



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO  
CAMPUS ANGICOS  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS, TEC. HUMANAS  
CURSO BACHARELADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA

TEREZA NOÊMIA TAVARES DA FONSÊCA MELO

## **UTILIZAÇÃO DOS TENSOATIVOS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

ANGICOS – RN  
2013

TEREZA NOÊMIA TAVARES DA FONSÊCA MELO

UTILIZAÇÃO DOS TENSOATIVOS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA Campus Angicos para a obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Orientador: Prof. Me. Damilson Ferreira dos Santos – UFERSA

Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Ma. Andréa Galindo Carneiro Rosal - UFRPE

### Catálogo na Fonte

#### **Biblioteca Universitária Campus Angicos (BCA-UFERSA)**

M528u	Melo, Tereza Noêmia Tavares da Fonsêca. Utilização dos tensoativos na indústria de petróleo / Tereza Noêmia Tavares da Fonsêca Melo. – Angicos, RN : UFERSA, 2013. 48 f. : il.  Monografia (Graduação em Ciência e Tecnologia) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Campus Angicos. Orientador: Prof.º M.Sc. Damilson Ferreira dos Santos.  1. Tensoativo. 2. Petróleo. 3. Água produzida. 4. Fluidos de perfuração. 5. Injeção de poços. I. Título.  RN/UFERSA/BCA	CDD 668.1
-------	---	-----------

Ficha Catalográfica elaborada pelo Bibliotecário-Documentalista  
Sale Mário Gaudêncio – CRB15/476


TEREZA NOÊMIA TAVARES DA FONSÊCA MELO

**UTILIZAÇÃO DOS TENSOATIVOS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA Campus Angicos para a obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

APROVADA EM: 33 / 04 / 2013

BANCA EXAMINADORA

  
Prof. Me. Damilson Ferreira dos Santos - UFERSA  
Presidente

  
Prof. Ma. André Galindo Carneiro Rosal - UFRPE  
Vice Presidente

  
Prof. Me. Marteson Cristiano dos Santos Camelo - UFERSA  
Primeiro Membro

  
Prof. Dr. Tarcísio Elói de Andrade Júnior - UFERSA  
Segundo Membro

**“Se algum dia lhe disserem que o seu trabalho não é digno de um profissional, lembre-o profissionais construíram o Titanic e amadores a Arca de Noé”**

**(Autor desconhecido)**

A minha amada avó materna **Maria Tereza Tavares da Fonsêca** (in memoriam) que foi minha segunda mãe, sempre me protegendo e me dando amor.

A meus queridos avós paternos **Antônio Melo** e **Noêmia Siqueira** (in memoriam), que com seu jeitinho sei que me amaram muito.

A meu tio **João Dionizio Taraves do Nascimento** (in memoriam), que sempre adorava ver meus desenhos de criança (todos borrados).

A meus pais **Andiere Siqueira de Melo** e **Rosalia Tavares da Fonsêca Melo**, ao meu avô **José Fonsêca Filho** e os demais familiares, sem eles não teria chegado até aqui.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sua infinita bondade em proporcionar-me condições de realizar esta caminhada, retirando sempre da minha estrada as pedras que pareciam difíceis de serem transpostas.

À meus pais, Andiere e Rosalia, pelo seu amor, dedicação, motivação, carinho, apoio, confiança, por ter acreditado em mim e em meus propósitos, me dando força o tempo todo e nunca me deixando fracassar.

Ao meu avô, José Fonsêca, que com seu amor e carinho sempre apoio a netinha desnutrida dele.

À meus avós, Maria Tereza, Noêmia Siqueira, Antônio Melo e a meu tio João Dionísio, que onde quer que estejam contribuíram para que eu pudesse estar aqui.

Ao meu tio Geraldo, que diariamente expressa seu amor e orgulho.

À tia Francisca (tia chica), minha madrinha de crisma, por quem tenho um grande afeto, admiração, amor, obrigada por ter contribuído.

À todos da minha família que não foram citados, fiquem sabendo que me ajudaram muito!

Ao meu namorado, Eduardo, que com amor, carinho, compreensão, motivação, companheirismo e fé sempre me ajudou a seguir em frente.

Ao professor Me. Damilson Ferreira dos Santos e em especial a professora Ma. Andréa Galindo Carneiro Rosal, pela amizade, orientação, por sugestões enriquecedoras, inúmeras correções, apoio pessoal, motivação, dedicação e disponibilidade que dedicaram a este trabalho.

À todos os mestres que passaram e contribuíram de alguma forma para que eu pudesse chegar aonde cheguei.

À meus amigos Adja Karla, Evely Michely, Felipe Emanuel, Luiz Antônio e Palloma Thayná que foram meus companheiros durante o curso, me fazendo rir, chorar quando

falavam que íamos nos separar, pois é realmente nos separamos más graças a Deus a amizade continua, e de coração espero leva-los por toda minha vida.

À meu novo grupinho, grupinho de química como diz meus amigos citados acima, Katiane Sara, Rodolpho Rodrigo e Rosa Sena, estes conheci basicamente no final do curso, mas irão me acompanhar na segunda fase, obrigada por me aguentarem, por me ajudarem e principalmente por serem meus amigos.

À família de Ana Talita de Macêdo, que me adotou e hoje é minha família também, sempre me apoiando e incentivando.

À minhas amigas Iasmim Taliane, Camilla Siqueira, Synara Fonsêca, a essas por me aturar durante esses 21 anos, por nunca terem me deixado só, embora não estando presente fisicamente, sempre me apoiando, dando carinho, conselhos e vibrando por minhas conquistas.

Finalmente, a todas as pessoas que passaram em minha vida acadêmica e pessoal e contribuíram com o que cada um tem de melhor.



## RESUMO

O petróleo é extremamente importante em nossa sociedade, pois além de fornecer energia, seus derivados servem como matéria-prima para a manufatura de inúmeros bens de consumo, tendo uma participação cada vez mais marcante na economia mundial. Ao longo do tempo a produção de petróleo em um reservatório tende a diminuir, não só pela redução do volume de óleo no reservatório e queda de pressão, mas também pela mudança gradual das propriedades físico-químicas do óleo, que dificultam o escoamento do óleo através do reservatório até o poço, tornando sua produção cada vez mais difícil e com custo elevado. Dificilmente, o petróleo é produzido na forma de um fluido homogêneo. A água produzida no processamento primário deve passar por um tratamento adequado para que possa ser descartada adequadamente nos corpos receptores. Os tensoativos possuem diversas aplicações na indústria de petróleo, desde o tratamento da água produzida até nos processos de recuperação avançada. Os tensoativos são substâncias naturais ou sintéticas responsáveis pela adsorção de moléculas tensoativas nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido de um dado sistema. Diversos trabalhos na literatura apresentam o uso dos tensoativos na injeção dos poços produtores, como fluidos de perfuração e no tratamento da água produzida. No presente trabalho foi realizado um estudo sobre a utilização dos tensoativos na indústria do petróleo, sendo destacadas algumas aplicações encontradas na literatura.

**Palavras-chave:** Tensoativo. Petróleo. Água Produzida. Fluidos de Perfuração. Injeção de Poços.

## ABSTRACT

Oil is extremely important in our society, because besides of providing energy, its derivatives serve as raw material for the manufacture of many consumer goods, having an increasingly important influential in the global economy. Over time oil production in a reservoir tends to decrease, not only by reducing the volume of oil in the reservoir and pressure drop, but also because of the gradual change of physico-chemical properties of the oil, which makes the flow of oil through the reservoir to the well harder, making the production more difficult and expensive. Oil is hardly produced as a homogeneous fluid. The water produced in the primary processing must undergo for an appropriate treatment before it can be disposed properly in the receiving bodies. The surfactants have diverse applications in the oil industry, from the treatment of water produced by the advanced recovery processes. The surfactants are natural or synthetic substances responsible for adsorption of surface-active molecules at the interfaces liquid-liquid, liquid-gas or solid-liquid in a given system. Several studies in the literature show the use of surfactants in injection wells producers, such as drilling fluids and treatment of produced water. In this paper we present a study on the use of surfactants in the oil industry, and highlighted some applications found in the literature.

**Keywords:** Surfactant. Oil. Produced Water. Drilling Fluids. Injection Wells.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da estrutura de uma molécula de tensoativo .....	19
Figura 2 – Adsorção de tensoativo na interface líquido-líquido e orientação das micelas nesse sistema .....	19
Figura 3 – Representação esquemática dos tipos de tensoativos .....	20
Figura 4 – Disposição das moléculas do agente tensoativo antes de atingir a concentração micelar crítica.....	23
Figura 5 – Formação do agregado micelar.....	24
Figura 6 – Determinação da CMC do dodecilsulfato de sódio utilizando algumas propriedades físicas .....	25
Figura 7 – Ilustração da ocorrência do ponto de Krafft .....	26
Figura 8 – Ilustração da ocorrência do ponto de turbidez .....	27
Figura 9 – Escala de Griffin .....	28
Figura 10 – Representação esquemática dos tipos de microemulsões: (a) Microemulsão de óleo em água, (b) Microemulsão bicontínua, (c) Microemulsão de água em óleo ou reversa.....	29
Figura 11 – Sistemas de Winsor.....	31
Figura 12 – Fluido de perfuração carreando os cascalhos para a superfície .....	33
Figura 13 – Esquema de um sistema de tratamento de água oleosa.....	36

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição elementar média do petróleo .....	16
Tabela 2 – Composição química de um petróleo típico .....	17
Tabela 3 – Frações típicas do petróleo .....	18
Tabela 4 – Exemplos de estruturas de tensoativos .....	22
Tabela 5 – Análise físico-química da água produzida coletada na Petrobras, Unidade Sergipe/Alagoas .....	35

