

EFEITO DO ENVELHECIMENTO SOBRE A VISCOSIDADE E A ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE PETRÓLEO DO TIPO ÁGUA-ÓLEO

João B. V. S. Ramalho – jramalho@cenpes.petrobras.com.br
PETROBRAS/CENPES/SEPROT – Prédio 20, sala 2014, Quadra 7, Cidade Universitária,
Ilha do Fundão – CEP: 21 949-900 – Rio de Janeiro, RJ, Brasil

***Resumo.** Durante o processo de produção de petróleo é comum o aparecimento de emulsões formadas por gotas de água dispersas no petróleo, estabilizadas pela presença de emulsificantes naturais na região de interface. Essas emulsões apresentam viscosidades superiores ao petróleo desidratado, influenciando no dimensionamento dos equipamentos de produção, processamento e transferência. À medida que essas emulsões envelhecem, aumenta a adsorção desses emulsificantes na interface, e, por conseguinte, aumenta a estabilidade dessas. Apresentam-se os resultados dos ensaios realizados, em laboratório, com a emulsão sintetizada com teor de água de 50% em volume, sendo avaliadas a viscosidade dinâmica e a eficiência de separação gravitacional água-óleo no primeiro dia em que a emulsão foi preparada, e nos 15 dias, 30 dias, 45 dias e 60 dias subsequentes. Observaram-se incrementos na viscosidade e na estabilidade da emulsão em função envelhecimento.*

***Palavras-chave:** Envelhecimento, Emulsão, Viscosidade, Estabilidade*

1. INTRODUÇÃO

Durante o processo de produção de petróleo é comum o aparecimento de água, proveniente do aquífero localizado numa zona inferior da formação produtora ou, então, do mecanismo de recuperação secundária por injeção de água. Essa água, por apresentar elevado teor de sal em sua composição e formar emulsões com viscosidades superiores à do petróleo desidratado, deve ser removida, pois afeta o dimensionamento do sistema de bombeio e transferência, e compromete certas operações de processo nas refinarias, além de representar um volume ocioso na transferência e tancagem do petróleo e gerar problemas de incrustação e corrosão nos oleodutos de exportação.

Geralmente, o petróleo e a água encontram-se no fundo do poço sob a forma de duas fases separadas. Ao escoarem através das tubulações de produção, essas fases são submetidas a agitação e ao cisalhamento, e, em função da presença de emulsificantes naturais no petróleo (asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos, dentre outras espécies químicas), de caráter lipofílico dominante, ocorre a dispersão de uma fase em outra, dando origem a emulsões do tipo água-óleo (A/O), isto é, diminutas gotas de água dispersas no petróleo recobertas por uma fina camada (interface) da fase oleosa. Esses agentes migram para esta interface, formam uma barreira que impede o contato entre as gotas, estabilizando a emulsão (Fig. 1). Sabe-se que estas emulsões podem ser também estabilizadas pela presença de materiais insolúveis,

finamente divididos, na interface.

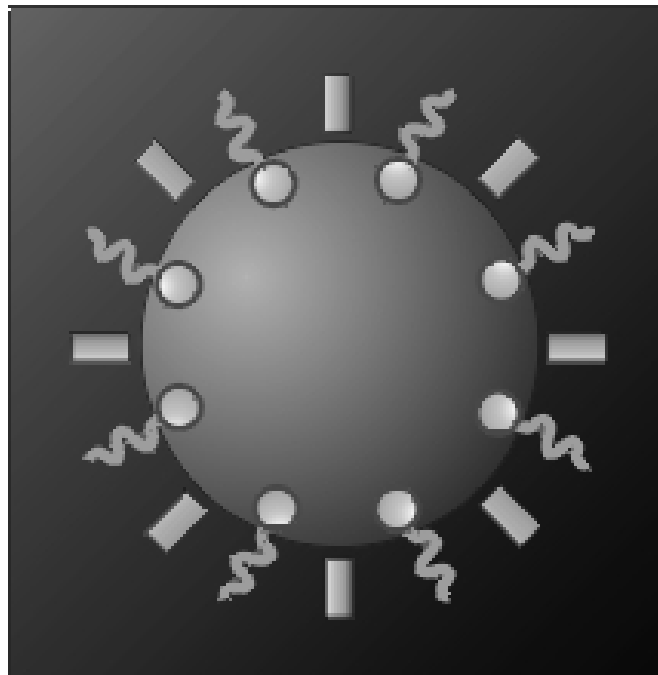


Figura . 1 - Aspecto de uma emulsão de petróleo do tipo A/O.

