

Síntese de um tensoativo a base de óleo de Moringa Oleífera Lam e formulação de sistemas microemulsionados para a quebra de emulsões do tipo água em óleo

Synthesis of a tensoative based on oil Moringa Oleífera Lam and formulation of microemulsioned systems for breaking oil water emulsions

Desarrollo de un tensivo a base de aceite de Moringa Oleífera Lam y formulación de sistemas microemulsionados para romper las emulsiones de agua aceite

Recebido: 22/11/2019 | Revisado: 24/11/2019 | Aceito: 02/12/2019 | Publicado: 12/12/2019

Walisson dos Anjos Andrade

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4389-3374>

Universidade Federal de Sergipe, Brasil

E-mail: walissondosa.andrade@gmail.com

Gabriel Passos Cruz

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9753-1398>

Universidade Federal de Sergipe, Brasil

E-mail: gabrielpassoscr7@hotmail.com

Maria Susana Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4904-4923>

Universidade Federal de Sergipe, Brasil

E-mail: susana_mss@yahoo.com.br

Maria Fernanda Oliveira Santos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5865-673X>

Universidade Federal de Sergipe, Brasil

E-mail: mfernanda2202@hotmail.com

Gabriel Francisco da Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9622-2518>

Universidade Federal de Sergipe, Brasil

E-mail: gabriel@ufs.br

João Paulo Lobo dos Santos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2947-718X>

Universidade Federal de Sergipe, Brasil

E-mail: jplobo2011@gmail.com

Resumo

Nas atividades petrolíferas, as emulsões de petróleo são problemas recorrentes podendo estas ser do tipo óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O). Uma alternativa atualmente estudada para quebra das emulsões A/O é a utilização de sistemas microemulsionados (SM), pois possuem a característica de solubilizar substâncias polares e apolares. O objetivo deste trabalho foi a síntese de um tensoativo a partir de um óleo vegetal, bem como a formulação de sistemas microemulsionados para quebra de emulsão do tipo A/O. Para a síntese do tensoativo foi utilizado o óleo de Moringa Oleífera Lam que foi saponificado e caracterizado quanto ao Índice de Saponificação e Balanço Hidrofílico-Lipofílico. Para formular os sistemas microemulsionados utilizou-se o Óleo de Moringa Saponificado (OMOS) como Tensoativo (T), n-butanol como Cotensoativo (C), óleo de moringa como fase oleosa e água destilada como fase aquosa e variou-se a razão C/T em 1, 5 e 10. Para a validação dos resultados de quebra de emulsão foi empregada a rede de Scheffé. O petróleo foi caracterizado de acordo com a ABNT NBR 14647 e apresentou um teor de BSW (Basic Sediments and Water) de 24%. Os resultados mostraram ao final dos experimentos de 30 minutos uma eficiência de separação da fase aquosa de 40%. Além disso, foi constatado que a relação entre a concentração de microemulsão e o percentual de separação não é linear, e o maior ganho no percentual de separação ocorre para menores concentrações (cerca de 8%). Portanto, o estudo realizado permitiu investigar a capacidade dos sistemas microemulsionados desenvolvidos para quebra das emulsões A/O, assim como otimizar a concentração de microemulsão a ser utilizada no processo.

Palavras-chave: Emulsões; Microemulsões; Tensoativo; Concentração.

Abstract

In oil industry, oil emulsions are recurring problems and they can be oil in water (A / O) or water in oil (A/O) type. An alternative currently studied for breaking emulsions is the use of Microemulsionated Systems (MS) that have the characteristic of solubilizing polar and nonpolar substances. The objective of this work was the synthesis of a surfactant from a vegetable oil, as well as the formulation of microemulsion for breaking emulsions of type A/O. For the synthesis of the surfactant, Moringa Oleifera Lam oil was saponified and characterized by Saponification Index and Hydrophilic-Lipophilic Balance. The microemulsion systems were formulated using Saponified Moringa Oil as Surfactant (S), n-butanol as cotensoactive (C), moringa oil as oily phase and distilled water as aqueous phase and the ratio C/S was varied at 1, 5 and 10. To validate the results of emulsion break the

Scheffé's network was employed. The oil was characterized according to ABNT NBR 14647 and had a BSW (Basic Sediments and Water) content of 24%. The results showed at the end of the experiments of 30 minutes an aqueous phase separation efficiency of 40%. Furthermore, it was found that the relationship between the microemulsion concentration and the separation percentage is not linear, and the biggest gain in the separation efficiency occurs for lower concentrations (about 8%). Therefore, the study made it possible to investigate the capacity of microemulsion systems developed to break A/O emulsions, as well as to optimize the microemulsion concentration to be used in the process.

Keywords: Emulsions; Microemulsions; Surfactant; Concentration.

Resumen

En la industria petrolera, las emulsiones de petróleo son problemas recurrentes y pueden ser de tipo aceite en agua (A / O) o agua en aceite (A / O). Una alternativa actualmente estudiada para romper las emulsiones es el uso de sistemas microemulsionados (MS) que tienen la característica de solubilizar sustancias polares y no polares. El objetivo de este trabajo fue la síntesis de un tensioactivo a partir de un aceite vegetal, así como la formulación de microemulsiones para romper emulsiones de tipo A / O. Para la síntesis del tensioactivo, el aceite de Moringa Oleifera Lam se saponificó y se caracterizó por el índice de saponificación y el equilibrio hidrofílico-lipofílico. Los sistemas de microemulsión se formularon utilizando aceite de moringa saponificado (OMOS) como tensioactivo (T), n-butanol como cotensioactivo (C), aceite de moringa como fase oleosa y agua destilada como fase acuosa y la relación C / T se varió a 1, 5 y 10. Para validar los resultados de la rotura de la emulsión, se empleó la red de Scheffé. El aceite se caracterizó de acuerdo con ABNT NBR 14647 y tenía un contenido de BSW (sedimentos básicos y agua) del 24%. Los resultados mostraron al final de los experimentos de 30 minutos una eficiencia de separación de fase acuosa del 40%. Además, se encontró que la relación entre la concentración de microemulsión y el porcentaje de separación no es lineal, y la mayor ganancia en la eficiencia de separación ocurre para concentraciones más bajas (aproximadamente 8%). Por lo tanto, el estudio permitió investigar la capacidad de los sistemas de microemulsión desarrollados para romper las emulsiones de A / O, así como para optimizar la concentración de microemulsión que se utilizará en el proceso.

