

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA FRAÇÃO DOS COMPONENTES DO SISTEMA MICROEMULSIONADO NA QUEBRA DE EMULSÃO

AUTORES:

VICTÓRIA ALLES SANTANA DE JESUS ¹, MARIA FERNANDA OLIVEIRA SANTOS², JOÃO PAULO LOBO DOS SANTOS ³, ACTO DE LIMA CUNHA⁴

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Avaliação da Influência da Fração dos Componentes do Sistema Microemulsionado na Quebra de Emulsão

The study of microemulsion systems has sparked interest in the oil industry because of its potential to solve problems that occur during the production of a reservoir. This problem is related to the water content produced together with the oil that comes in emulsified form. This emulsion can cause problems in the production chain, including increased pumping costs, inorganic scale, corrosion, among others. Therefore, this work aims to develop a microemulsion system based on four constituents: surfactant, coactive, water and oil, besides performing a statistical evaluation of the influence of the components on the breakdown of the A / O emulsion. Three microemulsion systems were performed: the first with saponified babassu oil (OBS), n-butanol and babassu oil, the second with saponified babassu oil (OBS), n-butanol and toluene and the third with saponified babassu oil (OBS), isoamyl alcohol and toluene. Among the three systems, the first was the most developed and therefore selected for statistical analysis. The point applications of this system were performed in an oil with 40.33°API, 16% BSW and viscosity of 0.0053 Pa.s (5.3 cP). The results showed that the site with 12% oil, 11% water and 77% C / T generated a larger emulsion breakdown. This result is consistent with the statistical forecast of the experiment and the analysis made through the response surface, pareto graph and analysis of variance. In addition, it was found that the C / T component is the most significant variable in emulsion breaking.

Keywords: Microemulsion, Emulsion breaking, Babaçu oil.

1. Introdução

O estudo sobre sistemas microemulsionados têm fomentado muito interesse da indústria devido as suas amplas potencialidades e aplicações. Uma das aplicações é na indústria petrolífera, na qual durante a produção de um reservatório, o petróleo é produzido juntamente com teores de água emulsionada. Isso pode causar problemas em toda a cadeia de produção e, entre eles, o aumento nos custos de bombeamento e escoamento, incrustação inorgânica nos equipamentos, corrosão, entre outros. Portanto, é crescente a demanda por melhores eficiências de separação e tratamento da água emulsionada. Essa água pode ser produzida na forma de “água livre” (fração que se separa facilmente da mistura com o óleo) ou na forma de emulsão (KOKAL, 2005). Uma das formas de tratamento para quebrar essa emulsão e evitar problemas é a aplicação de um sistema microemulsionado eficiente.

As microemulsões são sistemas dispersos, termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos e monofásicos, formados a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos, normalmente imiscíveis, na presença de tensoativo e cotensoativo (ROSSI et al., 2007). O termo “microemulsão” é utilizado para designar sistemas de fases micro heterogêneas que podem ter quatro constituintes: tensoativo, cotensoativo, água e óleo. Estas podem ser representadas através diagramas pseudoternários (Oliveira et al., 2017).

O cotensoativo é responsável pela estabilidade termodinâmica das microemulsões, especialmente quando tensoativos iônicos são utilizados, como os sais sódicos de ácidos graxos, denominados sabões (OLIVEIRA et al., 2001). O álcool adsorve-se no filme interfacial e assim modifica o parâmetro de empacotamento do tensoativo (CURRI et al., 2000). Além disso, esses álcoois incluem a diminuição da viscosidade do sistema, prevenindo a formação de estruturas rígidas, tais como géis e precipitados, e ainda reduzem a tensão interfacial (CRUZ, 2013).

A natureza do tensoativo é, em grande parte, um fator determinante da formação de microemulsões (CRUZ, 2013). Os agentes tensoativos facilitam a interação de substâncias pouco miscíveis ou totalmente imiscíveis devido à característica de atuar na interface de dois substratos promovendo o contato entre eles (BARROS NETO, 1996). O tensoativo a base de óleo de babaçu possui baixo BHL e

tendem a formar microemulsões A/O, e é um tensoativo predominantemente na fase oleosa, que está em equilíbrio com um "excesso" de fase aquosa que tem uma concentração muito baixa de tensoativo (CRUZ, 2013). Vale salientar que o valor de BHL mais alto indica maior solubilidade em água (FANU, 2011; FAN et al., 2009).

