

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

FELIPE AUGUSTO NERES XAVIER

**SINERGIA DE SOLVENTES COM DESEMULSIFICANTES
INDUSTRIAIS: Análise e comparação da eficiência na
quebra de emulsão de água em óleo de petróleos brutos**

SÃO CARLOS – SP
2023

FELIPE AUGUSTO NERES XAVIER

SINERGIA DE SOLVENTES COM DESEMULSIFICANTES INDUSTRIAIS: Análise e comparação da eficiência na quebra de emulsão de água em óleo de petróleos brutos

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Renato Lajarim Carneiro.

SÃO CARLOS – SP
2023

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha mãe, ao meu pai,
aos meus irmãos e amigos que sempre me apoiaram
e estiveram presentes de diferentes formas em minha trajetória.

RESUMO

O setor de óleo e gás teve origem em 1859, quando o primeiro poço foi perfurado nos Estados Unidos. Desde então inúmeras descobertas e melhorias foram feitas no processo de exploração, da extração ao refino. Ao longo dos anos, as pesquisas de desenvolvimento do setor focaram em diversas frentes, sempre buscando obter maiores rendimentos da exploração. Conseqüentemente, estudos relacionados à emulsão de água em óleo, que constitui o petróleo bruto, e seus mecanismos de estabilização, ganharam o holofote das pesquisas, a fim de entender e melhorar os produtos utilizados no processo de desemulsificação. Estudos indicaram a possibilidade de se utilizar diferentes solventes com características químicas variadas, como polaridade e aromaticidade, para obter um rendimento maior de separação de água. Nos dias atuais, ainda existe espaço para novas descobertas relacionadas, tanto para o processo de exploração quanto para os produtos vendidos pela indústria especializada. As indústrias ainda não exploram todo o potencial que os solventes podem ter para aumentar o rendimento ou tornar este processo mais verde. Por conta disso, este trabalho focou na revisão bibliográfica de artigos que buscam entender melhor o mecanismo de estabilização da emulsão do petróleo e em uma visão geral do mecanismo de funcionamento dos desemulsificantes. As informações foram validadas a partir de um estudo de caso. O estudo buscou avaliar através de um planejamento de misturas de solventes qual a melhor formulação para diferentes petróleos, isso foi possível principalmente ao utilizar a desejabilidade como metodologia de análise dos resultados. Dessa forma, foi possível comparar resultados da literatura com os resultados obtidos no estudo e concluir que as propostas de mecanismo encontrada nos artigos parecem ser condizentes com a parte empírica do processo, isso abre a possibilidade de executar estudos mais aprofundados, relacionados à sinergia de solventes com bases desemulsificantes comerciais a fim de melhorar o processo de extração e exploração do petróleo bruto.

Palavras-chave: Desemulsificantes. Petróleo. Solventes. Óleo e gás. Emulsão. Planejamento de experimentos (DoE). Quimiometria.

ABSTRACT

The Oil&Gas industry originated in 1859, when the first well was drilled in the United States. Since then, numerous discoveries and improvements have been made in the exploration process, from extraction to refining. Over the years, sector development research has focused on several fronts, always seeking to obtain greater exploration yields. Consequently, studies related to the water-in-oil emulsion, which constitutes crude oil, and its stabilization mechanisms gained the spotlight in research, to understand and improve the products used in the demulsification process. Studies have indicated the possibility of using different solvents with diverse chemical characteristics, such as polarity and aromaticity, to obtain a higher performance in water separation. Nowadays, there is still room for new discoveries related both to the exploration process and to the products sold by the specialized industry. Industries are still not exploring the full potential that solvents can have to increase yield or make this process greener. Because of this, this work focused on the bibliographic review of articles that seek to better understand the oil emulsion stabilization mechanism and on an overview of the mechanism of operation of demulsifiers. The information was validated from a case study. The study sought to evaluate, through a planning of solvent mixtures, the best formulation for different oils, this was possible mainly when using desirability as a methodology for analyzing the results. In this way, it was possible to compare literature results with the results obtained in the study and conclude that the mechanism proposals found in the articles seem to be consistent with the empirical part of the process, this opens the possibility of performing more in-depth studies, related to the synergy of solvents with commercial demulsifying bases to improve the crude-oil extraction and exploration process.

Keywords: Demulsifier. Crude Oil. Solvents. Oil&Gas. Emulsion. Design of experiments (DoE). Chemometrics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estruturas propostas para asfaltenos e resinas.....	13
Figura 2: Frações S.A.R.A do petróleo cru.....	16
Figura 3: Estrutura molecular dos principais agentes estabilizadores do petróleo...	17
Figura 4: Esquema do mecanismo de estabilização da emulsão: Adsorção de asfaltenos na interface.....	17
Figura 5: Esquema do mecanismo de interação entre resinas e asfaltenos.....	19
Figura 6: Esquema dos principais contribuintes para solubilidade dos asfaltenos....	20
Figura 7: Esquema dos efeitos propostos para o mecanismo de estabilidade de emulsão.....	21
Figura 8: Diagrama do efeito da mistura de solventes variando estrutura a aromaticidade sob emulsão de petróleo.....	22
Figura 9: Representação de moléculas de EO e PO.....	24
Figura 10: Estrutura química simplificada do desemulsificante.....	24
Figura 11: Representação esquemática do afinamento do filme entre gotas de água dentro de uma emulsão água-óleo após adição de desemulsificante.....	26
Figura 12: Diagrama com os valores de tensão interfacial da emulsão para desemulsificante em diferentes meios solventes.....	27
Figura 13: Diagrama da eficiência da separação de água emulsionada por desemulsificante polimérico solubilizado em diferentes solventes.....	27
Figura 14: Coalescência de gotículas de água: desemulsificante eficiente e com desemulsificante ineficiente.....	29
Figura 15: Imagem esquemática de um separador trifásico utilizado em refinarias...	30
Figura 16: Petróleo 1: Imagem (1): Visão geral do teste realizado; Imagem (2): Corte do teste “branco” sem adição de desemulsificante; Imagens (3) e (4): testes com adição de diferentes formulações desemulsificantes.....	31

Figura 17: Petróleo 2: Imagem (1): Visão geral do teste realizado; Imagem (2): Corte do teste “branco” sem adição de desemulsificante; Imagens (3) e (4): testes com adição de diferentes formulações desemulsificantes.....	31
Figura 18: Petróleo 3: Imagem (1): Visão geral do teste realizado; Imagem (2): Corte do teste “branco” sem adição de desemulsificante; Imagens (3) e (4): testes com adição de diferentes formulações desemulsificantes.....	32
Figura 19: Representação esquemática espacial do planejamento simplex centroide.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades gerais dos petróleos estudados no artigo.....	22
Tabela 2: Resumo dos possíveis parâmetros controladores da estabilidade da emulsão.....	23
Tabela 3: DoE e resultados obtidos no estudo de caso para cada petróleo.....	37
Tabela 4: Cálculo da desejabilidade global para o Petróleo 1.....	41
Tabela 5: Cálculo da desejabilidade global para o Petróleo 2.....	42
Tabela 6: Cálculo da desejabilidade global para o Petróleo 3.....	43

SUMÁRIO

1. Introdução	10
1.1 Petróleo nos campos e mercado de desemulsificante	10
1.2 Sinergia de solventes com emulsões e desemulsificantes	12
2. Objetivos	13
3. Desenvolvimento	13
3.1 Emulsão: fatores estabilizadores e desestabilizadores	14
3.2 Desemulsificantes industriais e aplicação do Bottle test	23
3.2.1 Desemulsificantes industriais	23
3.2.2 Bottle Test	29
3.3 DoE simplex centroide	33
3.4 Desejabilidade e sua aplicação em dados	38
4. Considerações finais	44
Referências	45

1. Introdução

1.1 Petróleo nos campos e mercado de desemulsificante

Dentro do mercado econômico mundial, o setor de petróleo e gás é um dos mais relevantes e consolidados. Mesmo em períodos de crises de saúde pública e guerras, o mercado se mantém estável e tem projeções de um crescimento considerável nos próximos anos. Atualmente o setor vale aproximadamente de US \$7.000,00 bilhões e projeções indicam que o mercado pode superar os US\$10.000,00 bilhões até 2026 (Research and Markets, 2022).

Dentro do setor, o mercado de desemulsificantes tem valor de aproximadamente US\$ 2,99 bilhões. Isso porque o processo de desemulsificação do petróleo cru é essencial para a indústria petroleira, uma vez que a presença de água é desinteressante desde o transporte e ao longo do processo de refino do petróleo.

O petróleo é uma emulsão natural que pode ser de água dispersa em óleo (W/O) ou de óleo disperso em água (O/W). É composto por uma complexa mistura de hidrocarbonetos, minerais e outros componentes minoritários e é amplamente utilizado em diversos setores da indústria, após seu refino. Desde a construção civil até a indústria de cosméticos.

O petróleo bruto ou petróleo cru, é o petróleo antes do refino e de processos industriais de transformação. Ele é encontrado em reservatórios subterrâneos, no continente (*onshore*) e no mar (*offshore*), em formações rochosas porosas. A água pode estar presente até mesmo nos reservatórios, devido a infiltração pelos poros das rochas sedimentares em que o petróleo é encontrado.

O surgimento da emulsão encontrada nos petróleos tem diversas explicações. Essas emulsões podem ser encontradas em todas as etapas do refino, desde antes do processo de extração se iniciar, até nas estações de tratamento primárias e tubulações de transporte de óleo e gás.

Dentro do reservatório a emulsão é formada a partir do processo de solvatação das gotículas de água por componentes com atividade interfacial, como asfaltenos, resinas, partículas sólidas e até íons metálicos. Estes componentes são os principais agentes estabilizadores da emulsão encontrada nos petróleos brutos, eles formam

uma fina camada em torno das gotas compondo majoritariamente a interface água/óleo (W/O). A espessura deste filme é um fator de grande relevância para a estabilidade da emulsão, uma vez que filmes mais grossos fazem com que se leve mais tempo até que as gotículas de água possam se juntar através do processo de coalescência.

A emulsão também se forma durante o processo de extração do petróleo nos poços de produção, em campos mais antigos, é comum que o petróleo perca pressão de saída e então se faz necessário o bombeamento de água para dentro dos reservatórios para forçar a saída do óleo e permitir seu refino. Contudo esse processo carrega água junto ao óleo ao longo da cadeia de transporte através das tubulações até a refinaria. Por conta de processos de agitação e turbulência devido a diferentes velocidades de escoamento e a presença de válvulas e bombas, um potente cisalhamento é causado, e o efeito desse transporte gera ou intensifica a emulsão W/O – aumenta a quantidade de água dispersa no petróleo cru (ZOLFAGHARI et al., 2016; RAYNEL et al., 2021).

Contudo, para a indústria, a presença de água no petróleo é desinteressante. Uma vez que a água não tem valor comercial e ocupa volume nos tanques de armazenamento e nos barris que são vendidos para refino. Além disso, a presença de água ao longo do processo causa corrosão, crescimento de microrganismos, danos às estruturas das colunas de fracionamento e podem promover explosões nas refinarias devido ao aquecimento intenso. Por conta desses fatores fica claro o porquê é de extrema importância que o petróleo esteja “seco”, com menos 1,0 – 0,5% de água residual (BSW), para então avançar na cadeia produtiva (MUKHERJEE e KUSHNICK, 1989).