Palabras clave: Emulsiones; Microemulsiones; Tensioactivo; Concentración.

1. Introdução

Um dos grandes problemas enfrentado pela indústria petrolífera durante o processamento primário do petróleo são as formações de emulsões de petróleo. Estas são geradas durante vários estágios da exploração, produção e recuperação do óleo devido à introdução de energia ao sistema, reduzindo seu valor agregado e causando diversos problemas operacionais (Araújo, 2004).

As emulsões podem existir segundo duas formas: emulsões de óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O). O líquido que contém as gotas dispersas é denominado de fase contínua ou fase externa, e a outra fase é chamada de fase descontínua, interna ou fase dispersa (Castro, Ribeiro & Freitas, 2019). As emulsões A/O são as de interesse neste trabalho, onde a água encontra-se dispersa na fase contínua óleo (petróleo) sob finas gotículas (Araújo, 2004).

A eliminação da água que se encontra emulsionada no óleo torna-se de extrema importância para agregar valor ao produto que será comercializado, bem como para atender a legislação vigente. De acordo com a portaria nº 1 conjunta ANP/INMETRO, de 10/06/2013, o petróleo coletado nos pontos de medição deve ser estabilizado e não conter mais de 1% de água e sedimentos (ANP, 2013). O descumprimento da legislação poderá acarretar em sanções as empresas produtoras de petróleo o que levaria a perdas financeiras. Desta forma, é fundamental a adoção de uma metodologia que seja eficiente e economicamente viável no processo de separação água-óleo.

Diversas técnicas são usadas para quebrar essas emulsões, na qual a mais convencional é a adição de pequenas quantidades de desemulsificantes. Estes são moléculas anfífilas que se adsorvem na interface água-óleo e aceleram a separação das fases. Devido às mudanças nas propriedades dos fluidos, que pode variar de um campo para outro, as substâncias tensoativas utilizadas comercialmente com a finalidade de prevenir, reduzir e/ou quebrar estas emulsões, não são eficientes em todos os casos. Como alternativa têm-se os Sistemas Microemulsionados (SM), que por possuírem um grande poder de solubilização tanto de substâncias polares quanto apolares, elevada área interfacial, alta estabilidade e baixa tensão interfacial, se mostram adequados para o tratamento em questão. Estudos realizados utilizando sistemas microemulsionados mostraram uma boa eficiência na quebra de emulsões do tipo água em óleo (Souza et al.; 2015; Souza et al., 2016).

A planta *Moringa Oleífera* Lam pertence a família *Moringaceae*, composta de apenas um gênero (*moringa*), nativa do norte da Índia, cresce em vários países dos trópicos e possui boa adaptação ao nordeste brasileiro, o que mostra sua disponibilidade abundante para diversas finalidades (Câmara et al., 2019; Santos, Cruz & Gontijo, 2019). Diante desse contexto, o objetivo geral deste estudo foi sintetizar um tensoativo a partir de óleo de *Moringa*

Oleífera Lam para formulação de um novo sistema microemulsionado e avaliar a eficiência da microemulsão na quebra de emulsões do tipo água em óleo. Além disso, uma investigação da influência da sua concentração na quebra de emulsões do tipo A/O foi realizada. O desenvolvimento deste novo tensoativo utilizando um óleo vegetal se justifica, visto que é um composto biodegradável e menos poluente ao meio ambiente.

2. Metodologia

As substâncias utilizadas no desenvolvimento deste trabalho foram: ácido clorídrico (Pureza de 37 %), água destilada, álcool etílico (Pureza de 96 %), amostra de petróleo proveniente da bacia Sergipe-Alagoas, hidróxido de potássio P.A., hidróxido de sódio P.A., n-Butanol, óleo de moringa (fornecido pelo Laboratório de Tecnologias Alternativas da Universidade Federal de Sergipe – LTA/UFS) e tolueno saturado em água.

Para a determinação do teor de água e sedimentos (BSW) foi empregada a norma NBR 14647 (ABNT, 2010). Onde, em dois tubos cônicos de 100 ml, foram adicionados 50 ml do petróleo e 50 ml de tolueno saturado em água. Os tubos foram firmemente tampados, agitados até uma completa homogeneização e então colocados em banho-maria a 60 °C, durante 10 minutos. Em seguida, as misturas foram centrifugadas com velocidade de 1600 rpm e avaliado o BSW.

O parâmetro analítico usado no estudo do óleo de moringa para produção do tensoativo foi o Índice de Saponificação (IS). Inicialmente, para a determinação do IS, misturou-se 2 g desse óleo a 20 ml de solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) a 4%, em um balão de fundo chato, para posterior aquecimento por 30 minutos em uma manta de aquecimento com refluxo. Após o término do aquecimento, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente, adicionou-se 3 gotas do indicador fenolftaleína e realizou-se a titulação com o ácido clorídrico a 0,5 M (Vineyard & Freitas, 2015).

