

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo comparativo da quebra de emulsões água em óleo utilizando sistemas microemulsionados a base de tensoativo sintetizados e comerciais

AUTORES:

Walisson dos Anjos Andrade¹, Gabriel Passos da Cruz, Maria Susana Silva, Maria Fernanda Oliveira Santos, Gabriel Francisco da Silva, João Paulo Lobo dos Santos

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Sergipe – UFS

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

ESTUDO COMPARATIVO DA QUEBRA DE EMULSÕES ÁGUA EM ÓLEO UTILIZANDO SISTEMAS MICROEMULSIONADOS A BASE DE TENSOATIVOS SINTETIZADOS E COMERCIAIS

Abstract

During the oil exploration stages, water may be emulsified in the oil. This is one of the major problems facing the oil industry, as it causes various complications in the areas of production, transportation and refining, as well as increasing operating costs. Among the various methods of treatment of existing emulsions, the use of microemulsion systems appears as a versatile and economical option due to its physicochemical properties. Thus, the present work aims to evaluate the performance of the ionic surfactant synthesized from the Saponified Moringa Oil (OMOS) and the commercial surfactant L19 in microemulsion systems, applying them in the breakdown of petroleum emulsions. In the determination of the diagrams from the surfactant (T) of OMOS, distilled water was used as the aqueous phase (Fa), moringa oil as oil phase (Fo), two types of alcohol as cotensoactive (C) amyl alcohol and N-butanol, with different C/T ratios. For the determination of the diagrams using the L19 commercial surfactant, distilled water (Fa), pine oil (Fo) and n-butanol (C) were used, with different C/T ratios. The experimental design of the Scheffé network was carried out with oil of °API 24 and Basic Sediments and Water (BSW) equal to 24% was observed for a period of 30 minutes and every 3 minutes, with the reading of the separated water volume. The results of the diagrams showed that L19 commercial surfactant has a microemulsion region higher than the system composed of the OMOS surfactant when using the C/T=10 ratio. For both systems, n-butanol obtained the best performance as a coater. When using the OMOS, it was observed that the largest microemulsion and gel regions were obtained with a cosurfactant (C/T) ratio equal to 1. The emulsion breaking test for the systems using the microemulsion with OMOS obtained an efficiency of 3.33% of separation, much lower compared to the use of the microemulsion with the commercial surfactant L19, which obtained an efficiency of 56.67%. It is concluded that for breaking A/O type emulsions, the microemulsion system using the commercial L19 surfactant is more competitive than the OMOS system.

Introdução

O petróleo geralmente é produzido em concomitância com a água, seja devido às propriedades inerentes do reservatório ou como consequência dos processos de recuperação secundária. Devido a isso, durante as etapas de produção, a água pode vir emulsionada no petróleo.

Uma emulsão é formada quando dois líquidos imiscíveis sofrem forte agitação e por consequência são levados a um íntimo contato, ocorrendo à dispersão de um deles, sob a forma de gotículas, no outro líquido. O que garante a sua estabilização é a presença de agentes emulsificantes (composto de caráter anfifílico), que dificulta a coalescência das gotículas da fase dispersa. No caso da água emulsionada no petróleo, a fase dispersa é a água e a fase contínua é o petróleo (A/O) (KURNET, 2007).

A presença de água emulsionada no petróleo deve ser removida nos processos de tratamento, pois, além de reduzir o valor comercial do produto, a mesma ocasiona vários problemas operacionais. Alguns desses são: aumento da viscosidade do petróleo, formação de incrustações e hidratos, corrosão de equipamentos e perda de eficiência dos processos catalíticos (ARAÚJO, 2004).

