

Geração de emulsões de petróleo A/O e O/A sem a adição de surfactante

Marchielle Bortole Fonseca¹, Moana Lyrio Pereira², Marina Rangel Justiniano³, Rejane de Castro Santana^{4*}

^{1,2,3}Aluno de Graduação em Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, campus São Mateus, ES

⁴Professor do Departamento de Tecnologia e Engenharias, Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, campus São Mateus, ES

*Autor para correspondência, E-mail: rejane.santana@ufes.br

Article history

Received: 1 March 2016

Accepted: 10 May 2016

Available online: 19 September 2016

Resumo: Emulsões são formadas por gotas dispersas em um meio contínuo, sendo estabilizadas pela ação de emulsificantes. Esses estão presentes em diferentes etapas da indústria petrolífera e tradicionalmente causam problemas associados à corrosão e custo de transporte. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi produzir emulsões de petróleo em diferentes concentrações de óleo sem adição de surfactante. As emulsões foram avaliadas quanto à estabilidade cinética, microestrutura e reologia. Observou-se a formação de emulsões A/O em sistemas contendo 80 e 90 % (m/m) de óleo. Já as emulsões com menor teor de óleo (70 e 60 % m/m) apresentaram estrutura do tipo O/A com viscosidade reduzida.

Palavras chave: emulsões, reologia, inversão de fase.

1. Introdução

Emulsões são sistemas compostos por dois líquidos imiscíveis dispersos um no outro na forma de pequenas gotas, sendo produzidas quando estes líquidos entram em contato na presença de um surfactante e de energia suficiente para formação das gotas (SCHRAMM, 1992). O petróleo pode ser produzido na forma de emulsões A/O ou O/A quando o óleo cru se mistura com água injetada no poço ou originalmente presente no reservatório. A mistura de água e óleo é cisalhada durante o escoamento em dutos, estrangulamentos e válvulas na tubulação, formando as gotas (HASAN, GHANNAM e ESMAIL, 2010). A estabilização das gotas no meio contínuo é então realizada pelos surfactantes naturais encontrados no óleo cru.

Surfactantes são agentes químicos com atividade emulsificante que reduzem a tensão interfacial entre óleo e água. Os emulsificantes naturais do petróleo incluem asfaltenos e resinas, bases e ácidos orgânicos, compostos de enxofre, fenóis entre outros. Além de sólidos finamente divididos, tais como areia, argila, lama de perfuração, asfaltenos precipitados e parafinas, compostos oriundos da corrosão, como por exemplo, sulfetos de ferro também apresentam propriedades estabilizantes (KOKAL, 2005). Os asfaltenos e os ácidos naftênicos tendem a se concentrar nas frações mais pesadas do óleo e possuem caráter anfifílico (possuem uma parte polar e uma apolar). Devido a essa dupla afinidade, os emulsificantes migram para a interface das gotículas de água dando origem ao filme interfacial que impede o contato de uma gotícula com a outra dificultando a coalescência, e consequentemente, favorecendo a separação das fases água e óleo (SILVA *et al.*, 2007). A forma como as resinas e os asfaltenos interagem no filme interfacial é o que determina o grau de estabilização da emulsão. Quanto maior a concentração de asfaltenos, mais estável é a emulsão formada (AUFLEM, 2002). Óleos brutos, especialmente os pesados, contêm grande quantidade de asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos. Os asfaltenos, por apresentarem elevado peso molecular, agem como emulsificantes naturais, enquanto que as resinas e os ácidos naftênicos não podem produzir emulsões estáveis por si só, mas influenciam na estabilidade das emulsões (LANGEVIN *et al.*, 2004).

Na indústria petrolífera, as emulsões podem ser encontradas em diversos estágios como perfuração, produção, transporte e processamento de óleos brutos e em muitos lugares como em reservatórios de hidrocarbonetos, sistemas de transporte e refinarias (LANGEVIN *et al.*, 2004).

Na recuperação avançada de petróleo, emulsões produzidas externamente podem ser injetadas nos reservatórios com o intuito de deslocar o óleo. Para isso, é necessária uma análise completa dos diferentes

regimes de fluxo das emulsões dentro do espaço poroso do mesmo (BORTOLOTTI *et al.*, 2015). Além disso, deve-se conhecer previamente a estabilidade, microestrutura e reologia da emulsão a ser injetada no reservatório para garantir a eficiência e controle do processo de recuperação.