Por conta disso, o processo de desemulsificação é indispensável desde o começo do processo de extração. A desemulsificação é um processo extremamente complexo no qual diferentes técnicas são empregadas, estas são divididas em diferentes categorias podendo ser desemulsificação química, física ou biológica. E é muito comum que ao longo da cadeia produtiva mais de uma técnica seja empregada para secagem do petróleo bruto (ZOLFAGHARI et al., 2016).

O estudo de caso realizado neste trabalho focou em desemulsificantes químicos e no impacto que diferentes solventes podem causar nesse processo.

1.2 Sinergia de solventes com emulsões e desemulsificantes

Desemulsificantes comerciais são comumente formulados a partir de bases de resinas alcoxiladas e polímeros com atividade interfacial, conferindo um caráter surfactante a esses produtos. A indústria atualmente foca em produtos com diferentes proporções de epoxilação ou etoxilação. Os principais componentes utilizados são os óxidos de etileno (EO) e o óxido de propileno (PO).

A variação na quantidade e/ou distribuição desses polímeros ao longo da estrutura da molécula do produto conferem diferentes performances, eficiência e cinética, que são medidas por parâmetros quantitativos, como a quantidade de água separada, por exemplo.

Usualmente os desemulsificantes são solubilizados em solventes orgânicos, como álcoois ou solventes aromáticos, para dessa forma, facilitar sua dispersão no petróleo, performance, ou também seu processo de aplicação e injeção nos separadores e linhas de produção.

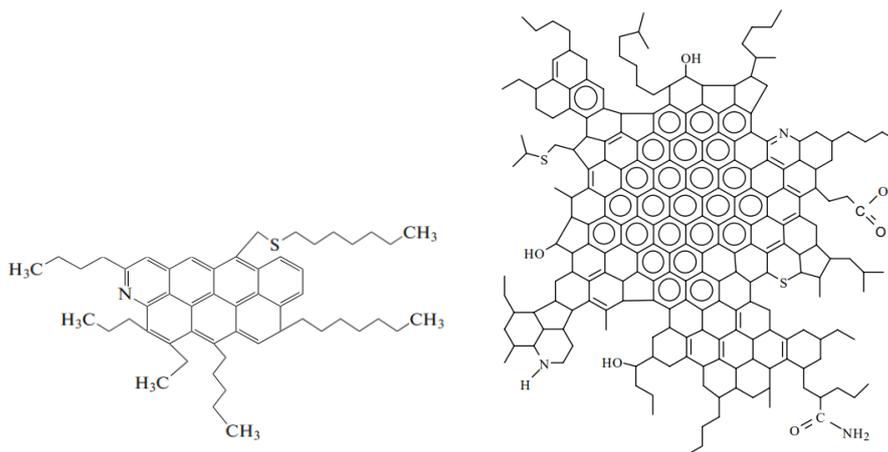
Muitos dos solventes atualmente utilizados pela indústria são altamente tóxicos e prejudiciais a ecossistemas. Por conta disso existe uma busca crescente para a substituição desses solventes por alternativas mais brandas e mais verdes. Estudos como o de Pacheco e colaboradores (2011), comprovam que existem alternativas verdes com performances parecidas ou melhores que solventes tradicionais (RAYNEL et al., 2021).

Os solventes utilizados têm efeito não só sobre as bases que compõem o produto, mas também sobre a emulsão, mais especificamente sobre os agentes estabilizadores da emulsão. Alguns solventes, como os aromáticos, por exemplo, são utilizados para auxiliar o processo de afinamento do filme interfacial existente entre o óleo e as gotículas de água.

A composição do filme rígido encontrado na interface é majoritariamente de asfaltenos. Asfaltenos são compostos orgânicos sólidos, de cadeia variada,

gigantesca, com grandes massas molares e pontos de ebulição elevados e variados. Além dos asfaltenos, o filme também é composto por resinas e outros compostos aromáticos de cadeias menores que possuem forte atividade interfacial e, ao interagirem com as gotículas de água e os asfaltenos, favorecem a estabilidade da emulsão e dificultam o processo de coalescência natural da água.

Figura 1 – Estruturas propostas para asfaltenos (direita) e resinas (esquerda)



Fonte: Adaptados de Yakubov e colaboradores (2020) e Moreira, Gonzales e Lucas (1998).

2. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho de conclusão de curso é a revisão bibliográfica relacionada às emulsões encontradas em petróleos e ao processo de desemulsificação realizados no setor de petróleo e gás. Além de uma breve revisão sobre o design de experimentos simplex centroide e da metodologia de desejabilidade de Derringer e Suich, empregada na análise de resultados experimentais obtidos de um estudo de caso.

3. Desenvolvimento

Os dados apresentados em 3.3 e 3.4 e as imagens dos testes foram obtidos ao longo do projeto realizado dentro empresa Dow Brasil Industria e Comercio De Produtos Químicos Ltda e serão usados como estudo de caso. Os resultados foram cedidos pela Dow e codificados para complementar com exemplos a discussão

apresentada neste trabalho de conclusão sem prejudicar ou quebrar acordos de confidencialidade.

3.1 Emulsão: fatores estabilizadores e desestabilizadores

Para compreender como ocorre o processo de quebra da emulsão, é interessante ir a fundo em alguns dos fatores que conferem estabilidade a ela.

A emulsão em petróleos brutos possui diferentes fatores estabilizadores, como por exemplo densidade, viscosidade, composição química e conteúdo de água. Entre outros, estes são alguns dos parâmetros fundamentais para entender as diferentes características encontradas nas emulsões de petróleos, e, dessa forma, otimizar a exploração petroleira.

Para as empresas exploradoras é importante realizar o mapeamento constante dos parâmetros descritos a seguir, já que a composição e estabilidade da emulsão pode mudar extensivamente dentro do mesmo campo de exploração, e até mesmo dentro do mesmo poço, se compararmos em períodos diferentes da extração (ZOLFAGHARI et al., 2016).

Um dos fatores de grande relevância que afetam as propriedades da emulsão, é a gravidade ou grau API, este, está diretamente relacionado à composição do óleo.

O Grau API (American Petroleum Institute gravity) é uma escala que faz uso da densidade relativa de líquidos para determinar características relacionadas à densidade do petróleo, desenvolvida por volta de 1920 pelo *American Petroleum Institute*, Instituto Americano de Petróleo em tradução livre.

A escala está diretamente relacionada ao valor de mercado dos petróleos, comumente, petróleos com grau API entre 40° e 45° tem os preços mais elevados devido ao tamanho das cadeias carbônicas encontradas em sua constituição.

Os petróleos se encaixam em três principais categorias com valores de grau API aproximados:

- Leve: Valores superiores a 31° (densidade relativa menor que 870 kg/m³), normalmente têm menores quantidades de resinas e baixíssima quantidade de asfaltenos, e possui componentes de cadeia carbônica

menor, o que o torna muito interessante para a exploração e torna as emulsões mais instáveis;

- Médio: Entre 22° e 31° (densidade relativa entre de 870 a 920 kg/m³), contém maior quantidade de resinas e parafinas, dificultando a separação da água em comparação a óleos mais leves.
- Pesado: API inferior a 22° (densidade relativa entre 920 a 1000 kg/m³), abundância de componentes de cadeias mais longas, asfaltenos e resinas, tornando o ponto de ebulição mais elevado e a emulsão mais estável.

Ainda podemos classificar petróleos como ultra pesados com valores inferiores a 10° (densidade relativa maior que 1000 kg/m³).

A gravidade API é calculada através da equação (1):

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho} - 131,5 \quad (1)$$

Onde ρ é a densidade relativa do petróleo em relação à água a 16°C. A densidade relativa pode ser calculada da seguinte forma:

$$\rho = \frac{\rho_{\text{petróleo cru}}}{\rho_{H_2O}} \quad (2)$$

Dessa maneira é possível determinar rapidamente se um campo é rentável ou não com médias de densidade e cálculos simples.

Complementando a explicação relacionada à estabilidade da emulsão, outro importante parâmetro precisa ser explicado. O teste de *Basic Sediment and Water* (BSW), em tradução livre “Água e sedimentos base”, é usado para estimar a quantidade de água total ou residual na fase oleosa da emulsão, seja de água-óleo ou de óleo-água. Uma emulsão é denominada como água-óleo (W/O) quando o valor de BSW é inferior a 80%.

Sempre que um campo novo é aberto ou um estudo é realizado em um petróleo desconhecido, o valor de BSW é determinado. Uma vez que esse parâmetro permite aproximar a quantidade total de água presente no petróleo de interesse. Essa determinação é realizada por meio de um processo de desemulsificação físico-químico diferenciado, onde é feita a adição de um desemulsificante químico “slug” e

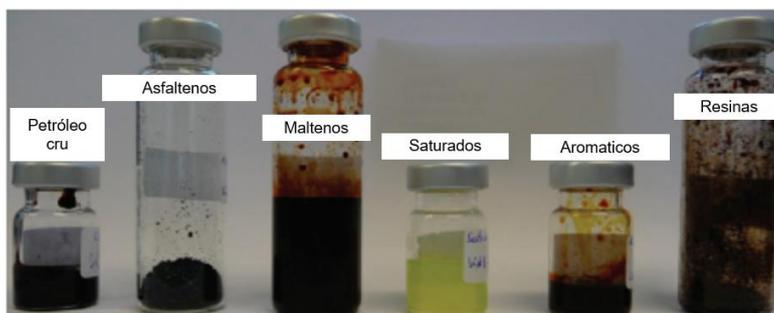
então centrifugação intensa sob aquecimento (NGUYEN, SADEGHI e HOUSTON, 2012).

Um detalhe relevante é que a viscosidade do petróleo, além de outros fatores, tem relação direta à quantidade de água presente na emulsão. Isto é, quanto mais água presente na emulsão o petróleo tende a ser mais viscoso. Um petróleo mais viscoso, não é necessariamente um petróleo mais pesado. Além disso, petróleos com mais água quebram relativamente mais fácil, uma vez que é mais fácil que as gotas de água dispersas coalesçam por existir uma maior quantidade de água na emulsão (ZOLFAGHARI et al., 2016).

O último parâmetro de grande relevância que precisa ser abordado é a análise S.A.R.A. Ela tem como principal resposta a quantificação das frações de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos.

Para realizar a análise S.A.R.A amostras do petróleo precisam ser diluídas em diferentes solventes, que variam de acordo com a afinidade/solubilidade de cada fração nesses solventes. Por exemplo, asfaltenos são pouco solúveis em solventes orgânicos apolares, como alcanos, contudo são muito solúveis em solventes com baixa polaridade e maior aromaticidade, como tolueno e benzeno. Já as resinas, são uma fração solúvel em alcanos como n-heptanos e n-pentanos.

