

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

DIEGO ANGELO DE ARAÚJO GOMES¹, GERALDINE ANGÉLICA SILVA DA NÓBREGA², HEITHOR SYRO ANACLETO DE ALMEIDA², DÉBORA IARA SOARES DE SOUSA¹, GUSTAVO HENRIQUE AQUINO BEZERRA¹

¹Instituto Federal do Rio Grande do Norte – Campus Mossoró – Curso Técnico em Petróleo e Gás

²Universidade Federal Rural do Semiárido – Curso Engenharia Química

E-mail para contato: diego.gomes@ifrn.edu.br

RESUMO - As emulsões de petróleo em água são naturais dos processos de extração de petróleo, principalmente quando há a utilização de injeção de água para recuperação do petróleo. Essas emulsões podem causar corrosão nos dutos de transporte, e caso passem para a refinaria, diminuem a qualidade de alguns produtos. Além dos prejuízos provocados as indústrias, a concentração de óleo presente nos resíduos industriais é regulamentada pelo CONAMA, que estabelece uma concentração média mensal de óleo de 29 mg/L nas águas residuais, e diária de 42 mg/L. Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi a desemulsificação da emulsão O/A de água produzida através da adição de tensoativos não-iônicos. Na primeira etapa do trabalho foi realizada a síntese de emulsões O/A, com teor de 10%, através da agitação mecânica. Para o processo de quebra da emulsão pelo método termoquímico foram utilizados três tensoativos não-iônicos. Como a água de produção possui sal proveniente da composição da formação rochosa do reservatório, foi estudado a quebra da emulsão na presença de 1,5%, em peso, de NaCl. Os resultados obtidos mostraram que a melhor quebra de emulsão se deu para o nonilfenol 1,8 EO com 62,5% de eficiência de separação. Conclui-se que a eficiência de quebra foi significativa para valores de concentração de tensoativos abaixo da CMC e que o HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) do tensoativo utilizado é adequado para o processo de quebra.

Palavras chave: Desemulsificação; Tensoativos; Emulsão O/A

1. INTRODUÇÃO

Durante o processo de produção de petróleo é comum o aparecimento de água proveniente do mecanismo de recuperação secundária por injeção de água. Essa água, por apresentar elevado teor de sal em sua composição, forma emulsões com viscosidades superiores à do petróleo desidratado devido à turbulência durante o

transporte nas etapas de produção. As emulsões podem ser de água em óleo (A/O) ou de óleo em água (O/A). (ARAÚJO, 2004).

Visando não apenas 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.

Assim, muitos estudos são realizados em busca de métodos que possam desestabilizar e, conseqüentemente, promover a quebra da emulsão. São estudados processos de quebra de emulsão através de tratamento com micro-ondas, flotação por ar dissolvido, membranas vidro, como também processos químicos que usam tensoativos para quebrar as emulsões.

Nos diversos métodos de quebra de emulsão existentes, sempre são avaliados efeitos como a temperatura e os sais presentes na emulsão. Contudo, de acordo com o método empregado, outros efeitos são considerados, tais como os tensoativos utilizados para desemulsificação e a taxa de aquecimento em função da concentração de água na emulsão, em casos de uso de micro-ondas. Em diversos estudos sobre quebra de emulsão, é evidente a influência da temperatura durante o processo de desemulsificação.

Diante do exposto, o seguinte trabalho tem como objetivo realizar o processo de quebra de emulsão utilizando um agente flocculante a fim de diminuir a tensão interfacial e aglutinar as gotículas de óleo, bem como usar a temperatura para favorecer a coalescência e por fim a quebra da emulsão.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram desenvolvidos no laboratório de Físico-Química do Instituto Federal do Rio Grande do Norte - Campus Mossoró. Os seguintes materiais e reagentes foram utilizados: Tubo de vidro cônico graduado, Agitador – Hamilton Beach HM D200 – CE, Balança analítica digital de precisão - MShimadzy AUY 220, Banho Ultratermostático - FANEM 116, Amostras de óleo bruto (Petrobras), Nonilfenol 1,8 EO (OXITENO ®), Nonilfenol 4,0 EO (OXITENO ®), Nonilfenol 6,0 EO (OXITENO ®), Cloreto de Sódio (Vetec).