A estabilidade da emulsão de água em petróleo depende de propriedades físico-químicas (quantidade de emulsificantes naturais, presença de sólidos finos, tamanho das gotas e volume da fase dispersa), das condições que a mesma foi formada e do seu grau de envelhecimento (KURNET, 2007). Diante desse contexto e da necessidade de garantir valores residuais mínimos de água e sais no óleo, foram desenvolvidos vários métodos que são aplicados de acordo com as características dos campos. Como

alternativa têm-se os Sistemas Microemulsionados (SMs), que por possuírem um grande poder de solubilização tanto de substâncias polares quanto apolares, elevada área interfacial, alta estabilidade e baixa tensão interfacial, se mostram adequados para o tratamento em questão (SOARES, 2010).

Souza et al. (2015) avaliaram o desempenho de tensoativos comerciais em microemulsões aplicados na quebra de emulsão de petróleo do tipo água em óleo. SOUZA et al., 2016 avaliaram a influência do tamanho da cadeia carbônica do cotensoativo em SMs utilizados na separação da água do petróleo.

O objetivo deste trabalho foi comparar o desempenho de sistemas microemulsionados a base de tensoativo comercial e sintetizado na quebra de emulsões de Água/Óleo. O tensoativo sintetizado foi obtido a partir da saponificação do óleo de Moringa Oleífera Lam.

Metodologia

Determinação do BSW e °API:

Para a determinação do teor de água e sedimentos (BSW) foi empregada a ABNT NBR 14647. Já para determinação da massa específica do petróleo líquido a 15,55 C° (60°F) utilizou-se o método do picnômetro. A partir disso, pode-se determinar o grau API (°API), uma função hiperbólica da densidade (Equação 1), comumente usada na indústria do petróleo (ROSA et al., 2011).

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho_{amostra@60^{\circ}F} / \rho_{w@60^{\circ}F}} - 131,5 \quad (1)$$

Onde $\rho_{amostra@60^{\circ}F}$ e $\rho_{w@60^{\circ}F}$ são a densidade do petróleo e da água a 60°F, respectivamente.

Obtenção e estudo dos sistemas microemulsionados:

O procedimento utilizado para a obtenção dos diagramas pseudoternários, bem como a região de microemulsão, baseou-se na determinação dos pontos de solubilidades máximas de C/T (cotensoativo/tensoativo) nas fases aquosa e oleosa, por meio de titulações volumétricas (SOUZA et al. 2015). Esses pontos são caracterizados pela mudança de aspecto do sistema, que sob agitação, passa de turvo para límpido, ou vice-versa, indicando a entrada e saída da região de ME, respectivamente. Neste trabalho foi aplicado o óleo de moringa saponificado - OMOS e desemulsificante comercial (L19) como tensoativo, n-butanol e álcool amílico como cotensoativo, óleo de moringa e de pinho como fase oleosa, água destilada como fase aquosa e variou-se a razão C/T em 1, 5 e 10.

Para a seleção do diagrama a ser aplicado na separação água-óleo, foi considerado aquele que gerou uma grande região de microemulsão, visto que esta é a área de interesse no estudo. Além disso, foi considerado o álcool que obteve o melhor desempenho como cotensoativo, pois estes possuem a capacidade de reduzir significativamente a tensão interfacial entre a fase oleosa e a fase aquosa.

Já na escolha dos pontos dentro das regiões de microemulsões dos diagramas anteriormente selecionados, adotou-se o planejamento experimental que utiliza da rede de Scheffé. Partindo-se da hipótese de um modelo linear de grau um (Equação 2), constrói-se um triângulo equilátero dentro da região a ser estudada (Winsor IV), onde cada vértice representa um ponto a ser analisado e o ponto central serve para a validação do sistema (Figura 1.a) (SOUZA et al., 2015).

$$Y = A.X_1 + B.X_2 + C.X_3 \quad (2)$$

Para que o modelo linear seja validado, é necessário que o valor obtido teoricamente fique bem próximo ao encontrado experimentalmente. Caso contrário, parte-se para a hipótese de modelo linear grau dois (Equação 3), cuja metodologia consiste em aumentar do número de pontos analisados e a

validação se dá com os pontos centrais de cada triângulo equilátero, ou seja, os pontos 8, 9 e 10 (Figura 1.b). Essa interação deve ser feita até que ocorra a validação do sistema (SOUZA et al., 2015).

$$Y = A.X_1 + B.X_2 + C.X_3 + D.X_1.X_2 + E.X_2.X_3 + F.X_1.X_3 \quad (3)$$

Figura 1 - Rede de Scheffé. a) Grau 1, b) Grau 2. Fonte: SOUZA et al., 2015.



