



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
DEPARTAMENTO DE AGROTECNOLOGIA E CIÊNCIAS SOCIAIS
BACHARELADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA

RAFAEL STEFANO COSTA MALLAK

**DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÃO (O/A) DO PETRÓLEO BRUTO
UTILIZANDO ÁLCOOL LAURÍLICO ETOXILADO ALIADO A VARIAÇÃO DA
TEMPERATURA**

CARAÚBAS-RN

2015

© Todos os direitos estão reservados à Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996, e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Campus Caraúbas (BCA)
Setor de Informação e Referência

M252d Mallak, Rafael Stefano Costa.

Desestabilização de emulsão (O/A) do petróleo bruto utilizando álcool laurílico etoxilado aliado a variação da temperatura/ Rafael Stefano Costa Mallak -- Caraúbas, 2015.
31f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Geraldine Angélica Silva da Nóbrega

Monografia (Graduação em Ciência e Tecnologia) –
Universidade Federal Rural do Semi-Árido.

1. Petróleo – Emulsão. 2. Desestabilização da Emulsão. 3.
Quebra de Emulsão - Mecanismo. I. Título.

RN/UFERSA/BCA

CDD: 665.5

Bibliotecário: Eugênio Pacelli Ferreira da Costa
CRB-15/658

RAFAEL STEFANO COSTA MALLAK

**DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÃO (O/A) DO PETRÓLEO BRUTO
UTILIZANDO ÁLCOOL LAURÍLICO ETOXILADO ALIADO A VARIAÇÃO DA
TEMPERATURA**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, Departamento de Agrotecnologia e Ciências Sociais – DACS para a obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Geraldine Angélica Silva da Nóbrega.

CARAÚBAS-RN

2015

RAFAEL STEFANO COSTA MALLAK

**DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÃO (O/A) DO PETRÓLEO BRUTO
UTILIZANDO ALCOOL LAURILICO ETOXILADO ALIADO A VARIAÇÃO DA
TEMPERATURA**

Monografia apresentada à Universidade
Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA,
Departamento de Agrotecnologia e Ciências
Sociais – DACS para a obtenção do título de
Bacharel em Ciência e Tecnologia.

APROVADA EM: 29 / 01 / 2015

BANCA EXAMINADORA:



Profª. Dra. Geraldine Angélica Silva da Nóbrega – UFERSA
Presidente



Prof. Dr. Francisco Klebson Gomes dos Santos – UFERSA
Primeiro Membro



Engª. Química Alyane Nataska Fontes Viana – UFERSA
Segundo Membro

Agradeço a Deus por estar comigo em todos os momentos de minha vida.

Aos meus pais, Evanilda Maria da Costa e Miguel Mallak, por terem me ajudado durante toda essa jornada.

À minha vó, Enilda Maria Novaes, que sempre cuidou de mim.

À minha esposa, Grizele Alves Dias, que sempre esteve ao meu lado.

RESUMO

A partir dos problemas gerados por corrosões em tubulação e em equipamentos de refino de óleo bruto que cria prejuízo para indústria observou a necessidade de que antes do refino deve ser feita a separação de óleo da água proveniente de aquíferos subterrâneos e também do mecanismo de recuperação do óleo. Normalmente água e óleo não são miscíveis, isso quer dizer que eles não se misturam, porém, como este óleo bruto está sobre pressão durante milhares de anos e possui tensoativos naturais, criam essa emulsão. Depois da separação dessa emulsão a água de produção deve estabelecer um nível mínimo de qualidade para ser descartada na natureza, então foi estabelecido a resolução CONAMA 393/07 no artigo 5º estabelecendo que o descarte de água produzida deverá obedecer à concentração média aritmética simples de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. Este trabalho realizado em parceria com o IFRN – Campus Mossoró, tem o objetivo de realizar essa separação utilizando tensoativo, do tipo álcool laurílico etoxilado, aliado a temperatura para realizar os processos de floculação, sedimentação e coalescência até a separação do óleo, para verificar, analisar e concluir qual é o melhor tensoativo e temperatura para obter a melhor eficiência possível. A pesquisa foi realizada preparando uma solução contendo 90 % de água destilada e 10 % de óleo, os experimentos foram repetidos com a adição de 1,5 % de NaCl para simular as emulsões retiradas dos campos de produções de petróleo. Após o preparo das emulsões foram adicionados tensoativos e posto ao banho termostático, variando a temperatura de 30 °C até 70 °C. Após analisar os resultados foi observado que o melhor desempenho apresentado foi o tensoativo Álcool Laurílico 3EO.

Palavras-Chaves: Emulsão O/A. Tensoativo. Desestabilização da emulsão. Quebra da emulsão. Separação O/A.

LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS

Figura 1 – Molécula tensoativa.....	13
Figura 2 – Escala de Grinffin.....	16
Figura 3 – Tipos de Micela.....	17
Figura 4 – Processos envolvidos na desestabilização de uma emulsão.....	19
Gráfico 1 – Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o AL 3 numa faixa de temperatura de 30 a 70°C.....	22
Gráfico 2 – Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o AL 6 numa faixa de temperatura de 30 a 70°C.....	23
Gráfico 3 – Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o AL 3 + 1,5 % NaCl, numa faixa de temperatura de 30 a 70°C.....	24
Gráfico 4 – Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o AL 6 + 1,5 % NaCl, numa faixa de temperatura de 30 a 70°C.....	25

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A/O – Água em Óleo

ALE – Álcool Laurílico Etoxilado

AL 3 – Álcool Laurílico 3EO

AL 6 – Álcool Laurílico 6EO

ANA – Agência Nacional de Águas

BHL – Balanço hidrofílico-lipofílico

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CMC – Concentração Micelar Crítica

