

USO DE SURFACTANTE TRITON-X-100 NA GERAÇÃO DE EMULSÕES DE PETRÓLEO PARA TRANSPORTE EM TUBULAÇÕES

Moana Lyrio Pereira¹; Marchielle Bortole Fonseca²; Marina Rangel Justiniano³; Rejane de Castro Santana⁴

¹ Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo - moanalyrio@hotmail.com

² Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo - marchielle@gmail.com

³ Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo - majustiniano@uol.com.br

⁴ Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo - rejane.santana@ufes.br

RESUMO

Na indústria do petróleo, a formação das emulsões pode desencadear uma série de problemas econômicos e operacionais desde a produção até o refino. As emulsões podem apresentar elevada viscosidade prejudicando o sistema de bombeio e transporte, além de representarem volume ocioso na transferência do petróleo. Pouco se sabe sobre o efeito dos emulsificantes no processo de produção, como por exemplo, nos fatores reológicos responsáveis pelo transporte do produto. Desta forma, emulsões de petróleo estabilizadas por Triton-X-100 foram produzidas e avaliadas quanto a estabilidade, viscosidade, condutividade e tamanho das gotas com o objetivo de obter emulsões de menor viscosidade, visando à redução da perda de carga durante o transporte. Foram preparadas emulsões contendo petróleo e de 10 a 60% (m/m) de soluções aquosas (1,5% m/m de NaCl e 1% m/m de Triton-X-100) no homogeneizador Ultra Turrax a 15.000 rpm/2 minutos. O volume de separação de fase aumentou com o incremento de solução aquosa. Já a transição da emulsão A/O para O/A foi identificada em 20 % (m/m) de água, sendo que está emulsão apresentou um aumento repentino da condutividade, elevada viscosidade, pseudoplasticidade e tamanho de gota. Já as emulsões com maior conteúdo de água apresentaram redução contínua de estabilidade cinética e da viscosidade, porém a viscosidade das emulsões com até 40 % de água apresentaram viscosidade maior que o óleo desidratado.

Palavras chave: emulsões, reologia, Triton x-100, inversão de fase

1. INTRODUÇÃO

Emulsão é a mistura de dois líquidos imiscíveis, sendo que um deles está disperso no outro sob a forma de gotículas. O petróleo é produzido na forma de emulsão devido ao intenso cisalhamento da água e do óleo através da coluna de produção, promovendo uma mistura intensa entre os fluidos na presença de surfactantes naturais do petróleo [THOMAS et al, 2001]. Na indústria do petróleo, as emulsões estão presentes desde a etapa de perfuração até o transporte e podem

causar problemas associados à corrosão e custo de transporte de volumes de água [COUTINHO, 2005].

O tipo de emulsão formada depende de vários fatores. Normalmente quando a fração de volume de uma fase é muito pequena comparada à outra, a fase que possui menor fração é a fase dispersa e a outra é a contínua [DJUVE, et al, 2001]. Emulsões produzidas em campos petrolíferos podem ser do tipo água em óleo (A/O), (gotículas de água em uma fase contínua de óleo), óleo em água

(O/A) ou múltiplas. Emulsões A/O são as mais comuns na área de produção devido à natureza hidrofóbica dos agentes estabilizantes presentes no petróleo [IIDA et al, 2007]. Emulsões múltiplas são mais complexas e geralmente são mais estáveis. São constituídas basicamente de pequenas gotas dentro de gotas maiores dispersas em um meio contínuo [DJUVE et al, 2001].

A natureza do petróleo e sua composição, formada por mais de 500 compostos, faz com que a tendência de formar emulsões varie com o tipo de petróleo, dificultando o trabalho dos engenheiros e projetistas, já que a predição do comportamento da emulsão nem sempre é acertada [IIDA et al, 2007].

Diferentes métodos são utilizados para reduzir a viscosidade do óleo pesado para transporte em dutos, tais como diluição com óleos leves ou álcoois, aquecimento, e o uso de surfactantes para produzir emulsões O/A [SHADI et al., 2010]. A adição de uma solução de surfactante viabiliza a dispersão do óleo na água, formando uma emulsão O/A estável com viscosidade significativamente menor que o óleo desidratado [ASHRAFIZADEH e KAMRAN, 2010], o que leva a uma menor perda de carga e consequente facilidade de bombeamento. Além disso, a água presente na fase contínua (como na emulsão O/A) faz com que o óleo

tenha menos contato com a parede da tubulação, resultando em menor erosão e precipitação dentro do duto [ASHRAFIZADEH e KAMRAN, 2010].