Por alusão teórica, sabe-se que o aumento de temperatura ocasiona a mudança de regiões de Winsor, ou seja, provoca a turbidez nas microemulsões (BARROS NETO, 1996). Desta forma, os sistemas microemulsionados foram submetidos a aquecimento. Para tal fato, os pontos anteriormente selecionados foram submetidos a um aumento gradativo de temperatura, trabalhando-se em um intervalo de 30 °C a 90 °C, sendo avaliados macroscopicamente a cada gradiente de 10 °C.

Quebra de emulsões água em óleo:

Nessa etapa do trabalho, 25 ml do petróleo emulsionado e 1,25 ml de SM (fração correspondente a 5 % do volume do óleo) foram misturados em um tubo cônico graduado de 100 ml (SOUZA et al., 2015). Buscando-se adequar às condições de poço, a mistura foi submetida a um banho termostático com temperatura de 60 °C. Assim, os testes foram realizados no intervalo de tempo de 30 minutos e a cada 3 minutos foram efetuadas leituras do volume de água separada.

Resultados e Discussão

Determinação do teor de água e sedimentos:

Com o uso da norma NBR 14647 foi possível determinar o teor de água e sedimentos da amostra de petróleo analisado, chegando-se a um percentual de 24%. Já na determinação da massa específica e, consequentemente, do °API obteve-se os seguintes valores: 0,9072 g/ml e 24, respectivamente.

Análise dos sistemas microemulsionados obtidos:

Inicialmente, foram realizados testes utilizando o Óleo de Moringa Saponificado (OMOS) como tensoativo, o n-butanol e o álcool amílico como cotensoativo, a água destilada como fase aquosa e o óleo de moringa como fase oleosa. A partir disso, variou-se a razão C/T em 1, 5 e 10, obtendo-se seis diferentes diagramas, conforme ilustra as Figuras de 2, 3 e 4.

Figura 2 - Diagramas de fases para C/T = 1, T = OMOS: a) C = Álcool Amílico e b) C = n-butanol.