O/A – Óleo em Água

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	10
2.	OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS.....	12
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	12
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3.	REVISÃO DA LITERATURA.....	13
3.1	EMULSÃO DE PETRÓLEO.....	13
3.2	TENSOATIVO.....	13
3.2.1	Tensoativos etoxilados.....	14
3.2.2	Álcool Laurílico Etoxilado.....	14
3.2.3	Carga dos tensoativos.....	15
3.2.3.1	Tensoativos catiônicos.....	15
3.2.3.2	Tensoativos aniônicos.....	15
3.2.3.3	Tensoativos anfóteros.....	15
3.2.3.4	Tensoativos não-iônicos.....	15
3.2.3.5	Tensoativos meso-iônicos.....	15
3.3	BALANÇO HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICO.....	16
3.4	CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA.....	16
3.5	TIPOS DE DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÃO.....	18
3.6	EMULSÕES.....	18
3.7	MECANISMO DE QUEBRA DE EMULSÃO.....	18
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
4.1	MATERIAIS.....	20
4.1.1	Materiais utilizados.....	20
4.1.2	Reagentes utilizados.....	20
4.2	METODOLOGIA.....	20
4.2.1	Preparo da emulsão.....	20
4.2.2	Adição do tensoativo.....	20
4.2.3	Quebra da emulsão.....	21
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
5.1	ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA QUEBRA DE EMULSÕES DE PETRÓLEO.....	22
6.	CONCLUSÃO.....	27
7.	REFERÊNCIAS.....	28
8.	ANEXOS.....	30

1. INTRODUÇÃO

As pesquisas na área de extração e recuperação de efluente (gasoso ou líquido) e solo estão se desenvolvendo devido à exigência do mercado e constante busca de um padrão de qualidade, que cada dia vem sendo mais rigoroso. O alto poder solubilizante dos meios microemulsionados vem acompanhando este desenvolvimento, visto que é utilizado para extrair e recuperar efluentes e solos, trazendo grandes perspectivas na retirada do óleo da água de produção. Os tensoativos, em princípio, modificam as propriedades de um sistema gás-água-óleo, evitando a formação de cristais de hidrato de gás natural como relata Palermo Sonin e Lubek (1997). Os tensoativos são importantes porque “apresentam a propriedade de se adsorver nas superfícies ou interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo de maneira significativa a tensão interfacial” (Araújo, M. M. S., 2004, p.21).

Para Liu *et al.* (2003) a água contida no óleo bruto gera um grande custo para o transporte deste óleo, porque seu volume total aumenta, e devido ao grande teor de sal da água gera problema de incrustação e corrosão nos oleodutos de exportações. Além de afetar o funcionamento do bombeio, equipamentos de refino e contêineres prejudicando o refino como relata Liu *et al.* em 2010.

Por isso, é muito importante realizar a separação que ocorre em várias etapas como mostra Graham *et al.* (2008) *apud* Daaou e Bendedouch (2012). Essas etapas são: floculação, sedimentação e coalescência.

Um importante aspecto a ser considerado é o destino adequado para a água tratada. Por questões ambientais a água de produção não pode ser lançada ao meio ambiente contendo óleo. Ela deve ser separada do óleo e este deve apresentar níveis mínimos estabelecidos pela Agência Nacional de Águas (ANA) que é um órgão do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) conforme a resolução CONAMA 393/07 no artigo 5º estabelecendo que o descarte de água produzida deverá obedecer à concentração média aritmética simples de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

É necessária a separação da água do óleo bruto para que não se tenha um maior custo agregado ao seu transporte, tão como problemas de refino por causa do asfalteno e problemas de corrosões em tubulações ou equipamentos de alto custo de processamento desse petróleo por conter elevado teor salino como nos revela Gao *et al.* (2003).

Atualmente, não existem muitas aplicações para a água de produção após separação do óleo e por isso em grande maioria é descartada no mar. O objetivo deste trabalho é realizar a quebra de emulsão óleo/água de amostras preparadas em laboratório com óleo coletado nos campos de produção de petróleo do Rio Grande do Norte, estudar e selecionar tensoativos não-iônicos que atuem como agentes de separação óleo/água, a partir da coalescência e floculação do óleo, e estudar o efeito do gradiente de temperatura para favorecer a solubilização do tensoativo na emulsão promovendo a quebra.

2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

2.2. OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem o objetivo de avaliar a eficiência da separação O/A por meio da adição de uma agente tensoativo e a variação da temperatura.

2.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o desempenho de tensoativo não iônico na quebra de emulsões de petróleo do óleo em água;
- Estudar a utilização deste tensoativos na formulação de sistemas com várias concentrações;
- Verificar a eficiência do tensoativo na separação água-óleo.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. EMULSÃO DE PETRÓLEO

Existem várias teorias que explicam sobre o surgimento do petróleo, entre elas, a mais aceita explica que o petróleo surgiu de material orgânico depositados em bacias sedimentares sobre grande pressão realizando transformações químicas ao longo de milhares de anos.

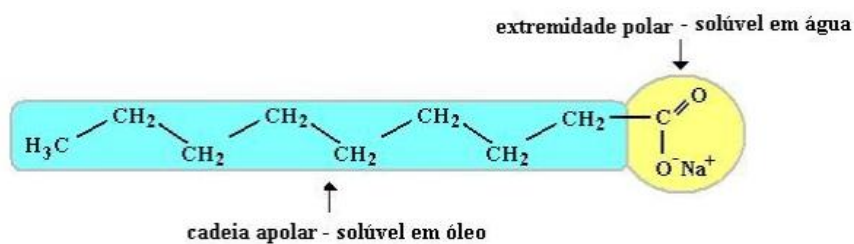
O petróleo é considerado o “ouro negro” para as indústrias, porque provém dele grande fonte de energia não renovável para a utilização de combustíveis para carros, motos e caminhões. Quando o petróleo é extraído já está emulsionado com grande quantidade de água proveniente de aquíferos na parte inferior da bacia de petróleo. Depois de sua extração ainda utiliza um mecanismo de recuperação secundário por injeção de água, e por isso encontramos água extraída tanto na forma livre como emulsionada no óleo e o óleo emulsionado na água. Blom *et al.* (1992); Spiecker e Kilpatrick (2004) *apud* Daaou e Bendedouch (2012), relatam que essa água está emulsionada em aglomerados que contém uma película interfacial e essa película interfacial é composta, predominantemente, por tensoativos naturais que chamamos também de *surfactants* que são: asfaltenos, resinas e ácidos graxos.