Figura 2 – Frações S.A.R.A do petróleo cru

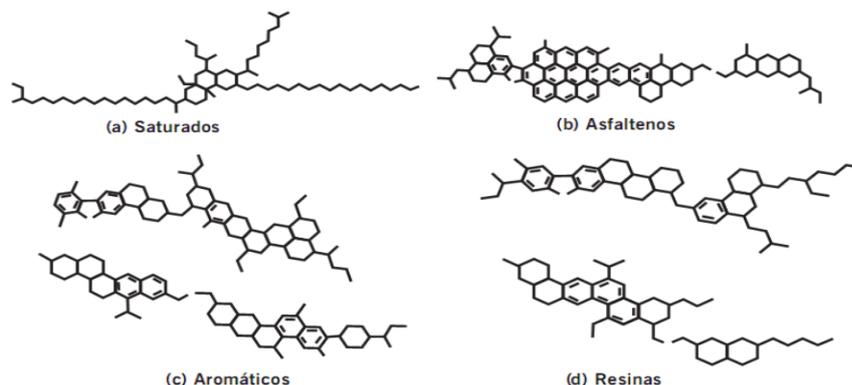


Fonte: Adaptado de Gaspar e colaboradores (2012).

A solubilização direta do petróleo nesses solventes já é suficiente para iniciar a separação dos componentes S.A.R.A. Porém diversas técnicas descrevem diferentes metodologias para se obter os valores das frações de interesse. A exemplo temos

ASTM D2007-93, que utiliza a técnica de cromatografia tradicional com coluna aberta para separação das frações constituintes do petróleo. Porém existem técnicas mais atuais que fazem a separação e quantificação por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) e Espectrometria de massa por ionização e dessorção a laser assistida por matriz (MALD-TOF MS) (RAMALHO, LECHUGA e LUCAS, 2010).

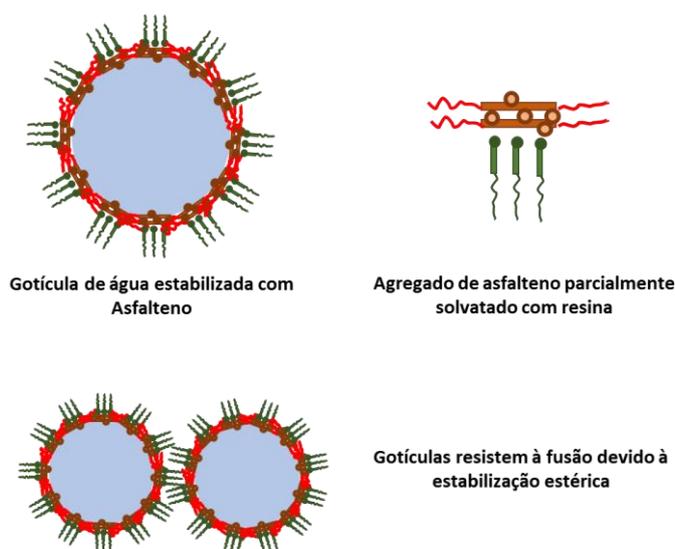
Figura 3 – Estrutura molecular dos principais agentes estabilizadores do petróleo



Fonte: Elaborado pelo autor com auxílio do software ChemDraw.

Diferentes autores sugerem que o fator que torna uma emulsão mais ou menos estável tem relação direta com o filme formado na interface água-óleo. Esse filme evita que as gotículas de água se aglomerem através do processo de coalescência, e, separe as fases emulsionadas.

Figura 4 – Esquema do mecanismo de estabilização da emulsão: Adsorção de asfaltenos na interface



Fonte: Adaptado de Mclean e Kilpatrick (1997).

A composição exata do filme interfacial é amplamente estudada por diferentes autores. Esses autores propõem que um dos fatores que causa estabilidade é a presença de ligações de hidrogênio, resultantes dos grupos S-, N- e O- presentes nos constituintes do petróleo, como as resinas e asfaltenos (MUKHERJEE e KUSHNICK, 1989).

As substâncias tipicamente encontradas nessa interface são compostos tensoativos, como por exemplo alguns sólidos inorgânicos, ácidos orgânicos solúveis na fase oleosa, ceras e também as resinas e asfaltenos, já introduzidos anteriormente, sendo eles os atores principais para a estabilidade do filme (ZOLFAGHARI et al., 2016).

Os constituintes dos filmes interfaciais vão ser os responsáveis por sua rigidez ou flexibilidade, bem como sua regenerabilidade e homogeneidade.

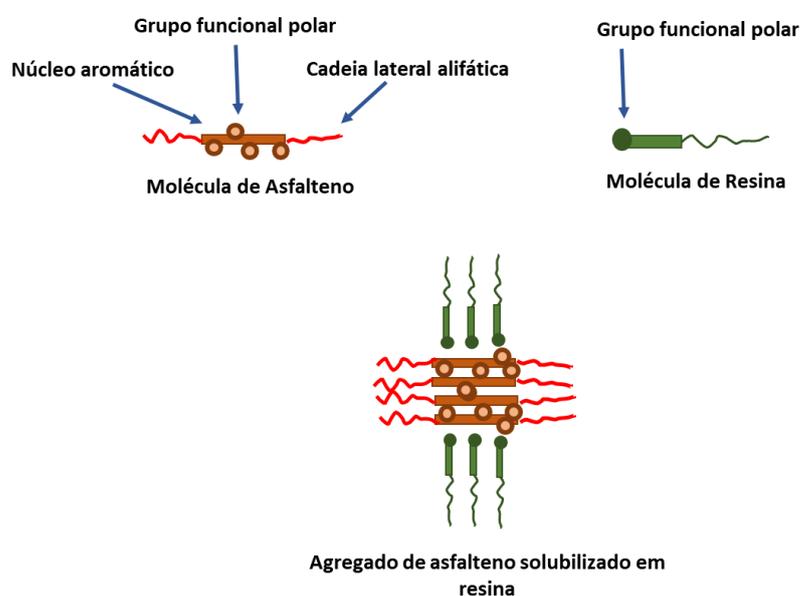
Petróleos pesados possuem uma emulsão muito estável, é comum identificar que o principal componente da sua composição e na constituição dos filmes são asfaltenos. Isso confere ao filme uma rigidez maior e dependendo das condições – temperatura e cisalhamento – uma espessura maior.

Em petróleos leves, como descrito anteriormente, sua composição majoritária é de compostos orgânicos relativamente menores, e, portanto, sua interface é majoritariamente formada por resinas cerosas. Essas resinas, tornam o filme muito mais flexível, menos coeso e com maior mobilidade, fatores que facilitam a quebra do filme e favorecem a coalescência das gotas de água. Muitas vezes somente com a elevação da temperatura já é possível iniciar a quebra da emulsão.

A temperatura é outro fator que exerce um importante papel para as características do filme, ela causa alterações na tensão superficial entre as fases, na viscosidade dos líquidos e na solubilidade dos agentes estabilizadores em cada fase (AHMED e NASSAR, 2001). Outros fatores como a proporção de resina-asfalteno (R/A), aromaticidade, proporção de grupos polares e apolares e o estado em que os asfaltenos estão na solução (molecular ou coloidal), irão influenciar para a estabilização da emulsão (ZOLFAGHARI et al., 2016).

A proporção resina-asfalto (R/A), se relaciona à maioria dos fatores citados no parágrafo anterior e sua influência na estabilidade da emulsão é outro fator muito destacado por Mclean e Kilpatrick (1997) em sua proposição para o mecanismo de estabilização. Maiores quantidades de resina afetam diretamente na solubilidade e disponibilidade de asfaltenos para o filme interfacial. A resina se agrega aos grupos polares dos asfaltenos causando a solvatação dessas macromoléculas e, dessa maneira, causam a diminuição de asfalto na composição do filme, isso pode ser visualizado através do esquema representado na Figura 5.

Figura 5 – Esquema do mecanismo de interação entre resinas e asfaltenos

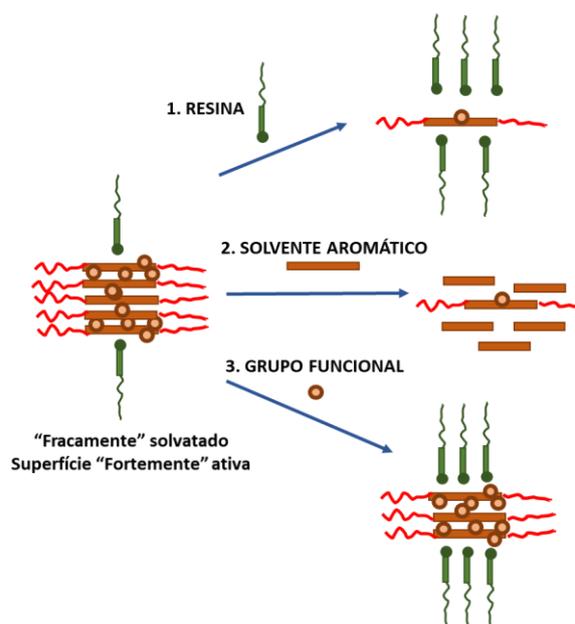


Fonte: Adaptado de Mclean e Kilpatrick (1997).

As moléculas de asfaltenos têm sido muito destacadas por terem um papel especial para a emulsão e por isso é interessante descrevê-los. Asfaltenos são compostos por grandes cadeias carbônicas cíclicas acopladas e possuem uma variadíssima composição. É comum encontrar diretamente ligados aos asfaltenos complexos metálicos com níquel, vanádio ou ferro, além de diversos grupos orgânicos como aldeídos, sulfetos, aminas, amidas e outros grupos carbonílicos ou carboxílicos. Essas macromoléculas tensoativas têm maior atividade interfacial quando estão em dispersão coloidal do que quando estão solubilizadas ou solvatadas (RAMALHO, LECHUGA e LUCAS, 2010).

Como apresentado por Mclean e Kilpatrick (1997), solventes aromáticos fazem com que esses componentes apresentados nos parágrafos anteriores, principalmente asfaltenos e resinas, percam parte da sua atividade interfacial. Eles propõem que na presença de solventes aromáticos a diminuição na atividade ocorra por conta da solvatação desses solventes pelas moléculas de asfaltenos e resinas presentes no petróleo, como ilustrado na Figura 6.

Figura 6 – Esquema dos principais contribuintes para solubilidade dos asfaltenos



Fonte: Adaptado de Mclean e Kilpatrick (1997).

Esse enfraquecimento na atividade interfacial, ocorre devido a uma maior solvatação dos agentes estabilizadores, isso gera uma diminuição na sua atividade interfacial e faz com que o filme fique mais frágil e fisicamente fino, de tal forma que a água intensifique o processo de coalescência e então permita que a separação, fator chave para os processos que sucedem, possa ocorrer.

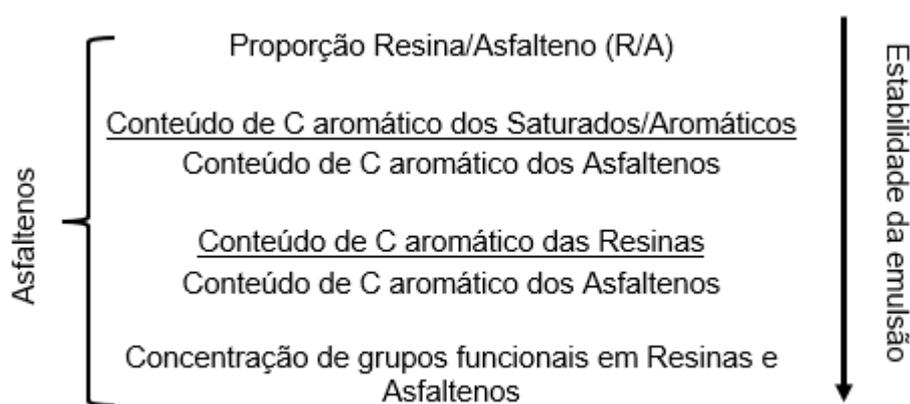
Além de solventes, o autor ainda mostra como resinas e a disponibilidade de grupos funcionais podem afetar a solvatação, e, portanto, a disponibilidade de asfaleno disperso na interface (MCLEAN; KILPATRICK, 1997).