Desta forma, o objetivo principal do presente trabalho é produzir emulsões O/A a partir da adição de Triton-X-100 a fim de reduzir a viscosidade do petróleo e facilitar o transporte do mesmo em tubulações.

2. METODOLOGIA

Para a realização do estudo foram preparadas emulsões de petróleo e essas foram avaliadas quanto à condutividade, comportamento reológico, estabilidade cinética e tamanho das gotas em triplicata. O petróleo utilizado é proveniente de território brasileiro, apresenta 32° API e viscosidade 29,5 mPa.s.

2.1. Preparo das amostras

As emulsões foram preparadas adicionando a solução aquosa ao óleo de petróleo em um béquer em proporções volumétricas distintas resultando em um volume final de aproximadamente 280 mL. A mistura foi homogeneizada no Ultra Turrax T-25 (IKA, Alemanha) com rotação de 15.000 rpm por 2 minutos. As quantidades de solução aquosa (1,5% m/m de NaCl e 1% m/m de

Triton-X-100 (Neon, Brasil) no preparo das emulsão variou de 10 a 60 % (m/m).

2.2. Determinação da condutividade

Imediatamente após a homogeneização da emulsão, utilizando-se um condutivímetro de bancada W12D (BEL Engineering, Itália), determinou-se a condutividade da emulsão (à temperatura ambiente de 25°C) inserindo-se o eletrodo diretamente na amostra.

2.3. Estabilidade cinética

As emulsões foram colocadas em provetas de 50 ml e o volume da fase inferior aquosa separada foi medido ao longo de 14 dias.

2.4. Microscopia e tamanho de gota

As emulsões foram visualizadas em microscópio ótico (Leica, Alemanha) em duas etapas distintas, logo após o processo de homogeneização e 7 dias após o preparo. A análise de imagem foi realizada no software ImageJ para a determinação da distribuição do tamanho de gotas e do diâmetro médio das gotas ou diâmetro de Sauter (d_{32}) (Equação 1). Para isso, 3 imagens foram avaliadas de cada amostra e 100 gotas de cada imagem teve seu diâmetro de gota determinado.

2.5. Reologia

A reologia das emulsões foi avaliada em viscosímetro OFIT Model 900 (Estados Unidos). As curvas de escoamento foram obtidas dentro do intervalo de taxas de deformação entre 0 e 300 s⁻¹, a 25 °C, em três rampas: com ciclo crescente (subida 1), decrescente (descida) e crescente (subida 2). A análise reológica foi realizada imediatamente após o preparo da emulsão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Condutividade

A determinação da condutividade auxilia na identificação do tipo de emulsão, sendo seu valor dependente da natureza da fase externa, além de ser uma técnica frequente de monitoramento da estabilidade das emulsões, verificando a integridade da fase externa.

A Tabela 1 mostra a condutividade das emulsões imediatamente após o processo de homogeneização. A condutividade aumentou repentinamente com a redução do teor de óleo de 90 a 80 % (m/m), indicando a transição de fases A/O para O/A neste intervalo. Em concentrações menores de óleo, a condutividade continuou aumentando como era esperado. O aumento do teor de água provoca a formação de um maior número de gotas de água, além da produção de gotas

maiores. Nesta condição, elas apresentam uma maior interação, resultando em um maior valor de condutividade.

Tabela 1: Condutividades (10^3) S/cm² das emulsões após homogeneização.

% (m/m) de óleo	Condutividade (mS/cm ²)
40	25,90 ± 8,00 ^a
50	19,10 ± 3,61 ^b
60	14,60 ± 2,44 ^c
70	7,37 ± 6,38 ^d
80	4,35 ± 3,64 ^e
90	0,00191 ± 0,000163 ^f

*Letras diferentes indicam diferença significativa ($p > 0,05$) entre a condutividade das emulsões.

3.2. Estabilidade cinética

A estabilidade é uma medida baseada na quantidade de água separada da emulsão ao longo do tempo, sendo influenciada por vários parâmetros como composição do óleo, salinidade e pH da água, volume de água, tamanho e dispersão das gotas, tipo de surfactante e sua concentração. A estabilidade cinética é um importante fator a ser considerado durante o transporte de emulsões na indústria petrolífera assim como no processo de desemulsificação, onde a estabilidade cinética deve ser fortemente reduzida e as fases separadas [SANTOS, 2007].