Já a produção do óleo na forma de emulsões pode ser um problema para a indústria do petróleo, aumentando os custos de transporte e processamento. A emulsão de petróleo A/O apresenta viscosidade maior que o óleo desidratado, provocando um maior consumo de energia (maior perda de carga) durante o transporte. A adição de solução de surfactante à emulsão A/O original pode induzir a inversão da emulsão para o tipo O/A (HASAN, GHANNAM e ESMAIL, 2010), que apresenta viscosidade reduzida e consequente facilidade de bombeamento e transporte. Além disso, a emulsão O/A viabiliza o menor contato do óleo bruto com a parede da tubulação, resultando em menos erosão e precipitação dentro do duto (ASHRAFIZADEH e KAMRAN, 2010). Após a produção e transporte, as emulsões devem ser submetidas ao processamento primário para separar a água do óleo e evitar problemas decorrentes da presença da água nas refinarias.

Desta forma, o estudo do comportamento das emulsões em diferentes condições é importante para conhecer as características do petróleo na forma de emulsão nas diferentes etapas de produção, transporte e processamento. As propriedades das emulsões são fortemente influenciadas pela composição do sistema, como concentração de óleo e água, tipo de óleo, composição da fase aquosa, assim como o pH e a temperatura (MERIEM-BENZIANE *et al.*, 2012). No presente trabalho, serão produzidas emulsões de petróleo compostas de óleo (60 – 90 % m/m) e solução aquosa contendo cloreto de sódio (1 % m/m), sem a adição de surfactante. As emulsões serão avaliadas quanto à condutividade, estabilidade cinética, tamanho de gota e reologia com o intuito de identificar a transição de fases de emulsões A/O para O/A de acordo com o incremento de água.

2. Material e métodos

2.1 Preparo das amostras

Emulsões contendo solução aquosa salina (1,5% (m/m) de NaCl (Isotar, Brasil)) e 60, 70, 80 e 90% (m/m) de petróleo (obtido do território brasileiro) foram preparadas em duplicata e submetidas a rotação de 15.000 rpm por 2 minutos no homogeneizador Ultra Turrax T-25 (IKA, Alemanha).

2.2 Caracterização das emulsões

As emulsões foram caracterizadas quanto à estabilidade cinética, tamanho de gota, reologia e condutividade. Esta foi medida através de um condutivímetro de bancada W12D (BEL, *Engineering*, Itália). Já a estabilidade cinética das emulsões foi avaliada em provetas de 50 ml e a porcentagem do volume de fase inferior aquosa separada foi medido ao longo de 7 dias.

O tamanho de gota foi determinado em microscópio óptico (Leica, Alemanha) imediatamente após o preparo das emulsões. A análise de imagem foi realizada no *software* ImageJ para a determinação da distribuição e do diâmetro médio das gotas (d_{32}), calculado a partir da Eq. 1. Foram analisadas três imagens de cada emulsão e cem (100) gotas de cada imagem tiveram seu diâmetro de gota determinado.

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} = \frac{6 \varphi}{a} \quad (1)$$

onde n_i é o número de gotas com diâmetro d_i .

A reologia das emulsões foi avaliada em viscosímetro digital (OFIT Model 900, Estados Unidos). 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 ciclos crescente (subida 1), decrescente (descida 1) e crescente (subida 2), com o intuito de eliminar a tixotropia.

3. Resultados e discussões

3.1 Condutividade

Condutividade é uma medida da capacidade de uma solução aquosa em conduzir corrente elétrica, a qual depende da presença de íons; de sua concentração total, mobilidade e valência; e da temperatura de medição (CERQUEIRA, MARQUES e RUSSO, 2011). Os valores de condutividade das emulsões não apresentaram diferença estatística significativa (Tabela 1). Entretanto, observou-se que a amostra com 70% (m/m) de óleo apresentou uma elevada condutividade, indicando a produção de emulsão tipo O/A nesta condição. Ou seja, as emulsões com 80 e 90% (m/m) de óleo são do tipo A/O e as emulsões com 60 e 70% (m/m) de óleo são emulsões O/A. Emulsões A/O consistem de gotículas de água em uma fase contínua de óleo, sendo as mais comuns na área de produção de petróleo devido à natureza hidrofóbica dos agentes estabilizantes presentes no petróleo (IIDA et al, 2007). Já as emulsões O/A (ou emulsões inversas) são compostas por gotículas de óleo dispersas em uma fase contínua aquosa (DJUVE *et al*, 2001).