A proposição de Mclean e Kilpatrick (1997) de que a solvatação dos asfaltenos influencia muito na estabilidade da emulsão é descrita em seu artigo "Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions", base para

diversas discussões e referência para diversos autores ao longo dos anos e para este trabalho.

No artigo, McLean estuda o efeito que diferentes proporções de solventes podem causar sob os asfaltenos, e, conseqüentemente, na estabilidade da emulsão. Resumidamente, serão apresentados ao longo deste trabalho alguns dos resultados obtidos por Mclean e Kilpatrick (1997) para elaboração da proposta de mecanismo estabilizador da emulsão, desenvolvida no artigo. E os efeitos que a proporção resina/asfaleno possui sobre a estabilidade da emulsão.

Figura 7 – Esquema dos efeitos proposto por McLean e Kilpatrick (1997) para o mecanismo de estabilidade de emulsão.



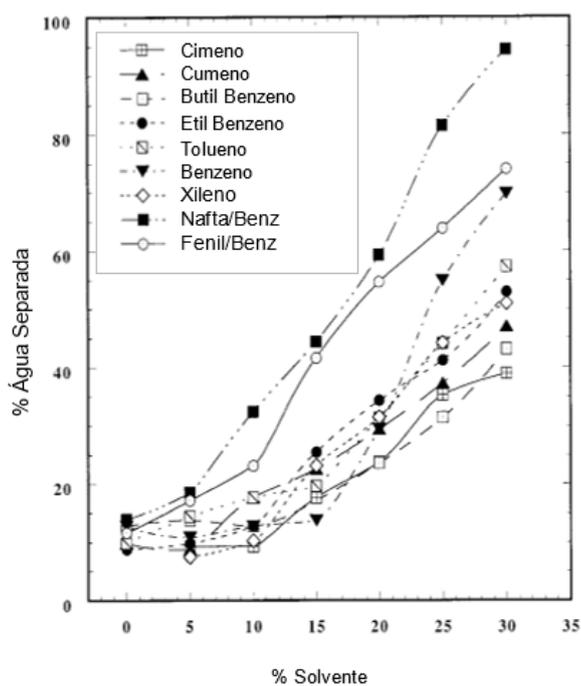
Fonte: Adaptado de Mclean e Kilpatrick (1997).

Nos experimentos apresentados como resultados do artigo, McLean e Kilpatrick (1997) testam o efeito que diversos solventes, com diferentes estruturas e aromaticidade, causam na solubilidade de asfaltenos, a partir da adição direta desses solventes aos petróleos crus. Os solventes testados por eles foram benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno, terc-butil benzeno, cumeno e cimeno. Além das misturas de fenantreno e nafta com benzeno. A escolha dos solventes levou em conta a natureza poliaromática e polianelar dos compostos de asfaleno, bem como a aromaticidade dos solventes.

Os resultados deixam claro para os autores que tanto a quantidade de solvente, quanto a aromaticidade deles vai influenciar na desestabilização da emulsão. Quanto mais solvente e quanto maior sua aromaticidade, melhor é sua ação sobre os asfaltenos e mais fácil para a coalescência da água.

A Figura 8 apresenta os resultados obtidos pelos autores comparando a resolução de água, fruto da quebra da emulsão, variando solventes e suas respectivas proporções no petróleo cru.

Figura 8 – Diagrama do efeito da mistura de solventes variando estrutura a aromaticidade sob emulsão de petróleo



Fonte: Adaptado de Mclean e Kilpatrick (1997).

Tabela 1 – Propriedades gerais dos petróleos estudados no artigo

Propriedade	Metodologia	SJV	ANS	AB	AH
Grau API [°]	ASTM D287	12,20	27,5	38,6	27,4
Viscosidade a 100°F [SUS]	ASTM D445	15,03	72	41	118
Nitrogênio [%]	CG combustão	0,90	0,31	0,07	0,25
Enxofre [%]	CG combustão	1,20	1,42	1,52	3,16

Viscosidade da água a 68°F é 31 SUS

Fonte: Adaptado de Mclean e Kilpatrick (1997).

Tabela 2 - Resumo dos possíveis parâmetros controladores da estabilidade da emulsão

Aumento da estabilidade da emulsão —————▶				
Tipo de petróleo	SJV	ANS	AB	AH
Quantidade de asfalto [%]	4,57	3,35	0,68	8,27
R/A	4,43	2,83	5,13	1,16
Arom. do óleo/arom. dos asfaltenos	0,45	0,45	0,31	0,43
Arom. Resinas/arom. dos asfaltenos	0,84	0,73	0,71	0,77
% Grupos funcionais polares	4,44	1,64	1,98	1,21

Fonte: Adaptado de Mclean e Kilpatrick (1997).

Os dados apresentados no artigo podem ser sumarizados pelas Tabelas 1 e 2. Uma análise rápida delas permite relacionar alguns dos parâmetros abordados neste trabalho e com isso concluir que a hipótese de que o estado de solvatação ou de solubilidade dos asfaltenos está sim ligado à estabilidade da emulsão do petróleo, mas fica claro que este não é o único fator que estabiliza a emulsão.

Por conta disso o uso dos desemulsificantes industriais é interessante já que irão agir de forma muito eficiente sobre a interface da emulsão e possuem uso mais aplicável em campo por serem usados em partes por milhão, enquanto os solventes têm efeito quando utilizados em faixas de 10% a 30%. Nos campos de extração os volumes de petróleo passam os milhões de barris por dia.

3.2 Desemulsificantes industriais e aplicação do Bottle test

3.2.1 Desemulsificantes industriais

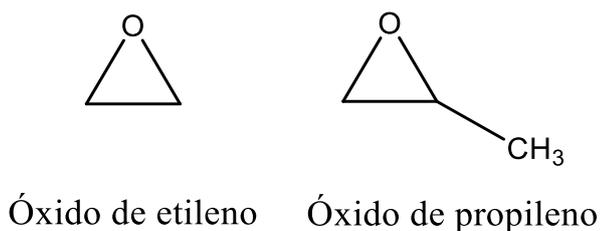
Como citado anteriormente, existem diversas técnicas de desemulsificação do petróleo bruto e elas podem ser classificadas em três categorias: tratamentos químicos, biológicos ou físicos (ZOLFAGHARI et al., 2016).

Os desemulsificantes químicos, são amplamente utilizados pela indústria do petróleo e são divididos em dois grupos, desemulsificantes iônicos e não iônicos.

Este trabalho busca explicar resumidamente o funcionamento de desemulsificantes químicos não iônicos, por serem o tipo mais utilizado comercialmente e por se tratar do produto utilizado no estudo de caso.

Os desemulsificantes não iônicos são surfactantes poliméricos solúveis em óleo e parcialmente solúveis em água. Possuem massa molecular que varia entre 2.000 e 100.000 g/mol e são utilizados em partes por milhão (ppm) tanto em aplicações de laboratório quanto em aplicações de campo, com valores não excedendo os 400 ppm (MUKHERJEE e KUSHNICK, 1989).

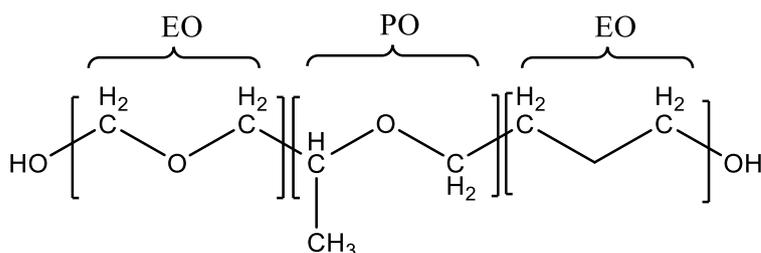
Figura 9 – Representação de moléculas de EO e PO



Fonte: Elaborado pelo autor com auxílio do software ChemDraw

Usualmente é comum que os desemulsificantes tenham como precursores resinas alquílicas e glicólicas polialcoxiladas, ou, resinas epóxi, fenólicas, com a presença de grupos butil, amil ou nonil ou ainda aminas e grupos contendo enxofre. Essas resinas são alcoxiladas por óxidos de etileno (EO) e propileno (PO), formando copolímeros de blocos, isso constitui o que é chamado tradicionalmente de bases desemulsificantes (RAMALHO, LECHUGA e LUCAS, 2010).

Figura 10 – Estrutura química simplificada do desemulsificante



Fonte: Elaborado pelo autor com auxílio do software ChemDraw

Para um desemulsificante ser considerado eficiente ele deve garantir uma diminuição no gradiente de tensão interfacial e, tendo preferencialmente as seguintes propriedades:

- Preparo ser fácil e rápido;
- Bom tempo de “shelf life”;
- Quebrar rapidamente a emulsão;
- Gerar a menor quantidade possível de água residual (idealmente menor que 1%);
- Ter sua melhor performance em temperaturas brandas (FINK, 2015);

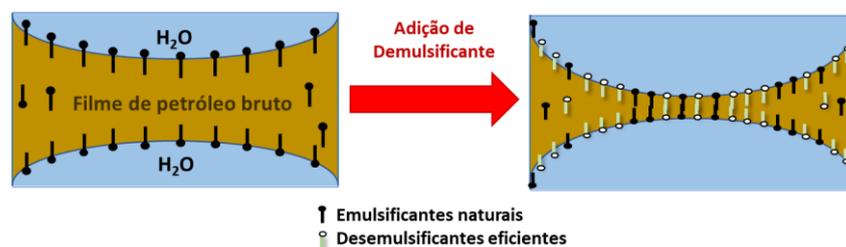
A atividade e eficiência do desemulsificante vai depender das quantidades e da disposição das cadeias de EO e PO ligadas à resina precursora, isso porque cada componente tem diferentes características de afinidade, sendo o EO mais hidrofílico e o PO mais lipofílico, portanto tem maior interação com a fase oleosa da emulsão. Dessa maneira a base para o produto é um surfactante e tem caráter anfifílico com forte atividade interfacial.

É comum que cada campo e muitas vezes cada poço dentro desse campo demande uma formulação diferente de desemulsificante, seja com proporções diferentes de solventes, solventes diferentes ou até mesmo maiores concentrações de ativos, isso ocorre por conta da diferença de composição de cada petróleo

Para formulação desses desemulsificantes é comum a utilização das bases poliméricas citadas nos parágrafos anteriores dissolvidas em solventes orgânicos como tolueno, xileno, alguns álcoois e até mesmo naftas de petróleo, como querosene (RAMALHO, LECHUGA e LUCAS, 2010).