Portanto este trabalho estuda a eficiência de três sistemas microemulsionados distintos, analisando a influência dos parâmetros: tensoativo, cotensoativo e álcool na região de microemulsão. Além disso, foi aplicado o melhor sistema desenvolvido em uma amostra de petróleo para avaliar a influência dos constituintes do sistema microemulsionado na quebra de emulsões água em óleo.

2. Metodologia

O procedimento experimental foi subdividido em cinco etapas: caracterização da amostra de petróleo, formulação do tensoativo, desenvolvimento do sistema microemulsionado, comprovação da subsistência da microemulsão e aplicação.

Para caracterização do petróleo foram realizadas algumas análises com uma amostra de um petróleo vindo de um campo da bacia Sergipe/Alagoas. A massa específica foi determinada através do método do picnômetro e a classificação do óleo (° API) foi determinado através de cálculos conforme descrito em Andrade et al. (2017). Em seguida definiu-se o teor de água e sedimentos (BSW) através do método da destilação de acordo com os procedimentos descrito na norma ABNT NBR 14647:2010. Por fim, foi estabelecido a viscosidade através do procedimento descrito na norma ABNT NBR 10441:2014.

A formulação do tensoativo foi realizada utilizando processo de saponificação do óleo de Babaçu *in natura* de acordo com a metodologia disponível em (Andrade et al. 2017).

Para o desenvolvimento do sistema microemulsionado foram utilizados quatro componentes, a saber: água, óleo, cotensoativo e tensoativo, na qual foram descritos através do diagrama de fases pseudoternário. Estes diagramas pseudoternário foram obtidos utilizando o processo de titulação volumétrica, onde é adicionado em um béquer uma alíquota de óleo e razão de C/T pré-estabelecida. No experimento essa proporção da massa total da mistura entre C/T e óleo foi fixado em dois gramas. Posteriormente, titulou-se a mistura com água destilada mantendo-se à temperatura ambiente até o ponto de viragem. Este ponto é determinado pelo aspecto translúcido e homogêneo que sucede ao aspecto turvo, sob agitação ou vice-versa e representa, respectivamente, a saída e a entrada da região de Winsor IV (microemulsão) (GOMES, 2009).

O procedimento experimental dessa etapa foi subdividido em três partes: o primeiro, foi realizado com óleo de babaçu saponificado (OBS) como tensoativo, n-butanol como cotensoativo e óleo de babaçu *in natura*. Além disso, foi utilizado três tipos de razão C/T (1, 5 e 10) com o objetivo de realizar uma análise crítica e assim eleger a razão C/T mais eficiente para selecionar a maior região de microemulsão. O segundo foi realizado com (OBS) como tensoativo, n-butanol como cotensoativo, e tolueno como fase oleosa. Já o terceiro foi realizado com (OBS) como tensoativo, álcool isoamílico como cotensoativo, e tolueno como fase oleosa. Para estes últimos dois sistemas foi utilizada apenas a razão C/T=10, uma vez que foi verificado que a região de microemulsão aumentava com o aumento desta razão. O ponto de partida da proporção dos componentes utilizados no experimento foi 0% de óleo e 100% C/T e posteriormente variando-se as concentrações de óleo e C/T de forma inversamente proporcional que não ultrapassasse uma massa total de duas gramas.

Em seguida foi realizado a comprovação do sistema microemulsionado através do teste de centrifugação. Este avalia a estabilidade física dos sistemas e comprova a formação ou não do sistema microemulsionado (Oliveira et al. 2017).