3.2. TENSOATIVO

Daltin (2011) define tensoativos como uma molécula que apresenta uma parte que tem característica apolar ligada a outra parte que tem característica polar. A sua parte polar tem afinidade para fazer ligações com substâncias polares e a sua parte apolar tem afinidade para fazer ligações com substâncias apolares.

A figura 1 mostra como é a estrutura de uma molécula tensoativa.

Figura 1 – Molécula tensoativa.



Fonte: Curbelo (2006)

Segundo Roodbari *et al.* (2011), esses tensoativos possuem grupos hidrofílicos e lipofílicos fazendo com que tenham afinidades com a água como também com o óleo e assim impedindo os aglomerados de água de sofrer coalescência estabilizando a emulsão de dois líquidos imiscíveis.

3.2.1. Tensoativos etoxilados

Os tensoativos etoxilados são obtidos da reação de um álcool ou ácido graxo com óxido de eteno. Em função do número de unidades de óxido de eteno (grau de etoxilação), obtêm-se produtos que exibem diferentes valores de BHL, permitindo a escolha de um produto para cada aplicação. “Utilizando produtos desemulsificante à base de copolímeros de óxido de etileno e propileno, revelaram que os produtos mais eficientes são aqueles situados na faixa de BHL entre 6,8 e 8,8” (Araújo, M. M. S., 2004, p.20).

Os produtos etoxilados são tensoativos não-iônicos, cuja parte lipofílica da molécula é proveniente de nonilfenol ou álcool láurico e a parte hidrofílica da cadeia é formada de óxido de eteno. Com o aumento do grau de etoxilação, aumenta-se a hidrofília da molécula, alterando-se sua solubilidade em água, seu poder espumante, sua molhabilidade e detergência, permitindo que tais produtos sejam utilizados como emulsificantes, detergentes, solubilizantes, umectantes e desengraxantes. Estes produtos apresentam diversas aplicações, de acordo com o grau de etoxilação, desde a área petrolífera até aplicações na indústria têxtil, operando como emulsionante na lavagem de fibras artificiais e sintéticas.

3.2.2. Álcool Laurílico Etoxilado

Os produtos são obtidos pela reação de álcool laurílico, de origem natural, com óxido de eteno.

A linha ALE é representada pela seguinte fórmula geral: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{OH}$

Sendo: x = número médio de moles de óxido de eteno (grau de etoxilação).

Os produtos da linha ALE apresentam em sua molécula caráter não iônico lipofílico, proveniente da cadeia carbônica do álcool de partida, e hidrófilo, resultante da cadeia de óxido de eteno. Com o aumento do grau de etoxilação, aumenta-se a parte hidrofílica da molécula (maior BHL) alterando, como consequência, sua solubilidade em água, seu poder espumante, sua detergência e molhabilidade, permitindo que tais produtos sejam utilizados como

emulsionantes, detergentes, solubilizantes, fixadores de essência e intermediários de síntese na obtenção de tensoativos sulfatados.

3.2.3. Carga dos tensoativos

Os tensoativos são classificados “segundo a natureza de seu grupo polar ou quanto a sua estrutura química” (Garelli-Calvet, 1992; Brisset, 1994; Dupuich, 1994 *apud* Araújo, M. M. S., 2004, p.21). São classificados em cinco classes pela sua região polar:

3.2.3.1. Tensoativos catiônicos

São tensoativos que possuem grupamentos ionizáveis na presença de água, produzindo íons positivamente carregados na sua superfície ativa. Muito utilizado no tratamento de água, formação de cosméticos e desinfetantes.

3.2.3.2. Tensoativos aniônicos

São tensoativos que possuem grupamentos ionizáveis na presença de água, produzindo íons negativos carregados na sua superfície ativa. Muito utilizado na produção de sabão.

3.2.3.3. Tensoativos anfóteros

Segundo Pegado (2008) São tensoativos que possuem as propriedades iônicas ou não iônicas dependendo do pH em que o meio se encontra:

- $\text{pH} < 4$: atuam como catiônico.
- $4 < \text{pH} < 9$: atuam como não-iônicos
- $9 < \text{pH} < 10$: atuam como aniônicos.

3.2.3.4. Tensoativos não-iônicos

São tensoativos que não formam íons perante a água.

3.2.3.5. Tensoativos meso-iônicos

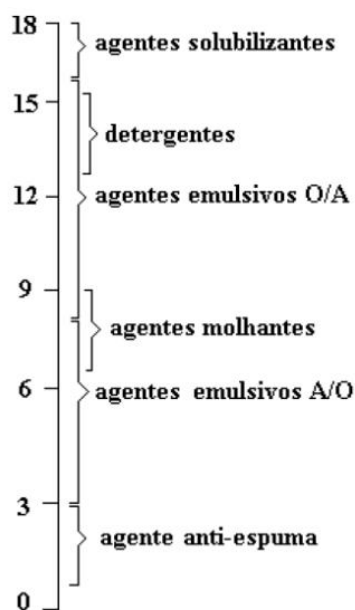
São tensoativos que formam “agregados especiais, pois eles podem induzir interações dipolares locais elevadas em função de suas cargas elétricas deslocalizadas (Gurgel, 2000 *apud* Araújo, M. M. S., 2004, p.24)

3.3. BALANÇO HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICO

O BHL foi descoberto por Griffin em 1949 para selecionar adequadamente o tipo de tensoativo a ser utilizado.

A figura 2 mostra como os tensoativos se comportam conforme o BHL.

Figura 2 – Escala de Griffin



Fonte: Fernandes (2005)

O BHL é uma escala de 1 até 18, sendo que os valores baixos apresentam pequenos números de grupos hidrofílicos, ou seja, o surfactante apresenta maior afinidade com fase oleosa fazendo com que a parte apolar do tensoativo tenha maior contribuição. Para os valores altos apresentam grandes números de grupos hidrofílicos, ou seja, o surfactante apresenta maior afinidade com fase aquosa fazendo com que a parte polar do tensoativo tenha maior contribuição como relata Daltin (2011).