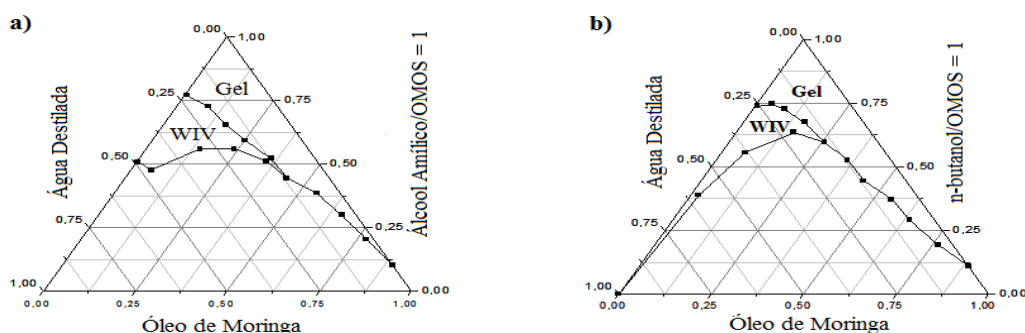
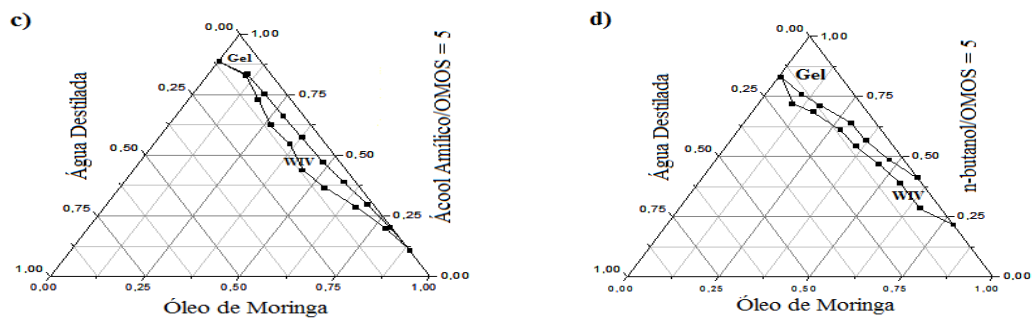
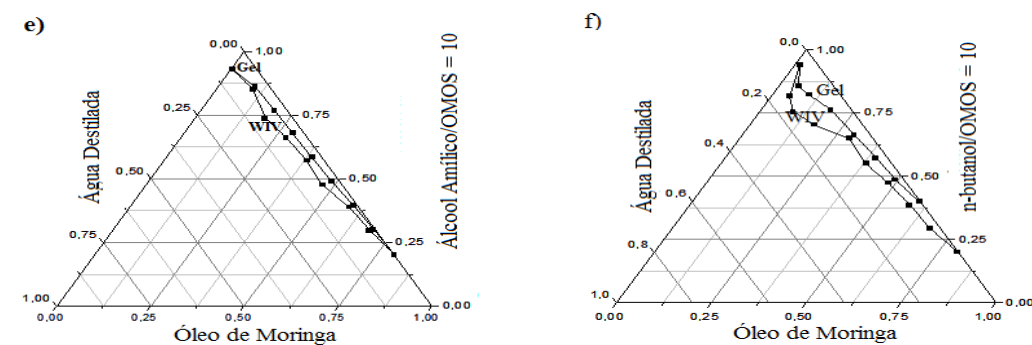
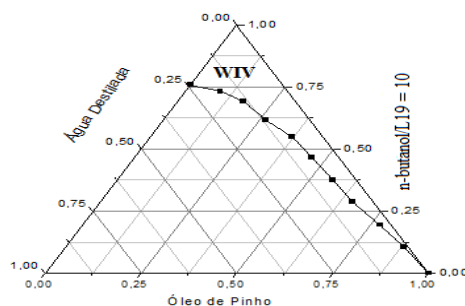


Figura 3 - Diagramas de fases para $C/T = 5$, $T = \text{OMOS}$: c) $C = \text{Álcool Amílico}$ e d) $C = \text{n-butanol}$.Figura 4 - Diagramas de fases para $C/T = 10$, $T = \text{OMOS}$: e) $C = \text{Álcool Amílico}$ e f) $C = \text{n-butanol}$.