A última etapa consiste na aplicação do sistema microemulsionado mais eficiente na quebra de emulsão A/O. Primeiramente, foi selecionado pontos dentro do domínio das regiões de microemulsão para serem testados. Para o óleo foi selecionado 12% como porcentagem mínima e 25% como porcentagem máxima. Para a água foi selecionado 11 % como porcentagem mínima e 24% como porcentagem máxima. Para C/T foi selecionado 64% como porcentagem mínima e 77% como porcentagem máxima. Além disso, o teste foi feito em uma faixa de temperatura de 60 ± 3 °C, pois é a temperatura média do óleo produzido pelos poços. Os testes para avaliação da influência dos constituintes do sistema microemulsionado na quebra da emulsão foi realizado através de um planejamento fatorial utilizando a configuração para design de experimentos para superfícies triangulares que resultou em um total de 10 experimentos. Para misturar cada combinação, foi utilizado tubos cônicos graduados em um banho com temperatura controlada de 60 ± 3 °C. Vale salientar, que primeiro adiciona-se o óleo e depois a alíquota de microemulsão (5% do volume da amostra de óleo) nesta respectiva ordem para evitar mistura por diferença de densidade.

Posteriormente, foi analisado o desempenho de cada combinação em intervalos de tempo de 5 minutos até um resultante final de 30 minutos. Este procedimento foi feito em duplicata e a média destes foi inserida no software Statistic 8.0 para análise, onde foi utilizado um nível de confiança de 95 %. Por fim, foi feito uma comparação entre os resultados experimentais e consequentemente a obtenção e validação do modelo.

3. Resultados e Discussão

A partir da caracterização da amostra de petróleo obteve-se uma densidade de $0,821 \text{ g/cm}^3$, um °API de 40,33 ; 16 % de BSW e viscosidade de $0,0053 \text{ Pa.s}$ (5,3 cP). Este tipo de óleo é compatível com um óleo leve, o que irá favorecer a mistura entre a microemulsão e a emulsão A/O e consequentemente poderá facilitar o processo de separação.

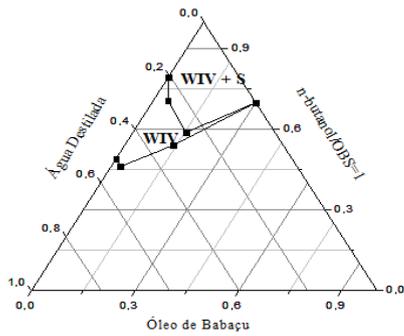
As figuras 1, 2 e 3 correspondem aos diagramas do sistema 1 para as razões C/T=1, 5 e 10. Diante da comparação entre estes diagramas, percebe-se que o C/T= 10 possui maior região de Winsor IV, logo para os diagramas das etapas seguintes foram feitos apenas com o C/T=10. Isto se torna interessante, pois além de reduzir o consumo de tensoativo facilita na escolha dos pontos que serão utilizados na etapa de quebra de emulsão. Da figura 4 é possível verificar que a troca da fase óleo do sistema microemulsionado de óleo de babaçu para tolueno foi prejudicial, visto que acarretou a redução da área de microemulsão quando comparado com o sistema mostrado na figura 3. Isto dificulta na escolha dos pontos a serem testados na quebra de emulsão de água em petróleo, o que não é interessante.

Diante dos diagramas com razão C/T=10 obtidos nas três etapas, percebe-se que o diagrama da figura 5 resultou em uma maior área de Winsor IV. Isso porque o álcool isoamílico possui uma maior cadeia carbônica. Além disso, foi percebido que nos sistemas onde possui tolueno como fase oleosa houve maior solubilização do tensoativo. Isso porque o óleo de babaçu possui uma cadeia alquílica maior que a do tolueno. O Tolueno é totalmente apolar o que faz solubilizar melhor e mais rápidos os princípios ativos.

Entretanto, Santos et al., (2018) fez uma aplicação do sistema 1 e 3 com C/T=10 em um óleo com teor de BSW de 24 %, °API de 23,57 e viscosidade de $(0,361\pm 0,005) \text{ Pa.s}$ e obteve como maior quebra de emulsão para o sistema 1, o que torna preferível para análise estatística, independentemente do tamanho de sua região de microemulsão.