A importância dos solventes está relacionada com o quanto as bases poliméricas estarão solubilizadas e, dessa forma, o quanto conseguirão permear pela solução até a interface. É na interface que os blocos de EO e PO vão interagir com as fases de maior afinidade e iniciar um processo de relaxamento da tensão interfacial e diminuir a espessura do filme de petróleo. A velocidade desse processo está diretamente relacionada à eficácia do desemulsificante frente ao petróleo sendo tratado, também relacionada a formulação (escolha do solvente) para a aplicação.

Figura 11 – Representação esquemática do afinamento do filme entre gotas de água dentro de uma emulsão água-óleo após adição de desemulsificante

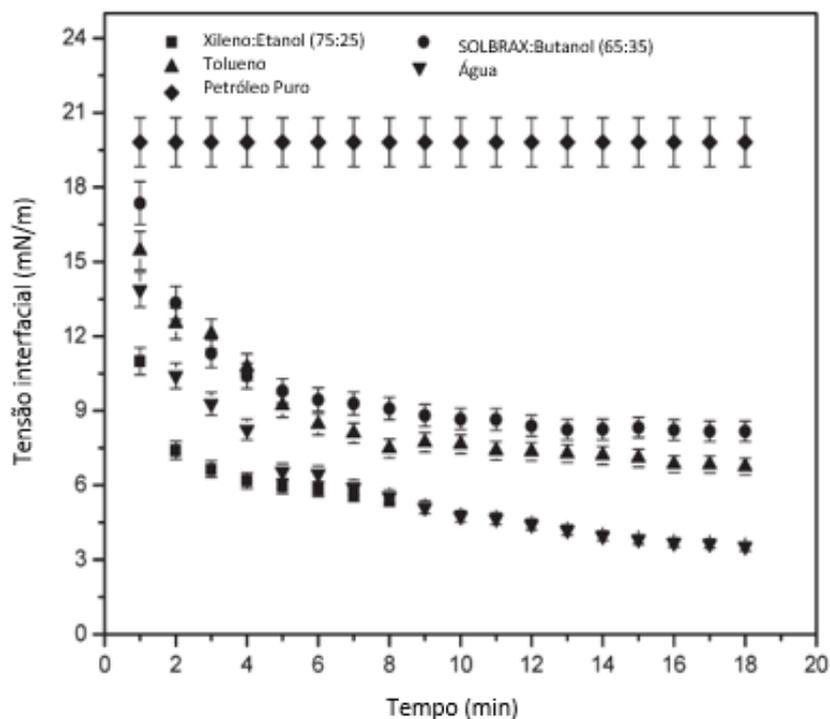


Fonte: Adaptado de Zolfaghari e colaboradores (2016).

Como visto em Pacheco e colaboradores (2011), o solvente desempenha um papel importante para a solubilização das bases desemulsificantes. Durante a discussão dos resultados, a autora afirma que diferentes valores de redução da tensão interfacial água-óleo foram obtidos. A avaliação foi feita através do método da gota pendente e comparou solventes por sua hidrofobicidade. O processo de migração do desemulsificante aparentou estar relacionado com sua afinidade ao solvente, na base de estrutura ramificada estudada (codificada como: Base R1) com caráter hidrofóbico, ao ter contato com a fase aquosa o copolímero rapidamente migra para interface reduzindo mais rapidamente os valores de tensão, isso por conta da sua dispersibilidade no meio solvente.

Na Figura 12 estão descritos os resultados obtidos pelo teste onde foi possível determinar que xileno/etanol foi o mais eficiente redutor de tensão interfacial, sendo que a autora ainda relaciona esse fato com os valores de solubilidade no meio. Dessa maneira é possível concluir que quanto mais hidrofílico o meio solvente, mais fácil será a dispersão do copolímero dentro do petróleo, devido à facilitação da sua movimentação até a interface (PACHECO et al., 2011).

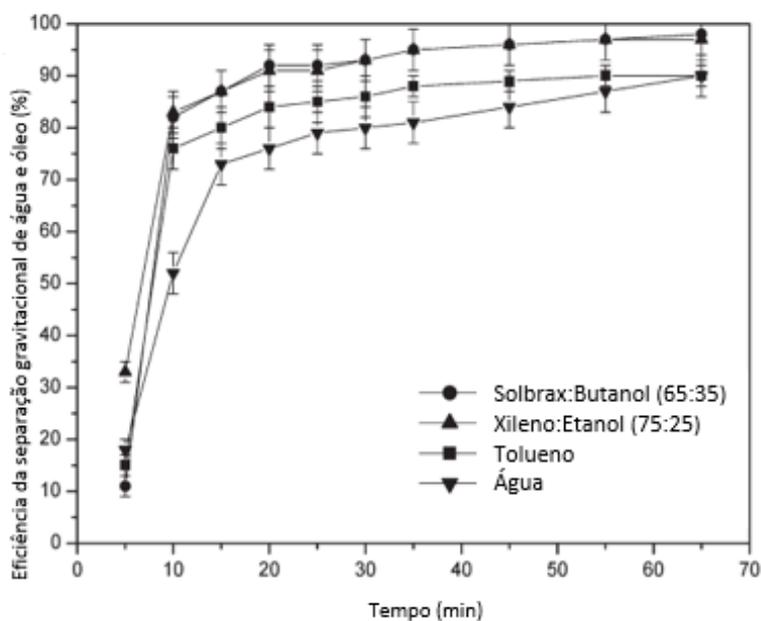
Figura 12: Diagrama com os valores de tensão interfacial da emulsão para desemulsificante em diferentes meios solventes



Fonte: Adaptado de Mclean e Kilpatrick (1997).

Outro resultado apresentado por Pacheco e colaboradores (2011) é em relação aos resultados do bottle test realizado, combinados com os resultados obtidos pelo teste da gota pendente mostram que a combinação de solvente xileno/etanol (75:25) oferece melhor eficiência e maiores valores de separação de água quando comparado a outros solventes. Esse fator corrobora com a teoria de que os solventes afetam também a performance da formulação e comprovam que estudos mais aprofundados relacionados aos solventes podem ser valiosos para o setor de óleo e gás.

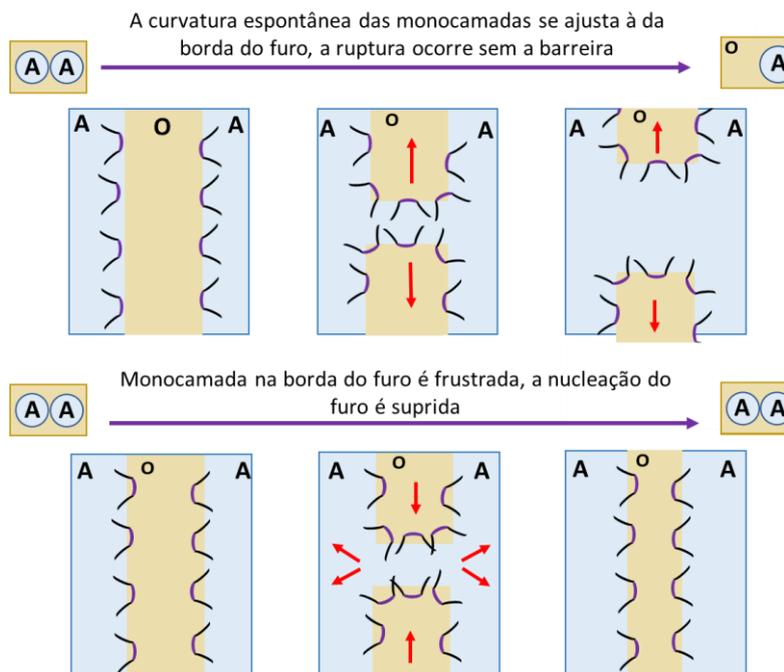
Figura 13: Diagrama da eficiência da separação de água emulsionada por desemulsificante polimérico solubilizado em diferentes solventes.



Fonte: Adaptado de Mclean e Kilpatrick (1997).

A eficiência de um desemulsificante pode ser relacionada a diferentes fatores, muitos deles devido a fenômenos que ocorrem na interface água-óleo. Em resumo o desemulsificante depende da adsorção do copolímero em pontos da interface que permitem um afinamento e desestabilização do filme, seguido pela quebra das redes de asfaltenos que serão solvatados por moléculas do desemulsificante, iniciando assim o processo da coalescência e separação da água e do óleo. A representação desse processo pode ser observada na Figura 14.

Figura 14 – Coalescência de gotículas de água: desemulsificante eficiente e com desemulsificante ineficiente



Fonte: Adaptado de Zolfaghari e colaboradores (2016).

3.2.2 Bottle Test

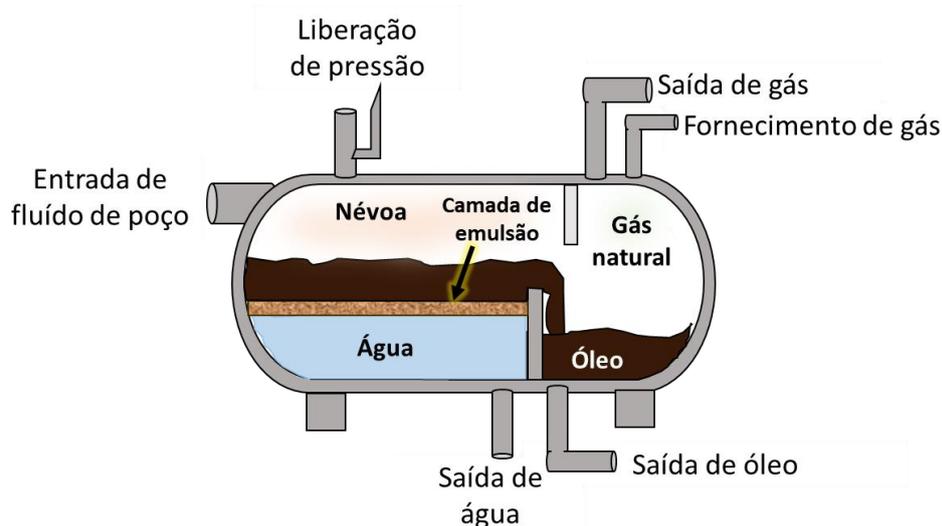
Para avaliar a eficiência do desemulsificante é extremamente necessário realizar testes que comprovem sua habilidade e eficiência em quebrar a emulsão. O carro chefe para avaliação desses parâmetros é o *bottle test*. O teste permite avaliar parâmetros críticos, como:

- Tempo de quebra: que é o tempo até que a quebra da emulsão alcançasse estabilidade. Auxilia na definição do tempo de residência do petróleo nos separadores triplos;
- Quantidade de quebra: o valor percentual total de água separada do petróleo cru, comparando com o valor de BSW da amostra. Valor importante para visualizar a efetividade de separação do desemulsificante;
- Qualidade da interface: valor qualitativo que avalia visualmente a interface água-óleo (homogeneidade, forma). Interfaces mais planas e homogêneas são mais fáceis de trabalhar nos separadores triplos;

- Qualidade da água: valor qualitativo que avalia visualmente a água separada (impurezas, opacidade). O resultado infere no tratamento que essa água sofrerá futuramente, seja para reinjeção no poço ou para trocar calor;
- Água residual: quantidade de água que é encontrada na fração de óleo separada, alíquota retirada 15mL acima da interface, definida pelo valor de BSW, a fim de avaliar presença de água no óleo que posteriormente seguirá para o tratamento. Esse parâmetro é crucial, uma vez que o objetivo é ter quantidades inferiores a 1% de água residual para seguir com o petróleo na cadeia de produção.