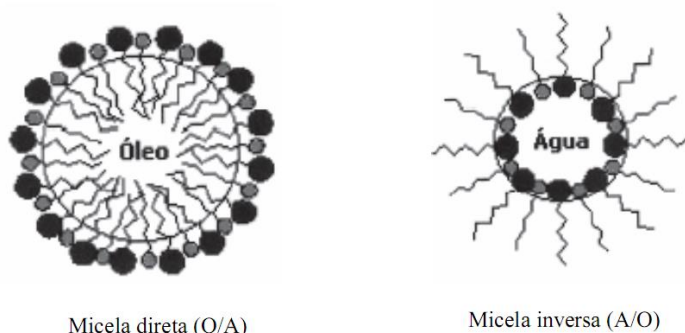
3.4. CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA

Com o estudo de tensoativos em soluções observou que as suas propriedades volumétricas eram diferentes porque a partir de uma determinada concentração formavam grandes agregados coloidais na solução. Esses agregados fazem com que “todas as propriedades

físicas da solução [...] mudam bruscamente [...] quanto mais alto é o número de moléculas agregadas, ou seja, o número de micelas” (Moura, 1997 *apud* Araújo, M. M. S. 2004, p.29).

A figura 3 mostra como se comporta uma micela em uma emulsão.

Figura 3 – Micela direta e inversa.



Fonte: Oliveira *et al.* (2004)

Esses agregados podem se comportar de dois tipos:

Nos casos de agregados formados por surfactantes iônicos, o fenômeno chamado de micela direta ocorre quando a região apolar da molécula surfactante se agrupa de forma a se ter uma menor superfície em contato com a água, apontando para o interior do agregado, enquanto as extremidades polares ficam dirigidas para o meio aquoso. A micela inversa é o fenômeno oposto de orientação das moléculas em que as partes hidrofílicas se agrupam no centro e as cadeias hidrófobas ficam voltadas para o meio externo (Teixeira, K. C. S., 2008, p.13).

Para Daltin (2011) os fatores que influenciam a CMC são: o tipo de tensoativo, a temperatura e a força iônica. A adição de sal e o aumento da parte hidrofóbica da molécula diminui o número de micelas enquanto o aumento na parte hidrófila da molécula e o aumento da temperatura para tensoativos iônicos produzem um aumento no número de micelas.

Segundo Santos *et al.* (2008) a CMC dos tensoativos AL 3 e AL 6 apresentam os respectivos valores 2544 ppm, 1845 ppm. Concentrações abaixo da CMC é importante para a desestabilização porque facilita a quebra.

3.5. TIPOS DE DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÃO

Na literatura geralmente existem quatro métodos que promovem esta separação: adição de tensoativo, nano desemulsificação, desemulsificação por micro-ondas e método eletrostático.

A desemulsificação por micro-ondas, utiliza equipamentos que geram micro-ondas para desestabilizar a emulsão e quebrar a película interfacial e promover a separação como relata Chávez *et al.* em 2013. Apesar de ter resultados consideráveis, este método é caro e também contempla uma solução de pouco volume.

A nano desemulsificação promove uma quebra no nível de nano partícula que desestabiliza a emulsão e gera a separação como relata Nikkhah *et al.* em 2014. Porém novamente esta separação apesar de ser considerável, gera custo e também só contempla pequenos volumes de emulsão.

O método eletrostático consiste em criar um campo eletrostático que forma forças atrativas adicionais de dipolo induzido e assim promovendo a quebra. Este método normalmente é utilizado para conseguir uma maior eficiência na separação.

Já a desemulsificação com o tensoativo tem uma grande representatividade na quantidade de água separada e tem um custo baixo, além disso saberemos a quantidade ideal de tensoativo para separar um determinado volume e também teremos as condições ideais para essa separação.

3.6. EMULSÕES

Soluções água e óleo não são miscíveis, ou seja, não se misturam porque a água é uma substância polar e o óleo é uma substância apolar. Porém quando o tensoativo está presente na emulsão, formam aglomerados de água no óleo, chamado de emulsão água/óleo (A/O). Quando possui aglomerados de óleo em água titula-se de emulsão óleo/água (O/A).

3.7. MECANISMOS DE QUEBRA DE EMULSÃO

Daltin (2011) relata que mecanismo de quebra de emulsão ocorre em três etapas: floculação, sedimentação e coalescência.

A floculação é o fenômeno em que gotículas da fase interna aglomeram-se fracamente e pode ser reversível a qualquer momento por agitação. É criado por uma carga inadequada sobre as micelas, o que reduz a força de repulsão entre as mesmas. Mais comum em emulsões inversas onde as forças de repulsão são de baixa intensidade.

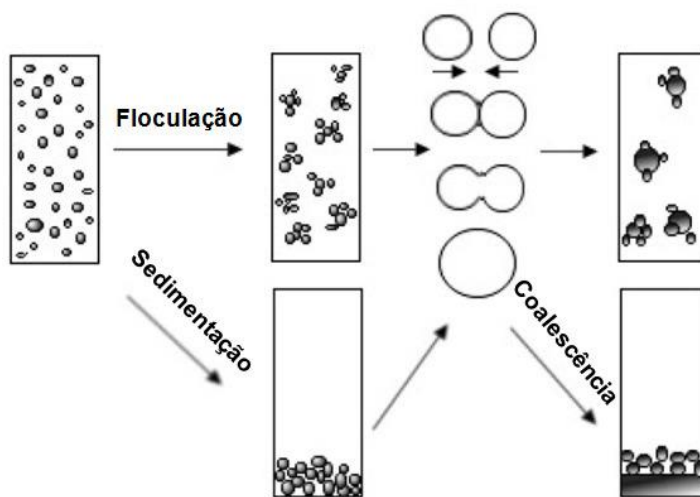
A sedimentação corresponde de fato a primeira etapa na quebra da emulsão, as gotículas sofrem deformação e apresentam movimento de convecção interna. Esse movimento começa a ser depositado lentamente por ação da gravidade e a diferença de densidade entre os líquidos.

A coalescência é o fenômeno no qual essas gotículas se aproximam o suficiente, essas podem se unir formando uma gotícula maior. Esse processo é irreversível. Quando um número grande de partículas coalesce, o resultado é a separação completa das fases.