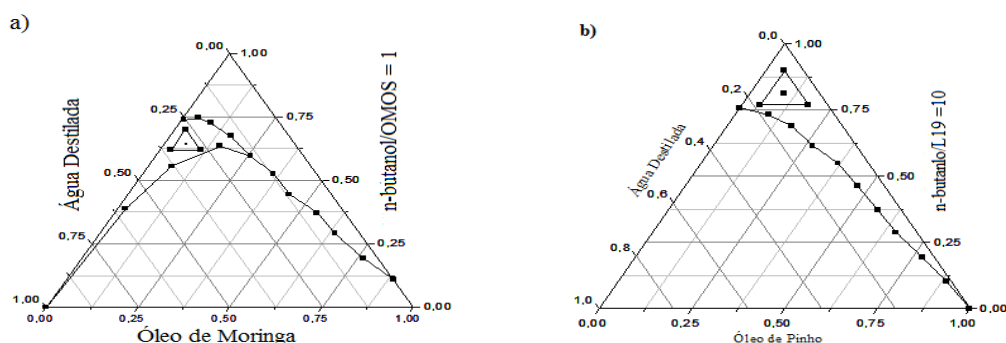
Os diagramas dos sistemas que usaram menores quantidades de cotensoativo ($C/T = 1$) revelaram que o tensoativo utilizado possui maior afinidade por água. Já os casos com maiores quantidades de cotensoativos (aumento da razão C/T para 5 e 10) mostraram uma mudança no comportamento, passando-se a ter uma maior afinidade por óleo. Esse fato pode ser explicado, pois a adição de álcoois provoca a diminuição do valor de BHL do surfactante empregado, e, conseqüentemente, favorecem a formação de sistemas microemulsionados do tipo A/O (HO et al., 1996). Além do mais, pode-se observar que à medida que diminui a razão C/T a região de ME fica mais evidente, resultado que não é interessante do ponto de vista econômico, visto que o tensoativo é a parte mais onerosa do sistema. Já a mudança no cotensoativo não alterou de forma significativa a região de microemulsão, no entanto, o n-butanol proporcionou uma melhor solubilidade dos componentes na formulação do SM.

Em outro momento do presente trabalho, foi desenvolvido um sistema microemulsionado a partir de um desemulsificante comercial (denominado de L19) como tensoativo, n-butanol (álcool com melhor desempenho nos casos anteriores) como cotensoativo, água destilada como a fase polar e óleo de pinho como a fase apolar, pois o óleo de moringa com esta composição não formou microemulsão. Para início deste estudo, optou-se pelo uso da razão C/T igual a 10, visando à economia do uso do desemulsificante. Porém, como pode ser observada na Figura 5, a área de WIV para esse caso foi bem superior ao das Figuras 2, 3 e 4. Portanto, resolveu-se não testar outras razões C/T .

Figura 5 - Diagrama de fases para $C/T = 10$, $T = \text{L19}$ e $C = \text{n-butanol}$.

De acordo com os critérios levantados, foi-se selecionado os diagramas das Figuras 3.b e 5. A partir destes, foi-se possível determinar os pontos dentro da região de interesse (Winsor IV), para que pudessem ser aplicados na quebra da emulsão do petróleo. Desta forma, partiu-se para a determinação da rede Scheffé onde, inicialmente, foi-se adotado o grau unitário (Figura 6).

Figura 6 - Rede de Scheffé: a) n-butanol/OMOS = 1, b) n-butanol/L19 = 10.



Cada vértice do triângulo equilátero representa um ponto do SM a ser devidamente preparado e estudado. Já o ponto central (Ponto 4) é usado na validação do planejamento experimental (Tabela 1).

Tabela 1 - Percentual em massa de cada elemento para preparo dos pontos a serem analisados.

	n-butanol/OMOS = 1			n-butanol/L19 = 10		
	$X_{C/T}$	X_O	X_A	$X_{C/T}$	X_O	X_A
Ponto 1	70,00%	3,00%	27,00%	90,00%	5,00%	5,00%
Ponto 2	62,00%	3,00%	35,00%	77,00%	5,00%	18,00%
Ponto 3	62,00%	11,00%	27,00%	77,00%	18,00%	5,00%
Ponto 4	64,67%	5,67%	29,66%	81,33%	9,33%	9,33%

Da Tabela 1 é possível verificar que o SM a base do tensoativo OMOS formou pontos de microemulsão ricos em água e com menores proporções de C/T e de óleo, enquanto que o SM a base do tensoativo formou pontos de microemulsão com menor quantidade de água e maiores proporções de C/T e de óleo. Isto é importante, visto que a combinação na proporção destes constituintes pode influenciar na quebra da emulsão A/O, como será visto mais adiante. Além disso, a partir de análises macroscópicas dos resultados, verificou-se que em 90 °C os pontos escolhidos não apresentaram turbidez (separação de fases). Logo, esse fato possibilita a aplicação de temperaturas de 60 °C na quebra de emulsão de petróleo usando os sistemas microemulsionados estudados.