Tabela 1. Condutividades (10^{-4})S/cm² das emulsões após a homogeneização.

% (m/m) de óleo	Condutividade
60	5,6 ± 0,6 ^a
70	7,4 ± 0,7 ^a
80	5,6 ± 1,4 ^a
90	5,6 ± 0,2 ^a

* Letras diferentes indicam diferença significativa ($p > 0,05$) entre a condutividade das emulsões de acordo com o teste Tukey.

3.3 Estabilidade cinética

A estabilidade cinética das emulsões está apresentada nas Fig. 1 e Tabela 2. Foi possível observar que, após 7 dias de estocagem, as emulsões apresentaram entre 0,5 e 11,4 % (v/v) de separação de fases, sendo que a emulsão com 80 % (m/m) de óleo apresentou a menor estabilidade cinética, podendo associar este comportamento à concentração de óleo em que ocorreu a transição de fase. A Fig. 2 apresenta o aspecto visual das emulsões após 7 dias de estocagem, onde uma fase aquosa inferior límpida foi separada da fase oleosa superior.

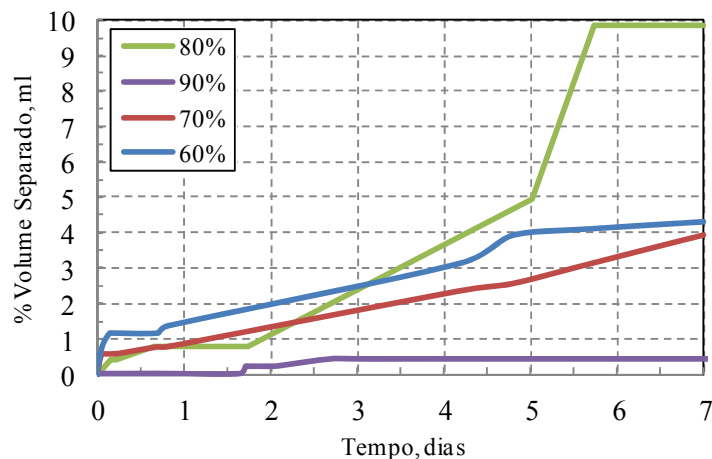


Figura 1. Estabilidade cinética da emulsão em diferentes concentrações de óleo % (m/m).

Tabela 2. Volume de fase aquosa separada (ml) após 7 dias de estocagem.

% (m/m) de óleo	Volume de água separada % (m/m)
60	4,16 ± 0,22 ^a
70	4,14 ± 0,28 ^a
80	11,42 ± 2,23 ^b
90	0,5 ± 0,12 ^a

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

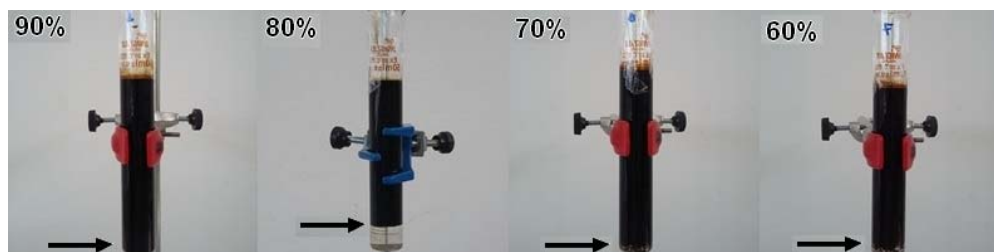


Figura 2. Separação da fase aquosa da fase oleosa em diferentes concentrações de óleo % (m/m).

