

## PREPARAÇÃO DE SISTEMAS MICROMEULSIONADOS A PARTIR DE TENSOATIVOS DE ORIGEM VEGETAL PARA APLICAÇÃO NA QUEBRA DE EMULSÕES DE PETRÓLEO

Diego Rodrigo Queiroz Alves de Souza<sup>1</sup>; Larissa Bianca. Leão Santos<sup>2</sup>, Elisbeth Laiane Santos de Oliveira<sup>2</sup>; Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato<sup>1,2</sup> Luiz Carlos Lobato dos Santos<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

<sup>2</sup>Universidade Salvador, Escola de Arquitetura, Engenharia e TI

Diego.qs@hotmail.com

**Resumo:** A retirada da água emulsionada ao petróleo sempre é um tema atual e com grandes possibilidades de inovação e melhorias. O tratamento químico é um dos métodos mais utilizados para a quebra dessas emulsões, porém o uso de surfactante puro é um processo muito oneroso. A fim de minimizar custos nesse tratamento, uma opção é usar os tensoativos em sistemas microemulsionados, fazendo com que a quantidade de tensoativo usada no processo diminua significativamente, sem interferir na eficiência de separação. Muitos pesquisadores estão envolvidos no desenvolvimento de novos surfactantes e a busca por tensoativos com características voltadas para o lado ambiental vêm crescendo nessa área. Neste cenário, dois tensoativos de origem vegetal (óleo de coco e óleo de soja) foram selecionados para construção de diagramas de microemulsão, a fim de avaliar o efeito da porcentagem de ácidos graxos na região de Winsor IV e assim avaliar seu uso na quebra de emulsões de óleo cru. Os diagramas de microemulsão foram obtidos através de titulação volumétrica em que a razão do cotensoativo/tensoativo foi variada em 5 e 10. Álcool isopropílico foi utilizado como cotensoativo, óleo de pinho como fase oleosa e água destilada como fase aquosa. A partir dos resultados, foi possível avaliar o efeito de diferentes surfactantes de origem vegetal na construção dos diagramas de microemulsão e assim avaliar a melhor condição para os ensaios de quebra de emulsões água/óleo.

**Palavras-chave:** Diagrama de Microemulsão, Tensoativos, Petróleo.

### 1.0 INTRODUÇÃO

Atualmente o petróleo ainda se encontra no centro da matriz energética mundial, fato esse que é impulsionado pela falta de fontes com preços competitivos e infraestrutura de produção e distribuição. Muitos dos campos brasileiros são maduros e à medida que o petróleo é explorado, aumenta a tendência de formação de emulsões de água no petróleo. Essa água pode ser originada do próprio reservatório, ou ser injetada nas fases de recuperação secundária.

Estas emulsões podem ser muito estáveis devido à presença de compostos com características polares como asfaltenos e resinas, que atuam como emulsificantes naturais e formam filmes resistentes na interface petróleo/água (Abdurahman, et al. 2007).

A separação da água emulsionada geralmente ocorre durante a etapa denominada de Processamento Primário e as dificuldades associadas com o transporte e refino das emulsões

levaram os pesquisadores de campos petrolíferos a investigarem métodos práticos de desemulsificação (Zolfaghari, et. al 2016).

Os métodos mais comuns para desestabilização e quebra das emulsões são: Tratamento termoquímico, Tratamento eletrostático e o Tratamento químico. Entre os métodos de quebra de emulsão, o tratamento químico é o mais utilizado atualmente. Ele consiste na adição de desemulsificantes/tensoativos que são capazes de adsorver na interface água-óleo mudando suas propriedades e favorecendo a coalescência entre as gotas de água (Freitas, et al. 2007). Conforme Souza et al. (2015), o uso de tensoativos comerciais aplicados na formulação de microemulsões resultou eficiências superiores a 95% para a quebra da emulsão água/óleo.

A água deve ser retirada do processo pois possui em sua composição altos teores de sal e outros constituintes que contribuem para o aumento da incidência de processos corrosivos e incrustações no interior dos equipamentos e tubulações. Com isso, faz-se necessário o uso de uma maior quantidade de produtos químicos a fim de combater esses processos corrosivos e de incrustações (Santos e Theobald, 2013).