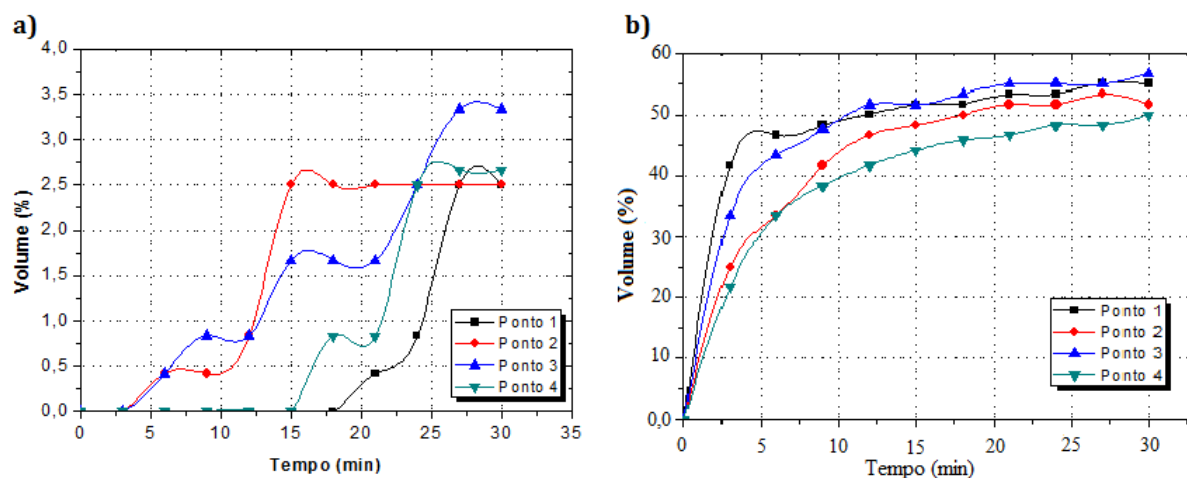
Aplicação na quebra de emulsões de petróleo:

Na continuidade dos procedimentos experimentais, os pontos selecionados foram testados e os resultados da quebra de emulsão A/O foram acompanhados por 30 minutos e a cada 3 minutos foram feitas leituras do volume da fase aquosa separada. Por meio das Figuras 7a e 7b, observa-se o comportamento da eficiência de separação para o BSW de 24% em função do tempo.

O modelo linear da rede Scheffé (Equação 2) consiste no primeiro estudo do comportamento das respostas obtidas. Os coeficientes do sistema representam os pontos 1, 2 e 3, enquanto que as soluções equivalem aos valores determinados experimentalmente para eficiência de quebra de emulsão do

petróleo. A validação do modelo se dá com a aplicação dos seus respectivos pontos 4, admitindo-se um intervalo de erro de 0 a 10% para a aceitação.

Figura 7 - Eficiência da quebra da emulsão de petróleo versus o tempo para o sistema microemulsionado utilizando: a) n-butanol/OMOS = 1, b) n-butanol/L19 = 10.



A Equação 4 representa o modelo matemático de quebra de emulsão para a ME obtido para a razão OMOS/n-butanol = 1. Já a Equação 5 representa o modelo matemático de quebra de emulsão de petróleo para a microemulsão usando L19/n-butanol = 10:

$$0,022.X_{C/T} + 0,122.X_O + 0,022.X_A = Q \quad (4)$$

$$0,556.X_{C/T} + 0,684.X_O + 0,300.X_A = Q \quad (5)$$

A partir da Equação 4, aplicou-se o ponto 4 da microemulsão de OMOS, resultando em uma eficiência de 2,77%. Desta forma, ao comparar com o valor obtido experimentalmente para o ponto em estudo, obtém-se um erro de 3,76%, indicando que o modelo apresentado é válido para o sistema analisado. De maneira análoga, usou-se a Equação 5 e aplicou-se o ponto 4 da microemulsão de L19, resultando em uma eficiência de 54,40%. Assim, obteve-se um erro de 8,80%, indicando que o modelo apresentado é válido para o sistema analisado.