Um controle de branco também foi realizado. Ambos os procedimentos foram realizados em duplicatas e o valor de IS foi calculado segundo a Equação (1):

$$IS = \frac{(a-b) \cdot F \cdot M_{NaOH}}{m} \quad (1)$$

Onde: a é o volume titulante gasto, em ml, na titulação em branco; b é volume titulante gasto, em ml, na titulação com amostra; F é fator de ácido clorídrico; M_{NaOH} é a massa molar, em g/mol, do hidróxido de sódio e m é a massa da amostra de óleo em g.

Por último, a partir dos cálculos para se determinar o valor de IS, decidiu-se misturar 30,00 g de óleo de moringa, 90 ml de álcool etílico (3 vezes o valor da massa do óleo) e massa de NaOH necessária para a saponificação da alíquota de óleo determinada, em um balão de fundo chato. Feito isso, aqueceu-se a mistura em uma manta de aquecimento com refluxo, a uma temperatura branda ($\cong 40$ °C) por cerca de 2 horas. Após o aquecimento, resfriou-se a mistura a temperatura ambiente, transferiu-a para um béquer e realizou-se um novo aquecimento até provocar a evaporação completa do álcool residual.

Para racionalizar a utilização dos tensoativos na produção de uma microemulsão, é necessário conhecer o seu comportamento quanto ao balanço hidrofílico-lipofílico (BHL). O conceito semi-empírico do BHL foi introduzido por Griffin (1954), com o objetivo de proporcionar uma descrição quantitativa dos efeitos das contribuições das partes polar e apolar existentes na estrutura do tensoativo. A predominância de uma destas dotará o surfactante com características específicas.

Entre as formas de quantificar o caráter hidrofílico-lipofílico da molécula, destaca-se o método proposto por Davies e Rideal (Davies e Rideal, 1963). Neste método, os valores de BHL são estimados em função da contribuição dos grupamentos funcionais presentes na molécula, a cada um dos quais é atribuído um valor segundo seu caráter hidrofílico ou hidrofóbico (Davies e Rideal, 1963). O valor do BHL do tensoativo é determinado a partir da Equação (2).

$$BHL = 7 + \sum \alpha_n + \sum \beta_n \quad (2)$$

Onde: α_n representa a contribuição de cada grupo hidrofílico e β_n representa a contribuição de cada grupo hidrofóbico presentes numa molécula qualquer.

O diagrama de fases é um recurso utilizado com o objetivo de obter uma solubilização máxima da fase dispersa e conseqüentemente determinar as áreas de Winsor IV (ME) (Araújo, 2004). No caso de sistemas com quatro elementos, a representação por diagramas pseudoternários mostra-se como uma alternativa que possibilita uma ótima visualização e interpretação dos mesmos (Paulino, 2007). Desta forma, definiu-se a razão entre dois constituintes Cotensoativo/Tensoativo (C/T) para ser fixado em um dos vértices do triângulo, obtendo-se um sistema de três pseudo-constituintes (Souza et al., 2015).

O procedimento utilizado para obtenção dos diagramas pseudoternários, assim como a região de ME, baseia-se na titulação volumétrica, onde em um béquer mistura-se a fase oleosa e a razão C/T em proporções conhecidas, e em seguida titula-se a mistura, mantida à temperatura ambiente, com a fase aquosa até o ponto de viragem (Ramos et al., 1997). Este ponto é caracterizado pela mudança de aspecto do sistema, que sob agitação, passa de límpido para turvo, ou vice-versa, indicando, respectivamente, a saída e a entrada da região de Winsor IV (Araújo, 2004). Neste trabalho foi aplicado o Óleo de Moringa Saponificado (OMOS) como tensoativo, n-butanol como cotensoativo, óleo de moringa como FO, água destilada como fase aquosa e variou-se a razão C/T em 1, 5 e 10.

Os melhores tensoativos a serem utilizados na obtenção de SM aplicados à quebra da emulsão de petróleo são os que apresentam maior solubilidade pela fase oleosa (Araújo, 2004). Assim, o primeiro critério adotado foi à escolha do diagrama que apresentasse uma região de microemulsão rica em óleo. Além disso, como o tensoativo é a parte mais onerosa do sistema, foi considerada a quantidade do mesmo utilizado em cada diagrama.

Já na seleção dos pontos dentro da região de ME do diagrama anteriormente selecionado, foi utilizado o planejamento experimental que utiliza a rede de Scheffé. Esse delineamento pode ser aplicado a sistemas formados por dois ou mais constituintes e consiste em calcular os valores dos parâmetros no qual o valor da propriedade a ser analisada se aproxime do valor experimental (Souza et al., 2015).

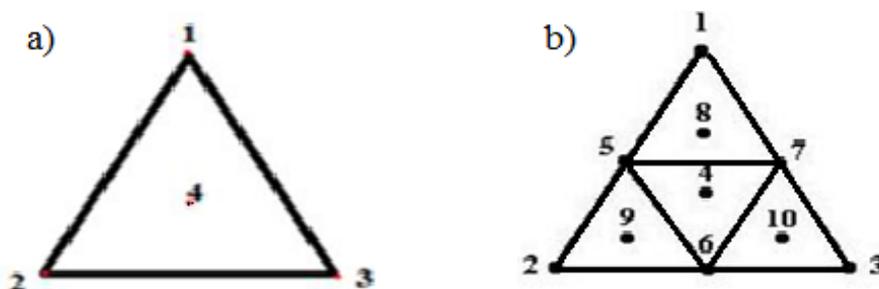
Partindo-se do pressuposto de um modelo linear de grau unitário (Equação 3), constrói-se um triângulo equilátero dentro da região a ser estudada (Winsor IV), onde cada vértice representa um ponto a ser analisado e o ponto central serve para a validação do sistema (Figura 1.a)(Souza et al., 2015).