O *Bottle test* é o procedimento tradicional mandatório utilizado pelo setor de óleo e gás com a finalidade de auxiliar na escolha do desmulsificante e definir a dosagem mais eficiente em determinado petróleo bruto. O teste nada mais é do que uma avaliação visual da separação de água em relação ao tempo de residência do petróleo nas garrafas, em escala laboratorial, e o tempo de residência do petróleo em separadores trifásicos nos campos de extração, como o representado na Figura 15 (RAYNEL et al., 2021).

Figura 15 – Imagem esquemática de um separador trifásico utilizado em refinarias



Fonte: Esquema elaborado pelo autor

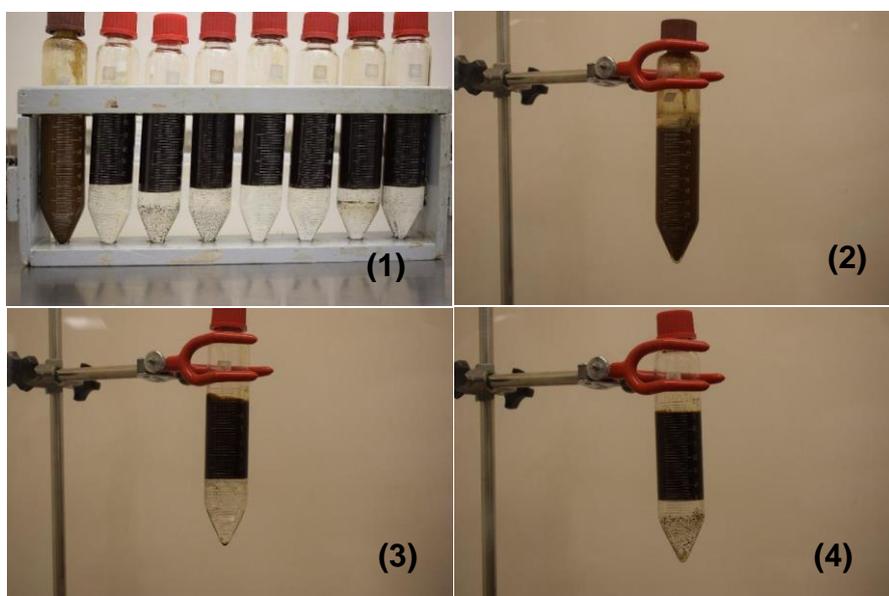
Trata-se de um método onde diferentes formulações químicas, contendo principalmente bases desmulsificantes misturadas a solventes orgânicos são

adicionados às garrafas graduadas, comumente de 100mL, contendo o petróleo cru, emulsão de interesse. Esse teste é realizado em banho térmico e a temperatura é definida a partir de um “screening” inicial e varia dependendo da formulação ou do petróleo testado. Dessa maneira é possível determinar qual formulação é a mais eficiente na quebra desta emulsão, de água em óleo, obtendo resultados significativos para o mercado.

Definida a formulação, varia-se a dosagem desta, a fim de selecionar a quantidade exata onde se obtém a maior quantidade de quebra, maior eficiência do desemulsificante e menores valores de água residual após a quebra da emulsão (secagem) (RAYNEL et al., 2021).

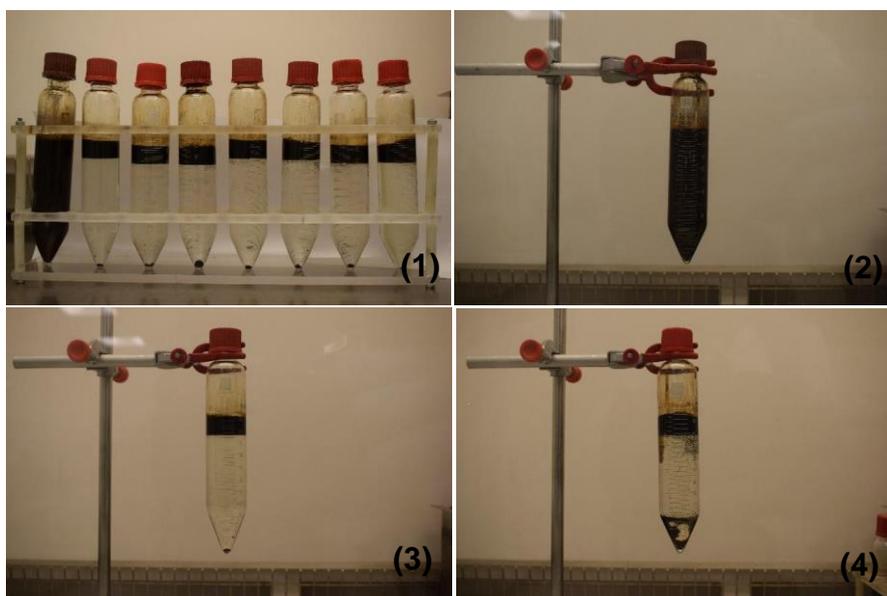
Nas Figuras 16, 17 e 18 estão imagens reais dos testes realizados durante o projeto realizado na Dow. Nela podemos ter uma ideia visual do efeito dos desemulsificantes sobre as emulsões.

Figura 16 – Petróleo 1: Imagem (1): Visão geral do teste realizado; Imagem (2): Corte do teste “branco” sem adição de desemulsificante; Imagens (3) e (4): testes com adição de diferentes formulações desemulsificantes



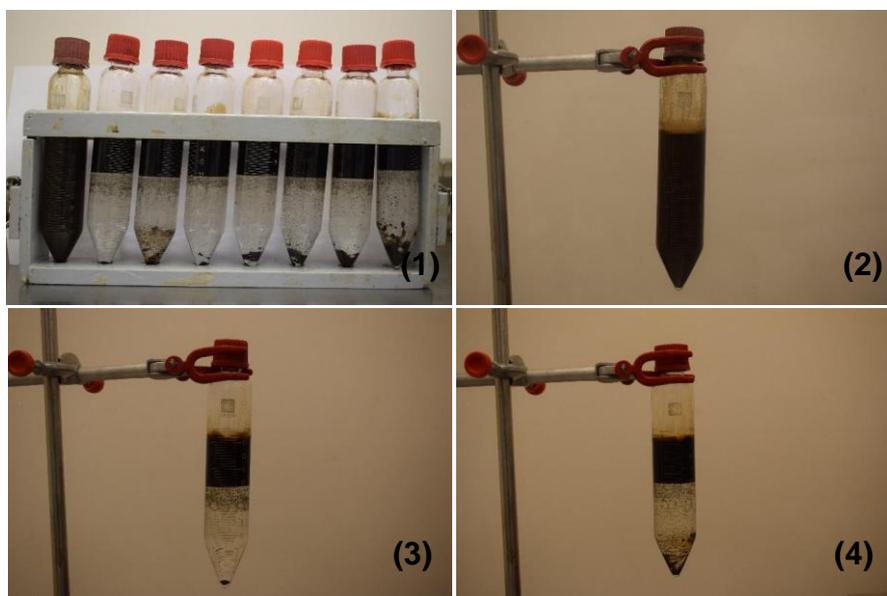
Fonte: Estudo de caso realizado na Dow.

Figura 17 – Petróleo 2: Imagem (1): Visão geral do teste realizado; Imagem (2): recorte do teste “branco” sem adição de desemulsificante; Imagens (3) e (4): testes com adição de diferentes formulações desemulsificantes



Fonte: Estudo de caso realizado na Dow

Figura 18 – Petróleo 3: Imagem (1): Visão geral do teste realizado; Imagem (2): recorte do teste “branco” sem adição de desemulsificante; Imagens (3) e (4): testes com adição de diferentes formulações desemulsificantes



Fonte: Estudo de caso realizado na Dow.

3.3 DoE simplex centróide

Para realizar o planejamento de experimento (DoE), diferentes autores fazem uso de uma técnica estatística utilizada para planejamento de misturas, o Simplex Centróide.

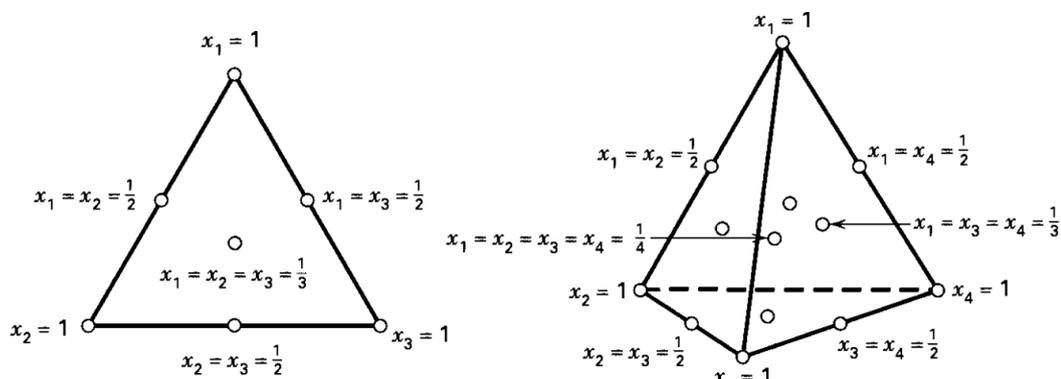
A partir desta técnica é possível determinar, nos experimentos que envolvem misturas, o efeito de diferentes componentes sobre as variáveis resposta de interesse. Como exemplo podemos citar alguns estudos encontrados na literatura, como o estudo do efeito que os diferentes solventes e suas misturas têm no rendimento e no total de antioxidantes em Diciuola e colaboradores (2014), na avaliação da cinética da oxidação de biodiesel em Borsato e colaboradores (2010), para otimização da extração de flavonoides de folhas como visto em Bezerra e colaboradores (2017), e quebra da emulsão e performance de diferentes produtos, no estudo realizado junto à Dow.

A técnica de Simplex Centróide pode ser definida como uma função polinomial regressiva, que corresponde à mistura de $2^n - 1$ pontos observáveis. Tais pontos representam todos os subconjuntos de misturas possíveis, em proporções iguais, para "n" componentes. Uma grande vantagem da técnica é que a função polinomial permite delineamentos e regressões para "z" respostas de interesse, ao mesmo tempo que permite a mistura de "n" componentes. Em suma, é possível otimizar várias respostas simultaneamente para um conjunto variado de misturas (SCHEFFE, 1963). Essas misturas estarão localizadas nos "centróides" de cada diagrama simplex que irá possuir (n-1) dimensões.

As respostas são coletadas nesses pontos específicos para posteriormente serem inseridos na função polinomial. Dessa maneira o modelo é ajustado e é possível construir as curvas ou superfícies de respostas com os valores de interesse para a mistura (HASAN, ALI e AHMED, 2018).

Como citado anteriormente, podemos ter misturas de "n" componentes, na Figura 19 são representados diagramas, com seus respectivos centróides, para misturas ternárias, gerando um diagrama que possui duas (3-1) dimensões e quaternárias, originando um diagrama tridimensional (4-1).