3.4 Microscopia e tamanho de gota

A Fig. 3 e a Tabela 3 contêm, respectivamente, a microestrutura e o diâmetro médio das gotas (d_{32}) das emulsões. As emulsões apresentaram diâmetro médio de gota entre 1,5 e 2,7 μm , sendo que a amostra com 80% (m/m) de óleo apresentou tamanho de gota estatisticamente diferente das demais. O reduzido diâmetro de gota (1,5 μm) da emulsão com 80 % (m/m) de óleo está associado à inversão de fase nesta condição.

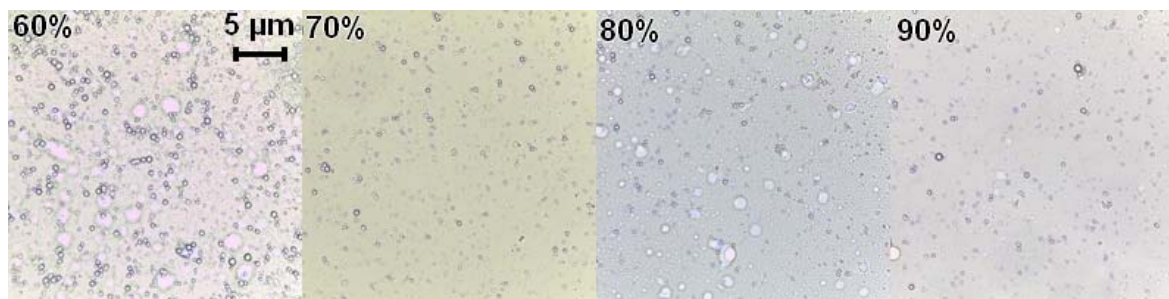


Figura 3. Microscopia realizada imediatamente após a homogeneização das amostras contendo 60 - 90% (m/m) de óleo.

Tabela 3. Diâmetro médio das gotas ($d_{32}/\mu\text{m}$) das emulsões.

% (m/m) de óleo	$d_{32}, \mu\text{m}$
60	2,7 ± 0,2 ^a
70	2,4 ± 0,1 ^a
80	1,5 ± 0,4 ^b
90	2,4 ± 0,2 ^a

*Letras diferentes indicam diferença significativa ($p > 0,05$) entre o diâmetro das gotas das emulsões.

A partir dos dados de distribuição do tamanho de gotas (Fig. 4), observou-se que as emulsões apresentaram gotas polidispersas com valores entre 0,5 e 5 μm . Sistemas com menor conteúdo de óleo (60 % m/m) apresentaram uma elevada frequência de gotas entre 1,5 e 3,5 μm , enquanto que as emulsões com 70 e 80 % (m/m) apresentaram maior frequência de gotas entre 1,5 e 3,0 μm . Já a emulsão com 80 % (m/m) de óleo apresentou-se ligeiramente menos polidispersa, com uma concentração de gotas entre 0,5 e 1,5 μm , de acordo com seu menor diâmetro médio de gotas obtido (Tabela 3).