2.1. PREPARO DAS EMULSÕES COM 1,5 % DE NaCl E SEM NaCl

As emulsões sem NaCl foram preparadas utilizando 180 mL de água destilada e 10 mL de petróleo bruto submetidos a agitação (Hamilton Beach HM D200 – CE) a 16000 rpm durante 10 min.

Para o preparo das emulsões com o sal foi semelhante ao processo sem o NaCl. A adição do cloreto de sódio só ocorreu após a emulsão ser preparada com água destilada, usando o procedimento acima. Logo depois a adição, a emulsão com 1,5%, em peso, foi submetida a mais 5 min de agitação a 16000 rpm.

2.2. ADIÇÃO DO TENSOATIVO

Foram utilizados três tensoativos comerciais para a quebra de emulsão. Os tensoativos escolhidos estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Informações dos tensoativos

Produto	Descrição Química	Aparência a 25 °C	HBL	CMC (g/L)
Renex 18	Nonilfenol 1,8 EO	Líquido	5,3	0,0430
Renex 40	Nonilfenol 4 EO	Líquido	8,9	0,0922
Renex 60	Nonilfenol 6 EO	Líquido	10,9	0,5735

Fonte: (Oxitenos®)

Estes tensoativos são resultantes da reação de nonilfenol com óxido de eteno. São tensoativos não-iônicos, em que a parte hidrofílica provém da cadeia de óxido de eteno, e a parte lipofílica do nonilfenol. Essa linha de tensoativos pode ser representada de acordo com Figura 1.

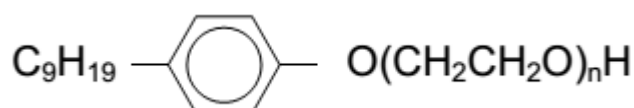


Figura 1 – Estrutura molecular da linha Renex (nonilfenol etoxilado).

Fonte: (Oxitenos®).

sendo **n** o grau de etoxilação do tensoativos.

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

2.3. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Para avaliar a influência da temperatura durante a desemulsificação foi utilizado 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.

2.4. TESTE DA GARRAFA

A avaliação da quantidade de óleo separada, conseqüentemente da eficiência do desemulsificante, foi feita pelo teste da garrafa a partir da utilização de um tubo cônico cilíndrico graduado, indicado na Figura 2, que permite medir a quantidade de óleo separado da emulsão durante o aquecimento.



Figura 2 – Tudo cônico graduado.

Fonte: (ARAÚJO, 2004).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta o volume de óleo separado da água em função do gradiente de temperatura para 5 concentrações de tensoativo Nonilfenol 1,8 EO.

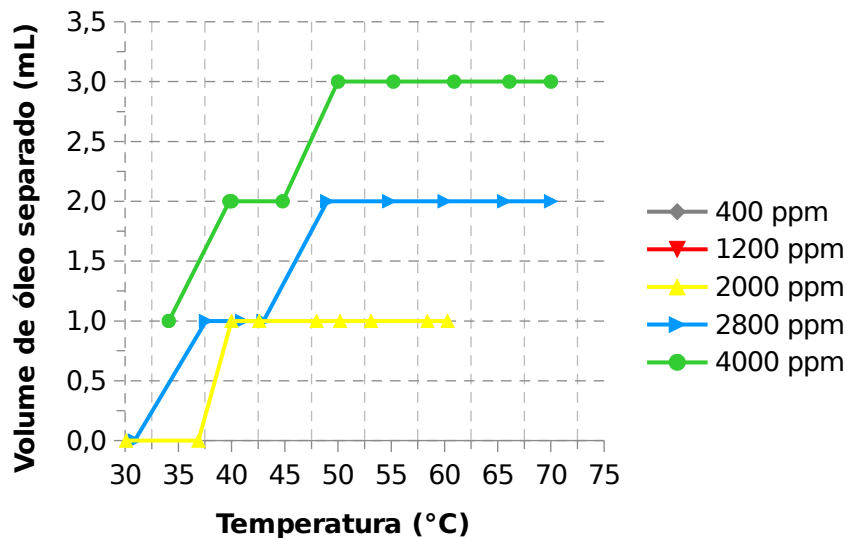


Figura 3. Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o Nonilfenol 1,8 EO. Fonte: (Autoria própria, 2015).