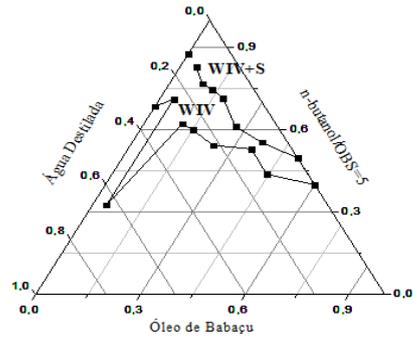
Figura 1: C/T = 1, T = OBS, C= n-butanol

Figura 2: C/T=5, T=OBS, C=n-butanol



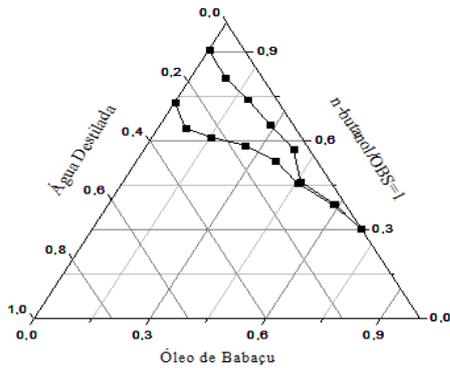
Fonte: Próprio autor

Figura 3: C/T=10, T=OBS, C=n-butanol



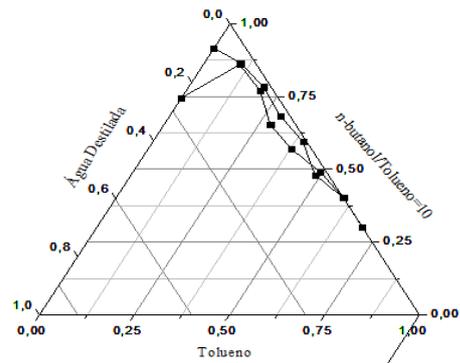
Fonte: Próprio autor

Figura 4: C/T=10, T=OBS, C=n-butanol

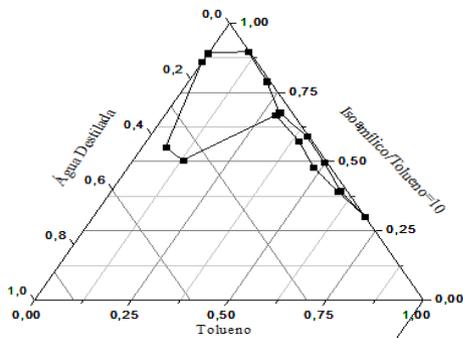


Fonte: Próprio autor

Figura 5: C/T=10, T=OBS, C=isoamílico



Fonte: Próprio autor

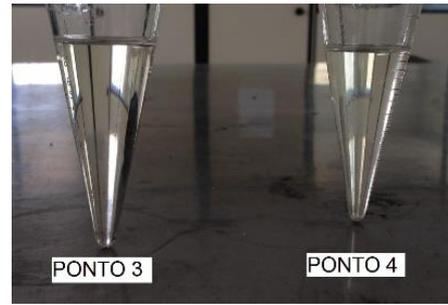
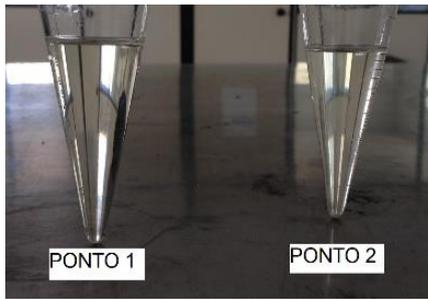


Fonte: Próprio autor

Ao realizar o teste da centrifugação com quatro pontos dentro da região de microemulsão comprovou-se a subsistência dos sistemas microemulsionados através das figuras 6 e 7, onde mostram que as microemulsões permaneceram estáveis.