A figura abaixo ilustra o processo de separação da água em óleo (A/O), para o processo de separação óleo em água (O/A) a sedimentação ocorre na parte de cima do sistema devido o óleo ser menos denso do que a água.

A figura 4 mostra como ocorre a separação da emulsão.

Figura 4 – Processos envolvidos na desestabilização de uma emulsão.



Fonte: Araújo (2004)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Neste capítulo será revelado materiais utilizados na pesquisa e como ela foi realizada.

4.1.1. Materiais utilizados

- Agitador - Hamilton Beach HMD 200
- Tubo cônico graduado
- Banho termostático - Ultratermostático 116 FANEM
- Balança analítica - Shimadzu AUY 220

4.1.2. Reagentes utilizados

- AL 3 - Oxiteno
- AL 6 - Oxiteno
- NaCl
- Óleo bruto oriundo dos campos de produção do RN.

4.2. METODOLOGIA

4.2.1. Preparo da emulsão

A emulsão é preparada misturando 10% de óleo bruto e 90 % de água destilada, levada à agitação (Hamilton Beach HMD 200) com uma frequência de 16000 rotações por minuto durante 10 minutos. Para os ensaios com a presença de NaCl, são adicionados 1,5 % de NaCl e novamente levada a agitação por 5 minutos. Após esse procedimento a emulsão deve ficar em repouso por 30 minutos.

4.2.2. Adição do tensoativo

O tensoativo é adicionado a emulsão previamente preparada. Para o estudo de quebra foram utilizados tensoativos não iônicos da linha ALE, sendo eles: AL 3 e AL 6, as concentrações 1688 ppm, 2813 ppm, 3938 ppm e 5625 ppm. Estes foram adicionados e por inversão manual foi feita a solubilização já no tubo cônico. Em seguida levado ao banho termostático.

A tabela 1 mostra os valores de BHL dos tensoativos utilizados.

Tabela 1 – Propriedades dos tensoativos álcool laurílico etoxilados

Produto	Aparência a 25 °C	CMC em meio aquoso (ppm)*	BHL calculado
AL 3	Líquido	2544	8,1
AL 6	Líquido	1845	11,5

Fonte: (Oxiten®), * Santos *et al.*, (2008)

Segundo Carmem Ruiz (1997) suas aplicações são:

AL 3: indicado como solubilizante de óleos, fixadores de essências, formulação de lubrificantes têxteis e de suspensões.

AL 6: Formulação de detergentes para lavagem de roupa a seco, emulsionantes, lubrificantes e umectante no processamento têxtil.

4.2.3. Quebra da emulsão

A fim de promover a quebra da emulsão, as amostras foram colocadas em tubo cônico e levadas ao banho termostático. O gradiente de temperatura utilizado foi de 30 °C a 70 °C. A partir dessa variação de temperatura a emulsão altera seu comportamento seguindo o mecanismo: floculação, sedimentação e coalescência. Isso acarretará na quebra da emulsão. Medidas visuais de volume foram observadas no intervalo de 10 minutos.

5. RESULTADOS E DISCUSÃO

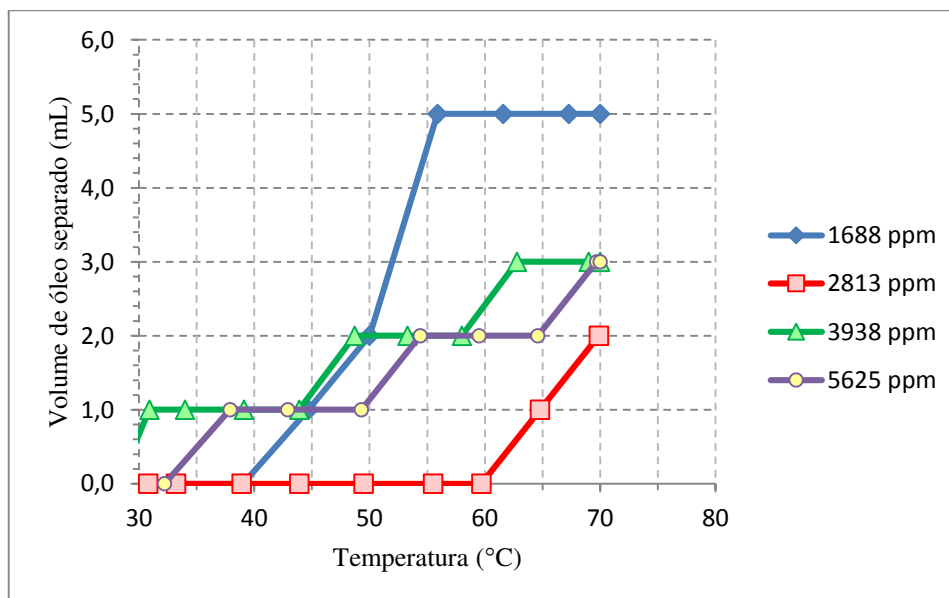
Neste capítulo estão apresentados os resultados experimentais referentes à quebra de emulsão O/A, bem como discussões referentes aos métodos escolhidos.

5.1. ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA QUEBRA DE EMULSÕES DE PETRÓLEO

O grau de eficiência de cada temperatura foi medido através do volume de óleo separado em função da concentração do tensoativo para o AL 3 e AL 6.

O gráfico 1, mostra a variação do volume de óleo separado em função da concentração de AL 3 numa variação de temperatura de 30 a 70°C.

Gráfico 1 – Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o AL 3 numa faixa de temperatura de 30 a 70°C.



Fonte: Autoria própria, (2015).

