

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TENSOATIVOS DE ORIGEM VEGETAL VISANDO APLICAÇÃO NA QUEBRA DE EMULSÕES ÁGUA/ÓLEO

Diego Rodrigo Queiroz Alves de Souza¹; Thais Amaral Oliveira Alves Crespo²; Larissa Bianca Leão²; Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato^{1,2}; Luiz Carlos Lobato dos Santos¹

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia;

²Universidade Salvador;

Diego.qs@hotmail.com

Resumo: Desde o processo de extração do petróleo vê-se a necessidade da separação de emulsões que o acompanham, pois, as mesmas possuem uma grande concentração de sais, minerais e água que favorecem o aparecimento de problemas como corrosões e incrustações e assim causando danos nos equipamentos. Estas emulsões normalmente são provenientes da injeção de água em processos de recuperação do petróleo ou oriundas do próprio poço e a utilização de tensoativos é o método mais utilizado para a quebra dessas emulsões. Neste projeto, aborda-se a síntese de tensoativos biodegradáveis a partir de óleos vegetais (óleo de coco e girassol) e a caracterização dos mesmos. Para tal foi realizado os cálculos referentes aos índices de saponificação de cada óleo para assim analisar os resultados da reação de saponificação, por fim estes foram caracterizados quanto a densidade, tensão superficial e concentração micelar crítica. Os menores valor de tensão superficial e c.m.c foram encontradas para o óleo de coco onde atingiram valores de 21,8 mN/m e 0,00126 g/L de c.m.c., respectivamente. Com isso, o óleo de coco se apresenta como um tensoativo mais promissor para os ensaios de quebra da emulsão, quando comparado com o tensoativo de girassol que resultaram em valores de tensão superficial e concentração micelar crítica maiores.

Palavras-chave: Óleos vegetais, Síntese de tensoativos, Concentração micelar crítica, Emulsões de petróleo.

1. INTRODUÇÃO

A separação da água produzida com o petróleo faz-se necessária, pois, além de não apresentar valor econômico, a água apresenta sais em sua composição, tais como cloretos, sulfatos e carbonatos de sódio e cálcio dentre outras espécies químicas, que podem provocar a corrosão e a formação de depósitos inorgânicos nas instalações de produção, transporte e refino (Santos e Theobald, 2013).

As dificuldades associadas com o transporte e refinação de emulsões de petróleo bruto e as limitações de descarga de água produzidas estão entre as pistas visíveis que levaram os pesquisadores de campos petrolíferos a investigarem métodos práticos de desmulsificação por muitas décadas até os dias atuais (Zolfaghari et al., 2016).

Santos et al. (2010) afirmam que a separação da água que está emulsionada normalmente ocorre durante a etapa de Processamento Primário. Dentre os métodos mais utilizados nos dias atuais, o tratamento químico recebe maior atenção. Este método consiste basicamente na adição do

tensoativo, que tende a se adsorver na interface água-óleo mudando suas propriedades e facilitando a coalescência entre as gotas de água.

Os tensoativos são um grupo de moléculas que apresentam, na mesma estrutura, uma porção hidrofílica e uma hidrofóbica (uma cauda apolar ligada a uma cabeça polar). Por apresentar duas regiões com afinidades distintas são consideradas moléculas anfifílicas (Nobrega et al., 2007).

Os tensoativos têm a capacidade de modificar a tensão superficial em soluções aquosas e com isso, torná-los favoráveis para migrarem para as interfaces (Zhao e Wang, 2017). Quando adicionados a sistemas emulsionados, os mesmos apresentam como tendência o acúmulo na interface das duas fases, diminuindo, assim, a tensão interfacial do sistema e favorecendo a quebra dessa emulsão.

Em baixas concentrações, os tensoativos se distribuem sob forma de monômeros na superfície da solução e à medida que se aumenta a quantidade de tensoativo presente na solução, os monômeros vão saturando até que favoreça a formação de uma camada unidirecional chamada de Concentração micelar crítica (c.m.c.). Para concentrações maiores que a c.m.c, é observado a formação de agregados na solução que podem interferir na resposta à ser analisada (Rizzatti e Zanette, 2009).

Os tensoativos podem ser biodegradáveis ou não biodegradáveis. Os tensoativos biodegradáveis são a melhor alternativa ao meio ambiente já que não possuem cadeia carbônica ramificada, fazendo com que sua biodegradação no solo e água sejam mais fáceis. Além disso, eles podem ser produzidos a partir de substratos renováveis, como resíduos de processamento vegetal, glicerol, óleos, dentre outros. (Cara, 2009; Olkowska et al. 2011).