Analisando a Figura 3, observa-se que a estabilização na separação do óleo da emulsão usando o Nonilfenol 1,8 EO 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). Percebe-se 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.

A Figura 4 apresenta o volume de óleo separado da água ao longo do aquecimento em 5 concentrações diferentes de Nonilfenol 4 EO.

Com base na Figura 4, observa-se que a estabilização da separação de óleo da emulsão usando o Nonilfenol 4 EO 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 Nonilfenol 4 EO (8,9) que o Nonilfenol 1,8 EO (5,3) da faixa de otimização de desemulsificantes, 6,8 e 8,8 (KHUTORYANSKII *et al.* 1981).

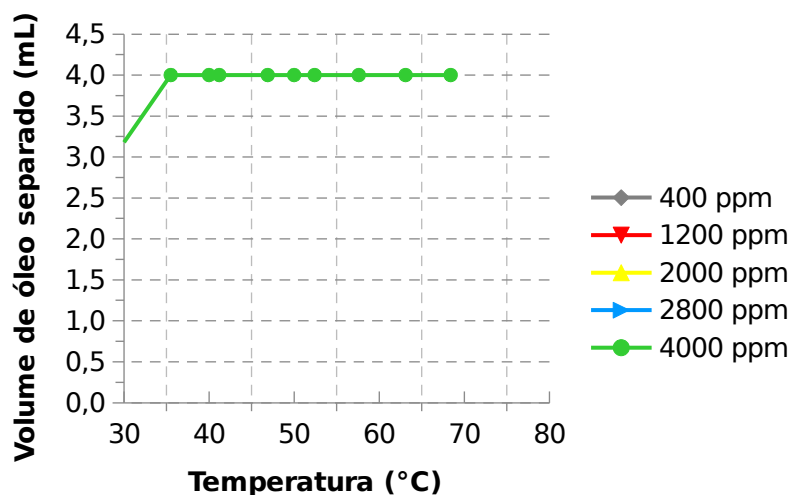


Figura 4. Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o Nonilfenol 4 EO. Fonte: (Autoria própria, 2015).

A Figura 5 apresenta o volume de óleo separada da emulsão ao longo do aquecimento em 5 concentrações diferentes de Nonilfenol 6 EO. Nela, observa-se que a estabilização da separação de óleo da emulsão usando o Nonilfenol 6 EO 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.

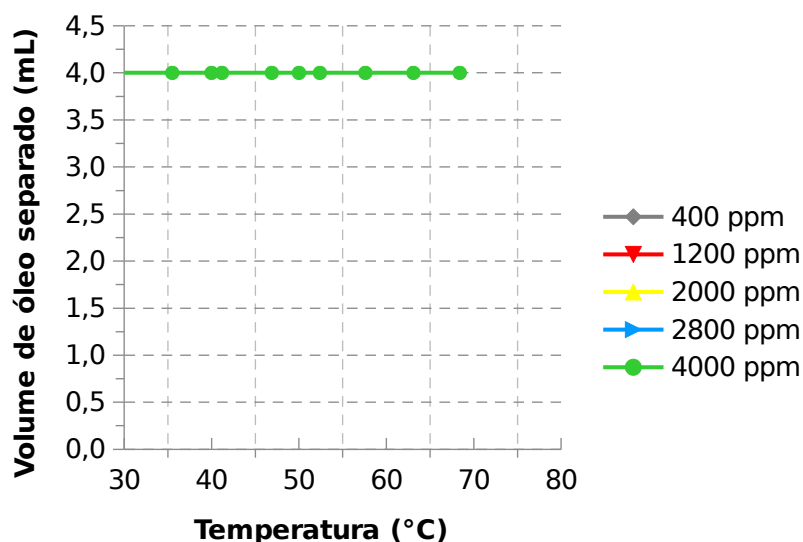


Figura 5. Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o Nonilfenol 6 EO. Fonte: (Autoria própria, 2015).