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A - Água

A/O – Emulsão de água em óleo

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

cm – Centímetro

CMC – Concentração micelar crítica

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

BHL – Balanço hidrofílico lipofílico

M - Microemulsão

mg/L - Miligramas por litro

N/m – Newton por metro

O – Óleo

O/A – Emulsão de óleo em água

nm - Nanomêtro

OGS – Óleo de girassol saponificado

OSS – Óleo de soja saponificado

pH - Potencial Hidrogeniônico

ppm – Partes por milhão

TOG- Teor de óleos e graxa

TSS – Teor de sólidos suspensos

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2 ASPECTOS TEÓRICOS</b> .....	16
2.1 PETRÓLEO .....	16
2.2 COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO .....	16
2.3 TENSOATIVOS .....	18
2.4 CLASSIFICAÇÃO DOS TENSOATIVOS .....	20
<b>2.4.1 Tensoativos iônicos</b> .....	20
2.4.1.1 Tensoativos aniônicos .....	20
2.4.1.2 Tensoativos catiônicos .....	21
2.4.1.3 Tensoativos Anfóteros .....	21
<b>2.4.2 Tensoativos não iônicos</b> .....	21
2.5 PRINCIPAIS PROPRIEDADES DOS TENSOATIVOS .....	22
<b>2.5.1 Tensão Superficial / Tensão Interfacial</b> .....	23
<b>2.5.2 Micelização</b> .....	24
<b>2.5.3 Ponto de Krafft</b> .....	25
<b>2.5.4 Ponto de Turbidez</b> .....	26
<b>2.5.5 Balanço Hidrofílico-Lipofílico</b> .....	27
2.6 MICROEMULSÕES .....	28
<b>2.6.1 Formação das Microemulsões</b> .....	28
<b>2.6.2 Estrutura das Microemulsões</b> .....	29
<b>2.6.3 Caracterização das Microemulsões</b> .....	29
<b>2.6.4 Classificação de Winsor</b> .....	30
2.7 APLICAÇÕES DOS TENSOATIVOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO .....	31
<b>2.7.1 Fluidos de Perfuração</b> .....	31
<b>2.7.2 Injeção de Poços de Petróleo</b> .....	33

<b>2.7.3 Tratamento da Água Produzida</b> .....	34
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	38
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	39
4.1 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO .....	39
4.2 INJEÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO .....	40
4.3 TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA .....	42
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	44
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	45

## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo é extremamente importante em nossa sociedade, pois além de fornecer energia, seus derivados servem como matéria-prima para a manufatura de inúmeros bens de consumo, tendo uma participação cada vez mais marcante na economia mundial (MARIANO, 2001).

Raramente, o petróleo é produzido na forma de um fluido homogêneo, ocorrendo ao longo da vida do campo petrolífero a produção simultânea de óleo, gás, água e contaminantes (BRASIL et al., 2011). A água produzida no processamento primário de petróleo deverá passar por um tratamento adequado, como por exemplo, através do uso dos tensoativos, para ser descartada nos corpos receptores.

No caso do reservatório não possuir pressão suficiente para elevar esses fluidos até a superfície é necessário utilizar um método de elevação artificial (THOMAS, 2004). Os métodos químicos de recuperação avançada, como a injeção de solução de tensoativos, são processos em que se pressupõe certa interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório, podem ser considerados uma boa alternativa para o aumento da recuperação de petróleo. Estes métodos se tornam vantajosos, pois os tensoativos têm a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, ampliando a eficiência de deslocamento, quando se trabalha com soluções de tensoativos com boas razões de mobilidade, conseqüentemente, aumentando o fator de recuperação de petróleo (CURBELO, 2006).

A utilização dos tensoativos tem se mostrado importante, principalmente na indústria de petróleo, já que mesma vem crescendo com o passar dos anos e requer processos mais eficientes. Seu uso é justificado por suas propriedades relacionadas com sua característica anfifílica, podendo funcionar como agentes emulsionantes, inibidores de corrosão, lubrificantes, espumantes, detergentes, solubilizantes e dispersante (BEZERRA, 2012).

Os agentes tensoativos são substâncias capazes de facilitar a interação de substâncias pouco miscíveis ou totalmente imiscíveis devido à característica de atuar na interface de dois substratos promovendo o contato entre eles (BARROS NETO, 1995).

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar a utilização dos tensoativos na indústria de petróleo como fluidos de perfuração, no tratamento da água produzida e na injeção dos poços de petróleo.



## 2 ASPECTOS TEÓRICOS

### 2.1 PETRÓLEO

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos de ocorrência natural, geralmente no estado líquido, contendo ainda compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos. O petróleo bruto está comumente acompanhado por quantidades variáveis de outras substâncias, tais como água, matéria inorgânica e gases dissolvidos (BRASIL et al., 2011).

### 2.2 COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO

Tanto a composição química quanto a aparência do petróleo podem variar muito. Seu aspecto pode ser viscoso, com tonalidades desde o castanho escuro até o preto, passando pelo verde. Quando ocorrem como óleos de baixa densidade, apresentam um alto potencial de produção de derivados combustíveis leves, como a gasolina; quando muito escuro, viscoso e denso, possuem grandes proporções de derivados pesados, como o asfalto (BRASIL et al., 2011).

A composição elementar do petróleo varia pouco, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Composição elementar média do petróleo

<b>Elemento</b>	<b>% em massa</b>
Carbono	83,0 a 87,0
Hidrogênio	10,0 a 14,0
Enxofre	0,05 a 6,0
Nitrogênio	0,1 a 2,0
Oxigênio	0,05 a 1,5
Metais (Fe, Ni, V ect.)	< 0,3

Fonte: BRASIL et al. (2011).

Essa variação pode ser explicada pelo fato do petróleo ser constituído por séries homólogas de hidrocarbonetos, que são substâncias compostas por átomos de carbono e hidrogênio, com tamanhos de cadeias que vão desde um átomo de carbono – o metano – até 60 ou mais (BRASIL et al., 2011).

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo, de acordo com a sua estrutura, são classificados em saturados, insaturados e aromáticos. Os hidrocarbonetos saturados (alcanos ou parafínicos) apresentam átomos de carbono que são unidos por ligações simples ao maior número possível de átomos de hidrogênio, constituído de cadeias lineares de parafínicos normais, podem ser ramificados (iso-parafínicos) ou cíclicos (astênicos). Os hidrocarbonetos insaturados (olefinas) apresentam pelo menos uma dupla ou tripla ligação carbono-carbono, enquanto que os hidrocarbonetos aromáticos (arenos) apresentam um anel de benzeno em sua estrutura (THOMAS, 2004).

Sabendo que o petróleo é composto por esses hidrocarbonetos, a Tabela 2 mostra a composição química de um petróleo típico.

Tabela 2 – Composição química de um petróleo típico

<b>Elemento</b>	<b>Fração (%)</b>
<b>Parafinas normais</b>	14%
<b>Parafinas ramificadas</b>	16%
<b>Parafinas cíclicas (naftênicas)</b>	30%
<b>Aromáticos</b>	30%
<b>Resinas e asfaltenos</b>	10%

Fonte: THOMAS (2004).

A quantidade relativa dos compostos individuais dentro de cada grupo de hidrocarbonetos é característica de cada tipo de petróleo (LIMA, 2008).

Cada tipo de petróleo possui uma curva típica de destilação. Nas refinarias, o petróleo é separado em frações de acordo com a faixa de temperatura de ebulição de seus componentes, gerando assim os derivados distribuídos no mercado (Tabela 3). Apesar de conter centenas de compostos químicos, a separação do petróleo em componentes puros é tarefa praticamente impossível (VOLTATONI, 2012).

Tabela 3 – Frações típicas do petróleo

<b>Fração</b>	<b>Temperatura de ebulição (°C)</b>	<b>Composição Aproximada</b>	<b>Usos</b>
<b>Gás residual</b>	–	$C_1 - C_2$	Gás combustível.
<b>Gás liquefeito de petróleo - GLP</b>	Até 40	$C_3 - C_4$	Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial.
<b>Gasolina</b>	40 - 175	$C_5 - C_{10}$	Combustível de automóvel, solvente.
<b>Querosene</b>	175 - 235	$C_{11} - C_{12}$	Iluminação, combustível de aviões a jato.
<b>Gasóleo leve</b>	235 - 305	$C_{13} - C_{17}$	Diesel, fornos.
<b>Gasóleo pesado</b>	305 - 400	$C_{18} - C_{25}$	Combustível, matéria-prima para lubrificantes.
<b>Lubrificantes</b>	400 - 510	$C_{26} - C_{38}$	Óleos lubrificantes.
<b>Resíduo</b>	Acima 510	$C_{38+}$	Asfalto, piche e impermeabilizantes.

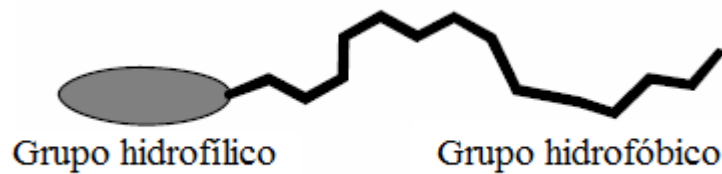
Fonte: THOMAS (2004).

### 2.3 TENSOATIVOS

Os tensoativos podem ser usados na indústria de petróleo na recuperação terciária de petróleo e em outros processos, como, por exemplo, na preparação de fluidos de perfuração e na separação de emulsões água-óleo. Processos que envolvem a desestabilização de emulsões são muito importantes, já que a formação ocorre durante a consequente produção de petróleo devido à presença de óleo, água e sistemas de gás, (MANSUR *et al.*, 2004 apud GOMES, 2009a, p.5).

Tensoativos são substâncias naturais ou sintéticas, que possuem em sua estrutura uma parte lipofílica (ou hidrofóbica) e uma parte hidrofílica, responsáveis pela adsorção de moléculas tensoativas nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido de um dado sistema (HUNTER, 1992 apud ROSSI, 2006, p.1).