À medida que uma emulsão envelhece, aumenta a estabilidade desta, pela oxidação, pela perda de frações leves, pela precipitação de alguns componentes, e, principalmente, pela maior adsorção dos emulsificantes naturais na interface, que propicia a formação de películas interfaciais mais rígidas (Fig. 2).

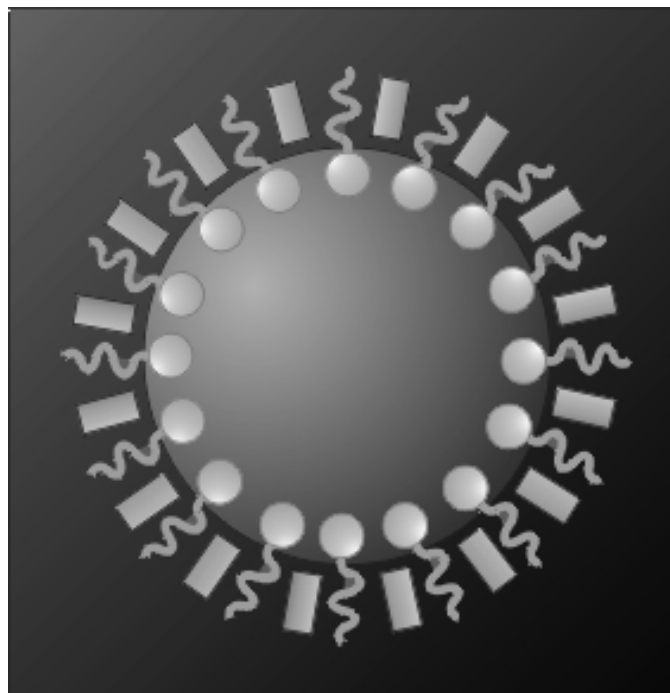


Figura 2 - Aspecto do envelhecimento de uma emulsão de petróleo do tipo A/O.

Geralmente, a separação da água do petróleo realiza-se em duas etapas operacionais: a desidratação e a dessalgação. A desidratação é realizada nas Unidades Operacionais de produção instaladas em campo, e consiste, basicamente, na separação e remoção de grande parte da água, reduzindo seu teor a valores aceitáveis. A dessalgação do petróleo é realizada nas refinarias, e consiste em lavar o petróleo com água doce para remover grande parte do sal residual presente.

Portanto, os métodos de desidratação combinam efeitos, com o objetivo de remover os agentes emulsionantes presentes na interface, e permitir a coalescência das gotas e a segregação das fases líquidas. Assim, normalmente, é adicionado, previamente, produto químico desestabilizante (desemulsificante) à corrente a ser processada, capaz de competir e deslocar os emulsificantes naturais presentes na interface (Fig. 3). Quando necessário, a emulsão é previamente aquecida, e, após, fornecido ao sistema suficiente padrão de fluxo para que haja separação de fases.