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).

3.1. CONCENTRAÇÃO DOS TENSOATIVOS VERSUS VOLUME DE ÓLEO SEPARADO, COM ADIÇÃO DE NaCl A EMULSÃO.

As emulsões discutidas neste tópico apresentam teor de 10% O/A, em volume, com a adição de 1,5%, em peso, de cloreto de sódio (NaCl).

A Figura 6 apresenta o volume de óleo separado da emulsão, com o aumento da temperatura, em cinco concentrações diferentes do tensoativos Nonilfenol 1,8 EO.

Observando a Figura 6, constata-se que a adição de eletrólitos na emulsão alterou significativamente a atuação do tensoativos. A estabilidade do processo de quebra de emulsão foi prolongada para 65 °C, e todas as 5 concentrações trabalhadas tiveram o comportamento e volume de óleo separados alterados. As concentrações que anteriormente separaram 3 mL de óleo passaram a separar apenas 1 mL. Porém, houve um aumento no volume de óleo separado da amostra com a concentração de 1200 ppm, que aumentou para 2 mL.

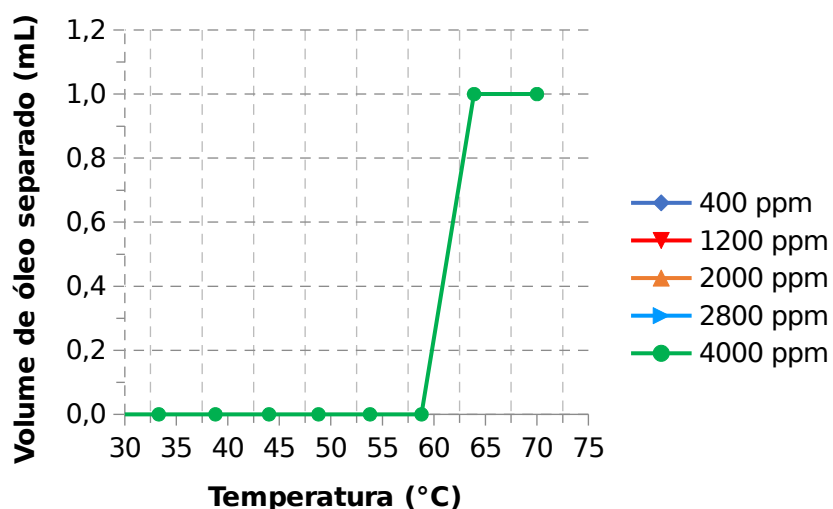


Figura 6. Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o Nonilfenol 1,8 EO + 1,5% NaCl. Fonte: (Autoria própria, 2015)

Este comportamento, provavelmente, está associado a presença dos íons Na^+ e Cl^- , que ocasionaram um processo de coagulação da emulsão, e interferindo também com a parte polar da molécula do tensoativos, diminuindo na solubilização e estabilização da gotícula de óleo dificultando a coalescência.

A Figura 7 apresenta os resultados obtidos com o uso do Nonilfenol 4 EO, em 5 concentrações diferentes.