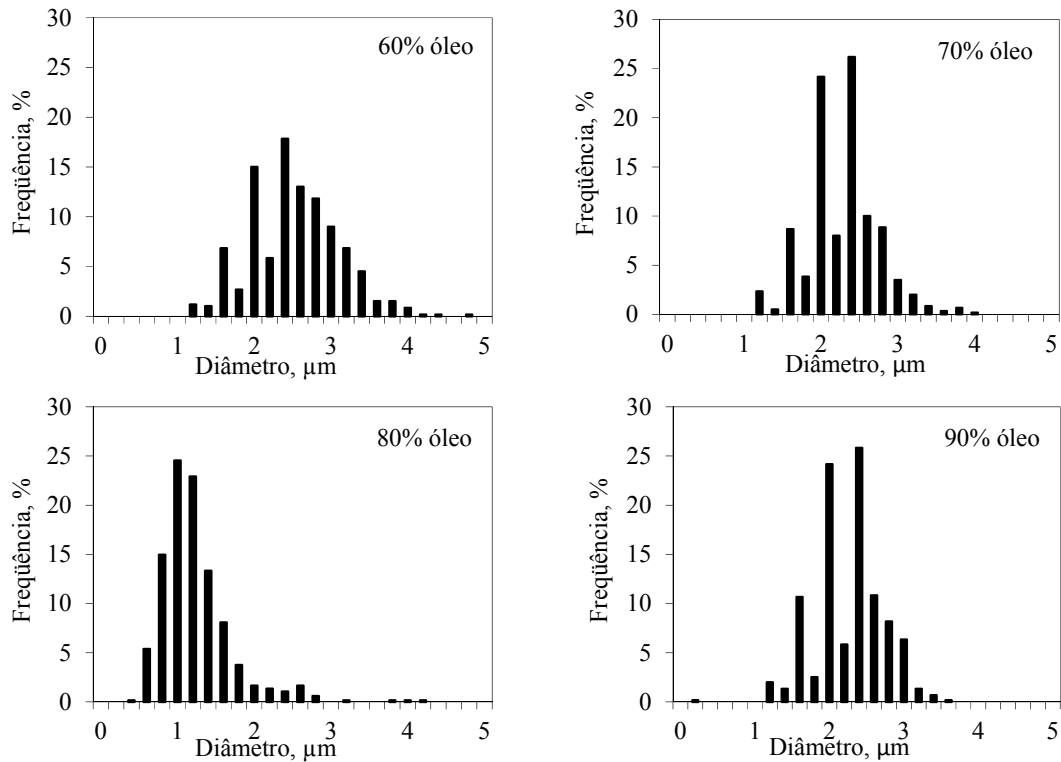


Figura 4. Distribuição do tamanho de gotas das emulsões com 60, 70, 80 e 90 % (m/m) de óleo.

3.5 Reologia

Curvas de escoamento foram obtidas para o óleo puro (Fig 5) e para as emulsões (Fig 6). O óleo puro apresentou comportamento Newtoniano (Fig. 5), assim como observado por Meriem-Benziane et al (2012) em óleos leves de campos da Argélia, e viscosidade de $0,0255 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a 100s^{-1} . A adição de água ao óleo produziu emulsões com comportamento Newtoniano com viscosidade superior ao óleo desidratado (Fig. 6, Tabela 4). A adição inicial de água até 20 % (m/m) provocou o aumento da viscosidade das emulsões, que tiveram seus valores reduzidos em concentrações maiores de água (70 e 60 % m/m de óleo), como observado por Hasan, Ghannam e Esmail (2010) e Zaki (1997). Desta forma, a inversão de fase foi confirmada em 80 % (m/m) de óleo e 20 % (m/m) de água. Nesta condição, a emulsão apresentou gotas de tamanhos menores e menos polidispersas, conferindo uma maior viscosidade ao sistema (Montalvo, 2008).

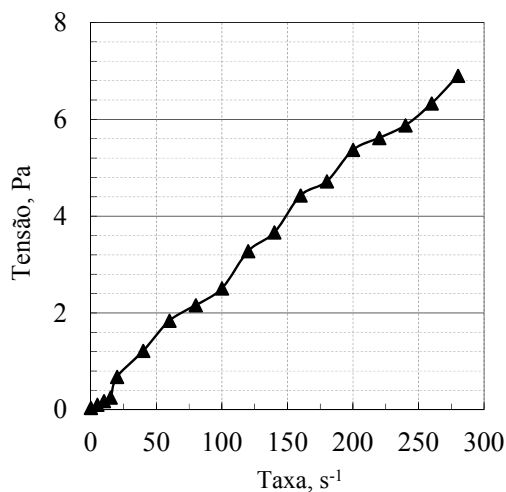


Figura 5. Curva de fluxo do óleo puro.