$$Y = A.X_1 + B.X_2 + C.X \quad (3)$$

Para que o modelo linear seja validado, é necessário que o valor obtido teoricamente fique bem próximo ao encontrado experimentalmente. Caso contrário, assume-se a hipótese de modelo linear grau dois (Equação 4), que consiste no aumento do número de pontos analisados e a validação se dá com os pontos centrais de cada triângulo equilátero, ou seja, os pontos 8, 9 e 10 (Figura 1.b). Essa interação deve ser feita até que ocorra a validação do sistema (Souza et al., 2015).

$$Y = A.X_1 + B.X_2 + C.X_3 + D.X_1.X_2 + E.X_2.X_3 + F.X_1.X_3 \quad (4)$$

Figura 1: Rede de Scheffé. a) Grau 1, b) Grau 2.



Fonte: Souza et al.(2015).

No dado procedimento experimental, 25 ml do petróleo emulsionado e 1,25 ml de microemulsão (fração correspondente a 5 % do volume do óleo) foram misturados em um tubo cônico graduado de 100 ml (Souza et al., 2015; Souza et al., 2016). Buscando-se adequar às condições de poço, a mistura foi colocada em um banho termostático na temperatura de 60 °C, de maneira que todo o volume da mistura ficasse submerso na água presente no banho. Assim, os testes foram realizados no intervalo de tempo de 30 minutos e a cada 3 minutos foram efetuadas leituras do volume de água separada e, portanto, pode-se calcular a eficiência de separação das fases.

3. Resultados e discussão

Com auxílio da norma NBR 14647 (ABNT, 2010) foi possível determinar o teor de água e sedimentos da amostra de petróleo analisado, chegando-se a um percentual de 24%.

Conforme mencionado, o processo adotado para síntese do tensoativo foi a saponificação do óleo de moringa. O IS é o número de miligramas de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio necessários para saponificar 1 g de óleo ou gordura (Vineyard e Freitas, 2015). Esse parâmetro permite a caracterização do óleo, medindo a quantidade de base necessária para saponificar todo o conteúdo lipídico de uma amostra, sendo específico para cada óleo e, portanto, importante critério de identificação.

A Tabela 1 indica os parâmetros determinados na caracterização do óleo de *Moringa Oleífera* Lam, conforme descrito na metodologia. Para a determinação do Índice de Saponificação aplicou-se a Equação (1). Na Tabela 2 é mostrada a caracterização do

tensoativo OMOS quanto aos grupos funcionais e parâmetros que permitem determinar o valor do BHL.

Tabela 1: Caracterização do óleo de moringa oleífera LAM e determinação do IS.

a	b	F	M_{NaOH}	m	IS	\overline{IS}_{médio}	
(ml)	(ml)	(mol/L)	(g/mol)	massa de óleo (g)	$\left(\frac{mg\ de\ NaOH}{g\ óleo}\right)$	$\left(\frac{mg\ de\ NaOH}{g\ óleo}\right)$	
1	25	10,3	0,4895	39,997	2,0006	143,8590	145,2317
2	25	10,0	0,4895	39,997	2,0032	146,6044	

Fonte: Próprio autor.

Tabela 2: Valor numérico para alguns grupos funcionais no cálculo do BHL segundo o método de Davies e Rideal (1963).

Grupos Hidrofílicos	Valor (α)	Grupos Hidrofóbicos	Valor (β)
-COO-Na ⁺	19,07	-C-/-CH-/-CH ₂ -/-CH ₃ /-CH=	-0,475

Fonte: Próprio autor.

Para misturas de surfactantes, o BHL final é dado pela soma da contribuição de cada um dos constituintes, ponderadas pelas suas respectivas proporções (Florence e Atwood, 2003).

O óleo de moringa, usado na produção do tensoativo, é predominantemente constituído por ácido oleico, um ácido graxo de cadeia longa possuindo dezoito carbonos e uma instauração cis entre os carbonos 9 e 10 (Santana et al., 2009). A partir da composição química do óleo de moringa (Tabela 3) e aplicando-se o método de Davies e Rideal (1963), descrito anteriormente, pode-se estimar o valor de BHL do tensoativo produzido.

Tabela 3: Composição do óleo da moringa e determinação do BHL do tensoativo.

Ácido	Estrutura Molecular do Surfactante	Composição (%)	BHL_I	Ponderação
Palmítico	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COO-Na ⁺	7,0	8,945	1,326

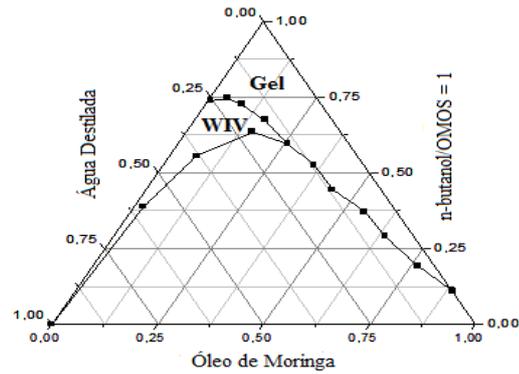
Palmitileico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-(\text{CH})_2-(\text{CH}_2)_7-\text{COO}-\text{Na}^+$	2,0	8,945	0,379
Esterárico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COO}-\text{Na}^+$	4,0	7,995	0,719
Oleico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-(\text{CH})_2-(\text{CH}_2)_7-\text{COO}-\text{Na}^+$	78,0	7,995	14,036
Linoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH})_2\text{CH}_2(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{CO}$ ONa^+	1,0	7,995	0,179
Araquídico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_4(\text{CH}_2)_3\text{COO}$ $-\text{Na}^+$	4,0	7,045	0,682
Behênico	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-\text{Na}^+$	4,0	6,095	0,644
			$\sum \text{BHL}$	17,965

Fonte: Modificado de Santana et al.(2009).