Além de sua presença na indústria do petróleo, os tensoativos têm grande aplicabilidade em produtos de limpeza e de higiene pessoal e em quase todos os setores da produção industrial, como por exemplo: indústrias de alimentos, químicas, têxteis, de corantes, de tintas, de plásticos, de produtos farmacêuticos e de agroquímicos (Brandão, 2001).

Os tensoativos sintéticos podem ser biodegradáveis ou não biodegradáveis. Os tensoativos não biodegradáveis, que tem como matéria prima o petróleo e seus derivados, possuem cadeia carbônica ramificada, o que faz com que sua degradação pelas bactérias seja mais difícil e com isso causam mais danos ambientais quando comparados com os de origem vegetal, que não possuem cadeia carbônica ramificada (Tamura, 2009; Olkowska, et al. 2011).

Segundo Cara (2009) os tensoativos biodegradáveis surgem como uma alternativa menos agressiva e podem ser produzidos através de biotransformações de hidrocarbonetos de petróleo ou a partir de substratos renováveis e possuem a facilidade na biodegradação no solo e na água e além de uma menor toxicidade.

O presente trabalho propõe a aplicação de tensoativos com base vegetal aplicadas na formulação de diagramas de microemulsão a fim de avaliar a maior região de microemulsão visando uma posterior aplicação na quebra de emulsão do petróleo.

## 2.0 METODOLOGIA

### 2.1 CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE MICROEMULSÃO

Para a obtenção dos sistemas, foram utilizados tensoativos de coco e soja, álcool isopropílico como cotensoativo, água destilada como fase aquosa e óleo de pinho como fase oleosa. Foram fixadas as razões cotensoativo/tensoativo (C/T) de 5 e 10, a fim de avaliar a influência desse parâmetro na construção dos diagramas de microemulsão (ME).

A construção dos diagramas baseou-se na titulação volumétrica com pesagem analítica das proporções volumétricas, a fim de se obter as respectivas proporções mássicas (Ramos, 1996). A metodologia consistiu em fixar dois vértices do triângulo equilátero (razão Cotensoativo/Tensoativo e fase oleosa) seguido da pesagem do tubo de ensaio vazio e adicionar a mistura da fase óleo e cotensoativo/tensoativo, em proporções pré-estabelecidas.

A região de interesse foi definida pela região de Winsor IV que é caracterizada por ser um sistema monofásico, em escala macroscópica, constituído por uma única fase de microemulsão (Winsor, 1948).

Água destilada foi definida como agente titulante e foi definido uma massa total da mistura cotensoativo/tensoativo (C/T) e óleo em dois gramas, partindo-se do ponto inicial com 0% de óleo e 100% C/T e fazendo incrementos na concentração de óleo de 10% (Tabela 1).

Tabela 1: Composição dos pontos de ME.

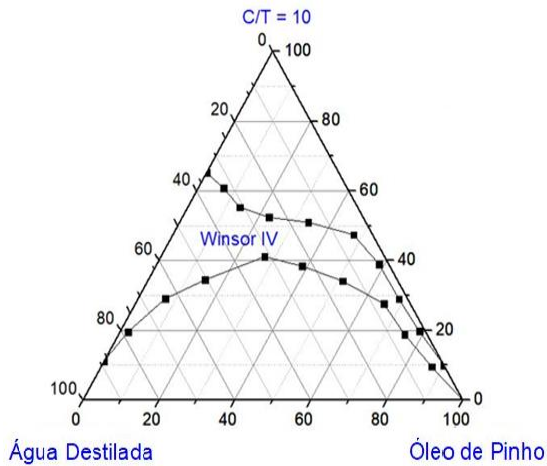
Proporção		Razão C/T = 5			Razão C/T = 10		
% O	% C/T	O (g)	C (g)	T (g)	O (g)	C (g)	T (g)
0	100	0,0000	1,6667	0,3333	0,0000	1,8182	0,1818
10	90	0,2000	1,5000	0,3000	0,2000	1,6364	0,1636
20	80	0,4000	1,3333	0,2667	0,4000	1,4545	0,1455
30	70	0,6000	1,1667	0,2333	0,6000	1,2727	0,1273
40	60	0,8000	1,0000	0,2000	0,8000	1,0909	0,1091
50	50	1,0000	0,8333	0,1667	1,0000	0,9091	0,0909
60	40	1,2000	0,6667	0,1333	1,2000	0,7273	0,0727
70	30	1,4000	0,5000	0,1000	1,4000	0,5455	0,0545