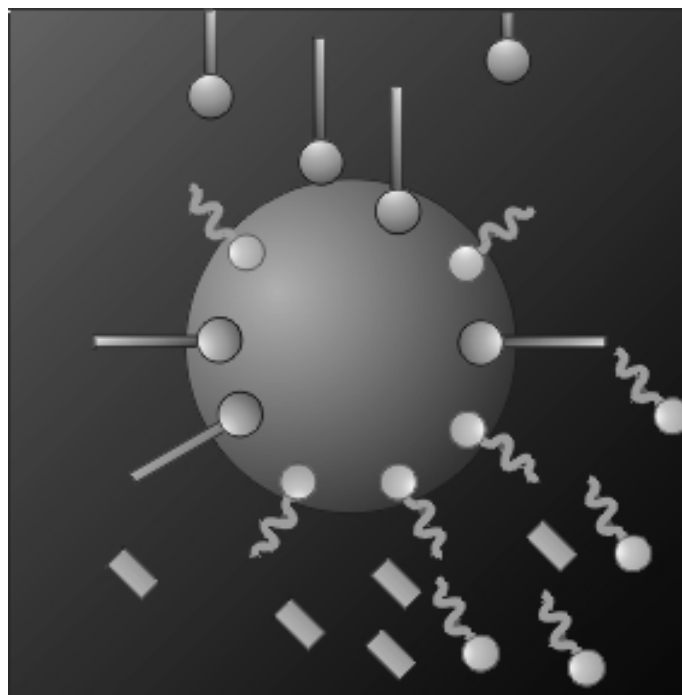


Figura 3 - Mecanismo da desemulsificação.

A adição do desemulsificante deve ser realizada tão logo a emulsão tenha sido formada, ou, de preferência, antes disto, para evitar seu envelhecimento.

2. ENSAIOS E RESULTADOS

Inicialmente, a emulsão foi sintetizada em laboratório, com teor de água de 50% em volume, incorporando-se solução aquosa de cloreto de sódio na concentração de 72 g/L ao petróleo com densidade API de 26,0. A condição de cisalhamento imposta foi de 10 000 rpm por três minutos, empregando-se o homogeneizador Ultra-Turrax T-50.

Em seguida, acompanhou-se o comportamento reológico da emulsão, às temperaturas de 25,0 °C e 60,0 °C, quantificando-se a viscosidade dinâmica no primeiro dia em que esta foi preparada, e nos 15 dias, 30 dias, 45 dias e 60 dias subsequentes, empregando-se o viscosímetro Brookfield, modelo LVDV III, na presença do *spindle* SC4-18. Na Tabela 1, apresentam-se os resultados obtidos.

Tabela 1. Viscosidade dinâmica da emulsão com teor de água de 50%

Tempo (dia)	25,0 °C		60,0 °C	
	Viscosidade (cP)	Aumento (%)	Viscosidade (cP)	Aumento (%)
1°	451	0	106	0
15°	840	86,2	135	21,5
30°	1410	212	191	80,2
45°	2188	385	270	155
60°	2788	518	323	205

Paralelamente, avaliou-se ,em laboratório, a estabilidade da emulsão em função da eficiência da separação gravitacional água-óleo, à temperatura de ensaio 60 °C e em intervalos de tempo de 3 min, 6 min, 12 min, 18 min e 20 min. Na Tabela 2, apresentam-se os resultados obtidos.

Tabela 2. Eficiência da separação gravitacional à temperatura de 60 °C

Tempo (dia)	Água separada (% v/v)						
	3 min	6 min	9 min	12 min	15 min	18 min	21 min
1°	44,0	88,0	88,6	90,0	90,6	91,4	92,0
15°	12,6	56,0	88,4	90,0	90,6	92,0	92,0
30°	8,6	28,4	88,0	89,4	90,0	92,0	92,0
45°	2,6	14,6	40,0	70,0	81,4	87,4	87,4
60°	2,4	5,0	12,6	24,6	40,6	66,0	84,6

3. DISCUSSÃO

Nas Figuras 4 e 5, ilustram-se os principais resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2.

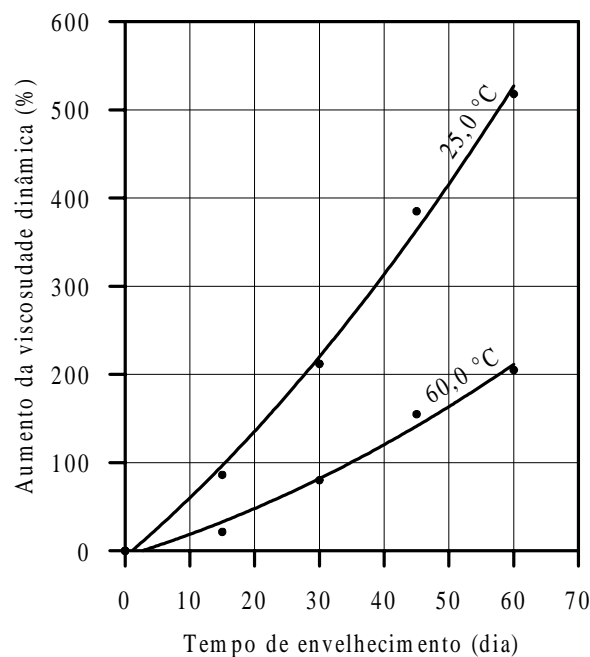


Figura 4 - Efeito do envelhecimento sobre a viscosidade da emulsão.