A partir da estimativa do valor de BHL do tensoativo, chegou-se a um valor aproximadamente igual a 18, um valor adequado para formação de microemulsão do tipo O/A. Pois, os tensoativos com BHL entre três e oito são propícios a formação de uma ME A/O, enquanto tensoativos com BHL entre oito e 18 são propícios a formação de uma ME O/A (Lawrence e Rees, 2000). Porém, vale ressaltar que o valor determinado é apenas uma mensuração e, portanto, recomenda-se o uso de cotensoativo para obtenção de sistemas de Winsor IV.

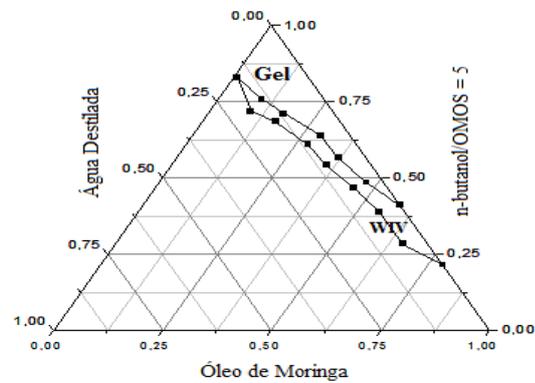
De acordo com a metodologia, foram feitos os procedimentos experimentais de modo a determinar as regiões de Winsor IV. A partir dos resultados obtidos, elaborou-se três diferentes diagramas, conforme ilustra a Figura 2, 3 e 4, variando a razão C/T em 1, 5 e 10, respectivamente.

Figura 2. Diagrama de fases: n-butanol/OMOS =1.



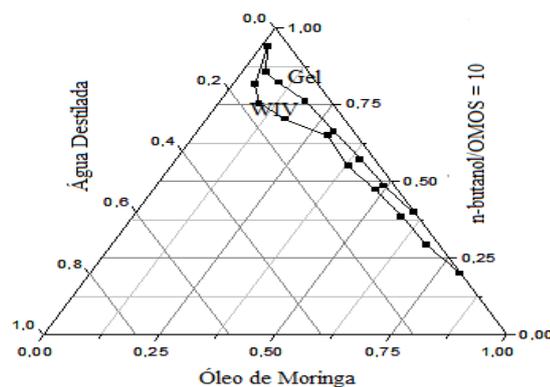
Fonte: Próprio autor.

Figura 3. Diagrama de fases: n-butanol/OMOS = 5.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4. Diagrama de fases: n-butanol/OMOS = 10.



Fonte: Próprio autor.

O diagrama do sistema que usou menor quantidade de cotensoativo ($C/T = 1$) revela que o tensoativo utilizado possui maior afinidade por água. A partir disso, pode-se afirmar que o sistema é do tipo óleo em água, ou seja, gotículas de óleo estão dispersas no seio da fase

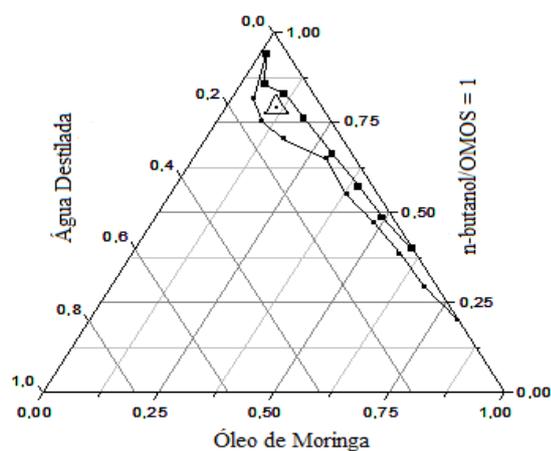
aquosa. Esse fato comprova o que já era esperado, pois, segundo estudos da seção anterior, o surfactante desenvolvido apresentava um BHL propício a formação de ME do tipo O/A.

Já os diagramas com maiores quantidades de cotensoativos (aumento da razão C/T para 5 e 10) mostraram uma mudança no comportamento do tensoativo, que passou a ter uma maior afinidade por óleo. Esse fato pode ser explicado, pois a adição de álcoois provoca a diminuição do valor de BHL do tensoativo empregado e, conseqüentemente, favorecem a formação de sistemas microemulsionados do tipo A/O (Ho, Hisiao & Sheu, 1996; Damasceno et al., 2011). Assim, pode-se verificar que em alguns sistemas pode ocorrer inversão de microemulsão O/A para A/O, em função da alteração da composição.

Conforme discutido nas seções anteriores, à medida que aumenta a razão C/T o tensoativo passa a ter uma maior afinidade pela FO. Assim, de acordo com os critérios levantados, o uso da razão C/T = 10 é o mais interessante para aplicação na quebra de emulsões de petróleo (Figura 4).

A partir do diagrama selecionado foi possível determinar os pontos dentro da região de interesse (Winsor IV), para que sejam aplicados na quebra da emulsão do petróleo. Desta forma, partiu-se para a determinação da rede Scheffé onde, inicialmente, foi-se adotado o grau unitário (Figura 5).