80	20	1,6000	0,3333	0,0667	1,6000	0,3636	0,0364
90	10	1,8000	0,1667	0,0333	1,8000	0,1818	0,0182
100	0	2,0000	0,0000	0,0000	2,0000	0,0000	0,0000

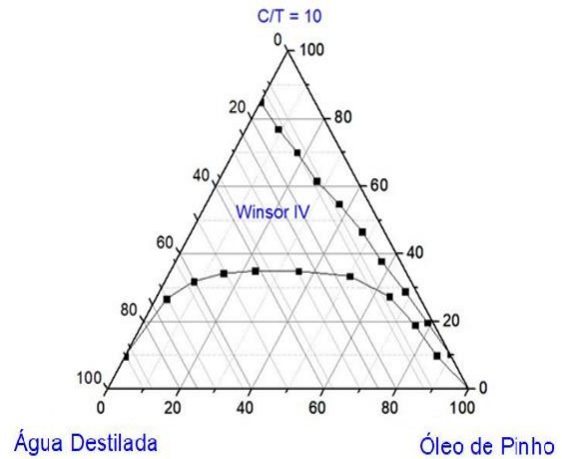
Esse procedimento foi feito para os dois tipos de tensoativos utilizados.

### 3.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 1 e 2 apresentam as regiões de Winsor IV formadas com os tensoativos obtidos a partir do óleo de soja (TOS) e do óleo coco (TOC), respectivamente, a uma razão C/T = 10.



**Figura 1.** Diagrama de ME para o TOS e C/T 10.



**Figura 2.** Diagrama de ME para o TOC e C/T 10.

Para melhor entender os resultados obtidos até o momento, realizou-se um levantamento da composição dos ácidos graxos presentes em cada amostra de óleo vegetal sintetizada (Tabela 2).

**Tabela 2.** Composição percentual média em ácidos graxos de óleos vegetais.

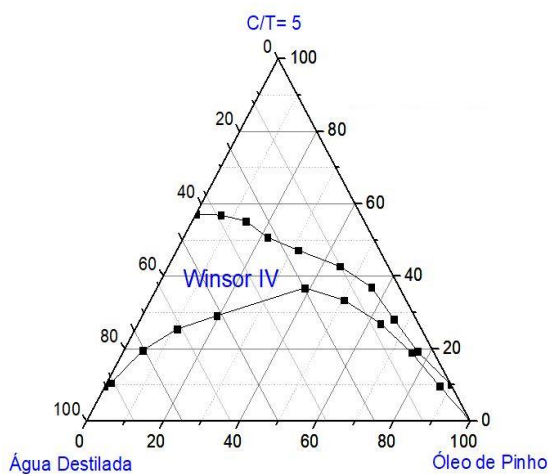
Ácidos graxos	Óleo de soja	Óleo de coco
Láurico	-	47%
Mirístico	-	18%
Palmítico	6,8%	9%
Oléico	38%	6%

<b>Linoléico</b>	51%	2%
<b>Outros</b>	4,2%	18%

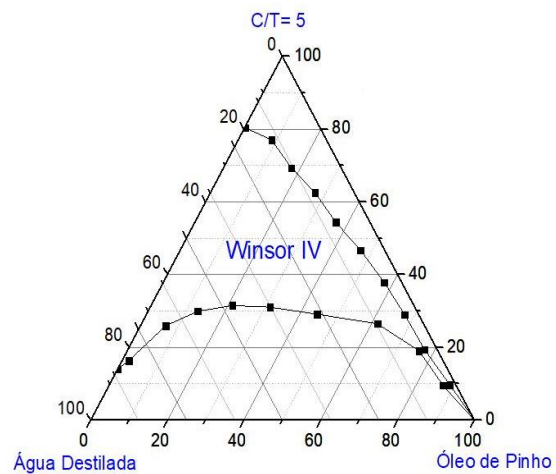
Fonte: Adaptado de Reis et al., 2015.

A partir da Tabela 2, pode-se concluir que o óleo de soja possui uma região de ME menor que a obtida com o diagrama utilizado no TOC, isso pode ser explicado pois em sua composição existe uma maior presença de ácidos graxos oléico e linoleico, que são ácidos graxos de maiores cadeias o que faz com que haja um maior impedimento estérico e com isso dificulta a interação com as outras fases. Já para o óleo de coco, observa-se um incremento na região de Winsor IV, o que pode ser justificado pelo fato de sua composição possuir uma maior presença de ácido mirístico (14 Carbonos) e láurico (12 Carbonos) que são ácidos graxos de menor cadeia o que facilita a interação do tensoativos com os outros constituintes resultando assim, em uma maior região de microemulsão.