Figura 19 – Representação esquemática espacial do planejamento simplex centroide



Fonte: Adaptado de Scheffé (1958).

Os modelos equacionais para o Simplex Centróide podem ser lineares, quadráticos ou cúbicos (SCHEFFÉ, 1958), o que vai diferenciar um modelo do outro é, principalmente, o número de níveis. Tais níveis representam o número de experimentos a serem realizados para realizar a regressão, já que, quanto mais experimentos independentes, mais coeficientes podem ser calculados, elevando a complexidade dos modelos gerados.

O modelo cúbico possui mais parâmetros e permite uma maior precisão e resolução para as curvas, o que otimiza as predições do modelo. Isso se deve ao fato de que o modelo descreve melhor pontos no interior do triângulo de misturas com experimentos adicionais e com pontos de diferentes proporções de misturas, que não as proporções vistas em outros modelos.

Na equação (3) temos um exemplo de aplicação da função polinomial quadrática para resultados de um planejamento de mistura ternária utilizando Simplex Centróide:

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (3)$$

A seguir outro exemplo de uso para o modelo especial cúbico, ou modelo cúbico especial, também para uma mistura ternária:

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (4)$$

A fim de apresentar um exemplo prático de um planejamento experimental Simplex Centróide, foi realizado um estudo de caso, do projeto realizado para a Dow. A partir do estudo foi possível exemplificar um DoE prático para o planejamento de misturas. O planejamento foi desenhado para misturas ternárias de 4 componentes, visto na Tabela 3.

O projeto teve como objetivo avaliar a sinergia e o efeito de quatro diferentes solventes, e suas misturas, na performance de desemulsificantes da Dow, alterando a composição de cada formulação para que contenha as misturas de interesse presentes no planejamento da Tabela 3, onde também podemos encontrar suas respectivas respostas.

Para definir quais solventes utilizar foi necessária uma vasta busca na literatura, além de conhecimentos de mercado e de aplicação dos cientistas da Dow. Após o estudo dos possíveis solventes, quatro foram escolhidos por serem os mais eficientes em auxiliar a permeabilidade dos polímeros até a interface da emulsão de água em óleo (W/O). Os solventes avaliados foram nomeados como x_1 , x_2 , x_3 e x_4 , os quais possuem diferentes polaridades.

Após a seleção dos tipos de petróleo a serem avaliados e da definição das respostas a serem otimizadas, foi definida a base desemulsificante da Dow que seria usada para realizar as formulações, definição esta realizada a partir da análise do portfólio, do histórico de resultados e da aplicação desejada. A base utilizada será chamada aqui de Base D.

As respostas avaliadas na otimização foram:

- y_{n1} → a velocidade de quebra (maximização);
- y_{n2} → quantidade de quebra da emulsão [%] (maximização);
- y_{n3} → qualidade da água separada (maximização);
- y_{n4} → qualidade da interface água/óleo (maximização);
- y_{n5} → secagem do petróleo [% de água] (minimização);

Onde “n” representa o tipo de petróleo (1 a 3), seguido pelo número da resposta (índice de 1 a 5).

A partir do Bottle test foi possível avaliar a eficiência de cada produto, composto por um solvente ou mistura de solventes mais a base Dow, que são de maior interesse para o setor petrolífero. O planejamento de mistura foi avaliado para 3 diferentes tipos de petróleo bruto, sendo eles de graus API leve, médio e pesado, e de diferentes BSW, valor que representa a quantidade de água e de sedimentos presente em cada petróleo. Com essas informações pretendia-se determinar que mistura teria a melhor eficiência para cada tipo de petróleo existente no mercado global. Por questões de segurança de informação e normas da empresa, os petróleos e solventes utilizados no projeto serão chamados de petróleos 1, 2 e 3. Cada petróleo estudado tinha diferentes características:

- Petróleo 1: API > 31° com BSW de 46%;
- Petróleo 2: API < 22° com BSW de 82%;
- Petróleo 3: 22° < API < 31° com BSW de 64%.

Por limitação no tempo de execução e prioridade para o projeto, optou-se por realizar o planejamento Simplex Centroide com modelo quadrático, uma vez que este necessitava de menor número de experimentos e já forneceria resultados satisfatórios para o estudo em questão.

Todas as misturas estudadas, e as 5 respostas para os 3 tipos de petróleo estão contidos na Tabela 3.

Após a obtenção dos dados dos testes realizou-se o cálculo da desejabilidade para cada teste e da desejabilidade global. Todo o tratamento dos dados foi realizado com o suporte do aplicativo JMP e Excel.

Tabela 3 – DoE e resultados obtidos no estudo de caso para cada petróleo

Exp	Variáveis dependentes (Solventes)				Respostas														
					Petróleo 1					Petróleo 2					Petróleo 3				
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	y ₁₁	y ₁₂ [%]	y ₁₃	y ₁₄	y ₁₅ [%]	y ₂₁	y ₂₂ [%]	y ₂₃	y ₂₄	y ₂₅ [%]	y ₃₁	y ₃₂ [%]	y ₃₃	y ₃₄	y ₃₅ [%]
1	1	0	0	0	610,0	60,9	5,0	2,0	8,0	1405,0	93,9	4,0	3,0	0,0	830,0	84,4	5,0	3,0	0,4
2	0	1	0	0	353,8	23,9	5,0	1,0	24,0	1415,0	92,7	4,0	3,0	0,2	787,5	81,3	5,0	2,0	1,0
3	0	0	1	0	385,0	43,5	5,0	1,0	22,0	1340,0	89,0	4,0	3,0	0,4	850,0	87,5	5,0	3,0	0,4
4	0	0	0	1	217,5	34,8	5,0	1,0	20,0	1305,0	87,8	4,0	2,0	0,4	790,0	87,5	5,0	3,0	0,5
5	0,5	0,5	0	0	132,5	30,4	5,0	1,0	22,0	1417,5	93,9	4,0	2,0	0,2	835,0	87,5	5,0	3,0	3,8
6	0,5	0	0,5	0	326,3	34,8	5,0	1,0	24,0	1420,0	91,5	4,0	5,0	0,2	840,0	81,3	5,0	4,0	1,4
7	0	0,5	0,5	0	477,5	47,8	5,0	2,0	24,0	1442,5	93,9	4,0	2,0	0,2	820,0	84,4	5,0	3,0	1,5
8	0,5	0	0	0,5	910,0	56,5	5,0	2,0	18,0	1400,0	92,7	4,0	3,0	0,0	855,0	85,9	5,0	4,0	0,4
9	0	0,5	0	0,5	825,0	60,9	5,0	3,0	17,0	1460,0	96,3	5,0	4,0	0,0	905,0	85,9	5,0	3,0	2,4
10	0	0	0,5	0,5	243,8	30,4	5,0	1,0	20,0	1460,0	92,7	4,0	5,0	0,0	935,0	90,6	5,0	4,0	0,8
11a	0,333	0,333	0,333	0	220,0	52,2	5,0	1,0	20,0	1440,0	97,6	5,0	2,0	0,0	905,0	87,5	5,0	3,0	1,6
11b	0,333	0,333	0,333	0	702,5	56,5	5,0	2,0	18,0	1500,0	97,6	5,0	4,5	4,0	1025,0	87,5	5,0	3,0	1,2
12a	0,333	0,333	0	0,333	552,5	56,5	5,0	1,0	19,0	1392,5	90,2	3,0	4,0	0,0	925,0	87,5	5,0	3,0	0,4
12b	0,333	0,333	0	0,333	296,3	47,8	5,0	1,0	18,0	1280,0	90,2	2,0	2,0	0,6	1015,0	84,4	4,0	3,0	0,4
13a	0,333	0	0,333	0,333	397,5	32,6	5,0	1,0	16,0	1320,0	90,2	4,0	4,0	0,0	880,0	84,4	5,0	4,0	1,6
13b	0,333	0	0,333	0,333	195,0	47,8	5,0	1,0	18,0	1430,0	92,7	3,0	3,0	2,0	1067,5	87,5	5,0	2,0	1,6
14a	0	0,333	0,333	0,333	260,0	43,5	5,0	1,0	20,0	1455,0	91,5	1,0	5,0	0,0	955,0	90,6	4,0	4,0	0,4
14b	0	0,333	0,333	0,333	397,5	47,8	4,0	1,0	18,0	1400,0	92,7	3,0	3,0	1,2	1000,0	84,4	5,0	2,0	0,2

Fonte: Elaborada pelo autor

3.4 Desejabilidade e sua aplicação em dados

A metodologia de desejabilidade pode ser amplamente aplicada no desenvolvimento de produtos, uma vez que um problema comum no setor é o de selecionar um produto com determinada combinação das características de interesse otimizadas ao mesmo tempo. Contudo, na maioria dos casos essa combinação de características depende de diversas variáveis independentes e isso torna o processo de escolha muito complexo por conta da complexidade na otimização das respostas de interesse (DERRINGER; SUICH, 1980).

A metodologia de desejabilidade pode ser descrita de maneira breve como um método de análise multicomponente que determina simultaneamente, a partir de cálculos estatísticos, as condições experimentais para obtenção da melhor resposta global, ou otimização, de um determinado produto, aplicação ou processo (PIMENTA et al., 2015; WANG e WAN, 2009).

A função de desejabilidade tem como princípio a normalização das respostas que se almeja otimizar, essas passarão a ter valores resultantes entre 0 e 1 (CARNEIRO et al., 2005). As funções para normalização são as seguintes:

A função de desejabilidade para uma dada resposta y_a , segue a equação (5) no caso de maximização e equação (6), no caso de minimização:

$$d_a = \left[\frac{y_a - y_{\min a}}{y_{\max a} - y_{\min a}} \right]^r \quad (5)$$

$$d_a = 1 - \left[\frac{y_a - y_{\min a}}{y_{\max a} - y_{\min a}} \right]^r \quad (6)$$

Por exemplo, no caso da maximização, essas funções têm seus limites mínimo e máximo, definidos respectivamente como:

- $d_a = 0$, se $y_a \leq y_{\min a}$
- $d_a = 1$ se $y_a \geq y_{\max a}$

onde as variáveis apresentadas nas equações correspondem:

- a: índice da resposta (1..., n)
- $y_{\min a}$: valor mínimo para a resposta y_a
- $y_{\max a}$: valor máximo para a resposta y_a
- r: parâmetro de subjetividade que fornece a importância da resposta

Por fim, a Desejabilidade Global (D) é calculada através da média geométrica das funções individuais (CARNEIRO et al., 2005):

$$D = (d_1 \times d_2 \times \dots \times d_n)^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

Os dados de desejabilidade obtidos ao longo do projeto foram fruto do processo de estruturação do planejamento Simplex Centróide para misturas de três componentes, como explicado anteriormente, e o resultado dos testes foi normalizado através das equações de desejabilidade para posterior cálculo da desejabilidade global e obtenção da resposta final, onde foi obtida a mistura ideal de solventes para cada petróleo.

A Tabela 4 mostra os resultados de desejabilidade global para o Petróleo 1, a Tabela 5 para o Petróleo 2 e a Tabela 6 para o Petróleo 3.