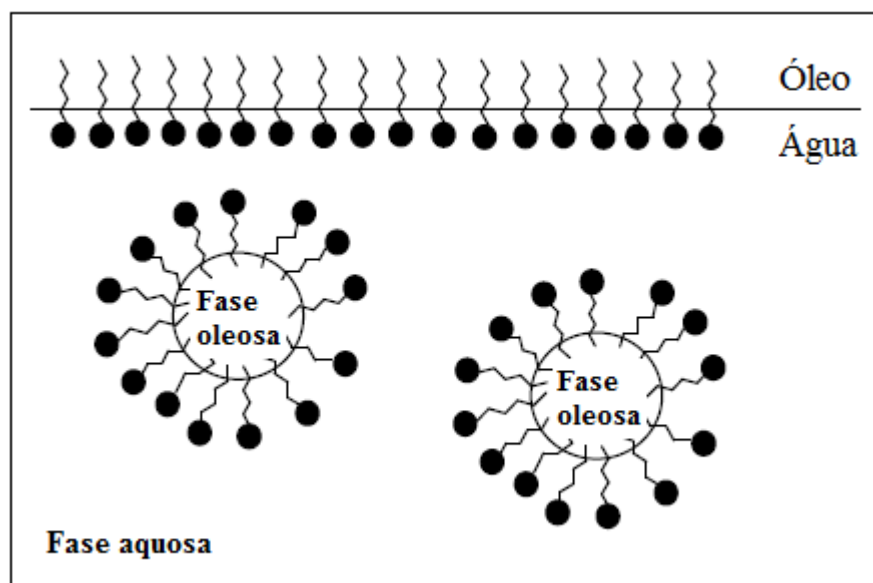
Figura 1 – Representação da estrutura de uma molécula de tensoativo



Fonte: GOMES (2009a).

Cada parte da estrutura do tensoativo tem diferente solubilidade nos diversos solventes e tende a orientar a interface entre as duas fases, o grupo hidrofílico fica voltado para a parte polar (aquosa) e o grupo hidrofóbico para a parte apolar (oleosa), formando um filme interfacial cujas propriedades mecânicas estão ligadas às propriedades tensoativas. A estabilidade deste filme depende da natureza dos grupos hidrofílicos que formam o tensoativo. Estes tensoativos são responsáveis pela adsorção de moléculas tensoativas nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido de um dado sistema (SILVA, 2011).

Figura 2 – Adsorção de tensoativo na interface líquido-líquido e orientação das micelas nesse sistema

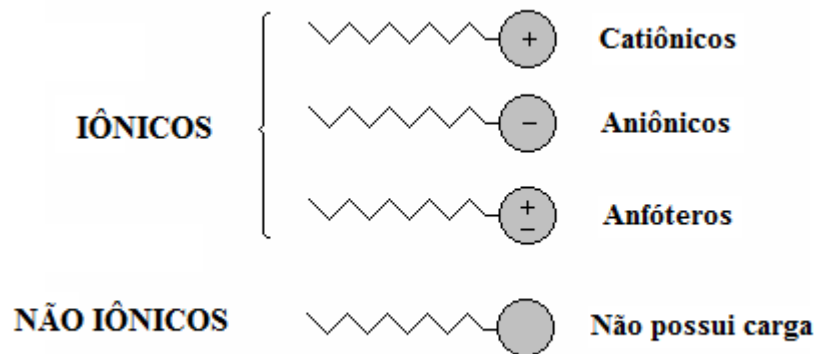


Fonte: ROSSI (2006).

## 2.4 CLASSIFICAÇÃO DOS TENSOATIVOS

Os tensoativos podem ser divididos em dois grupos de acordo com a natureza da porção hidrofílica em iônicos e não iônicos (FERNANDES, 2005). A Figura 3 mostra representação esquemática dos tipos de tensoativos.

Figura 3 – Representação esquemática dos tipos de tensoativos



Fonte: FERNANDES (2005).

### 2.4.1 Tensoativos iônicos

Os tensoativos iônicos são classificados de acordo com a estrutura do grupo hidrofílico em que o meio aquoso se dissocia em íons. Através do fenômeno da adsorção estes tensoativos produzem um efeito antiestático, as cargas que podem ser negativas (aniônico) ou positivas (catiônico), não conseguindo a neutralidade. Dessa forma, as cargas dos tensoativos iônicos tendem a se repelirem na superfície, e constituem um mecanismo de estabilidade em sistemas dispersos (BEZERRA, 2012).

#### 2.4.1.1 Tensoativos aniônicos

Os tensoativos aniônicos apresentam em sua constituição carga negativa, característica de ânions e constituem a parte ativa em água (BORSATO, 2004). Tem um elevado poder de detergência, espumante e umectância. Industrialmente falando, há um maior uso dessa classe

de tensoativos devido as suas características, anteriormente citadas, para a produção de detergentes, sabões, alquil sulfatos, alquil éteres, entre outros.

#### 2.4.1.2 Tensoativos catiônicos

Os tensoativos catiônicos apresentam em sua constituição carga positiva, característica de cátion e constituem a parte ativa em água (BORSATO, 2004). Esse grupo de tensoativos possuem características quase únicas, como a absorção sobre substratos carregados negativamente, não são bons detergentes e espumantes (com exceção dos óxidos de amina quaternizado com pH ácido) e possuem propriedades bactericidas.

#### 2.4.1.3 Tensoativos Anfóteros

Os tensoativos anfóteros possuem na estrutura um átomo de nitrogênio, com carga positiva, na forma quaternária ou protonada, e ânion carboxila (BORSATO, 2004).

Esses tensoativos apresentam uma molécula de caráter duplamente iônico que tem suas características aniônicas ou catiônicas de acordo com o pH do meio. Geralmente, para valores de pH inferiores a 4, tais tensoativos atuam como catiônicos. Para valores de pH entre 4 e 9, eles atuam como não-iônicos, e para valores de pH entre 9 e 10, eles funcionam como tensoativos aniônicos (GOMES, 2009a).

### **2.4.2 Tensoativos não iônicos**

Os tensoativos não iônicos não possuem carga em suas moléculas, mas apresentam uma parte lipofílica e outra hidrofílica que se solubiliza em água, ligando-se a esta através de pontes de hidrogênio (BORSATO, 2004). Possuem algumas características particulares, visto que são compatíveis quimicamente com a maioria dos outros tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pelo pH, o que coloca essa classe de tensoativo em uma posição de destaque para indústria (DE LA SALLES, 2000).

As principais propriedades dessa classe de tensoativos são a baixa irritabilidade aos olhos e à pele, redução da tensão interfacial (característica essa intrínseca ao tensoativo) e baixos poderes de detergência e espuma. Devido a essas características são usados como agentes emulsionantes (BEZERRA, 2012).

A Tabela 4 mostra alguns exemplos de estruturas dos tipos de tensoativos.

Tabela 4 – Exemplos de estruturas de tensoativos

<b>Aniônicos</b>	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^- \text{Na}^+$	Dodecanoato de sódio (sabão)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	Dodecilsulfato de sódio (SDS)
<b>Catiônicos</b>	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	Cloreto de tetradeciltrimetilamônio (TTACl)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{N}^+(\text{H})_3\text{Cl}^-$	Cloreto de dodecilamônio
<b>Não Iônicos</b>	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{OH}$	Éterhexadecil (20)-polioxietilênico (Brij 58)
$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{OH}$	Éter 1,1,3,3-tetrametil-butyl-fenil (9,5) – polioxietilênico (Triton X-100)
<b>Anfóteros</b>	
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	N-dodecil-N, N-dimetil-betaína
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}$	3-(N-dodecil-N, N-dimetilamônio)-propano-1-sulfonato

Fonte: PIRES (2002).

## 2.5 PRINCIPAIS PROPRIEDADES DOS TENSOATIVOS

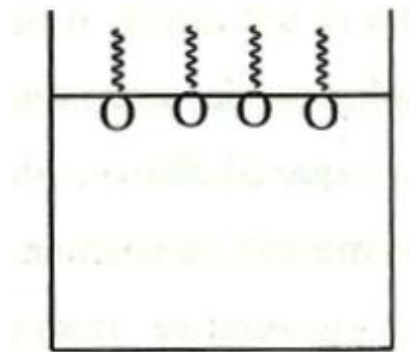
O conhecimento das principais propriedades dos tensoativos é importante para a aplicação dos mesmos nos diferentes processos da indústria petrolífera. Algumas destas propriedades serão apresentadas a seguir.

### 2.5.1 Tensão Superficial / Tensão Interfacial

Tensão superficial é a tendência que um líquido apresenta de reduzir ao mínimo a sua área superficial, sendo consequência da existência de forças intermoleculares (BORSATO, 2004).

Agentes tensoativos são substâncias que alteram fundamentalmente as propriedades da superfície e da interface das soluções aquosas. Todos os agentes tensoativos têm uma característica comum, possuem uma parte da molécula com afinidade com a água (hidrofílica) e a outra parte avessa a esta (hidrofóbica). Quando um agente é adicionado à água, suas moléculas tendem a arranjar-se de modo a minimizar a repulsão entre os grupos hidrofóbicos e a água. A parte hidrofílica fica voltada para a solução e a parte hidrofóbica fica na interface água-ar, conforme mostra a Figura 4. Essa disposição provoca uma diminuição da tensão superficial da água (BORSATO, 2004).

Figura 4 – Disposição das moléculas do agente tensoativo antes de atingir a concentração micelar crítica



Fonte: BORSATO (2004).