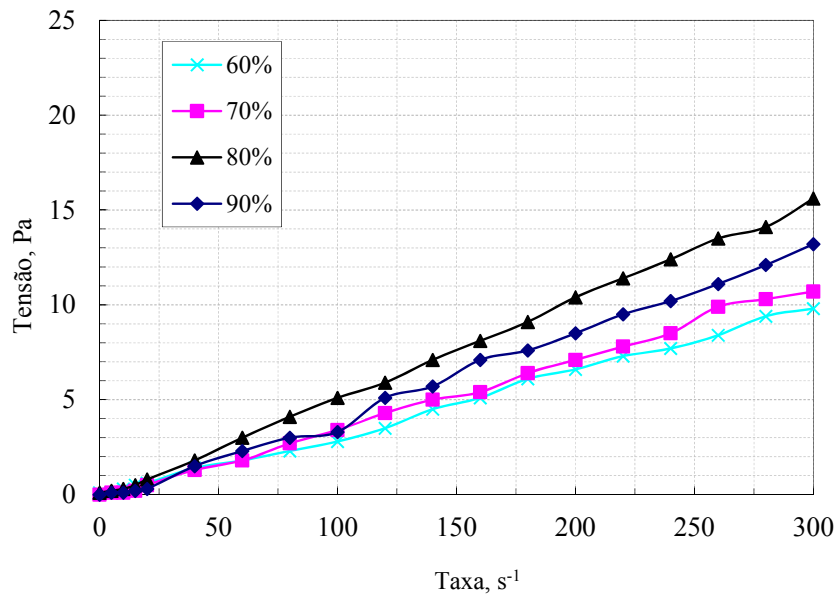


Figura 6. Curva de fluxo das emulsões.

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

% (m/m) de óleo	Viscosidade, Pa.s
60	3,5 ± 0,3 ^{bd}
70	3,6 ± 0,1 ^{cd}
80	5,0 ± 0,2 ^a
90	4,4 ± 0,2 ^{ac}

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

4. Considerações finais

Foram produzidas emulsões A/O e O/A de petróleo sem a adição de surfactantes, podendo-se concluir que as emulsões foram formadas exclusivamente devido à presença de surfactantes naturais do petróleo. A inversão de fase de A/O para O/A foi identificada em torno de 80% (m/m) de óleo através da análise conjunta da condutividade, estabilidade cinética, reologia e tamanho de gota. As propriedades das emulsões apresentaram comportamento característico de acordo com a composição da fase contínua. A disso, no ponto de inversão a emulsão apresentou maior instabilidade cinética, maior viscosidade e menor tamanho de gota.

Agradecimentos

Os autores agradecem à docente Ana Paula Meneguelo e à discente Vitória Dornelas pelo auxílio na utilização do viscosímetro no laboratório de escoamento em meios porosos, às docentes Juliana Monteiro e Karina Mancini e à discente Lorena Ziviani pelo auxílio na utilização do microscópio no laboratório de biologia estrutural e à FAPES pelo auxílio financeiro concedido.

Referências bibliográficas

- ASHRAFIZADEH, S. N.; KAMRAN, M. *Emulsification of heavy crude oil in water for pipeline transportation*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2010, vol. 71, p. 205-211.
- AUFLEN, I.H. *Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability*. PhD. dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2002
- BORTOLOTI, G. B. et al. Injeção de emulsões e seu impacto na produção de petróleo. *Latin American Journal of Energy Research*, vol. 2 (2015), n.1, p. 8-14.

- CERQUEIRA, A. A.; MARQUES, M. R. C. Avaliação do processo eletrolítico em corrente alternada no tratamento de água de produção. *Química Nova*, vol. 34, No. 1, 59-63, 2011.
- 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*, 2010, 89, p. 1095-1100.
- 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. et al. *Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation*. *Oil & Gas Science and Technology*, Vol. 59 (2004), No. 5, p. 511-521.
- MERIEM-BENZIANE, M. et al. *Investigating the rheological properties of light crude oil and the characteristics of its emulsions in order to improve pipeline flow*. *Fuel*, 2012. 95, p. 97-107.
- MONTALVO, E M. “Escoamento de Emulsões Óleo em Água através de Microcapilares”. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica (PUC). Rio de Janeiro, 2008.
- SCHRAMM, L. L. *Emulsions: Fundamentals and applications in the petroleum industry*, *Advanced Chemistry Series 231*. Washington: ACS, p. 79-129, 1992.
- SILVA, A. L. F. da. et al. *Processamento primário de petróleo*. Universidade Petrobras – Escola de Ciências e Tecnologias E&P. Editor: Rosana Kunert. Rio de Janeiro. 2007.
- ZAKI, N. N. *Surfactant stabilized crude oil-in-water emulsions for pipeline transportation of viscous crude oils*. *Colloids and Surfaces*, 1997, 125, p. 19-25.