Estudo semelhante foi realizado para os sistemas utilizando uma razão de contensoativo/tensoativo igual a 5, afim de avaliar como a região de winsor IV é afetada ao variar a razão C/T (Figuras 3 e 4).



**Figura 3.** Diagrama de ME o TOS e C/T 5.



**Figura 4.** Diagrama de ME para o TOC e C/T 5.

De acordo com as Figuras 3 e 4, pode-se observar que ao variar a razão C/T há diferenças mínimas quanto ao tamanho da região de Winsor IV formada, quando comparada com as Figuras 1 e 2. Esse fato tendencia a escolha da razão C/T= 10 para estudos iniciais já que o mesmo utiliza uma menor quantidade de tensoativo e sabe-se que quanto menor a quantidade de tensoativo, menor é o custo do processo.

Além disso, o fato da região de Winsor IV ser pouco afetada ao variar a razão C/T torna-se um resultado interessante, visto que com regiões em comum entre todos os 4 diagramas estudados, pode-se trabalhar com pontos de ME comuns entre eles facilitando a comparação e ampliando as discussões nos resultados futuros de quebra de emulsão.

#### 4.0 CONCLUSÕES

Foi constatado que o tensoativo obtido a partir do óleo de coco apresentou uma maior região de Winsor IV, o que pode ser justificado pelo fato de que em sua composição tenha um maior percentual de ácidos graxos de menor cadeia, o que acaba por favorecer uma maior interação entre esse tensoativo e os outros constituintes do sistema microemulsionado.

Ao variar a razão C/T em 5 e 10, observou-se que há uma semelhança muito grande entre os diagramas obtidos e com isso, pode-se concluir que essa variável não é um fator que interfere significativamente no tamanho da região de Winsor IV para o caso estudado. Desta forma, escolheu-se fixar a razão C/T em 10 para os ensaios futuros de quebra de emulsão de petróleo.

#### AGRADECIMENTOS

Agradecimento especial à CAPES pelo financiamento da bolsa e incentivo à pesquisa e ao grupo PGBIO pela parceria diária.

#### REFERÊNCIAS

ABDURAHMAN, H. N.; YUNUS, R. M.; JEMAAT, Z. **Chemical demulsification of water-in-crude oil emulsions**. Journal of Applied Sciences, v.7, p. 196-201, 2007.

Brandão, M. S. B. **Substâncias Tensoativas**. Embrapa Meio Ambiente, 2001. Disponível em: <http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio08/substancias.pdf>. Acesso em: 15 de dezembro de 2015.

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.

FREITAS, A. G. B.; SANTANA, C. R.; SILVA, R. P. DA SILVA, F. G. **Investigação das facilidades e métodos utilizados atualmente no processamento primário de petróleo em campos onshore e offshore**. 4º PDPETRO, Campinas, SP 2.3.0322 -1– 1 21-24. 2007.

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

RAMOS, A. C. S. **Extração de tungstênio utilizando microemulsões.** Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 1996.

REIS, M. C.; FREITAS, F. A.; LACHTER, E. R.; GIL, R. A. S.; **Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogênea e micro-ondas.** *Quim. Nova*, Vol. 38, No. 10, 1307-1312, 2015.

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.

SOUZA, D. R. Q. A.; OLIVEIRA, L. A.; FERREIRA, G. F. D.; LOBATO, A. K. C. L.; SANTOS, L. C. L. **Avaliação de tensoativos comerciais em Sistemas microemulsionados na quebra de emulsão de petróleo.** I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis– CAMPINA GRANDE (PB). Editora realize. 2015.

TAMURA, T. **Surfactants.** In: PAYE, M.; BAREL, A.O.; MAIBACH, H.I. (Org.) Handbook of Cosmetic Science and Technology. 2ed. Nova Iorque: 2009. cap. 27, p. 333 – 343.

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.

WINSOR, P.A. **Hydrotrophy, solubilization, and related emulsification processes. VIII. Effect of constitution on amphiphilic properties.** Transactions of the Faraday Society, v.44, p.463-471, 1948.