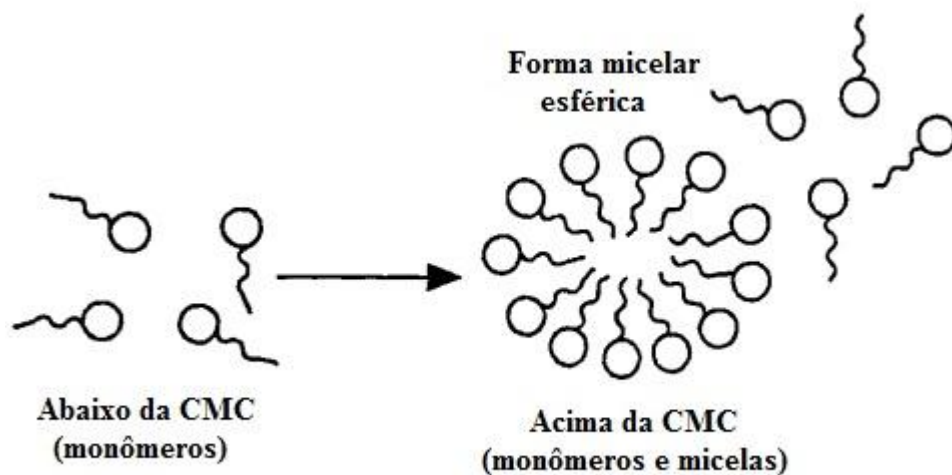
A tensão interfacial é a tensão que está presente na interface entre duas fases imiscíveis, e tem as mesmas unidades que a tensão superficial (N/m). O valor da tensão interfacial, geralmente situa-se entre a tensão superficial de dois líquidos imiscíveis, embora possa também ser mais baixa do que a tensão de superfície de ambos os líquidos (FARN, 2006).



### 2.5.2 Micelização

As principais características dos tensoativos estão relacionadas à formação de ambientes organizados, também conhecidos como ambientes micelares (WEEST; HARWELL, 1992 apud GOMES, 2009a). As micelas são agregados moleculares, que possuem as duas regiões estruturais, uma hidrofílica e outra hidrofóbica, que dinamicamente e espontaneamente se associam em solução aquosa, a partir de certa concentração, denominada concentração micelar crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais. São as micelas responsáveis pela catálise micelar e pela solubilização de gorduras. O tensoativo se apresenta na forma de monômero antes da concentração micelar crítica, como mostra a Figura 5.

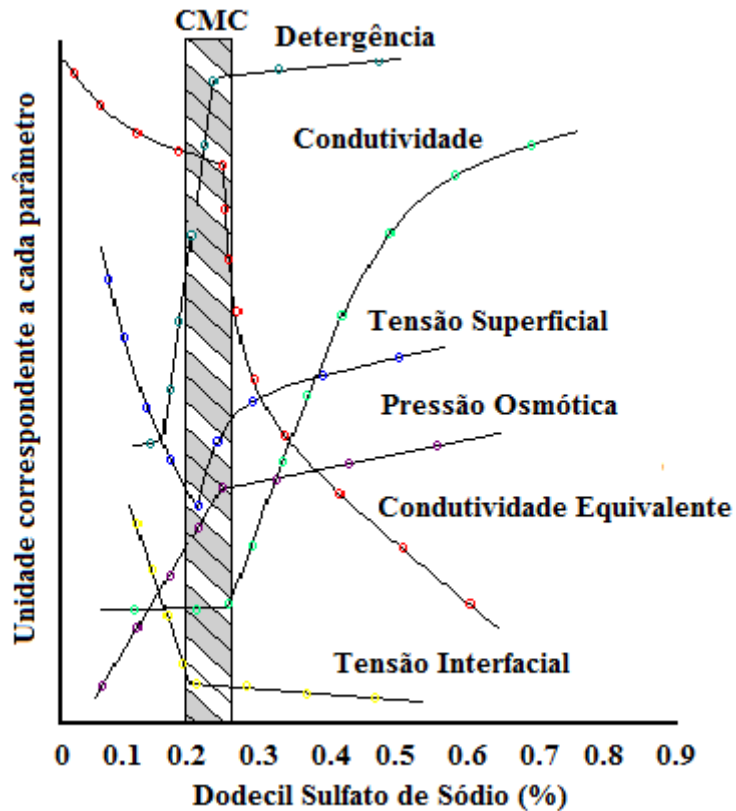
Figura 5 – Formação do agregado micelar



Fonte: MANIASSO (2000).

Segundo FERNANDES (2005), a concentração micelar crítica pode ser detectada experimentalmente através da descontinuidade no comportamento de algumas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do tensoativo, como pode ser observado na Figura 6.

Figura 6 – Determinação da CMC do dodecilsulfato de sódio utilizando algumas propriedades físicas



Fonte: ROSEN (1978 apud FERNANDES, 2005).

### 2.5.3 Ponto de Krafft

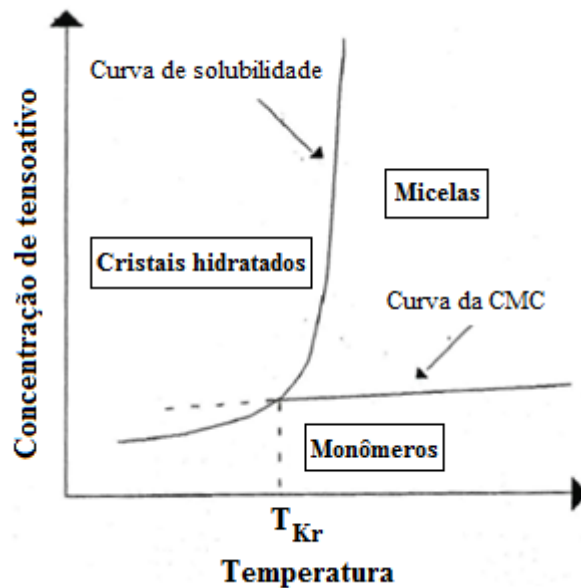
Para os tensoativos iônicos, a partir de um determinado valor de temperatura, a curva de solubilidade cresce exponencialmente, e a partir desse valor, conhecido como ponto de Krafft, é que se inicia o processo de micelização (KRAFFT e WIGLOW, 1985; ROUVIERE e FOUCOMPRES, 1983 apud DE LA SALLES, 2000).

A temperatura de Krafft pode ser medida através de alguns métodos eficazes, como o espectrofotométrico ou turbidimétrico, devido à praticidade e a rapidez de determinação, e o método visual muito difundido nos últimos anos (SANTOS, 2002 apud FERNANDES, 2005).

A Figura 7 mostra o ponto de Krafft no momento em que a curva de solubilidade é interceptada pela curva da CMC. Abaixo do ponto de Krafft e em baixas concentrações de tensoativos tem-se a presença de uma solução de monômeros, enquanto que em concentrações

mais elevadas o tensoativo se precipita na forma de cristais hidratados sem que ocorra a formação de micelas, já para concentrações mais elevadas e acima da temperatura de Krafft verifica-se a formação de soluções micelares (DE LA SALLES, 2000; FERNANDES, 2005).

Figura 7 – Ilustração da ocorrência do ponto de Krafft



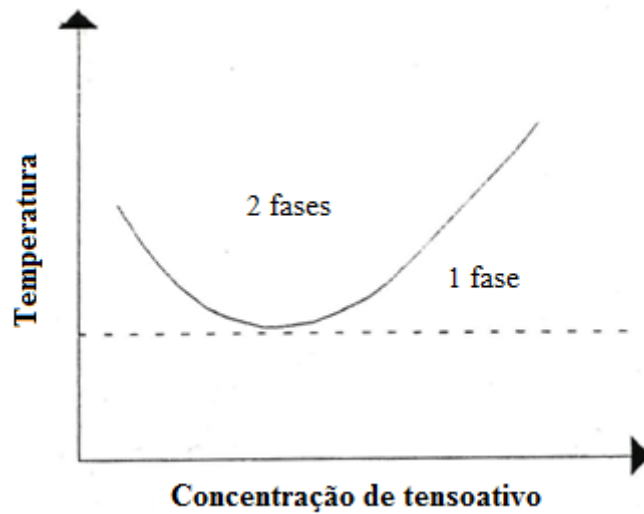
Fonte: DE LA SALLES (2000).

#### 2.5.4 Ponto de Turbidez

O ponto de turbidez é usado na caracterização dos tensoativos não iônicos. Após o aquecimento, a solução destes tensoativos fica turva e dividida em duas fases, em uma determinada temperatura e concentração (Figura 8). A separação das fases ocorre quando a temperatura do meio atinge a temperatura do ponto de turbidez (FERNANDES, 2005).

Normalmente, a micelização para os tensoativos não iônicos acontece abaixo do ponto de turbidez (CORTI, MINERO, DIGIORGIO, 1984 apud DE LA SALLES, 2000; FERNANDES, 2005).

Figura 8 – Ilustração da ocorrência do ponto de turbidez



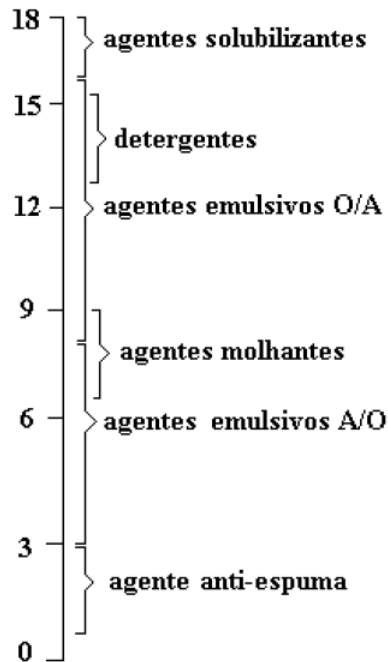
Fonte: DE LA SALLES (2000).

### 2.5.5 Balanço Hidrofílico-Lipofílico

O Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL) é uma propriedade característica de cada tensoativo, que foi introduzido por Griffin em 1949 para selecionar adequadamente o tipo de tensoativo em determinadas aplicações (flotação, emulsão, etc). Na seleção de um tensoativo é importante a determinação do BHL para cada tipo de emulsão, ou seja, água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A) (FERNANDES, 2005).

No sistema desenvolvido por Griffin (Figura 9), os tensoativos recebem valores de BHL na faixa de 1 a 18, e à medida que esse valor aumenta o tensoativo torna-se mais hidrofílico, enquanto que para valores de BHL muito baixo o tensoativo é lipofílico e apresenta características de agentes antiespumantes (FERNANDES, 2005).

Figura 9 – Escala de Griffin



Fonte: FERNANDES (2005).