A Figura 1 mostra a aparência das emulsões e suas fases separadas após 14 dias. Observa-se uma fase superior oleosa, e uma

fase inferior aquosa ainda com alguma coloração indicando a presença de óleo residual.

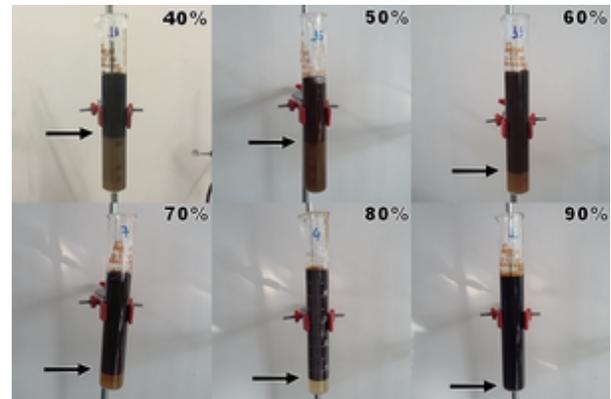


Figura 1: Separação da fase aquosa da fase oleosa em diferentes concentrações de óleo % (m/m).

A Figura 2 apresenta a cinética da separação de fases das emulsões ao longo de 14 dias, enquanto a Tabela 2 mostra o volume final separado após 24 horas e 14 dias. Foi possível perceber que o volume de separação de fase aumentou com o incremento de água nas amostras, assim como foi observado por Abdurahman et al [2012]. As emulsões com menor porcentagem de óleo (40 e 50 % v/v), apresentam a maior separação após as primeiras 24 horas, sendo significativamente diferente das demais. Além disso, estas emulsões apresentaram maior volume separado após 14 dias, sendo que o principal volume separado ocorreu até os 4 primeiros dias (Figura 2). Já as amostras com 60, 70, 80 % (m/m) de óleo apresentam uma separação

de fases contínua ao longo dos 14 dias, enquanto a emulsão com 90 % (m/m) de óleo apresentou somente 0,8 % (m/m) de volume separado.

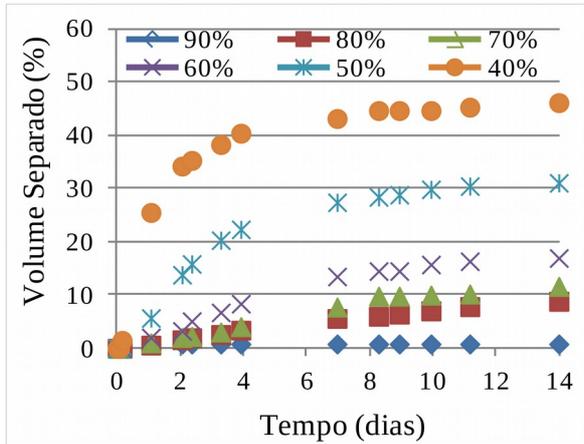


Figura 2: Estabilidade cinética da emulsão contendo 1 % (m/m) de Triton-X-100 ao longo de 7 dias para diferentes porcentagens de óleo.

Tabela 2: Volume de fase aquosa (V, v/v) separada após 14 dias de estocagem.

% (m/m) de óleo	% V (v/v) após 24 horas	% V (v/v) após 14 dias
40	14,19 ± 1,23 ^c	46,8 ^a
50	4,24 ± 1,21 ^b	32,5 ^b
60	1,10 ± 0,16 ^a	19,4 ^c
70	0,44 ± 0,06 ^a	12,9 ^{cd}
80	0,10 ± 0,17 ^a	10,1 ^{de}
90	0,10 ^a	0,8 ^e

* Letras diferentes indicam diferença significativa ($p > 0,05$) entre a estabilidade cinética das emulsões.

3.3. Reologia

As curvas de escoamento em estado estacionário das emulsões estão apresentadas na Figura 3. As emulsões com 90, 50 e 40 % (m/m) de óleo apresentaram comportamento Newtoniano, ou seja, possuem curvas de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento) lineares enquanto as demais (80, 70 e 60 % m/m de óleo) apresentaram comportamento pseudoplástico, o que indica que a razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento (viscosidade dinâmica ou aparente) diminui progressivamente com o aumento da taxa de cisalhamento, com curvas de fluxo potenciais.