Neste contexto, serão apresentadas as sínteses e caracterizações de dois tensoativos de origem vegetal (óleo de coco e girassol), no quais serão avaliados a tensão superficial e c.m.c de cada tensoativo e futuramente serão aplicados em formulações de sistemas microemulsionados para aplicação na quebra de emulsões de petróleo.

2. METODOLOGIA

2.1. ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO (I.S.)

O I.S. consiste no número que representa a massa em miligramas do hidróxido de potássio que é necessária para saponificar um grama de óleo. Foram utilizados como reagentes os óleos de coco e girassol, hidróxido de potássio (KOH), álcool etílico (C_2H_5OH), ácido clorídrico (HCl) e água destilada. Inicialmente pesou-se 2 gramas da amostra de óleo a ser saponificada, adicionou-se 25mL de solução alcoólica KOH a 4% e deixou a solução em refluxo por uma hora em ebulição branda. Em

seguida adicionou-se uma gota de fenolftaleína a 1% e titulou-se com HCl (0,5 M) até atingir o ponto de viragem (Freitas e Vineyard, 2015).

Os óleos de coco e girassol foram escolhidos por apresentarem, em sua composição, ácidos graxos de diferentes tamanhos e com isso, será possível um melhor grau de comparação e discussão dos resultados. Os dados de quantidade de ácidos graxos encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Quantidade de ácidos graxos presentes em cada óleo.

Ácidos Graxos	Óleo de Coco	Óleo de Girassol
Láurico	47%	-
Mirístico	18%	-
Palmitico	9%	1,7%
Oléico	6%	42%
Linoléico	2%	52%
Outros	18%	4,3%

Fonte: Corsine e Neto (2008).

2.1.1. Cálculo do Índice de Saponificação (I.S.)

Utilizou-se a Equação 1 para o cálculo do I.S._{KOH}:

$$I.S._{KOH} = \frac{(Vb - Va) \times N \times 56,1}{M} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

Vb= Volume em mL do ácido gasto na prova em branco;

Va= Volume em mL do ácido gasto na amostra;

N= Normalidade do ácido;

M= Massa em gramas da amostra.

2.2. REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO

A metodologia escolhida para sintetizar os tensoativos foi a de saponificação, que equivale a uma reação de hidrólise básica de triacilgliceróis. Para isso, foram utilizados como reagentes os óleos de coco e girassol, água destilada, álcool etílico e NaOH.

Através do I.S. foi possível calcular a massa de NaOH necessária para saponificar 100g de óleo. Em um balão de fundo redondo, dissolveu-se essa massa de NaOH em 80 mL de água destilada. Em seguida, adicionou-se 100g do óleo, seguido da adição de 300 mL de álcool etílico e acoplou-se o balão em um condensador deixando em refluxo por 2 horas sob ebulição branda. Após as duas horas, transferiu-se o conteúdo para um Becker e aqueceu-se à 80°C (com o auxílio de uma placa aquecedora) sob agitação constante com finalidade de evaporar todo o álcool e promover a cristalização do sabão (Sousa, 2014).

A equação do I.S. do NaOH foi utilizada para converter o que foi encontrado de KOH para trabalhar com valores de NaOH, que é utilizado na reação de saponificação.

$$I.S._{NaOH} = \frac{(I.S._{KOH} \times EQ_{NaOH})}{(EQ_{KOH} \times 1000)} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

$I.S._{NaOH}$ = Índice de saponificação do NaOH

$I.S._{KOH}$ = Índice de saponificação do KOH

Eq_{NaOH} = Equivalente grama do NaOH = 40g/mol

Eq_{KOH} = Equivalente grama do KOH = 56,1 g/mol

2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS TENSOATIVOS

Alguns parâmetros como densidade, tensão superficial e c.m.c. serão determinados para cada tensoativo a fim de esclarecer as diferenças dos resultados provenientes das reduções de tensão superficial entre água e óleo das amostras de petróleo.

- **Densidade**

A densidade foi medida usando o um densímetro digital Anton Paar DMA-5000 seguindo a norma ASTM D4052.

- **Tensão Superficial**

Os testes relativos à tensão superficial foram realizados em um Tensiômetro Kruss modelo K20, sendo utilizado o método Du Noüy ring, o qual possui incerteza de 0,1mN/m e seguindo a norma

ASTM D971 (Bezerra, 2012) com uma temperatura de 60°C, simulando a temperatura média dos poços de petróleo do reconcavo baiano.