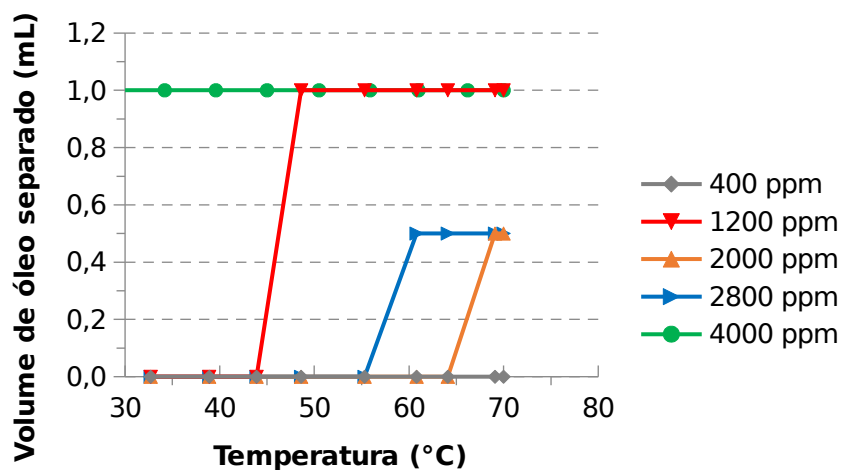


Figura 7. Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o Nonilfenol 4 EO + 1,5% NaCl. Fonte: (Autoria própria, 2015)

De forma semelhante ao Nonilfenol 1,8 EO, o Nonilfenol 4 EO também apresentou comportamento significativamente diferenciado com a adição de eletrólitos a emulsão. O seu ponto de estabilização de quebra de emulsão foi estendido para 65 °C, novamente, a concentração de 1200 ppm mostrou resultados diferenciados das outras concentrações, mostrando uma separação de óleo com estabilização acontecendo em apenas uma etapa. Outras concentrações como 2800 e 2000 ppm apresentaram pequena quantidade de separação de óleo.

De acordo com Di Bernardo et al. (apud SCHONS, 2008) sais simples, como o cloreto de sódio (NaCl), são considerados eletrólitos indiferentes e não possuem características de hidrólise ou adsorção, levando a um aumento da densidade de cargas na camada difusa, comprimindo-a e ocorrendo a coagulação. Dessa forma, espelhando-se SCHONS (2008), foram realizados experimentos para estudar o efeito da adição de NaCl sobre o processo de desmulsificação, visto que a água produzida apresenta sais dissolvidos e em sua maior relevância tem-se o NaCl.

A Figura 8 apresenta os resultados obtidos com o uso do Nonilfenol 6 EO, em 5 concentrações diferentes.

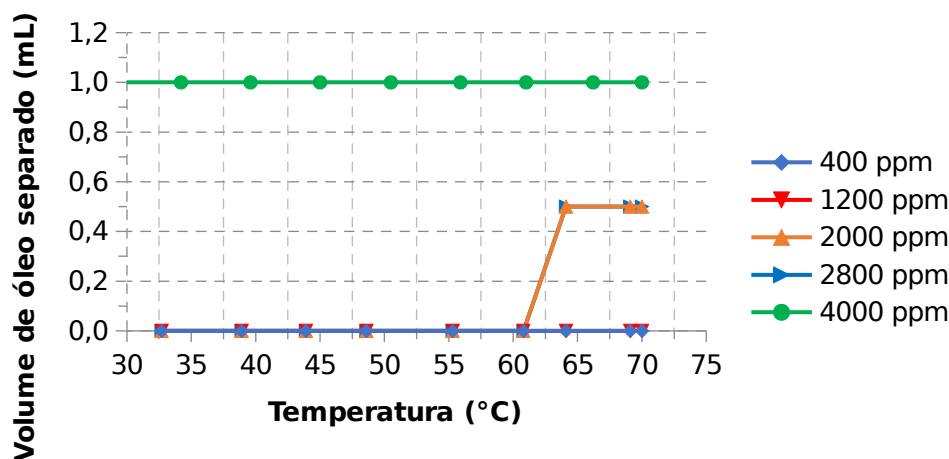


Figura 8. Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o Nonilfenol 6 EO + 1,5% NaCl. Fonte: (Autoria própria, 2015)

Analisando a Figura 8, é visto que o desempenho do Nonilfenol 6 EO também foi modificado com adição de NaCl a emulsão. Seu ponto de estabilização de quebra de emulsão também foi prologando, se estabelecendo em 65 °C. Para este tensoativo, apenas duas concentrações apresentaram separação de óleo da emulsão, que foram 2000 ppm e 2800 ppm, e assim mesmo foi uma pequena quebra de emulsão.

