óleo separado.

A concentração de 400 ppm, nos três tensoativos utilizados, realizou a quebra da emulsão apenas na faixa de temperatura entre 50 °C e 60 °C. Isto deve-se ao efeito da temperatura sobre a CMC dos tensoativos, onde o aumento da temperatura causa redução da CMC dos tensoativos não-iônicos, como mostra o estudo de MIRANDA (2008).

2. CONCENTRAÇÃO DE TENSOATIVOS VERSUS EFICIÊNCIA DE EXTRAÇÃO

As emulsões preparadas continham teor de 10%, em volume, de O/A, em 80 mL emulsão coletados para o teste da garrafa. A quantidade máxima de óleo presente nas emulsões era de 8 mL, assim foi possível realizar a construção de uma tabela que relaciona a eficiência da extração do óleo das emulsões com a concentração do tensoativos em cada ensaio experimental. O cálculo da eficiência de extração foi realizado utilizando a equação 1.

$$\xi = \frac{\text{volume de óleo separado}}{\text{volume total de óleo}} \times 100 \quad 1$$

Tabela 3 – Eficiência de extração versus Concentração dos Tensoativos.

	CONCENTRAÇÃO				
TENSOATIVO	400 ppm	1200 ppm	2000 ppm	2800 ppm	4000 ppm
R18	12,5%	12,5%	12,5%	25%	37,5%
R40	12,5%	12,5%	37,5%	37,5%	50%
R60	12,5%	12,5%	37,5%	37,5%	50%

Fonte: (Autoria própria, 2015)

Analisando a tabela 3, vemos que os melhores resultados são encontrados para as concentrações mais altas, além que a concentração de 4000 ppm, realizou a quebra de 50% da quantidade de óleo separado da emulsão para o R40 e R60.

Conclusões

Com este trabalho, concluímos que mesmo com um BHL não adequado para a desemulsificação, os tensoativos utilizados apresentaram um desempenho razoável para o processo de quebra de emulsão. Concentrações acima da CMC não apresentam resultados significativos para a quebra de emulsão visto que há formação de micelas e estas favorecem a estabilidade da gotícula do óleo na água.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPQ à UFERSA e ao IFRN pelo apoio e incentivo a pesquisa.

Referências Bibliográficas

- ARAÚJO, M. M. S. de. **Estudo de quebra de emulsões de petróleo utilizando microemulsões e célula de desidratação eletrostática**. 2004. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte. 2004.
- DAAOU, M.; BENDEDOUCH, D. Water pH surfactant addition effects on the stability of an Algerian crude oil emulsion. **Jornou of Saudi Chemical Society**. Irã, p. 333-337, 1 jul. 2011.
- DALTIN, Decil. **Tensoativos: Química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.
- EVDOKIMOV, Igor N.; LOSEV, Aleksandr P.. Microwave treatment of crude oil emulsions: Effects of water content. **Journal of Petroleum Science And Engineering**. Moscou, Russia, p. 24-30, 15 fev. 2014.
- DELNUNZLO, M. J. Tensoativos e suas aplicações básicas. **Aerossol & Cosméticos**, p. 14-22, 1990.
- DE SARLES, V. N. G. de; SALDANHA, M. C. G. G.; DOLINSKY, M. C. B.; SIMÕES, A. L. C. Avaliação da eficiência da separação da água do óleo com produtos químicos de base polimérica. **Revista de Engenharia da Universidade Católica de Petrópolis**, v. 8, n. 2, p. 56-67, 2014.
- DUAN, M.; MA, Y.; FANG, S.; SHI, P.; ZHANG, J.; JING, B.; Treatment of wastewater produced from polymer flooding using polyoxyalkylated polyethyleneimine. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 160-167, 2014
- IIDA, P. H.; SCHEER, A. P.; WEINSCHUTZ, R. Estudo do efeito da água em emulsões de petróleo. In: 4º **CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS**. Campinas - Sp: Abpg, 2007. v. 4, p. 21 – 24.
- KHUTORYANSKIL, F. M.; LEVCHENKO, N.do; NIKOLAEVA, N. M.; MAKAL'SKAYA, E. N. Efficiency of demulsifiers of diproksamin type in relation to HLB. **Petroleum and Gas Processing**, [s.1.], 6, 50-51, 1981.
- SCRIVEN, L. E. **Micellization solubilization and microemulsions**. New York: Plenum Press, 1977. V. 2.