## 2.6 MICROEMULSÕES

Microemulsões são sistemas dispersos, termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos, monofásicos, formados a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos, normalmente imiscíveis, na presença de tensoativo e, na maioria dos casos um cotensoativo (ROBB, 1982 apud LUCENA NETO, 2005).

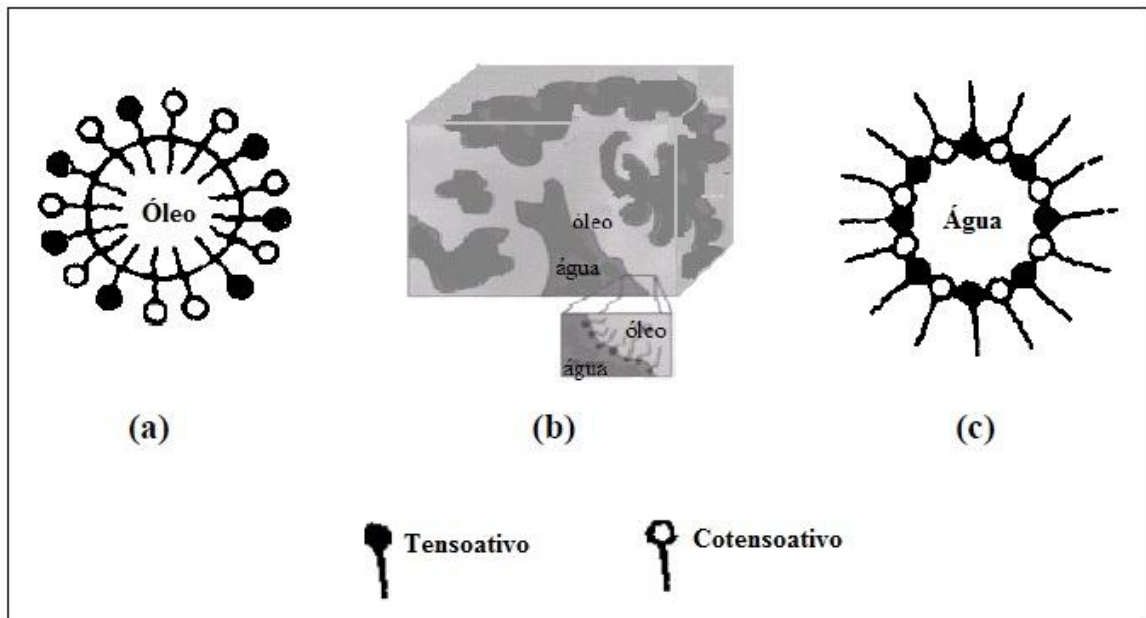
### 2.6.1 Formação das Microemulsões

Schulman e Montague (1961) concluíram que a microemulsão é formada por tensoativo, contendo ou não cotensoativo na correta proporção, na presença das fases apolar e polar, formando assim um filme misto que reduz a tensão interfacial a valores muito baixos. O cotensoativo é uma molécula não iônica que associada ao tensoativo iônico, ajuda na estabilização do sistema quando o tensoativo possui uma grande parte polar. Na maioria dos casos, pode-se utilizar um álcool, ou até mesmo aminas e ácidos orgânicos, como cotensoativo (MOURA, 2001 apud GOMES, 2009a).

## 2.6.2 Estrutura das Microemulsões

As estruturas das microemulsões se encaixam em três grandes categorias: óleo em água (O/A), onde gotículas de óleo são envolvidas por uma região contínua em água, água em óleo (A/O), na qual gotas de água são envolvidas por óleo e, bicontínua, que é uma estrutura na qual, ambos os componentes formam domínios contínuos interpenetrantes, com nenhum dos dois rodeando o outro (FERNANDES, 2005). Uma representação esquemática dos três tipos de microemulsões é apresentada na Figura 10.

Figura 10 – Representação esquemática dos tipos de microemulsões: (a) Microemulsão de óleo em água, (b) Microemulsão bicontínua, (c) Microemulsão de água em óleo ou reversa



Fonte: MENDONÇA (2005).

## 2.6.3 Caracterização das Microemulsões

As microemulsões são sistemas formados por partículas com diâmetro da ordem de 1 a 100 nm dispersas em uma fase contínua. Normalmente, a transparência apresentada pelas microemulsões, ocorre devido ao tamanho das partículas dispersas serem inferiores aos comprimentos de onda da radiação eletromagnética na região do visível (MENDONÇA, 2005).

As microemulsões apresentam algumas características especiais, tais como: alta estabilidade termodinâmica, grande área interfacial, tensão interfacial muito baixa, diversificação de estruturas e transparência óptica (FERNANDES, 2005).

Diversos trabalhos na literatura relatam teorias termodinâmicas sobre a formação e a estabilidade das microemulsões. As propriedades condutoras das microemulsões são conferidas principalmente pelo tensoativo ou pela adição de um eletrólito suporte. Devido à pequena tensão interfacial, normalmente menor que  $0,001 \text{ dina cm}^{-1}$ , estes sistemas são capazes de dissolver um elevado número de substâncias (MENDONÇA, 2005).

#### 2.6.4 Classificação de Winsor

Um sistema de classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases aquosa e oleosa foi proposto em 1948 por Winsor (FORMARIZ et al., 2005).

A mistura dos constituintes da microemulsão nem sempre conduz a um sistema disperso homogêneo, podendo coexistir diferentes fases, dependendo da natureza e do número de fases líquidas presentes, esses sistemas podem ser classificados no diagrama de fases de acordo com Winsor, como mostra a Figura 11 (SILVA, 2011).

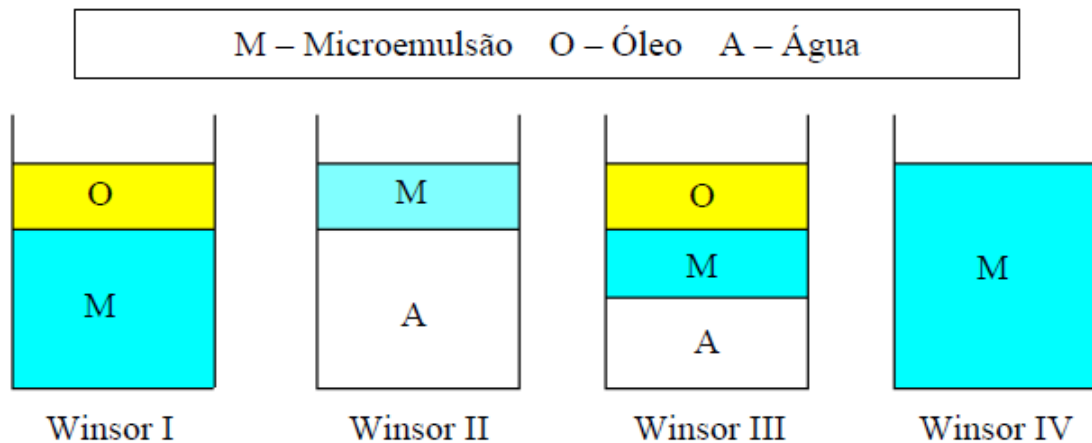
**1) Winsor I** - É representado pelo equilíbrio entre a fase emulsionada com a fase oleosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da emulsão, a fase oleosa posiciona-se acima da emulsão (FORMARIZ et al., 2005).

**2) Winsor II** - Representa o equilíbrio entre a fase emulsionada e a fase aquosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da fase aquosa, a emulsão posiciona-se na parte superior à fase aquosa (FORMARIZ et al., 2005).

**3) Winsor III** - Existem três fases em equilíbrio, óleo, emulsão e água, em que o óleo é a fase superior, a emulsão é a fase intermediária e a água é a fase inferior (FORMARIZ et al., 2005).

**4) Winsor IV** - É um sistema em que apenas existe a fase microemulsão, isto é, um sistema visualmente monofásico (FORMARIZ et al., 2005).

Figura 11 – Sistemas de Winsor



Fonte: FERNANDES (2005).

## 2.7 APLICAÇÕES DOS TENSOATIVOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Os tensoativos possuem diversas aplicações na indústria de petróleo, desde o tratamento da água produzida proveniente do processamento primário de petróleo até nos processos de recuperação avançada. Geralmente, eles atuam na redução da tensão superficial para facilitar a mobilidade do óleo que está preso nos poros da rocha, na solubilização do óleo e na formação de emulsões óleo em água. Os tensoativos podem ser usados em forma de solução, em misturas de polímeros, em misturas de substâncias alcalinas ou até mesmo sob a forma de espumas para controlar a mobilidade do fluido (CURBELO, 2006).

### 2.7.1 Fluidos de Perfuração

Os fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, algumas vezes, até gases. Do ponto de vista químico, eles podem admitir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, que dependem do estado físico dos componentes constitui esses fluidos (THOMAS, 2004).

Vários fatores afetam os fluidos de perfuração durante uma operação, como por exemplo, variações de profundidade, interação com a formação rochosa do poço, variações de pressão e temperatura. Logo, a escolha adequada de um fluido deve considerar que o mesmo realize suas funções primordiais e que apresente características adequadas para que possam ser empregados nas diversas formações (DUARTE, 2004). Assim, o fluido de perfuração deve



ser estável quimicamente, promover a separação dos cascalhos na superfície, ser inerte com as rochas produtoras, ser capaz de receber tratamento físico e/ou químico, ser passível de bombeamento, e ainda deve apresentar baixo grau de corrosão e abrasão em relação à coluna de perfuração e a outros equipamentos, além de não ser agressivo ao meio ambiente (THOMAS, 2004).

Os fluidos de perfuração são fundamentais em um sistema de exploração de óleo e gás, onde sua eficiência é gigantesca, por isso, além das funções descritas por THOMAS (2004) como limpeza e o transporte dos cascalhos no fundo do poço; exercer pressão hidrostática sobre as formações, para evitar o influxo de fluidos indesejáveis e estabilizar as paredes do poço; resfriamento e lubrificação da coluna de perfuração e da broca, esse fluidos também precisam apresentar características especiais que garantam uma perfuração eficiente, segura e rápida (API, 1991 apud GUIMARÃES; ROSSI, 2007).