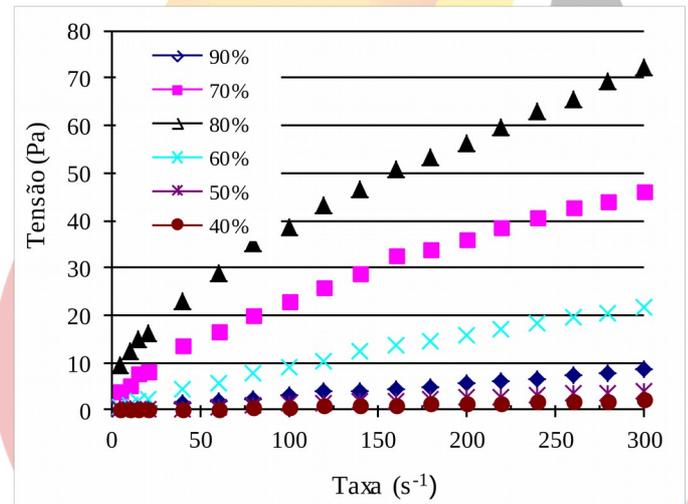


Figura 3: Curva de fluxo das emulsões contendo 1% (m/m) de Triton-X-100 em diferentes concentrações de água (0 – 60 % m/m).

Os índices de comportamento e consistência dos fluidos pseudoplásticos estão apresentados na Tabela 3. Observa-se que a

emulsão com 80 % (m/m) de óleo foi a mais pseudoplástica, sendo que este comportamento reduziu com o incremento de água.

Tabela 3: Parâmetros reológicos das emulsões pseudoplásticas.

% (m/m) de óleo	Índice de consistência (k)	Índice de comportamento (n)
80	4,36 ± 0,89 ^a	0,50 ± 0,02 ^a
70	1,75 ± 0,55 ^b	0,58 ± 0,05 ^a
60	0,17 ± 0,03 ^b	0,85 ± 0,04 ^b

*Letras diferentes indicam diferença significativa ($p > 0,05$) entre os índices das emulsões.

A viscosidade a 100 s⁻¹ das emulsões está apresentada da tabela 4. Assim como todo o comportamento reológico, a viscosidade de uma emulsão é dependente da viscosidade da sua fase externa, das proporções entre as fases externa e interna e também do tamanho das partículas dispersas na fase contínua [AZZINI, 1999]. A viscosidade aumentou bruscamente com o a redução do teor de óleo de 90 a 80 % (m/m), e reduziu continuamente em concentrações maiores de água, confirmando a formação de emulsões O/A nesta condição. Este decréscimo da viscosidade com o aumento da concentração de água também foi observado por Hasan, Ghannam e Esmail [2010] e Zaki [1997].

Tabela 4: Viscosidade (mPa.s) a 100 s⁻¹ das emulsões.

% (m/m) de óleo	Viscosidade (mPa.s)
90	26,70 ± 3,67 ^{ab}
80	415,30 ± 38,74 ^d
70	246,40 ± 23,05 ^c
60	88,55 ± 1,20 ^b
50	14,35 ± 1,06 ^a
40	7,05 ± 0,91 ^a

*Letras diferentes indicam diferença significativa ($p > 0,05$) entre a viscosidade das emulsões.

3.4. Microscopia e tamanho de gota

A microestrutura e o diâmetro médio das gotas (d_{32}) das emulsões estão apresentados nas Figuras 4 e 5 e Tabela 5. Os sistemas apresentaram gotas polidispersas em um meio contínuo. Não foram observadas gotas nas microscopias das emulsões com 90 % (m/m) de óleo, provavelmente por se tratarem de emulsões A/O.

As gotas medidas imediatamente após a homogeneização apresentaram diâmetro médio entre 1,9 µm a 6,1 µm, sendo observado um aumento significativo no tamanho da gota de 90 para 80 % (m/m) de óleo, onde ocorre a inversão de fases. Em concentrações menores de óleo ocorreu um decréscimo do diâmetro, variando entre 3,15 µm e 4,0 µm. Após 7 dias de preparo das emulsões, o tamanho médio de gotas aumentou significativamente, variando entre 6,7 µm e 9,5 µm.