Figura 5: Rede de Scheffé da microemulsão usando n-butanol/OMOS = 10.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5 cada vértice do triângulo equilátero representa um ponto do sistema microemulsionado a ser devidamente preparado e estudado. Já o ponto central (Ponto 4) é usado na validação do planejamento experimental (Tabela 4).

Tabela 4. Composição dos pontos avaliados na quebra das emulsões.

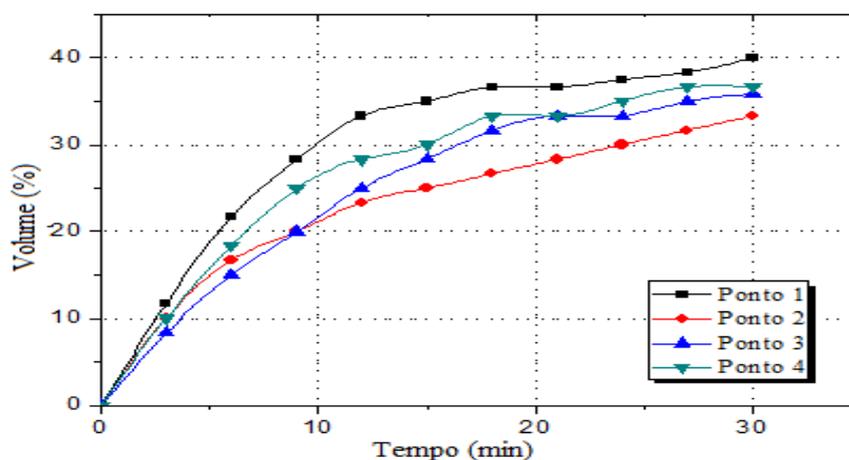
n-butanol/OMOS= 10

	$X_{C/T}$	X_O	X_A
Ponto 1	81,50%	9,50%	9,00%
Ponto 2	77,50%	9,50%	13,00%
Ponto 3	77,50%	13,50%	9,00%
Ponto 4	78,83%	10,83%	10,33%

Fonte: Próprio autor.

Na continuidade dos procedimentos experimentais, os pontos selecionados foram testados e os resultados da quebra de emulsão A/O foram acompanhados por 30 minutos e a cada 3 minutos foram feitas leituras do volume da fase aquosa separada. Na Figura 6, observa-se o comportamento da eficiência de separação para o BSW de 24% em função do tempo.

Figura 6. Eficiência da quebra da emulsão de petróleo versus o tempo.



Fonte: Próprio autor.

O modelo linear da rede Scheffé (Equação 3) consiste no primeiro estudo do comportamento das respostas obtidas. Os coeficientes do sistema representam os pontos 1, 2 e 3, enquanto que as soluções equivalem aos valores determinados experimentalmente para eficiência de quebra de emulsão do petróleo. Desta forma, tem-se para cada microemulsão analisada, um sistema linear de três equações e três incógnitas, cujas respostas indicam os modelos matemáticos representativo da separação de água analisada. A validação do modelo

se dá com a aplicação dos seus respectivos pontos 4, admitindo-se um intervalo de erro de 0 a 10% para a aceitação (Souza et al., 2016).

A Equação 5 representa o modelo matemático de quebra de emulsão de petróleo para a microemulsão usando n-butanol/OMOS = 10.

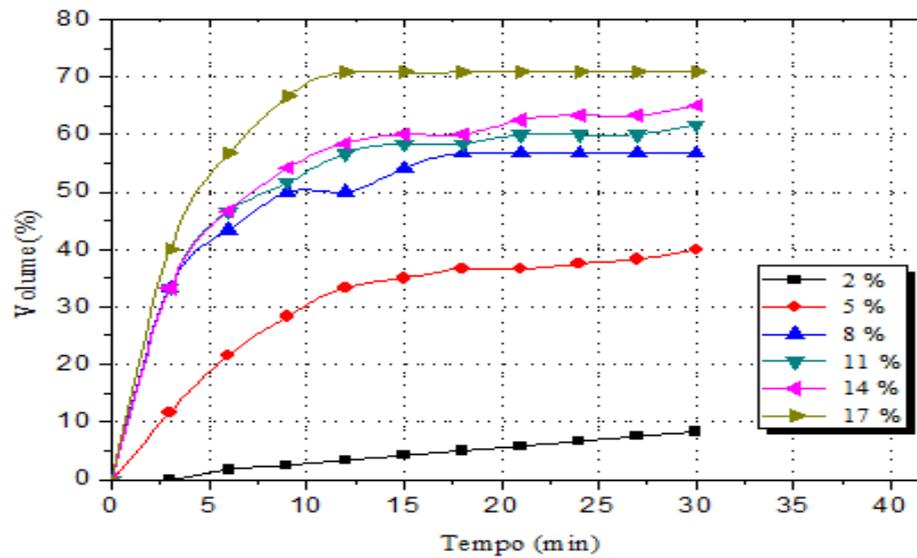
$$Q = 0,65.X_{C/T} - 0,39.X_O - 1,02.X_A \quad (5)$$

Usando-se a Equação 5, dada pela resolução do sistema, aplicou-se o ponto 4 da microemulsão, resultando em uma eficiência de 36,48 %. Desta forma, ao comparar com o valor obtido experimentalmente para o ponto em estudo, obtém-se um erro de 0,51 %, indicando que o modelo apresentado é válido para o sistema analisado.