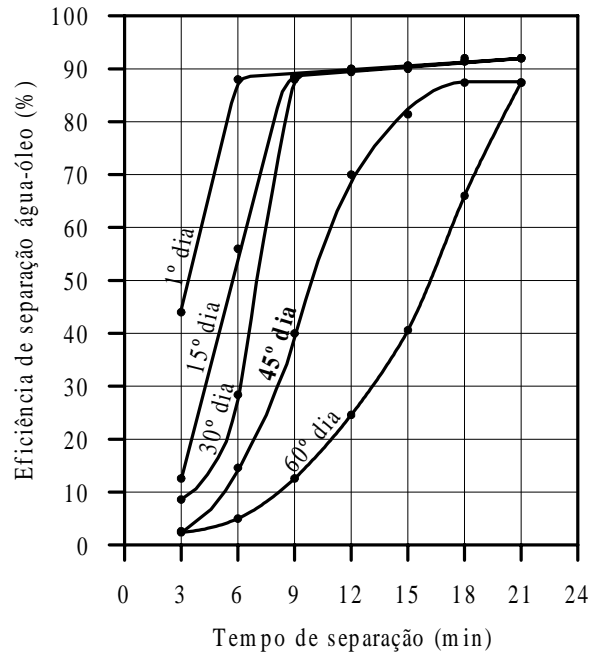


Figura 5 - Efeito do envelhecimento sobre a eficiência de separação gravitacional água-óleo da emulsão.

Pela análise das Figuras 4 e 5, observa-se que:

- o envelhecimento da emulsão do tipo A/O promoveu significativo incremento em sua viscosidade. Atribui-se a este fato a gradativa adsorção de emulsificantes naturais e/ou sólidos na interface, acarretando aumento na interação entre as gotas e, consequentemente, na viscosidade interfacial;
- o incremento da viscosidade da emulsão em função do envelhecimento foi menos pronunciado com a elevação da temperatura. Atribui-se a este fato, principalmente, ao decréscimo da viscosidade da fase contínua (petróleo), em função da elevação da temperatura, e, secundariamente, provavelmente, ao aumento do movimento browniano das gotas, que reduz a as forças interativas entre elas;
- o envelhecimento causou significativo incremento na estabilidade da emulsão, reduzindo, assim, gradativamente, a eficiência de separação gravitacional água-óleo ao longo do tempo. Atribui-se a este fato a gradativa adsorção de emulsificantes naturais e/ou sólidos na interface, propiciando espessamento e maior rigidez do filme interfacial, agindo como barreira para a coalescência das gotas de água.

4. CONCLUSÃO

À medida que uma emulsão de petróleo do tipo A/O envelhece, ocorre, gradativamente, incremento na viscosidade e redução na estabilidade. Atribui-se a este fato, em muito, à maior adsorção de emulsificantes naturais e de finos na interface das gotas de água geradas.

O excessivo envelhecimento de uma emulsão poderá ocasionar:

- a - perda de eficiência no tratamento;
- b - aumento no consumo de produto desmulsificante;
- c - aumento da temperatura de processo e do tempo de separação, implicando no aumento de carga térmica necessária e no emprego de maior quantidade de equipamentos necessários

- ao tratamento;
- d- perda de eficiência de escoamento, quando for necessário transferir a emulsão para a unidade de processamento.