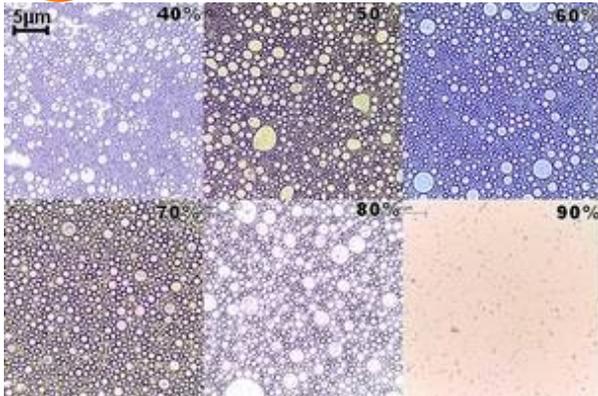


Figura 4: Microscopia realizada imediatamente após a homogeneização das amostras contendo 40 - 90% de óleo.

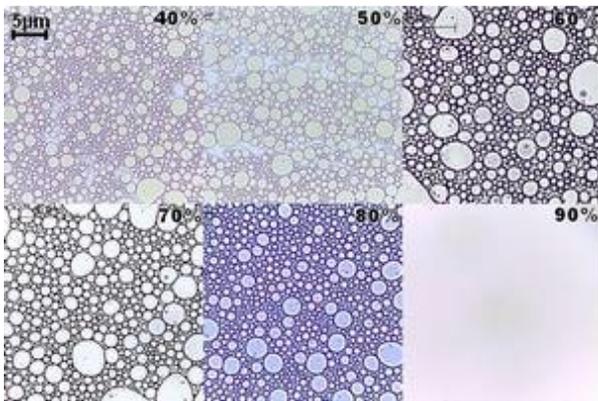


Figura 5: Microscopia realizada 7 dias após a homogeneização das emulsões contendo 40 – 90% de óleo.

Tabela 5: Diâmetro médio das gotas (d_{32}) das emulsões imediatamente e 7 dias após a homogeneização.

% (m/m) de óleo	Imediatamente	7 dias
90	$1,92 \pm 0,05^d$	-
80	$6,09 \pm 0,63^c$	$7,89 \pm 0,94^{ec}$
70	$4,02 \pm 0,41^b$	$8,11 \pm 0,40^{eda}$
60	$3,15 \pm 0,28^a$	$9,53 \pm 1,95^{db}$
50	$3,87 \pm 0,82^b$	$8,87 \pm 1,44^a$
40	$3,22 \pm 0,18^a$	$6,69 \pm 0,75^{ca}$

*Letras diferentes indicam diferença significativa ($p > 0,05$) entre os dados de diâmetros das gotas das emulsões na mesma coluna.

A distribuição do tamanho de gotas (DTG) é um parâmetro importante na caracterização de uma emulsão, pois influencia várias outras propriedades como viscosidade e taxa de coalescência [RAMALHO e OLIVEIRA, 1999; KOKAL, 2005]. A Figura 6 apresenta os dados de distribuição do tamanho de gotas das emulsões imediatamente após a homogeneização. A emulsão com 80 % (m/m) de óleo apresentou maior polidispersidade, com gotas entre 1 e 9 μm , enquanto as emulsões com 40, 50, 60 e 70 % (m/m) de óleo apresentaram gotas entre 1 e 7 μm . Já a emulsão A/O com 90 % (m/m) de óleo apresentou menores tamanhos de gotas, entre 1 e 3 μm .