A partir dos resultados obtidos, pode-se observar que a ME produzida a partir do C/T = 10 teve uma eficiência de separação de fases considerada razoável (40%), por se tratar de um petróleo com pequena quantidade de água e sedimentos (BSW). O sistema microemulsionado desenvolvido neste trabalho apresentou uma eficiência de separação quase duas vezes maior que nossos estudos anteriores, visto que Santos et al. (2019) utilizando tensoativo a base de óleo de babaçu, e com um petróleo com mesmo °API e percentual de água, obteve uma eficiência de separação de 21,68%. Esse fato pode ser justificado, pois o dado sistema é rico em óleo, o que favorece a formação de estruturas do tipo diretas que ao entrarem em contato com a emulsão de petróleo, tendem a solubilizar as gotículas de água. Além do mais, a Equação 5 indica que os pontos com grandes quantidades de tensoativos em combinação com ME do tipo A/O são mais favoráveis a quebra emulsões do tipo A/O. Já microemulsões ricas em água possui baixa eficiência na separação água/óleo.

Diante de todo o cenário, buscou-se verificar a influência da variação de concentração do ponto mais eficiente (Ponto 1) na quebra das emulsões. A Figura 7 mostra que grandes concentrações desse aditivo provocam a rápida separação das fases, como pode ser notado na concentração de 17% que obteve uma eficiência de quebra de 70,83 % em 12 minutos.

Figura 7 - Eficiência de quebra de emulsões com a adição de diferentes concentrações de microemulsões correspondente ao Ponto 1.

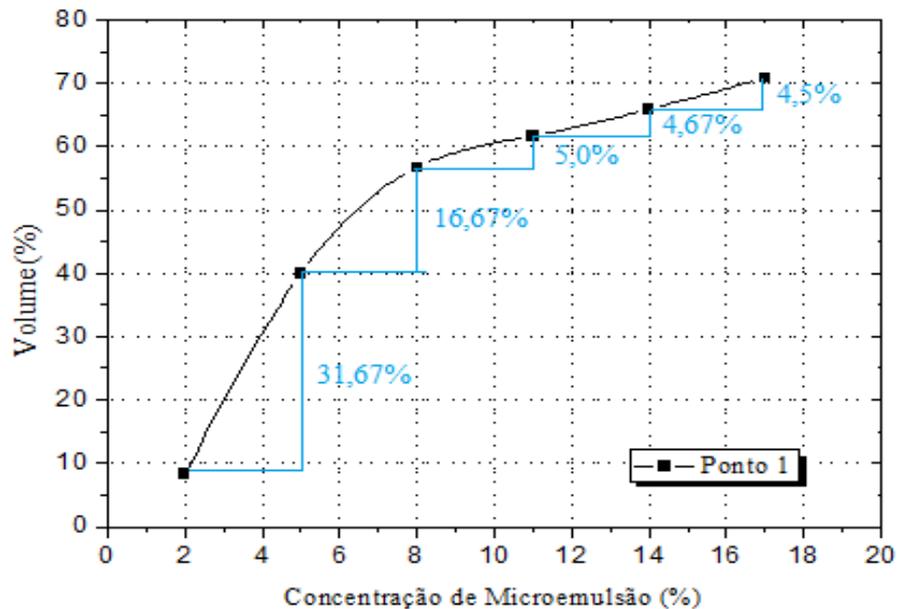


Fonte: Próprio autor.

A Figura 7 mostra ainda que a concentração desempenha um papel significativo no processo de quebra de emulsões. Portanto, na aplicação industrial desses sistemas microemulsionados, o usuário pode adotar o equilíbrio adequado entre o aumento do custo de usar uma concentração maior para economizar tempo e uma menor concentração, que resultará em um tempo maior de separação.

Já a Figura 8 trata a relação de concentração de microemulsão e a eficiência de quebra para um tempo de 30 minutos. Nela pode-se observar que a separação das fases aumenta com a quantidade de microemulsão. Porém, nota-se que a partir de determinado ponto (5% de concentração) o aumento de concentração não tem impacto significativo na melhoria da eficácia do processo, pois altas concentrações ocasionam a rápida separação água-óleo, levando a ligeira redução da fase dispersa e, conseqüentemente, estabilização da emulsão.

Figura 8 - Eficiência de separação das fases em função da concentração de microemulsão para um tempo de 30 minutos.



Fonte: Próprio autor.

Diante de todo contexto, pode-se notar que a eficiência de quebra de emulsão tem uma relação entre a composição do sistema microemulsionado e sua concentração no processo de desemulsificação. Assim, em operações em campo, o processo de separação no tanque ocorre com um grande tempo de residência, sendo muitas vezes, no caso de poços de baixa produção, de dias. Logo, do ponto de vista econômico seria interessante utilizar concentrações menores para obter uma melhor eficiência de separação em um tempo maior.

4. Considerações finais

Neste trabalho foi realizada a síntese de um tensoativo a base de óleo de Moringa Oleífera Lam saponificado (OMOS) para formulação de sistemas microemulsionados para utilização na quebra de emulsões do tipo A/O. De acordo com os resultados obtidos foi possível constatar que o surfactante produzido é formado basicamente por oleato de sódio e que seu uso é favorável à formação de sistemas microemulsionados do tipo A/O (BHL=18). O tensoativo produzido foi utilizado na formulação de sistemas microemulsionados e, a partir dos diagramas obtidos, verificou-se que essa molécula anfifílica iônica possui uma grande afinidade por água, justificado pelo seu valor de BHL. A alteração da composição do sistema, tal como o aumento da concentração de cotensoativo, acarretou na inversão de ME O/A para A/O. Ainda de acordo com os testes realizados foi possível verificar que o sistema