Figura 6: Ponto 1 e 2. Próprio Autor

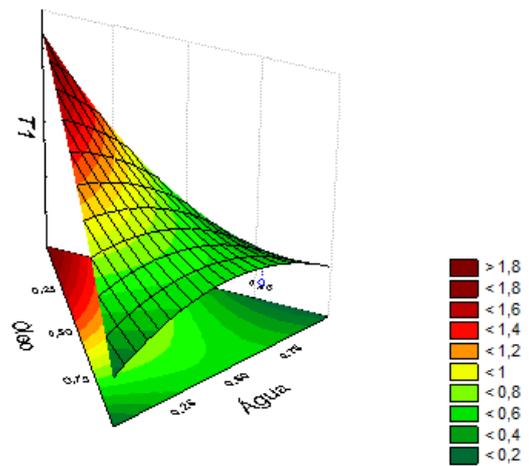
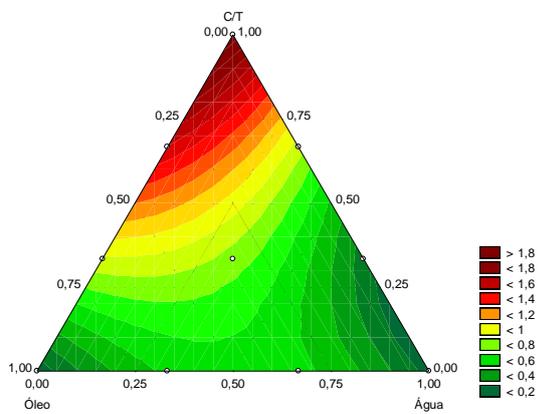
Figura 7: Ponto 3 e 4. Próprio Autor



A partir das figuras 8 e 9 é possível verificar que a maior eficiência de quebra de emulsão ocorre para os pontos que apresentam uma maior fração da razão C/T. Isto mostra que o aumento na razão C/T favorece o processo de separação (eixo T1) e que este componente do sistema é extremamente importante, conforme mostrado na carta de Pareto apresentada na Figura 10.

Figura 8: Superfície de Resposta.

Figura 9: Superfície de Resposta.

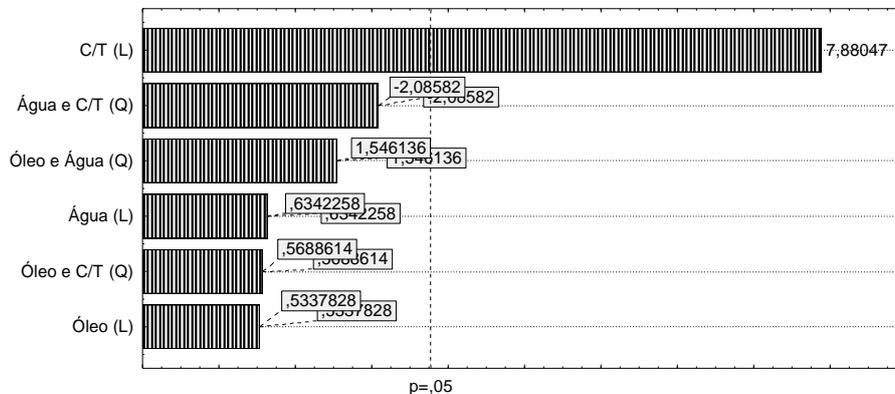


Fonte: Próprio Autor

Fonte: Próprio Autor

Através da carta de Pareto foi possível perceber que entre as variáveis avaliadas, a única que se tornou significativa ao nível de significância de 95% foi a razão C/T, e está de acordo com o comportamento obtido da superfície de resposta.

Figura 10: Carta de Pareto. Próprio Autor



5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

O ajuste do modelo representado pela equação 4, em que Y representa o percentual de separação, A representa o óleo, B representa a água e C representa C/T, mostra que para a probabilidade de significância $p=0,05$, o $F_{\text{calculado}}$ é superior ao F_{tabelado} ($F_{\text{crítico}}$) conforme a tabela 1.

$$Y=0,133*A + 0,158*B + 1,961*C + 1,704*A*B + 0,627*A*C - 2,298*B*C \quad (4)$$

Tabela 11: Análise de variância. Próprio Autor

Fonte da variação	SQ	Gl	MQ	Fcalculado	valor-P	F crítico
Regressão	3,129539	5	0,625908	8,948768	0,02708 2	0,192599
Resíduos	0,279774	4	0,069943			
Erro Puro	0,279774	4	0,069943			
Total	3,409313	9	0,378813			

A análise dos erros através do teste F é importante, pois não adianta obter apenas um modelo com parâmetros significativos, uma vez que modelos com parâmetros significativos muitas vezes podem não representar os dados experimentais. Neste caso é possível confirmar que os erros do modelo são compatíveis com os dados experimentais e o modelo obtido é capaz de representar os dados experimentais.