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

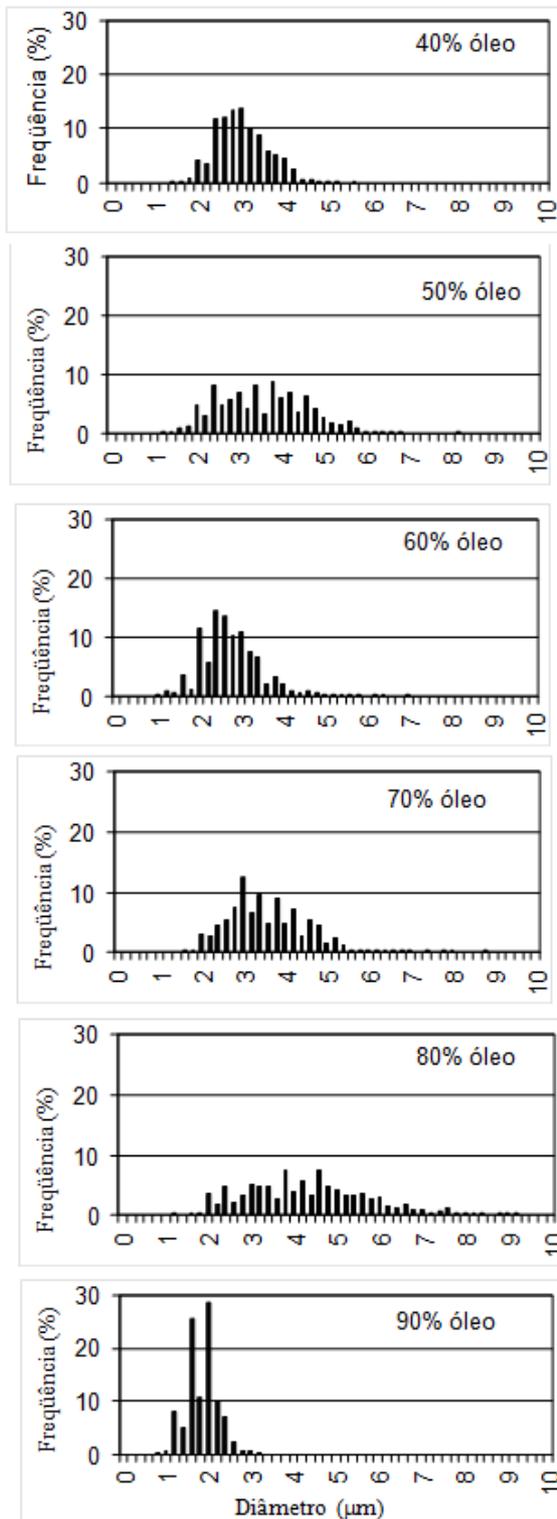


Figura 6: Distribuição do tamanho de gotas das emulsões com 40 a 90 % (m/m) de óleo, imediatamente após a homogeneização.

A Figura 7 mostra a distribuição do tamanho das gotas da emulsão 7 dias após a homogeneização da mesma. Como observado no diâmetro médio, o tamanho de gotas aumentou com o tempo devido aos fenômenos de desestabilização de emulsão, sendo observados em todas as amostras um número significativo de gotas até 9 μm e a presença de algumas gotas maiores, até aproximadamente 18μm.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