microemulsionado obtido com n- butanol/OMOS=10 favoreceu a quebra de emulsão de O/A, apresentando separação da fase aquosa de 40%, para um petróleo de BSW de 24% em um tempo de 30 minutos. Esse fato mostra que as ME's ricas em óleo, apresentam potencial para o tratamento de emulsão de petróleo, pois promovem a formação de estruturas diretas que ao entrarem em contato com a emulsão de petróleo, tendem a solubilizar as gotículas de água e assim proporcionar uma maior separação de fases. Além disso, foi possível verificar que a partir de uma determinada concentração de microemulsão (cerca de 8%) o aumento no percentual de separação água/óleo deixa de ser significativo, sendo assim menores concentrações devem ser utilizada para garantir a uma otimização do processo. O estudo mostrou que a eficiência de separação foi limitada, pois os sistemas microemulsionados obtidos foram ricos em água, e estes possuem baixa eficiência na separação água/óleo. Foi possível constatar ainda que eficiências de separação em torno de 70% podem ser obtidas, mas seriam necessárias concentrações elevadas de microemulsão o que pode não ser viável ao processo.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Federal de Sergipe, o Laboratório de Tecnologias Alternativas (LTA/UFS), a Fundação de Apoio à Pesquisa Tecnológica do Estado de Sergipe (Fapitec/SE) e a Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo suporte para realização deste trabalho.

Referências

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis; Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia (2013). Portaria N°1: Regulamento Técnico de Medição de Petróleo e Gás Natural, Rio de Janeiro, Brasil.

Araújo, M. M. S. (2004). Estudo de Quebra de Emulsões de Petróleo Utilizando Microemulsões e Célula de Desidratação Eletrostática. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 14647. (2010). Determinação de água e sedimentos em petróleos e óleos combustíveis pelo método de centrifugação. Rio de Janeiro, Brasil.

Câmara, G. B., Oliveira, T. K. B., Macedo, C. S., Leite, D. D. F., Soares, T. C., Lima, A. R. N., Vasconcelos, S. H., Soares, T. C., Barbosa, M. L. & Trigueiro, L. S. L. (2019). Caracterização físico-química, toxicológica e nutricional das folhas da Moringa oleifera Lam secas e in natura. *Res., Soc. Dev.*, 8(11):e178111450.

Castro, M. A. F., Ribeiro, D. C. & Freitas, R. R. (2019). Análise bibliométrica sobre o uso de ultrassom em emulsões do tipo óleo em água (O/A). *Res., Soc. Dev.*, 8(1):e881514.

Damasceno, B. P. G. L., Silva, J. A., Oliveira, E. E., Silveira, W. L. L., Araújo, I. B., Oliveira, A. G., Egito, E. S. T. (2011). Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis, *Rev. Ciênc. Farm. Básica Apl.*, 32, 1.

Davies, J. T., Rideal, E. K. (1963). *Interfacial phenomena*, 2nd ed., Academic Press: New York.

Florence, A. T., Atwood, D. (2003). *Princípios físico-químicos em farmácia*. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo.

Griffin, W. C. J. (1954). Calculation of HLB values of non-ionic surfactants. *Journal of the Society Cosmetic Chemists*, 5 (4), 249-256.

Ho, H., Hsiao, C. C., Sheu, M. T., J. (1996). Preparation of microemulsions using polyglycerol fatty acid esters as surfactant for the delivery of protein drugs. *J. Pharm. Sci.*, Washington, 85, 138-143.

Lawrence, M.J. & Rees, G. D. (2000). Microemulsions-based media as novel drug delivery systems. *Adv. Drug Del. Rev.*, 45, 89-114.

Paulino, L. C. (2007). *Estudo de Sistemas Microemulsionados Utilizando Água do Mar na Recuperação Avançada de Petróleo*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Ramos, A. C. S., Dantas Neto, A. A., Dantas, T. N. C. (1997). Application of an experimental methodology in the optimization of a tungsten concentration process by microemulsions. *Brazilian J. of Chem. Eng.*, 14, 2.

Santana, C. R., Pereira, D. F., Araújo, N. A., Cavalcanti, E. B. & Silva, G. F. (2009). Caracterização físico-química da moringa (*Moringa oleífera* LAM). *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, 12, 1.

Santos, A. R. A., Cruz, L. A. & Gontijo, H. M. (2019). Semente de Moringa Oleífera como solução alternativa para o tratamento de água em comunidades rurais. *Res., Soc. Dev.*, 8(6):e3386945.

Santos, M. F. O., Jesus, V. A. S., Silva, G. F., Silva, M. S., Santos, J. P. L. (2019). Desenvolvimento de um tensoativo a base de óleo de babaçu para formulação de sistemas microemulsionados usado para quebra de emulsões do tipo água em óleo. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 5, 179-183.

Souza, D. R. Q. A., Ferreira, G. F. D., Lobato, A. K. C. L., Silva, A. C. M. & Santos, L. C. L. (2016). Influência do cotensoativo em sistemas microemulsionados. *Revista Eletrônica de Petróleo e Gás*, 4, 2, 33-42.

Souza, D. R. Q. A.; Oliveira, L. A.; Ferreira, G. F. D.; Lobato, A. K. C. L. & Santos, L. C. L. (2015). Avaliação de tensoativos comerciais em sistemas microemulsionados na quebra de emulsão de petróleo. *Anais...I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*.

Vineyard, P.M. & Freitas, A. M. (2015). *Anais da 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*.

Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito

Walisson dos Anjos Andrade – 25%

Gabriel Passos Cruz – 15%

Maria Susana Silva – 15%

Maria Fernanda Oliveira Santos – 15%

Gabriel Francisco da Silva – 15%

João Paulo Lobo dos Santos – 15%