Esses resultados obtidos com a adição de cloreto de sódio a solução, podem ser explicados, pois a adição dos eletrólitos a solução reduz a solubilidade dos tensoativos não-iônicos na solução. Como também a diferença de densidade entre a fase interna e a fase contínua é aumentada, favorecendo assim a desestabilização das emulsões através dos processos *creaming* e da coagulação (DALVIN, 2011).

No caso de nonilfenol 1,8 EO, que possui baixa solubilidade em água, devido a seu BHL, promove um equilíbrio direcionado para as emulsões A/O, o que promove a

desestabilização da emulsão O/A. Já o nonilfenol 4 EO, com seu BHL calculado em 8,9, atua como um agente umectante, promove um desbalanceamento do ângulo formado entre as macromoléculas de óleo e água, permitindo que as macromoléculas sejam umectadas pela água ou pelo óleo da emulsão e abandonem a interface.

3.2. 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

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

(1)

A partir da equação 1 foi construída a Tabela 2.

Tabela 2. Eficiência de extração versus Concentração dos Tensoativos.

TENSOATIVO	CONCENTRAÇÃO				
	400 ppm	1200 ppm	2000 ppm	2800 ppm	4000 ppm
Nonilfenol 1,8 EO	12,5%	12,5%	12,5%	25%	37,5%
Nonilfenol 4 EO	12,5%	12,5%	37,5%	37,5%	50%
Nonilfenol 6 EO	12,5%	12,5%	37,5%	37,5%	50%
Nonilfenol 1,8 EO + 1,5% NaCl	0%	25%	0%	12,5%	12,5%
Nonilfenol 4 EO + 1,5% NaCl	0%	12,5%	6,25%	6,25%	12,5%
Nonilfenol 6 EO + 1,5% NaCl	0%	0%	6,25%	6,25%	12,5%

Fonte: (Autoria própria, 2015).

Analisando a Tabela 2, observa-se que os melhores resultados para separação de emulsão sem a adição do NaCl, são encontrados nas concentrações mais altas de

tensoativos. A concentração de 4000 ppm, realizou a quebra de 50% da quantidade de óleo separado da emulsão para o Nonilfenol 4 EO e Nonilfenol 6 EO.

Algumas concentrações apresentaram 0% de eficiência devido a quantidade mínima de óleo separada, pois não foi possível realizar uma medição do volume de óleo.

Apesar da adição de NaCl não ter melhorado, num quadro geral, o desempenho dos tensoativos na realização da quebra da emulsão, após um período de descanso, as emulsões com a presença de eletrólitos tiveram uma desemulsificação quase completa, enquanto que as amostras sem eletrólitos, ainda apresentaram grandes suspensões de óleo.

4. CONCLUSÃO

Foi observado que mesmo com um BHL não adequado para a desemulsificação, os tensoativos utilizados apresentaram um desempenho razoável para o processo de quebra de emulsão. Apesar da presença de eletrólitos desfavorecerem o desempenho dos tensoativos utilizados, algumas concentrações realizaram a quebra da emulsão. Apesar de reduzir o desempenho, a presença de eletrólitos diminui a turbidez aparente das amostras coletadas para descanso. Concentrações acima da CMC não apresentaram resultados significativos para a quebra de emulsão, visto que há formação de micelas e estas favorecem a estabilidade da gotícula do óleo na água.

5. 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.

DALTIN, Decil. **Tensoativos**: Química, propriedades e aplicações. São Paulo: Blucher, 2011.

KHUTORYANSKII, F. M. et al. Efficiency of desemulsifiers of diproksamin type in relation to HLB. **Petroleum and Gas Processing**, [s.1.], 6, 50-51, 1981.

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.

SCHONS, E. M. **DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES VISANDO A REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEO EM ÁGUA.** 2008. 168 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

SILVA, P. K. L. da. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativo de origem vegetal.** 2008. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.