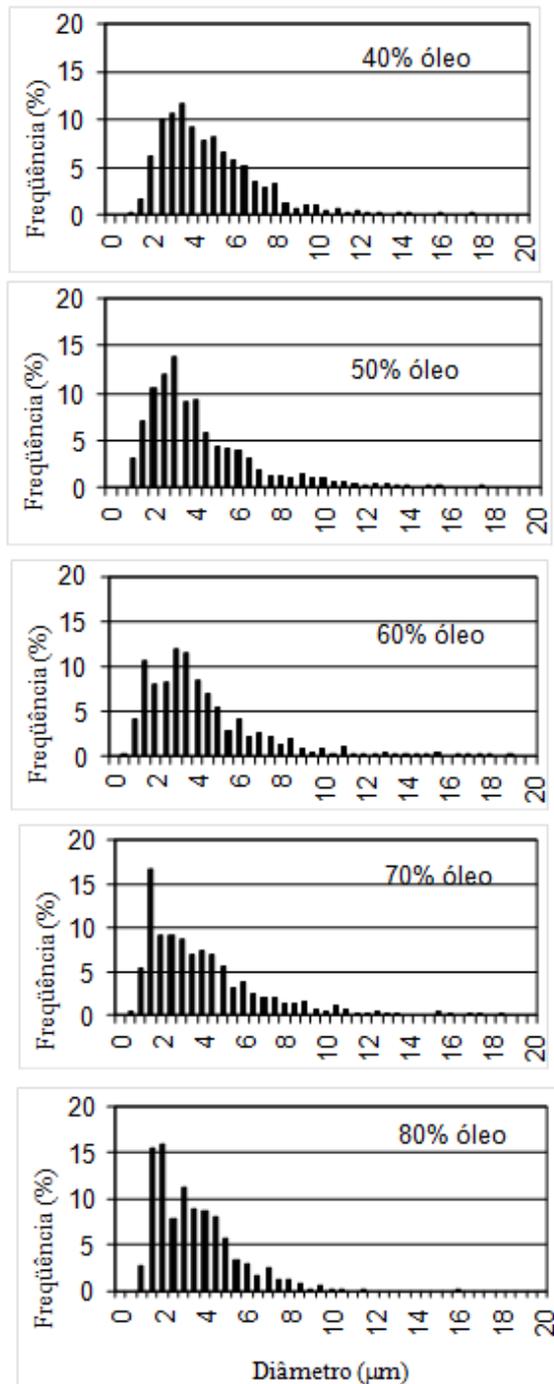


Figura 7: Distribuição do tamanho de gotas das emulsões, medidas 7 dias após a homogeneização, com 40,50,60, 70 e 80 % (m/m) de óleo.

4. CONCLUSÕES

Através da análise conjunta da condutividade, viscosidade e do tamanho de gotas, observou-se que a inversão de fase das emulsões de petróleo A/O para O/A ocorreu em 80 % (m/m) de óleo.

A inversão de fase influenciou no comportamento reológico, sendo no momento da inversão a emulsão apresentou elevado comportamento pseudoplástico e alta viscosidade. A inversão de fase ocorreu em emulsões com pequena quantidade de água (20 % m/m), o que é interessante para os procedimentos do processamento primário do petróleo. Entretanto a viscosidade reduziu significativamente somente após a adição de 50 % (m/m) de água. Nesta condição, a emulsão apresentou pouca separação de fases após 24 horas, mas o aumento do volume total com a adição de água pode tornar o transporte economicamente inviável.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPES pelo auxílio financeiro concedido.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDURAHMAN, N. H. et al. *Pipeline transportation of viscous crudes as concentrated oil-in-water emulsions*. Journal

of Petroleum Science and Engineering, 90-91, p.139-144, 2012.

ASHRAFIZADEH, S. N.; KAMRAN, M. *Emulsification of heavy crude oil in water for pipeline transportation*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 71, p.205-211, 2010.

AZZINI, R.G. *Desenvolvimento e avaliação in vitro e in vivo de emulsões contendo óleo de canola e ácidos carboxílicos*. 1999. 169p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999

COUTINHO, R.C.C. *Estudo da estabilidade de emulsões de água em petróleo*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

DJUVE, J. et al. *Chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltene stabilized emulsions*. Colloid & Polymer Science, 279, p.232- 239, 2001.

HASAN, S. W.; GHANNAM, M. T.; ESMAIL, N. *Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation*. Fuel, 89, p.1095-1100, 2010.

IIDA, P. H., et al. *Estudo do efeito da água em emulsões de petróleo*. 4º PDPETRO, Campinas, SP. 21-24 de Outubro de 2007.

KOKAL, S. *Crud Crude Oil Emulsion: A State-Of-Art Review*, Society of petroleum engineers – 77497, 2005.

LANGEVIN D, POTEAU S, HENAULT I, ARGILLIER JF. *Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation*. Oil Gas Sci Technol Rev IFP 2004;59(5):511–21

RAMALHO, J.V.S e OLIVEIRA, M.C.K. *Metodologia para Determinação da Distribuição do Tamanho de Gotas em Emulsões de Petróleo do Tipo Água-Óleo por difração a laser*. Bol. Téc. Petrobrás, 42, 1999.

SANTOS, R. G. dos. *Formulação e propriedades reológicas e coloidais de emulsões óleo em água para aplicação de processos de escoamento de óleos pesados*. 2007. 147 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SHADI W. HASAN; MAMDOUH T. GHANNAM; NABIL E. *Heavy crude oil*



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. Fuel. Elsevier Ltda. 2010.

SULLIVAN AP, KILPATRICK PK. *The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability.* Ind Eng Chem Res 2002;41(14):3389–404

THOMAS, J. E. A.P; et al. Processamento Primário de Fluidos, in: THOMAS J. E., *Fundamentos de Engenharia do Petróleo*, 1ª ed., capítulo 9, Rio de Janeiro-RJ, Editora Interciência, 2001.

ZAKI, N. N. *Surfactant stabilized crude oil-in-water emulsions for pipeline transportation of viscous crude oils.* Colloids and Surfaces 125, p.19-25, 1997.

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br