- **CMC – Concentração Micelar Crítica**

A Concentração Micelar Crítica de ambos os tensoativos foi obtida a partir da metodologia e norma de tensão superficial onde onde foram feitas pequenas diluições na concentração do tensoativo e foi medido a tensão em cada diluição feita. A c.m.c. é obtida em um gráfico de tensão superficial versus o logaritmo da concentração do tensoativo, onde o ponto de interseccao é indcado pelo valor da c.m.c. (Guidina et al., 2015).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Síntese dos tensoativos

A partir do cálculo do I.S. realizado através da Equação 1, para os dois óleos vegetais em análise, foi possível mensurar a massa da base necessária (Tabela 2):

Tabela 2: Índice de saponificação dos tensoativos

Tensoativo	Índice de saponificação	Massa de NaOH (gramas)
Óleo de Coco	228,79	16,33
Óleo de Girassol	274,21	21,49

A partir dos resultados obtidos do I.S. e da massa de hidróxido de sódio necessária, foi possível realizar a síntese dos tensoativos a serem utilizados nas próximas análises. foi realizada então a reação de saponificação e com isso, foram obtidos os tensoativos que foram utilizados nas próximas análises.

3.2. Tensão Superficial, Densidade e CMC

A densidade foi calculada para que fosse possível medir a tensão superficial de cada diluição realizada, onde virou-se a concentração do tensoativo de coco (TOC) e tensoativo de girassol (TOGI) entre 0,0005g/L e 0,03g/L:

A partir dos resultados obtidos, foi plotado dois gráficos (um para cada tensoativo) onde o ponto de intersecção entre as linhas, indica a Concentração Micelar Crítica dos tensoativos de girassol e coco, conforme representados nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

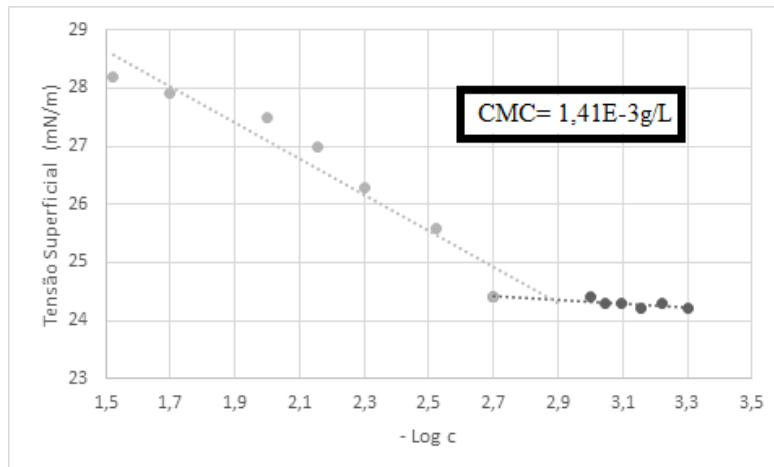


Figura 1. CMC do tensoativo de óleo de girassol.

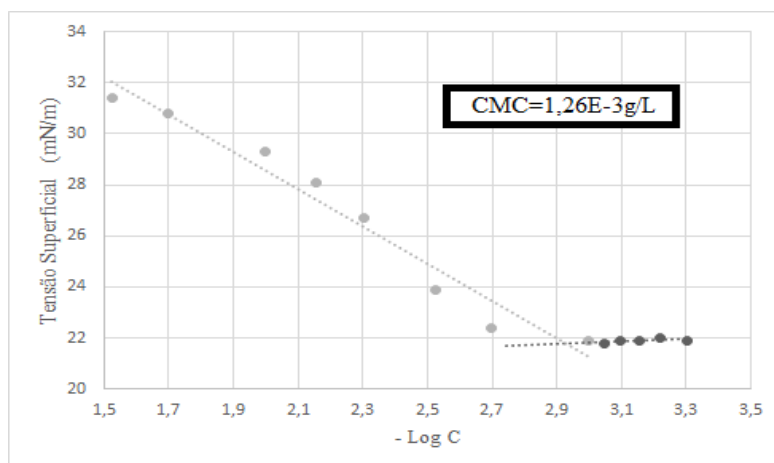


Figura 2. CMC do tensoativo de óleo de coco.

As Figuras 1 e 2 apresentam a variação da tensão superficial com a concentração de ambos os tensoativos em solução aquosa. A partir dessas figuras, espera-se que haverá melhor eficiência na quebra de emulsão quando houver menor tensão.