Através da compreensão e estudo das características físico-química desses fluidos é possível classificá-los. Segundo Caenn et al. (2005 apud GUIMARÃES; ROSSI, 2007), as principais propriedades que devem ser estudadas para classificar um fluido são a densidade, viscosidade (força gel e parâmetros reológicos), controle de perda de fluido (parâmetros de filtração) e reatividade (teor de sólidos, pH, sólidos ativos e lubrificidade).

Os estudos dos parâmetros reológicos são importantes no cálculo de perdas de carga na tubulação e na determinação da velocidade de transporte dos cascalhos, enquanto as forças géis indicam o grau de gelificação de um fluido de perfuração e fornecem informações sobre a resistência de um fluido em reiniciar o seu escoamento após um período de repouso das atividades de perfuração, já o pH fornece informações sobre a capacidade do fluido em promover a corrosão dos equipamentos e o teor de sólidos que em altas quantidades influenciam outras propriedades como a densidade, as forças géis e a viscosidade e ainda podem aumentar a probabilidade de desgaste de equipamentos e fratura das formações rochosas (GUIMARÃES; ROSSI, 2007).

A Figura 12 mostra o fluido de perfuração carreando os cascalhos para a superfície.

Figura 12 – Fluido de perfuração carreando os cascalhos para a superfície



Fonte: DUARTE (2004).

### 2.7.2 Injeção de Poços de Petróleo

A produção de petróleo de um reservatório diminui ao longo dos anos, sendo evidenciada pela diminuição do volume de óleo produzido, pela queda de pressão e mudança gradual das propriedades físico-químicas do óleo (por exemplo, viscosidade e densidade). A mudança dessas propriedades dificulta o escoamento do óleo através do reservatório até o poço, tornando a produção mais difícil e de alto custo. Por isso, em alguns casos, o reservatório pode até ser avaliado como inviável, mesmo contendo 70% do óleo original (SANTOS et al., 2007).

Dessa forma, o desenvolvimento de tecnologias que permitam aperfeiçoar o escoamento e reduzir os custos de operação para viabilizar a produção de óleo é importante na indústria petrolífera (SANTOS et al., 2007). A adição de uma substância tensoativa à água de injeção, permite reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, sendo essa propriedade termodinamicamente fundamental, pois expande a eficiência de deslocamento, já que a tensão interfacial é uma medida de miscibilidade (VALE, 2009).

A injeção de microemulsão (ou solução micelar) nos poços trata-se de uma tentativa empregada para viabilizar um deslocamento miscível e com boas eficiências de varrido. Em

geral, essa microemulsão procura controlar a miscibilidade e a viscosidade (KESSEL, 1989; GURGEL et al., 2008; SANTANA et al. 2009 apud VALE, 2009).

No procedimento de injeção de fluidos alcalinos, a substância alcalina que se adiciona à água, em geral soda cáustica, tem a finalidade de reagir com certos ácidos orgânicos presentes em alguns óleos, produzindo dentro do próprio reservatório certa quantidade de substância tensoativa. O tensoativo formado produz uma série de efeitos dentro do reservatório, tais como: redução da tensão interfacial, miscibilidade dos fluidos, que favorecem o aumento da produção de óleo (GURGEL et al., 2008 apud VALE 2009).

### **2.7.3 Tratamento da Água Produzida**

A origem básica da água produzida juntamente com o petróleo esta relacionada às condições ambientais existentes durante a gênese deste óleo. Na concepção do reservatório, água e óleo permaneceram em contato por longos períodos geológicos, propiciando a solubilidade de orgânicos (SILVA, 2008 apud CAMPOS, 2012).

Deste modo, água produzida e o efluente resultante dos processos de separação existentes nas estações coletoras de tratamento na produção de petróleo constituem-se em um perigo potencial para o meio ambiente com o aumento crescente do volume processado. Os riscos ambientais, agregados à água produzida, podem variar em função da composição da água, das características do local em que ela ocorre e da sua disposição final. A água produzida apresenta composição variada, que depende das características e profundidade do campo produtor de óleo (SILVA, 2008 apud CAMPOS, 2012).

A quantidade de água produzida associada com óleo varia muito no processamento primário, podendo alcançar valores na ordem de 50% em volume, ou até mesmo perto de 100% no final da vida econômica dos poços. O tratamento da água produzida tem por finalidade recuperar parte do óleo presente, na forma de emulsão, e condicionar a água para ser usada na reinjeção ou descarte (THOMAS, 2004).

A Tabela 5 apresenta a composição da água produzida, na Unidade Sergipe/Alagoas da Petrobras.

Tabela 5 – Análise físico-química da água produzida coletada na Petrobras, Unidade Sergipe/Alagoas

Características	Faixa de Resultado (mg/L)	
	Mínimo	Máximo
Salinidade	28.445	142.914
Densidade a 20/4	1,020	1,125
pH	6,4	7,2
Bário	10	868
Alcalinidade Total	72	638
Dureza Total	5.240	50.336
Cloretos	17.240	86.614
Ferro Total	0,2	46,2
Cálcio	1.3181	17.808
Magnésio	459	1.440
Estrôncio	25	846
Sódio	13.009	60.348
Potássio	245	1.149
Bicarbonatos	88	684
Sulfatos	5	227
Alumínio Total	3,2	7,7
Cromo Total	<0,01	0,1
Manganês Total	0,6	20,5
Cádmio	<0,01	0,01
Chumbo	<0,01	0,07
Cobre Total	<0,01	0,20
Níquel	<0,01	0,04
Zinco	<0,01	2,42
TOG	100	500

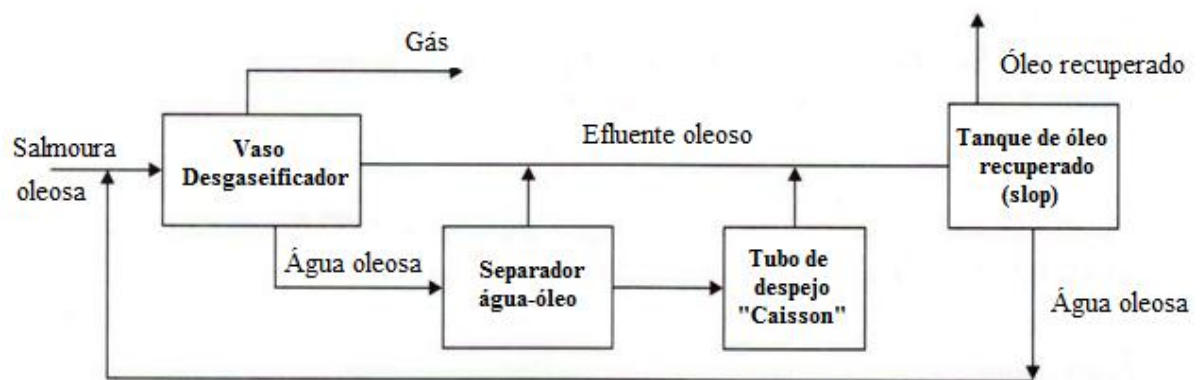
**Fonte:** Adaptação de PETROBRAS (2009 apud GOMES, 2009 b).

A água produzida destinada ao tratamento, pode conter concentrações de óleo que variam de 50 a 5000 ppm, elevado teor de salinidade (entre 40.000 e 150.000 mg/L de NaCl) e pode conter teor de sólidos suspensos (TSS) variando entre 5 a 2000 ppm. Além disso,

podem também estar presentes microorganismos e gases dissolvidos, como o gás carbônico e sulfídrico (KUNERT, 2007).

Geralmente, a água proveniente dos separadores e dos tratadores de óleo é encaminhada, primeiramente, para um vaso desgaseificador, em seguida é enviada para um separador água/óleo e finalmente para um tubo de despejo (tratando-se de plataformas marítimas). Todo óleo recuperado nas diversas etapas é recolhido em um tanque recuperador de óleo, retornando ao processo (Figura 13) (SIQUEIRA, 2012).

Figura 13 – Esquema de um sistema de tratamento de água oleosa



Fonte: BRASIL et al. (2011).

O aproveitamento da água no sistema de reinjeção de poços de petróleo requer um tratamento rigoroso, para que a mesma obtenha certos padrões de qualidade e assim não comprometa a atividade de injeção, como também não ocasione problemas relacionados à corrosão ou incrustação nos equipamentos envolvidos (KUNERT, 2007). Normalmente, é necessário realizar a remoção dos sólidos em suspensão (evitar tamponamentos dos reservatórios) e gases dissolvidos (evitar corrosão), através dos processos físicos (filtração) e utilização de produtos químicos (sequestrantes de oxigênio e inibidores de corrosão) (THOMAS, 2004).

O descarte da água produzida deve ser realizado dentro de certas especificações regulamentadas pelo órgão de controle do meio ambiente, que limita a quantidade de poluentes (teor de óleo e graxa,  $H_2S$ , etc.) nos efluentes aquosos. Devendo esse descarte ser realizado o mais próximo possível do campo produtor, para evitar problemas de transporte e armazenamento, além do desperdício de energia (THOMAS, 2004).

Os tensoativos podem ser usados no tratamento da água produzida como desemulsificantes para desestabilizar as emulsões de água em óleo, eles devem ser solúveis em óleo, para garantir a ação na superfície das gotículas de água permitindo que as mesmas se rompam. Nas emulsões de óleo em água, os aditivos têm de ser solúveis na água, e devem agir na superfície das gotículas do óleo emulsionado, fazendo com que se coagulem e se separem da água (SILVA, 2000).