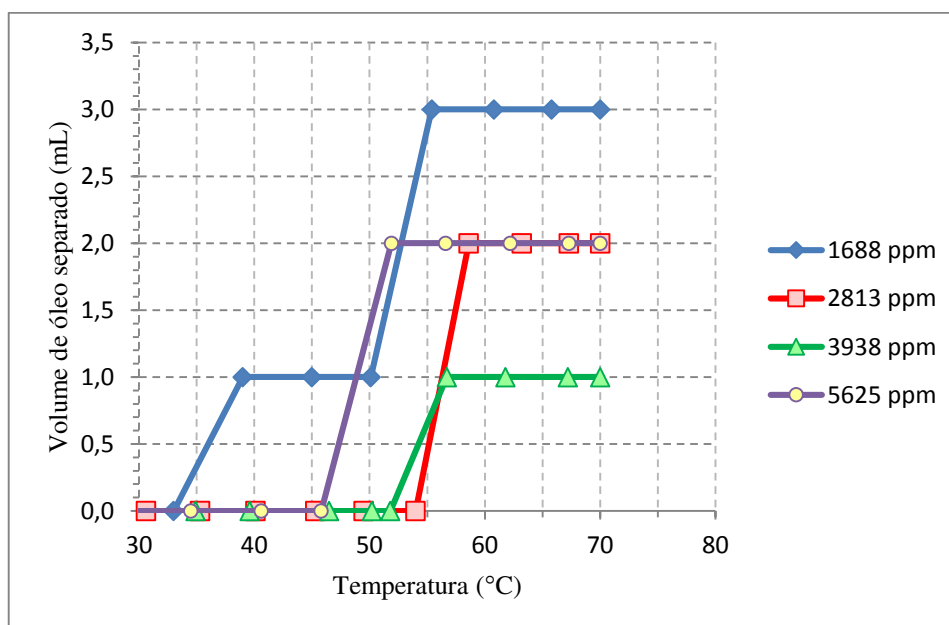
É possível observar no gráfico 1 que o AL 3 presente na emulsão estabiliza a quebra na temperatura de 55 °C para a concentração de 1688 ppm e que o maior volume de quebra foi de 5 ml para a concentração de tensoativo com 1688 ppm. A eficiência dessa quebra para a

concentração de 1688 ppm é de 62,5 %, para a de 2813 ppm obtemos uma eficiência de 25 % e os demais obtiveram 37,5 %.

Foi obtido um bom desempenho desse tensoativo devido ao valor do seu BHL (8,1) que está dentro da faixa de tensoativos desemulsificantes e além disso tem BHL baixo que faz com que seja ideal para ter afinidade com o óleo e criar a micela direta. Outro fato importante com o mesmo BHL, na escala de Griffin, é que nesta faixa ele também é um agente umectante que facilita a aglomeração de gotículas de óleo.

O gráfico 2, mostra a variação do volume de óleo separado em função da concentração de AL 6 numa variação de temperatura de 30 a 70°C.

Gráfico 2 – Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o AL 6 numa faixa de temperatura de 30 a 70°C.



Fonte: Autoria própria, (2015).

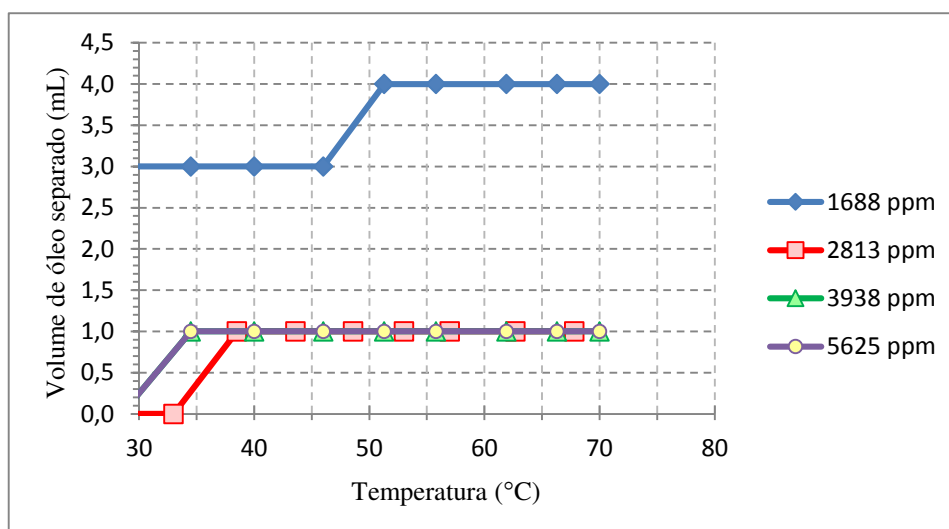
Observamos no gráfico 2, a emulsão na presença de AL 6 estabiliza na temperatura de 59 °C para todas as concentrações e que o maior volume de quebra foi de 3 ml para a concentração de tensoativo com 1688 ppm. A eficiência dessa quebra para a concentração de

1688 ppm é de 37,5 %, para a de 3938 ppm obtemos uma eficiência de 12,5% e os demais obteve 25 %.

Obtivemos um fraco desempenho do AL 6 devido ao fato de seu BHL ser de 11,5 que está fora da faixa de tensoativos desemulsificantes e além disso tem BHL alto que faz com que não seja ideal para ter afinidade com o óleo e criar a micela direta. Além disso na escala de Grinffin seu BHL está como emulsificante, então ele atuará muito mais para estabilizar do que desestabilizar a emulsão.

O gráfico 4, mostra a variação do volume de óleo separado em função da concentração de AL 3 numa variação de temperatura de 30 a 70°C.

Gráfico 3 – Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o AL 3 + 1,5 % NaCl, numa faixa de temperatura de 30 a 70°C.



Fonte: Autoria própria, (2015).