A partir dos resultados obtidos, pode-se observar que a ME produzida a partir do OMOS ($C/T = 1$) teve uma baixa eficiência de separação de fases. Esse fato pode ser justificado, pois segundo estudos anteriores, o dado sistema é rico em água, o que favorece a formação de estruturas do tipo diretas que ao entrarem em contato com a emulsão de petróleo, não tendem a solubilizar as gotículas de água. Esse fato é comprovado no caso da ME obtida a partir do L19 obteve uma eficiência bem significativa, pois a mesma é um sistema rico em óleo. Além disso, a combinação do aumento na proporção C/T aliada ao maior teor de óleo no caso da ME obtida a partir do L19 auxilia na melhoria da eficiência de separação.

Conclusões

A quebra de emulsões do tipo A/O foi avaliada a partir do desenvolvimento de sistemas microemulsionados constituídos por diferentes tensoativos. De acordo com os estudos realizados foi possível verificar que o sistema microemulsionado obtido com n-butanol/OMOS = 1 não foi eficaz na quebra de emulsão de O/A, apresentando separação da fase aquosa de 3,33%, para um BSW de 24 % e em um tempo de 30 minutos. Já a ME obtida com desemulsificante comercial atingiu uma separação de 56,7%. Esses resultados mostram que as microemulsões ricas em água, apresentam baixa eficiência

no tratamento de emulsão de petróleo, pois favorecem a formação de estruturas inversas, assim como os SMs com maiores proporções de óleo e C/T favorecem a separação.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Federal de Sergipe, o Laboratório de Tecnologias Alternativas, Fundação de Apoio à Pesquisa Tecnológica do Estado de Sergipe (Fapitec/SE) e a Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo suporte para realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

ARAÚJO, M. M. S. Estudo de Quebra de Emulsões de Petróleo Utilizando Microemulsões e Célula de Desidratação Eletrostática. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Áreas de Concentração: Tecnologia de Tensoativos e Processos de separação, Natal/RN, Brasil, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14647: Produtos de petróleo – Determinação de água e sedimentos em petróleos e óleos combustíveis pelo método de centrifugação. Rio de Janeiro, 2010.

BARROS NETO, E. L. Extração de Cobre Utilizando Microemulsões: Otimização e Modelagem. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ/PPGEQ, 1996.

HO, H.; HSIAO, C.C.; SHEU, M.T. Preparation of microemulsions using polyglycerol fatty acid esters as surfactant for the delivery of protein drugs. *J. Pharm. Sci.*, WA, v.85, p.138-143, 1996.

KURNET, R. (Org.). Apostila de Processamento Primário de Petróleo da Universidade Petrobrás. Rio de Janeiro, 2007.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D.; Engenharia de Reservatórios de Petróleo, Primeira Edição, Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2011, Pág.: 56.

SOARES, A. P. J. Obtenção e Estudo das Propriedades de Novas Formulações de Fluidos de Corte Microemulsionados. Monografia, UFRN, Programa de Recursos Humanos PRH 14 – ANP, Departamento de Engenharia Química. Natal, 2010.

SOUZA, D. R. Q. A.; OLIVEIRA, L. A.; FERREIRA, G. F. D.; LOBATO, A. K. C. L.; SANTOS, L. C. L. Avaliação de Tensoativo Comerciais em Sistemas Microemulsionados na Quebra de Emulsão de Petróleo. I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Campina Grande, 2015.

SOUZA, D. R. Q. A.; FERREIRA, G. F. D.; LOBATO, A. K. C. L.; SILVA, A. C. M.; SANTOS, L. C. L. Influência do cotensoativo em sistemas microemulsionados. *Revista Eletrônica de Petróleo e Gás*. Ano 4, n.2, p. 33-42, abr./set. 2016.