### **3 METODOLOGIA**

A metodologia adotada no presente trabalho foi caracterizada por uma pesquisa bibliográfica exploratória, descritiva e explicativa, uma vez que foi realizado um levantamento bibliográfico sobre a utilização dos tensoativos na indústria do petróleo. Sendo destacada a composição do petróleo, características e classificação dos tensoativos, as principais propriedades dos tensoativos e a caracterização dos sistemas microemulsionados. Um enfoque maior foi dado em relação à utilização dos tensoativos nos fluidos de perfuração, na injeção dos poços de petróleo e no tratamento da água produzida.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Diversos trabalhos destacam o uso dos tensoativos na injeção dos poços produtores, pois os mesmos possuem características que propiciam uma ação direta nas propriedades interfaciais do óleo e proporcionam um aumento da recuperação no reservatório; como fluidos de perfuração, por apresentarem funções básicas como manter a pressão de formação sob controle, carrear os cascalhos até a superfície, manter a estabilidade mecânica do poço, resfriar a broca, manter os cascalhos em suspensão quando sem circulação na perfuração; e ainda no tratamento da água produzida, visando à devida adequação do descarte estabelecida pelo CONAMA (SANTOS et al., 2007).

No presente trabalho serão destacadas algumas aplicações encontradas na literatura do uso dos tensoativos em algumas áreas da indústria do petróleo.

### 4.1 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Silva et al. (2012) estudaram o uso dos tensoativos não iônicos no desenvolvimento de argilas organofílicas, para aplicação em fluidos de perfuração de poços de petróleo base óleo. Nesses estudos, foram observados que os tensoativos estudados mostraram eficácia no processo de incorporação nas argilas, aumentando de forma notável o espaçamento interlamelar; nas análises termogravimétricas foi possível quantificar a incorporação dos tensoativos não iônicos nas argilas estudadas; nas análises de inchamento de Foster, foi possível observar que o meio dispersante éster apresentou uma melhor compatibilidade com as argilas organofílicas obtidas com os diversos tipos de tensoativos; os resultados das propriedades reológicas evidenciaram que o meio dispersante éster apresentou melhores resultados de viscosidade aparente seguido do óleo diesel, sendo o tensoativo TA50 com 30% de incorporação o que atende as especificações da Petrobrás para uso em perfuração de poços de petróleo base óleo.

Medeiros et al. (2007) analisaram o uso tensoativos de origem microbiana (biosurfactantes ou biopolímeros) com fluidos de perfuração. Esses tensoativos apresentam inúmeras vantagens em relação aos produtos similares sintetizados quimicamente como a biodegradabilidade, baixa toxicidade, biocompatibilidade, aceitação ecológica e, ainda, são eficientes em condições severas de temperatura, pH e salinidade. Adicionalmente os tensoativos possuem abundância quanto as fontes de matérias-primas que podem ser originadas de hidrocarbonetos, carboidratos e/ou lipídios, fator importante que deve ser



levado em consideração na produção em larga escala. Os biopolímeros formados a partir de microrganismos são usados para a recuperação de óleo residual na perfuração de um poço, pois reduzem a tensão superficial óleo/rocha, reduzem as forças capilares que impedem a movimentação do óleo através dos poros da rocha, como também auxiliam a emulsificação e a quebra dos filmes de óleo das rochas. Também podem ser incorporados em formulações de óleos lubrificantes, em pastas cimentantes para poços de petróleo, em processos de biorremediação, na dispersão do derramamento de óleo e na remoção e mobilização de resíduos de óleo em tanques de estocagem.

Vidal et al. (2007) estudaram a viabilidade da perfuração de poços com folhelhos hidratáveis (xistos argilosos) em fluidos à base de água, que são preferenciais devido ao baixo custo e por serem ambientalmente mais apropriados que os sintéticos. As análises realizadas mostraram a necessidade da utilização de inibidores de argilas, a fim de evitar a incorporação dos sólidos perfurados ao fluido, o inchamento e desmoronamento das paredes dos poços. Os sais de sódio (NaCl) e de potássio (KCl) são os inibidores químicos mais comuns em fluidos de perfuração, mas os inibidores catiônicos são frequentemente adicionados para aumentar o poder de inibição do fluido. No entanto, a adição desses aditivos eleva o custo do fluido de perfuração, pois normalmente esses aditivos catiônicos são utilizados em associação aos sais de sódio e potássio, que são mais baratos.

#### 4.2 INJEÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Santos et al. (2007a) estudaram o uso dos tensoativos com anel aromático e etoxilados e dos tensoativos de cadeia linear e etoxilados na injeção de poços de petróleo. As análises realizadas mostraram que a etoxilação é um fator indispensável na atividade, pois seu aumento proporciona baixíssimos valores de CMC e garante uma economia no custo do fluido de injeção. Entretanto, a redução da etoxilação diminui a tensão interfacial, fato bastante atraente no processo de recuperação avançada, pois tensões interfaciais próximas de zero garantem um rompimento quase que total das forças resistivas do escoamento do petróleo no meio poroso. Diante disto, faz-se necessário o uso de tensoativos com graus de etoxilação intermediários no processo de recuperação avançada de petróleo.

Santos et al. (2007b) analisaram os tensoativos iônicos, carboxilatos de ácidos graxos, na recuperação avançada de petróleo, pois esses tensoativos são atraentes economicamente devido ao elevado índice de recuperação e por serem obtidos através da saponificação de óleos vegetais. O Brasil apresenta grandes vantagens para produção de oleaginosas, pois

apresenta geografia favorável por está situado em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais, e também pela disponibilidade hídrica que favorece a produção dessas sementes. Outra grande vantagem dos tensoativos produzidos a partir de óleos vegetais está relacionada à ausência da cadeia carbônica ramificada e do grupo aromático acoplado a mesma. Os compostos que apresentam essas características tornam-se resistentes a biodegradação, pois a ramificação forma pontos de impedimento da oxidação e reduz os elétrons disponíveis para a ação das desidrogenases específicas. A vantagem do uso dos ácidos carboxílicos está associada à estabilidade térmica do tensoativo.

Diniz et al. (2012) estudaram o uso dos biopolímeros, gomas xantana e as dextranas, na recuperação avançada de petróleo. A goma xantana é um exopolissacarídeo natural, de grande importância para a indústria de polímeros, que pode ser utilizada na indústria petrolífera. Entre as técnicas mais promissoras, destaca-se a aplicação de polímeros na injeção dos poços para viabilizar o aumento das reservas em cerca de 50%. Paralelamente, com a injeção de polímeros, ocorre a diminuição da produção de água nos poços de petróleo, que apresenta como consequência a redução de custos no descarte de água.

Desde 1960, as poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas constituem a classe de polímeros sintéticos que tem sido extensivamente utilizada na recuperação do petróleo. A poliacrilamida é um polímero sintético obtido através da polimerização de acrilamida, que é versátil em água e solúvel em várias concentrações, temperaturas e valores de pH, como também apresenta baixo custo e uma baixa toxicidade relativa (CHAUVETEAU; LECOURTIER, 1988 apud SEGUNDO et al., 2007).

Vários polímeros com alta massa molar estão sendo empregados na indústria de petróleo como agentes viscosificantes em projetos de injeção de água. O maior incentivo para a aplicação desse método está relacionado ao aumento da recuperação do óleo em reservatórios com alta razão de mobilidade água-óleo, nos reservatórios heterogêneos ou naqueles que possuem uma combinação dessas duas características (CORREIA, 2004 apud SEGUNDO et al., 2007).

Na indústria do petróleo, a utilização de biosurfactantes e biopolímeros contendo açúcares ramificados pode ser evidenciada nos processos de recuperação avançada de petróleo, como também, incorporados em formulações de óleos lubrificantes, na biorremediação, na dispersão do derramamento de óleo e na remoção e mobilização de resíduos de óleo em tanques de estocagem (MCPHALEN et al., 1988; BANAT et al., 1991 apud MEDEIROS et al., 2007).

#### 4.3 TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA

Leal et al. (2012) estudaram a utilização dos tensoativos TAS, TA e TAB (os dois primeiros a base de óleo vegetal, e o terceiro a base de gordura animal) no tratamento da água produzida. O emprego desses tensoativos permitiu a separação das fases existentes, caracterizando uma mistura heterogênea. Os resultados obtidos mostraram a existência de uma relação entre a floculação do óleo disperso na água produzida e as concentrações de tensoativos aniônicos de alto BHL. Todos os tensoativos foram capazes de remover o óleo quase que totalmente da água de produção. Assim, a avaliação da eficiência de remoção do óleo na água foi positiva, pois restaram apenas traços de óleo em percentuais aceitos pelo CONAMA.

Miranda et al. (2009) analisaram o uso de um agente desmulsificante, denominado Agflot, na remoção do óleo emulsionado originado no tratamento da água produzida. As análises levaram em consideração a variação da energia do sistema, através da variação da temperatura, mantendo-se constantes a salinidade, o pH, teor de óleo em água, volume da emulsão, fluxo de ar injetado e a concentração do agente de flotação sintético. Os resultados obtidos mostraram que o aumento da temperatura favoreceu a redução da turbidez em função do tempo. Dessa forma, os pesquisadores concluíram que a variação da temperatura interferiu significativamente na eficiência do Agflot no tratamento da água produzida, principalmente acima de 30°C.

Silva (2008) estudou a aplicação de dois tensoativos, em suas concentrações de maior eficiência, na flotação de uma amostra de água de produção. Os tensoativos utilizados no processo foram o óleo de soja saponificado (OSS) e o óleo de girassol saponificado (OGS). Os resultados mostraram que o OSS obteve uma maior remoção do óleo, em um tempo inferior a vinte minutos, fato também evidenciado para OGS, provavelmente devido à presença dos aditivos químicos na água de produção de petróleo, facilitando a remoção do óleo em um tempo menor. Porém, a eficiência de remoção do óleo utilizando o OSS foi de 75% e o efluente final apresentou uma concentração de 24 ppm de óleo. Enquanto que a eficiência de remoção do óleo utilizando o OGS foi de 65%, e concentração final do efluente foi de 22 ppm de óleo.