Partindo do pressuposto que o óleo de coco apresentou uma menor CMC, confia-se que este tensoativo apresente uma melhor eficiência durante os testes de quebra de emulsão do petróleo, quando comparado com o tensoativo de girassol. De acordo com a Tabela 1, o óleo de coco é

constituído em sua maior parte por ácidos graxos saturados e de menor cadeia, constituídos apenas por ligações simples, portanto, mais fáceis de serem rompidas e com isso possuindo um menor impedimento estérico facilitando a interação entre as fases.

O óleo de girassol é constituído em sua maioria por ácidos graxos insaturados e de maior cadeia, onde estes, possuem duplas ligações em sua estrutura, conseqüentemente, uma interação mais forte entre as moléculas e mais difícil de romper o que faz com que o tensoativo gere uma c.m.c. mais elevada, quando comparado com o tensoativo de coco.

4. CONCLUSÃO

A partir da saponificação dos óleos de coco e girassol, foi possível caracteriza-los quanto a densidade e tensão superficial. Com esses dados em mãos, foram obtidos os diagramas de tensão superficial versus log da concentração e observou-se que o tensoativo de coco alcançou um valor de c.m.c. de 0,00126 g/L enquanto que o tensoativo de girassol alcançou um valor de 0,00141 g/L. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de óleo de coco, possuir em sua composição ácidos graxos de menor cadeia, quando comparado com o de girassol, isso acaba por favorecer uma melhor interação entre as fases, de modo que a redução da tensão superficial se torne mais eficiente.

Para os ensaios futuros de quebra de emulsão, é de se esperar que o tensoativo de óleo de coco, por possuir uma menor c.m.c., seja mais eficiente na quebra de emulsão já que a baixa tensão superficial, faz com que desestabilize a emulsão água/óleo de modo que favoreça a quebra da mesma.

REFERÊNCIAS

ASTM D4052-16, Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

CARA, D.V.C. **Produção de biossurfactante por Flavobacterium sp. a partir de óleo de soja residual e fertilizante comercial.** 2009. Dissertação de Mestrado em Ciências – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

CORSINI, M.S.; NETO, J. **Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura.** Revista Química Nova, vol. 31, n. 5, São Paulo/SP. 2008.

FREITAS, P. A. M; VINEYARD, P. M. **Estudo e Caracterização do Processo de Fabricação De Sabão Utilizando Diferente Óleos Vegetais.** 38º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2015.

GUIDINA, E. J.; FERNANDES, E. C.; RODRIGUES, A. I.; TEIXEIRA, J. A.; RODRIGUES, L.R., **Biosurfactant production by bacillus subtilis using corn steep liquor as culture medium.** *Frontiers in Microbiology*, v.6, p. 1-7, 2015.

NOBREGA, G. A. S.; SILVA, F. C. P.; GOMES, M. F.; DANTAS NETO, A. A.; BARROS NETO, E. L.; CASTRO DANTAS, T. N. **Obtenção de um novo gel de fraturamento hidráulico a base de tensoativo.** 4º PDPETRO, Campinas, SP – Outubro. 2007.

SANTOS, A. X.; SILVA, A. M. B.; VACCARI, G.; SILVA, W. N. **Tratamento de emulsões de água em óleo no processamento primário do petróleo.** *Universo do Petróleo e Gás da Faculdade Capixaba de Nova Venécia*. 2010.

SANTOS, W. L.; THEOBALD, R. **Estudo de perigos e operabilidade (hazop) em uma planta piloto de desestabilização de emulsões de petróleo via micro-ondas.** XXXIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Salvador, BA, 2013.

SOUSA, K. S. M. G. **Estudo de Sistemas: Petróleo/ Água/ Tensoativo para aplicação na Recuperação Avançada de Petróleo.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. 2014.

OLKOWSKA, E.; POLKOWSKA, Z.; NAMIESNIK, J. **Analytics of Surfactants in the Environment: Problems and Challenges.** *Chemical Reviews*, 111 (9), 5667-5700, 2011.

ZHAO W.; WANG Y. **Coacervation with surfactants: From single-chain surfactants to gemini surfactants.** *Advances in Colloid and Interface Science*. v.239, p. 199-212, 2017.

ZOLFAGHARI, R.; RAZI, A. F.; ABDULLAH, L. C.; ELNASHAIE, S.E.H.; PENDASHTEH, A. **Pendashteh Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry.** *Separation and Purification Technology* v. 170, p.377–407, 2016.

RIZZATTI, I. M.; ZANETTE, D. R.; MELLO, L. C. **Determinação potenciométrica da concentração micelar crítica de surfactantes: uma nova aplicação metodológica no ensino de Química.** *Químimica Nova* vol.32 n°.2 São Paulo. 2009.