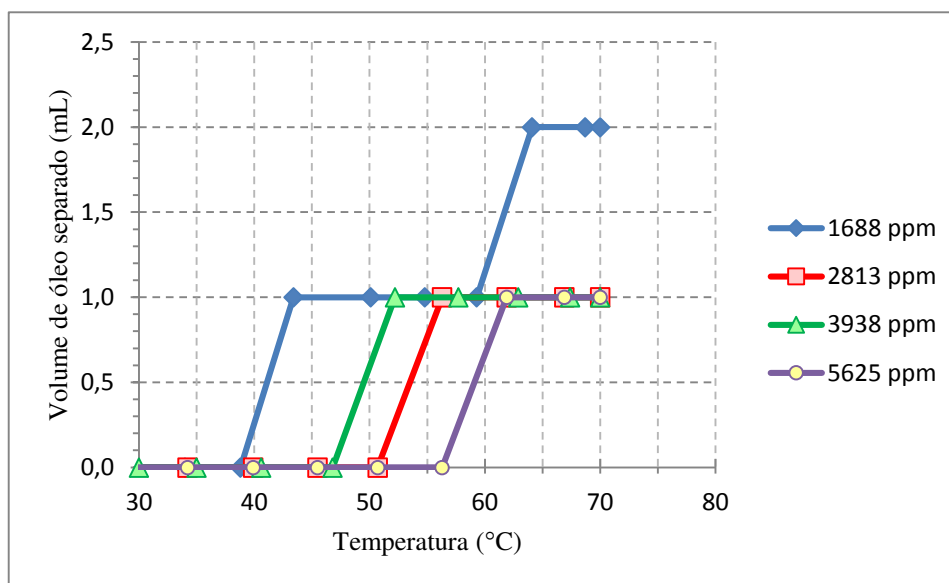
Observamos nesse gráfico de AL 3 com 1,5% de sal que a solução se estabiliza na temperatura de 52 °C para todas as concentrações e o maior volume de quebra foi de 4 ml para a concentração de tensoativo com 1688 ppm. A eficiência dessa quebra para a concentração de 1688 ppm é de 50 %, para a os demais 12,5 %.

Obtivemos um bom desempenho desse tensoativo devido ao fato de seu BHL ser de 8,1 que está dentro da faixa de tensoativos desemulsificantes e além disso tem BHL baixo que faz com que seja ideal para ter afinidade com o óleo e criar a micela direta. Outro fato importante com o mesmo BHL, na escala de Griffin, é que nesta faixa ele também é um agente umectante que facilita a aglomeração de gotículas de óleo.

A eficiência da emulsão com sal é menor do que a eficiência da emulsão sem sal e isso ocorre porque o sal afeta diretamente o CMC fazendo com que reduza o número de micela do meio, consequentemente terá menos óleo para sofrer coalescência e separar.

O gráfico 5, mostra a variação do volume de óleo separado em função da concentração de AL 6 numa variação de temperatura de 30 a 70°C.

Gráfico 4 – Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o AL 6 + 1,5 % NaCl, numa faixa de temperatura de 30 a 70°C.



Fonte: Autoria própria, (2015).

Observamos nesse gráfico de AL 6 com 1,5 % de sal que a solução se estabiliza na temperatura de 65 °C para todas as concentrações e que o maior volume de quebra foi de 2 ml para a concentração de tensoativo com 1688 ppm. A eficiência dessa quebra para a concentração de 1688 ppm é de 25 %, para as demais obtivemos 12,5 %.

Obtivemos um fraco desempenho do AL 6 devido ao fato de seu BHL ser de 11,5 que está fora da faixa de tensoativos desemulsificantes e além disso tem BHL alto que faz com que não seja ideal para ter afinidade com o óleo e criar a micela direta. Além disso na escala de Grinffin seu BHL está como emulsificante, então ele atuará muito mais para estabilizar do que desestabilizar a emulsão.

A eficiência da emulsão com sal é menor do que a eficiência da emulsão sem sal e isso ocorre porque o sal afeta diretamente o CMC fazendo com que reduza o número de micela do meio, consequentemente terá menos óleo para sofrer coalescência e separar.

A tabela 2 mostra as eficiências obtidas pelos tensoativos.

Tabela 2 – Eficiências dos tensoativos

Fonte: Autoria própria, (2015).

Eficiência de extração	1688 ppm	2813 ppm	3938 ppm	5625 ppm
AL 3	62,5	25	37,5	37,5
AL 6	37,5	25	12,5	25
AL 3 + 1,5 % NaCl	50	12,5	12,5	12,5
AL 6 + 1,5 % NaCl	25	12,5	12,5	12,5

A tabela 2 resume todos os resultados obtidos na pesquisa.

6. CONCLUSÃO

Podemos concluir com os resultados obtidos que o AL 3 tem mais eficiência do que o AL 6 no volume de separação de óleo e isso se deve ao fato de que seu BHL está dentro da faixa de 6,8 até 8,8 comprovando a teoria. Outro resultado importante obtido foi que todos os tensoativos obtiveram melhores resultados na concentração de 1688 ppm. O tensoativo AL 3 obteve melhor resultado que o AL 6 na concentração de 1688 ppm, este é considerado um bom resultado porque os dois tensoativos estão abaixo da CMC. Os valores acima da CMC não favorecem a quebra de emulsão visto que tendem a formar micelas.

A maior eficiência obtida foi de 62,5 % para o AL 3 sem sal com a temperatura de estabilização de 55 °C e 5 ml de separação efetiva e a maior eficiência para resultados com sal foi o AL 3 com 50 %, a sua temperatura de estabilização foi de 52 °C e 4 ml de separação efetiva de óleo.

A eficiência da emulsão com sal é menor do que a eficiência da emulsão sem sal e isso ocorre porque o sal afeta diretamente a CMC fazendo com que reduza o número de micela do meio, consequentemente terá menos óleo para sofrer coalescência e separar.

7. REFERÊNCIAS

1. ARAÚJO, M. M. S. **Estudo de quebra de emulsão de petróleo utilizando microemulções e célula de desidratação eletrostática.** Natal, Brasil, 2004.
2. CHÁVEZ, Benjamín *et al.* **Demulsification of heavy crude oil-in-water emulsions: A comparative study between microwave and thermal heating.** México, p. 407 - 414, 2013.
3. CURBELO, F. D. S. **Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos.** Natal, Brasil, 2006.
4. DAAOU, Mortada; BENDEDOUCH, Dalila. **Water ph and surfactant addition effects on the stability of an algerian crude oil emulsion.** Oran, Algeria, p. 333 - 337, 2012.
5. DALTIM, Daecio. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações.** São Paulo, Blucher, 2011.
6. FERNANDES, M. R. **Desenvolvimento de um Novo Combustível Microemulsionado Base - Diesel.** Natal, Brasil, 2005.
7. LIU, G.; XU, X.; GAO, J. Study on the Compatibility of Asphaltic Crude Oil with the Electric Desalting Demulsifiers. **Energy & Fuels**, v. 17, p. 543-548, 2003.
8. LIU, Jia *et al.* **Optimization of biodemulsifier production from *Alcaligenes* sp. S-XJ-1 and its application in breaking crude oil emulsion.** China, p. 466 – 473, 2010.
9. NIKKHAH, Mohammad *et al.* **Efficient demulsification of water-in-oil emulsion by a novel nano-titânia modified chemical demulsifier.** Iran, p. 1 – 9, 2014.