Marques et al. (2003) utilizaram argilas comerciais, provenientes de minas existentes em Campina Grande na Paraíba, como agentes de separação de derivados nitrogenados em águas produzidas na exploração de petróleo. Os resultados permitiram concluir que a utilização de argilas no processo de purificação de águas de produção é promissora, visto que

foi alcançada uma redução de mais de 50% na concentração do nitrogênio amoniacal em alguns casos analisado.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre algumas aplicações dos tensoativos na indústria do petróleo. A utilização dos tensoativos tem se mostrado importante, nos últimos anos, já que a mesma vem crescendo nesse setor. Em geral, o uso dos tensoativos é justificado pelas propriedades relacionadas à sua característica anfifílica, pois podem funcionar como agentes emulsionantes, inibidores de corrosão, lubrificantes, espumantes, detergentes, solubilizantes e dispersantes.

Algumas aplicações encontradas na literatura quanto ao uso dos tensoativos na indústria do petróleo foram destacadas e analisadas no trabalho, como em fluidos de perfuração, na injeção de poços e no tratamento da água produzida.

Portanto, podemos concluir que a indústria de petróleo vem lucrando com a aplicação dos tensoativos por proporcionar uma significativa redução no custo da produção do petróleo, fato observado graças ao fluido de perfuração a base de tensoativos proporcionarem uma boa estabilidade na atividade. O uso dos tensoativos como fluidos de injeção pode proporcionar uma redução do custo da recuperação e facilitar o tratamento da água de produção, possibilitando sua reinjeção. Outro fator de grande relevância trata-se do descarte adequado da água produzida estabelecido pela legislação ambiental brasileira, pois é importante salientar que se a dosagem do tensoativo for mal dimensionada, pode acarretar em um sério problema no que diz respeito ao não favorecimento da quebra de emulsão agravando ainda mais o problema da contaminação da água.

## REFERÊNCIAS

- BARROS NETO, E. L. **Extração de Cobre Utilizando Microemulsões: Otimização e Modelagem**. 138p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ/PPGEQ, 1995.
- BEZERRA, J. M. M. **Síntese de Tensoativo para a Extração de Metal Pesado**. 2012. 53 f. Monografia (1) - Curso de Bacharelado Em Ciência E Tecnologia, Departamento de Ciências Exatas, Tecnológicas E Humanas - Dceth, Universidade Federal Rural Do Semi-Árido, Angicos/RN, 2012.
- BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MOREIRA, I. **Detergentes naturais e sintéticos: um guia técnico**. 2ª ed. rev. – Londrina: Eduel, v. 1, 182 p, 2004.
- BRASIL, N.I do, ARAÚJO, M.A.S., DE SOUSA, E.C.M. **Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica e meio ambiente**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- CAMPOS, et al. **Estudo sobre as principais tecnologias para tratamento da água produzida**. Cadernos de Graduação - Ciência Exatas e Tecnológica, Sergipe, v.1, p. 141 - 152, 2012.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA N° 393/2007**, 9 de agosto de 2007. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=541>>. Acesso em: 08/03/2013.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Diário Oficial, seção 01, n°. 53, Resolução n°. 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 08/02/2013.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução conama n° 20, de 18 de junho de 1986. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>>. Acesso em: 08/02/2013.
- CURBELO, F. D. S. **Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2006.
- DE LA SALLES, W. F. **Sistemas Microemulsionados para a Solubilização de Depósitos Parafínicos**. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais, Natal/RN, 2000.
- DINIZ, D. de M. et al. **Produção de Goma Xantana por Cepas Nativas de Xanthomonas campestris a Partir de Casca de Cacau ou Soro de Leite**. Salvador, Ba: Universidade Federal da Bahia – UFBA, 2011. 4 p.
- DUARTE, R. G. **Avaliação da Interação Folheto-Fluido de Perfuração para Estudos de Estabilidade de Poços**. Junho 2004. 123pg. Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, Rio de Janeiro, 2004.

FARN, R. J. **Chemistry and Technology of Surfactants**. Reino Unido: Blackwell Publishing Ltd, 2006. 338 p.

FERNANDES, M. R. **Desenvolvimento de um Novo Combustível Microemulsionado Base -Diesel**. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Tecnologia de Tensoativos, Natal/RN, 2005.

FORMARIZ, T. P. et al. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas: Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, Araraquara/SP, v. 41, n. 3, p.01-13, 2005.

GOMES, D. A. A. **Aplicação de Microemulsões na Solubilização de Frações Pesadas de Petróleo**. 80 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2009 a.

GOMES, E. A. **Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, Vitória, 2009 b.

GUIMARÃES, I. B.; ROSSI, L. F. dos S. **Estudo dos constituintes dos fluidos de perfuração: proposta de uma formulação otimizada e ambientalmente correta**. In: PDPETRO, 4., 2007, Campinas, Sp. **4DPETRO\_2\_2\_0041-1**. Campinas, Sp: Copyright © 2007 Abpg, 2007.

KUNERT, R. **Processamento primário de petróleo**. Universidade Petrobras, Escola de Ciências e Tecnologias E&P, 2007.

LEAL, K. R. P. et al. **Avaliação de tensoativos na remoção do óleo de águas produzidas**. 52º Congresso Brasileiro de Química. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2012/trabalhos/13/1492-14007.html>>. Acesso em: 27 mar. 2013.

LIMA, V. de S. **Avaliação da influência da temperatura de corte sobre as frações asfálticas**. 2008. 139 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola e Química, Rio de Janeiro, 2008.

LUCENA NETO, M. H. **Estudo da Influência de Tensoativos em Sistemas Microemulsionados na Extração de Gálio e Alumínio**. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Tecnologia de Tensoativos e Processos de Separação, Natal/RN, 2005.

MANIASSO, N. **Ambientes micelares em química analítica**. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo. Piracicaba - SP, 2000. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422001000100015&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422001000100015&script=sci_arttext)>. Acesso em: 05/01/2013.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. 2001. 289 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio De Janeiro, 2001.

MARQUES, L. F. C. S.; GIL, R. A. da S. S. **Aplicação de argilas brasileiras na adsorção de compostos nitrogenados em água de produção.** 2º Congresso Brasileiro de P&D em petróleo e gás, 2003. Disponível em: <<http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/2/6182.pdf>>. Acesso em: 28 mar. 2013.

MEDEIROS, Suzan I. G. de et al. **Obtenção de éster de açúcar e seu uso como aditivo em fluido de perfuração a base água.** In: PDPETRO, 4., 2007, Campinas, Sp. **4PDPETRO\_3\_0\_0413 – 1.** Campinas, Sp: Copyright © 2007 Abpg, 2007.

MENDONÇA, C. R. B. **Desenvolvimento de metodologias para análise direta de óleos vegetais empregando emulsões de água em óleo e meios não aquosos.** 2005. 172 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Instituto de Química, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2005

MIRANDA, A. C. de et al. **Estudo da desemulsificação de água produzida, usando um agente de flotação (à base de óleo de mamona), em função do t tempo para diferentes valores de temperatura.** 5º Congresso Brasileiro de P&D em petróleo e gás. Disponível em: <<http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/5/publicacoes/repositorio/trabalhos/6572009.31.1.2.pdf>>. Acesso em: 28 mar. 2013.

PIRES, P. A. R. **Síntese e Propriedades de Soluções de Tensoativos Catiônicos Derivados de (3-Dimetilaminopropil) Amidas de Ácidos Carboxílicos.** 2002. 163 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. de C.; NETO, A. A. D.; MACIEL, M. A. M. **Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial.** Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR, v. 25, n.1-2, p. 73-85, 2006.

SANTOS, F. K. G. et al. **Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos Obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo.** In: PDPETRO, 4., 2007, Campinas, Sp. **4PDPETRO\_2\_1\_0072-2.** Campinas, Sp: Copyright © 2007 Abpg, 2007b.

SANTOS, F. K. G. et al. **Seleção de tensoativos não iônicos para uso na recuperação avançada de petróleo.** In: PDPETRO, 4., 2007, Campinas, Sp. **4PDPETRO\_2\_1\_0067-2.** Campinas, Sp: Copyright © 2007 Abpg, 2007a.

SEGUNDO, A. R. S. e S. et al. **Caracterização de poliácridamidas comerciais visando sua aplicação na recuperação avançada de petróleo.** In: PDPETRO, 4., 2007, Campinas, Sp. **4PDPETRO\_2\_1\_0441 – 2.** Campinas, Sp: Copyright © 2007 Abpg, 2007.

SILVA, A.L.C., PONZETTO, E., ROSA, F. **Tensoativos: conceitos gerais e suas aplicações em tintas.** Oxiteno, 2003. Disponível em: <<http://www.rubbercola.com.br/web/images/tenso%20ativos%20oxiteno.pdf>>. Acesso em: 05/01/2013.



SILVA, C.R.R. **Água produzida na extração de petróleo.** 2000. Monografia (Especialista em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2000.

SILVA, G. C. da. **Sistema microemulsionado: caracterização e aplicação na indústria de petróleo.** 2011. 155 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Centro De Ciências Exatas E Da Terra, Programa de Pós-graduação Em Química, Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte, Natal/RN, 2011.

SILVA, I. A. et al. **Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não- iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo.** 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v58n347/07.pdf>>. Acesso em: 27 mar. 2013.

SILVA, P. K. L. da. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal.** 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SIQUEIRA, R. B. do N. **Estudo sobre processamento primário de petróleo.** 2012. 52 f. Monografia (Bacharelado) - Curso de Ciência e Tecnologia, Departamento de Ciências Exatas Tec. Humanas, Universidade Federal Rural do Semi - Árido – UFRSA, Angicos RN, 2012.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência: Petrobras, 2004.

VALE, T. Y. F. **Desenvolvimento de tensoativos e sistemas microemulsionados para a recuperação de petróleo.** 2009. 135 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

VIDAL, E. L. F. et al. **Aplicação de novos polímeros catiônicos como inibidores de argila em fluidos de perfuração à base de água.** In: PDPETRO, 4., 2007, Campinas, Sp. **4PDPETRO\_2\_2\_0455**– 1. Campinas, Sp: Copyright © 2007 Abpg, 2007.

VOLTATONI, T. **Emprego de ciclodextrinas para a recuperação avançada de petróleo.** 2012. 73f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-graduação em Energia, Santo André/SP, 2012.