BIBLIOGRAFIA

- PETROBRAS, J. B. V. S. Ramalho, 1999, Método para a predição do comportamento da separação gravitacional água-óleo em petróleos e uso do mesmo, BR PI 9901098-4.
- Ramalho, J. B. V. S., 1996, Metodologia para avaliação da separação água-óleo em petróleos segundo norma PETROBRAS N-2401 adaptada (teste de garrafa), 4. Seminário de Química Analítica, Rio de Janeiro, p. 219-224.
- Schramm, L. L., 1992, Petroleum emulsions - basic principles, In: Schramm, L. L. (Ed.), Emulsion - fundamentals and applications in the petroleum industry, Washington: American Chemical Society, p. 1-49.
- Isaacs, E. E., Chow, R. S., 1992, Practical aspects of emulsion stability, In: Schramm, L. L. (Ed.), Emulsion - fundamentals and applications in the petroleum industry, Washington: American Chemical Society, p. 50-77.
- Mikula, R. J., 1992, Emulsion characterization, In: Schramm, L. L. (Ed.), Emulsion - fundamentals and applications in the petroleum industry, Washington: American Chemical Society, p. 79-129.
- Grace, R. J., 1992, Commercial Emulsion Breaking, In: Schramm, L. L. (Ed.), Emulsion - fundamentals and applications in the petroleum industry, Washington: American Chemical Society, p. 313-339.
- Pal, R., Yan, Y., Masllyah J., E. E., 1992, Rheology of emulsion, In: Schramm, L. L. (Ed.), Emulsion - fundamentals and applications in the petroleum industry, Washington: American Chemical Society, p. 79-129.
- Sjoblom, J., Ming-yuan, Li, Hoiland, H., Johansen, E. J., 1990, Colloids Surf., 46, 127.
- Sjoblom, J., Soderlund, H., Lindbland, S., Johansen, E. J., Skjarvo, I. M., 1990, Colloid Polym. Sci, 46, 127.
- Isaacs, E. E., Huang, H., Chow, R. S., Babchin, A. J., 1990, Colloids Surf., 46, 177.
- Salager, J. L., 1987, Dehidratacion del crudo, Cuaderno FIRP 353, Laboratorio de Fenomenos Interfaciales y Recuperation del Petroleo, Universidad de los Andes, Merida, 19 p.
- Mackay, D., 1987, Formation and stability of water-in-oil emulsions, Report EE93, Environment Canada: Ottawa, Ontario, Canada.
- Smith, H. V., Arnold, K. E., 1987, Crude oil emulsion, In: Bradley, H. D. (Ed.), Petroleum engineering handbook. Texas: Society of Petroleum Engineers, p. 19-34.
- Pal, R., Rhodes, E.J., 1985, Colloid Interface Sci, 107(2), 301.

Lissant, K. J., 1984, Emulsion and emulsion technology, Surfactant Science Series 6; Deker, New York, Vol. 3.

Jones, T. J., Neustader, E.L., Whittingham, K. P., 1979, Water-in-crude oil emulsion stability and emulsion destabilization by chemical desensitizer, J. Can, Pet. Tech. (April-June) 17, N° 2, p. 100-108.

Rosen, M. J., 1978, Surfactants and interfacial phenomena. Wiley: New York. p. 226-235

Claassen, E. J., Harlan, J. T., Trial, C. B., 1976, Emulsions, Champion Chemicals, Houston, Texas.

Sherman, P., 1968, Emulsion Science, Academic Press: New York, 1968, p. 316.

Blair, C. M., 1960, Interfacial film affecting the stability of petroleum emulsions, Chemistry and Industry, p. 538-534.

THE EFFECT OF AGING ON THE VISCOSITY AND STABILITY OF WATER-IN-CRUDE OIL EMULSIONS

João B. V. S. Ramalho – jramalho@cenpes.petrobras.com.br
PETROBRAS/CENPES/SEPROT – Prédio 20, sala 2014, Quadra 7, Cidade Universitária,
Ilha do Fundão – CEP: 21 949-900 – Rio de Janeiro, RJ, Brasil

***Summary.** During the process of crude oil production, it is common for emulsions to appear formed of drops of water dispersed in crude oil and stabilized by the presence of natural emulsifiers on the interface region. These emulsions present viscosity rates higher than the dehydrated crude oil and bear influence on the sizing of equipment used in the production, processing and transfer. As these emulsions grow older, the emulsifier adsorption on the surface increase, and consequently the emulsion gets more stable. The results of laboratory tests are presented, the emulsion being synthesized with 50% water content in volume, and the dynamic viscosity and efficiency of water-oil gravitational separation is evaluated on the first day the emulsion was prepared, and then after 15, 30, 45 and 60 days. An increase in viscosity and stability was observed as a result of the aging process.*

Key-words: Aging, Emulsion, Viscosity, Stability