10. OLIVEIRA, A.G.; Scarpa M. V.; Correa M. A.; Cera, L. F. R.; Formariz, T. P.; **Microemulsões: estruturas e aplicações como sistema de liberação de fármacos.** Química Nova, Brasil, v 1, p.131-138, 2004.
11. PEGADO, R. M. **Estudo das propriedades físico-químicas de biocombustíveis microemulsionados.** Natal, Brasil, 2008.
12. ROODBARI, Nastaran Hayati; BADIEI, Alireza; SOLEIMANI, Esmail; KHANIANI, Yeganeh. **Tweens demulsification effects on heavy crude oil/water emulsion.** Tehran and Shahrood, Iran, p. 1 - 6, 2011.
13. RUIZ, C. S. B. **Produção e propriedades de álcoois graxos etoxilados com distribuição estreita de oligômeros.** São Paulo, Brasil, 1997.
14. SANTOS, F. K. G. *et al.* Avaliação de soluções de tensoativos não iônicos visando a aplicação na recuperação avançada de petróleo. **Revista Petro & Química.** n° 308, p. 56, Natal, Brasil, 2008.
15. SONIN, A. A.; PALERMO, T.; LUBEK, A. Effect of a dispersive surfactant additive on wetting and crystallization in a system: water-oil-metal substrate. Application to gas hydrates. **Chemical Engineering Journal.** v. 69, n.2, p.93-98, 1997.
16. TEIXEIRA, K. C. S., **Estudo da Composição e Estabilidade em Emulsões formuladas a partir de óleos Lubrificantes vegetais.** Fortaleza, Brasil, 2008.

8. ANEXOS

AL 3											
1688 ppm			2813 ppm			3938 ppm			5625 ppm		
T (°C)	t (min)	V (mL)	T (°C)	t (min)	V (mL)	T (°C)	t (min)	V (mL)	T (°C)	t (min)	V (mL)
26,3	0	0	27,4	0	0	28,2	0	0	32,2	0	0
32,7	10	0	30,8	5	0	30,9	4	1	37,9	10	1
39	20	0	33,2	10	0	34	10	1	42,9	20	1
44,7	30	1	38,9	20	0	39,1	20	1	49,3	30	1
50	40	2	43,9	30	0	43,9	30	1	54,4	40	2
55,9	50	5	49,5	40	0	48,7	40	2	59,5	50	2
61,6	60	5	55,5	50	0	53,3	50	2	64,6	60	2
67,3	70	5	59,7	60	0	58	60	2	69,7	70	3
70	80	5	64,8	70	1	62,8	70	3	70	72	3
			69,9	80	2	69	80	3			
						70	81	3			

AL 6											
1688 ppm			2813 ppm			3938 ppm			5625 ppm		
T (°C)	t (min)	V (mL)	T (°C)	t (min)	V (mL)	T (°C)	t (min)	V (mL)	T (°C)	t (min)	V (mL)
33	0	0	25,3	0	0	28,8	0	0	28,2	0	0
39	10	1	30,6	10	0	34,9	10	0	34,5	10	0
45	20	1	35,3	20	0	39,6	20	0	40,6	20	0
50,1	30	1	40,1	30	0	46,5	30	0	45,8	30	0
55,4	40	3	45,3	40	0	50,2	37	0	51,9	40	2
60,8	50	3	49,5	50	0	51,8	40	0	56,6	50	2
65,8	60	3	54	60	0	56,7	50	1	62,2	60	2
70	70	3	58,6	70	2	61,8	60	1	67,3	70	2
			63,2	80	2	67,2	70	1	70	77	2
			67,3	90	2	70	80	1			
			70	100	2						

AL 3 + 1,5% NaCl											
1688 ppm			2813 ppm			3938 ppm			5625 ppm		
T (°C)	t (min)	V (mL)	T (°C)	t (min)	V (mL)	T (°C)	t (min)	V (mL)	T (°C)	t (min)	V (mL)
28,5	0	3	27,5	0	0	28,5	0	0	28,5	0	0
34,5	10	3	33	10	0	34,5	10	1	34,5	10	1
40	20	3	38,5	20	1	40	20	1	40	20	1
46	30	3	43,6	30	1	46	30	1	46	30	1
51,3	40	4	48,6	40	1	51,3	40	1	51,3	40	1
55,8	50	4	53	50	1	55,8	50	1	55,8	50	1
61,9	60	4	57	60	1	61,9	60	1	61,9	60	1
66,3	70	4	62,7	70	1	66,3	70	1	66,3	70	1
70	80	4	67,8	80	1	70	80	1	70	80	1

AL 6 + 1,5% NaCl											
1688 ppm			2813 ppm			3938 ppm			5625 ppm		
T (°C)	t (min)	V (mL)	T (°C)	t (min)	V (mL)	T (°C)	t (min)	V (mL)	T (°C)	t (min)	V (mL)
29	0	0	27,3	0	0	25	0	0	27,3	0	0
34	10	0	34,2	10	0	30	10	0	34,2	10	0
38,8	20	0	39,9	20	0	35	20	0	39,9	20	0
43,4	30	1	45,5	30	0	40,6	30	0	45,5	30	0
50,1	40	1	50,7	40	0	46,8	40	0	50,7	40	0
54,8	50	1	56,3	50	1	52,2	50	1	56,3	50	0
59,3	60	1	61,9	60	1	57,7	60	1	61,9	60	1
64,1	70	2	66,9	70	1	62,9	70	1	66,9	70	1
68,7	80	2	70	80	1	67,4	80	1	70	80	1
70	82	2				70	86	1			