4. Conclusão

Neste trabalho foi avaliada a eficiência dos constituintes do sistema microemulsionado na quebra de emulsões do tipo água em óleo. Da comparação entre os diagramas com diferentes razões C/T (1,5 e 10) para (C/T=n-butanol/OBS), água destilada como fase aquosa e óleo de babaçu como fase óleo, denominado de sistema 1, foi possível constatar que o aumento da razão C/T provoca um aumento na região de microemulsão.

Além disso, referente a análise estatística da quebra de emulsão, os resultados mostraram através da superfície de resposta e carta de Pareto que o experimento com maior quantidade de C/T favorece a quebra de emulsão e, portanto, no nível de significância avaliado foi o único fator estatisticamente significativo. Ademais, a análise de variância consubstancia que o erro do modelo está compatível com a realidade experimental, ou seja, o modelo obtido é capaz de representar os dados experimentais.

5. Referências Bibliográficas

ANDRADE. W. A. A.; G. P. Cruz1; M. S. Silva; M. F. O. Santos; G. F. Silva; J. P. L. Santos; **Síntese de um tensoativo a base de óleo de Moringa Oleífera Lam. e formulação de sistemas microemulsionados para a quebra de emulsões do tipo água em óleo**, IX Seminário de Pesquisa em Engenharia Química, São Cristovão/SE, Brasil 2017.

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

CRUZ, K. G. **Sistema Microemulsionados à Base de Tensoativos Hidrocarbônicos para Aplicação como Suportes para Dispersão de Compostos Antibióticos**. Dissertação de Mestrado,

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

Universidades Federal de Viçosa, Programa de Pós Graduação em Agroquímica; Viçosa/ MG, Brasil 2013.

CURRI, M. L.; AGOSTIANO, A.; MANNA, L.; MONICA, M. D.; CATALANO, M.; CHIAVARONE, L.; SPAGNOLO, V.; LUGARA, M. Synthesis and Characterization of CdS Nanoclusters in a Quaternary Microemulsion: the Role of the Cosurfactant, *J. Phys. Chem. B*, 104, 8391-8397, 2000.

FAN, Y.; S SIMON,.; SJÖBLOM, J. Chemical Destabilization of Crude Oil Emulsions: Effect of Nonionic Surfactants as Emulsion Inhibitors, *Energy Fuels*, 23, 4575–4583, 2009.

GOMES, D. A. A; **Aplicação de Microemulsões na Solubilização de Frações Pesadas de Petróleo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal/RN, Brasil, 2009.

OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V. Microemulsões I: Fundamentos teóricos de formação do sistema microemulsionado. *Pharm. Bras.* 1, 8, 73-79, 2001.

OLIVEIRA; NASCIMENTO, Y.I; DANTAS, T.N.C; NETO, A.A.D; **Estudo do tratamento da água produzida por sistema de microemulsão, utilizando óleo de coco como fase oleosa**. Artigo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 9º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento Petróleo e Gás. Rio Grande do Norte, Brasil, 2017.

ROSSI C. G. F. T.; **Inibição á corrosão do aço AISI 1020 em meios ácido e salino, por tensoativo e substância nitrogenadas microemulsionadas**. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte; Programa de Pós-Graduação em Química; Nata/ RN 2007.

SANTOS, M. F. O.; JESUS, V.A.S; SILVA, G.F.; SILVA, M.S; SANTOS, J.P.L; **Desenvolvimento de um tensoativo a base de óleo de babaçu para formulação de sistemas microemulsionados usado para quebra de emulsões do tipo água em óleo**. Artigo, Universidade Federal de Sergipe, III Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2018.