Para os cálculos das desejabilidades globais o valor da desejabilidade obtida para a resposta y_{n1} foi desconsiderado. Essa decisão se baseou no fato de que este fator tem peso muito baixo para a decisão do melhor desemulsificante.

Os valores de desejabilidade global obtidos no estudo diferem para cada Petróleo estudado e variam também em relação à formulação testada. Esses resultados reforçam as afirmações dos autores citados neste trabalho em relação à influência que, tanto os solventes quanto a composição do petróleo têm sobre a estabilidade da emulsão e performance dos desemulsificantes.

Ao analisar individualmente cada solvente, sem mistura, podemos observar que os resultados de quebra de emulsão (y_{n2}) são muito similares nos petróleos médio e pesado. Mas variam para o petróleo leve. Enquanto outras desejabilidades calculadas individualmente apresentaram menor variação quando comparadas.

Tanto para o Petróleo 1 quanto para o Petróleo 2 o experimento 9 apresentou o maior valor de desejabilidade. Para o Petróleo 3 o experimento 8 teve a maior desejabilidade global.

Outro fator interessante de se destacar é que, por se tratar de um cálculo de uma progressão geométrica, valores mínimos, como os obtidos para o Petróleo 1 fazem com que a desejabilidade global seja igual a zero. Isso demonstra a importância de avaliar cautelosamente o peso de cada parâmetro.

Tabela 4 – Cálculo da desejabilidade global para o Petróleo 1

Exp	Variáveis dependentes (Solventes)				Respostas										
					Petróleo 1					Desejabilidade					Global
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	y ₁₁	y ₁₂ [%]	y ₁₃	y ₁₄	y ₁₅ [%]	y ₁₁	y ₁₂ [%]	y ₁₃	y ₁₄	y ₁₅ [%]	
1	1	0	0	0	610,0	60,9	5,0	2,0	8,0	0,6	0,6	1,0	0,3	0,9	0,61
2	0	1	0	0	353,8	23,9	5,0	1,0	24,0	0,3	0,2	1,0	0,0	0,8	0,00
3	0	0	1	0	385,0	43,5	5,0	1,0	22,0	0,3	0,4	1,0	0,0	0,8	0,00
4	0	0	0	1	217,5	34,8	5,0	1,0	20,0	0,1	0,3	1,0	0,0	0,8	0,00
5	0,5	0,5	0	0	132,5	30,4	5,0	1,0	22,0	0,0	0,3	1,0	0,0	0,8	0,00
6	0,5	0	0,5	0	326,3	34,8	5,0	1,0	24,0	0,2	0,3	1,0	0,0	0,8	0,00
7	0	0,5	0,5	0	477,5	47,8	5,0	2,0	24,0	0,4	0,5	1,0	0,3	0,8	0,55
8	0,5	0	0	0,5	910,0	56,5	5,0	2,0	18,0	1,0	0,6	1,0	0,3	0,8	0,58
9	0	0,5	0	0,5	825,0	60,9	5,0	3,0	17,0	0,9	0,6	1,0	0,5	0,8	0,71
10	0	0	0,5	0,5	243,8	30,4	5,0	1,0	20,0	0,1	0,3	1,0	0,0	0,8	0,00
11a	0,333	0,333	0,333	0	220,0	52,2	5,0	1,0	20,0	0,1	0,5	1,0	0,0	0,8	0,00
11b	0,333	0,333	0,333	0	702,5	56,5	5,0	2,0	18,0	0,7	0,6	1,0	0,3	0,8	0,58
12a	0,333	0,333	0	0,333	552,5	56,5	5,0	1,0	19,0	0,5	0,6	1,0	0,0	0,8	0,00
12b	0,333	0,333	0	0,333	296,3	47,8	5,0	1,0	18,0	0,2	0,5	1,0	0,0	0,8	0,00
13a	0,333	0	0,333	0,333	397,5	32,6	5,0	1,0	16,0	0,3	0,3	1,0	0,0	0,8	0,00
13b	0,333	0	0,333	0,333	195,0	47,8	5,0	1,0	18,0	0,1	0,5	1,0	0,0	0,8	0,00
14a	0	0,333	0,333	0,333	260,0	43,5	5,0	1,0	20,0	0,2	0,4	1,0	0,0	0,8	0,00
14b	0	0,333	0,333	0,333	397,5	47,8	4,0	1,0	18,0	0,3	0,5	0,8	0,0	0,8	0,00

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 5 – Cálculo da desejabilidade global para o Petróleo 2

Exp	Variáveis dependentes (Solventes)				Respostas										
					Petróleo 2					Desejabilidade					Global
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	y ₂₁	y ₂₂ [%]	y ₂₃	y ₂₄	y ₂₅ [%]	y ₂₁	y ₂₂ [%]	y ₂₃	y ₂₄	y ₂₅ [%]	
1	1	0	0	0	1405,0	93,9	4,0	3,0	0,0	0,6	0,9	0,8	0,5	1,0	0,77
2	0	1	0	0	1415,0	92,7	4,0	3,0	0,2	0,7	0,9	0,8	0,5	1,0	0,77
3	0	0	1	0	1340,0	89,0	4,0	3,0	0,4	0,2	0,9	0,8	0,5	1,0	0,76
4	0	0	0	1	1305,0	87,8	4,0	2,0	0,4	0,0	0,9	0,8	0,3	1,0	0,64
5	0,5	0,5	0	0	1417,5	93,9	4,0	2,0	0,2	0,7	0,9	0,8	0,3	1,0	0,65
6	0,5	0	0,5	0	1420,0	91,5	4,0	5,0	0,2	0,7	0,9	0,8	1,0	1,0	0,91
7	0	0,5	0,5	0	1442,5	93,9	4,0	2,0	0,2	0,9	0,9	0,8	0,3	1,0	0,65
8	0,5	0	0	0,5	1400,0	92,7	4,0	3,0	0,0	0,6	0,9	0,8	0,5	1,0	0,77
9	0	0,5	0	0,5	1460,0	96,3	5,0	4,0	0,0	1,0	1,0	1,0	0,8	1,0	0,92
10	0	0	0,5	0,5	1460,0	92,7	4,0	5,0	0,0	1,0	0,9	0,8	1,0	1,0	0,91
11a	0,333	0,333	0,333	0	1440,0	97,6	5,0	2,0	0,0	0,9	1,0	1,0	0,3	1,0	0,70
11b	0,333	0,333	0,333	0	1500,0	97,6	5,0	4,5	4,0	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	0,95
12a	0,333	0,333	0	0,333	1392,5	90,2	3,0	4,0	0,0	0,5	0,9	0,5	0,8	1,0	0,76
12b	0,333	0,333	0	0,333	1280,0	90,2	2,0	2,0	0,6	0,0	0,9	0,3	0,3	1,0	0,49
13a	0,333	0	0,333	0,333	1320,0	90,2	4,0	4,0	0,0	0,2	0,9	0,8	0,8	1,0	0,84
13b	0,333	0	0,333	0,333	1430,0	92,7	3,0	3,0	2,0	0,7	0,9	0,5	0,5	1,0	0,69
14a	0	0,333	0,333	0,333	1455,0	91,5	1,0	5,0	0,0	0,8	0,9	0,0	1,0	1,0	0,00
14b	0	0,333	0,333	0,333	1400,0	92,7	3,0	3,0	1,2	0,5	0,9	0,5	0,5	1,0	0,69

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 6 – Cálculo da desejabilidade global para o Petróleo 3

Exp	Variáveis dependentes (Solventes)				Respostas										
					Petróleo 3					Desejabilidade					Global
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	y ₃₁	y ₃₂ [%]	y ₃₃	y ₃₄	y ₃₅ [%]	y ₃₁	y ₃₂ [%]	y ₃₃	y ₃₄	y ₃₅ [%]	
1	1	0	0	0	830,0	84,4	5,0	3,0	0,4	0,2	0,8	1,0	0,5	1,0	0,81
2	0	1	0	0	787,5	81,3	5,0	2,0	1,0	0,0	0,8	1,0	0,3	1,0	0,67
3	0	0	1	0	850,0	87,5	5,0	3,0	0,4	0,2	0,9	1,0	0,5	1,0	0,81
4	0	0	0	1	790,0	87,5	5,0	3,0	0,5	0,0	0,9	1,0	0,5	1,0	0,81
5	0,5	0,5	0	0	835,0	87,5	5,0	3,0	3,8	0,2	0,9	1,0	0,5	1,0	0,81
6	0,5	0	0,5	0	840,0	81,3	5,0	4,0	1,4	0,2	0,8	1,0	0,8	1,0	0,88
7	0	0,5	0,5	0	820,0	84,4	5,0	3,0	1,5	0,1	0,8	1,0	0,5	1,0	0,80
8	0,5	0	0	0,5	855,0	85,9	5,0	4,0	0,4	0,2	0,9	1,0	0,8	1,0	0,90
9	0	0,5	0	0,5	905,0	85,9	5,0	3,0	2,4	0,4	0,9	1,0	0,5	1,0	0,80
10	0	0	0,5	0,5	935,0	90,6	5,0	4,0	0,8	0,5	0,9	1,0	0,8	1,0	0,91
11a	0,333	0,333	0,333	0	905,0	87,5	5,0	3,0	1,6	0,4	0,9	1,0	0,5	1,0	0,81
11b	0,333	0,333	0,333	0	1025,0	87,5	5,0	3,0	1,2	0,8	0,9	1,0	0,5	1,0	0,81
12a	0,333	0,333	0	0,333	925,0	87,5	5,0	3,0	0,4	0,5	0,9	1,0	0,5	1,0	0,81
12b	0,333	0,333	0	0,333	1015,0	84,4	4,0	3,0	0,4	0,8	0,8	0,8	0,5	1,0	0,75
13a	0,333	0	0,333	0,333	880,0	84,4	5,0	4,0	1,6	0,3	0,8	1,0	0,8	1,0	0,89
13b	0,333	0	0,333	0,333	1067,5	87,5	5,0	2,0	1,6	1,0	0,9	1,0	0,3	1,0	0,68
14a	0	0,333	0,333	0,333	955,0	90,6	4,0	4,0	0,4	0,6	0,9	0,8	0,8	1,0	0,84
14b	0	0,333	0,333	0,333	1000,0	84,4	5,0	2,0	0,2	0,8	0,1	1,0	0,3	1,0	0,38

Fonte: Elaborada pelo autor

4. Considerações finais

Ainda que o setor de óleo e gás seja um dos mais tradicionais e consolidados setores da economia, esta revisão bibliográfica demonstra que existem pontos que podem ser melhorados na etapa inicial da cadeia. Atualmente a indústria vende uma formulação generalista que pode ser aperfeiçoada, principalmente em relação a escolha de solventes para o processo de desemulsificação que precede o transporte e refino do petróleo cru.

O uso de solventes com diferentes polaridades, estruturas e aromaticidade foi extensamente estudado ao longo dos anos e seus resultados convergem para uma resposta em relação à estabilidade da emulsão, os asfaltenos. Em grande parte dos casos da literatura, desestabilizar a emulsão é sinônimo de solvatar ou solubilizar essas macromoléculas e dessa forma alterar a atividade interfacial delas, e por tanto, facilitar o processo de separação da água do óleo.

Graças ao estudo de caso realizado, conclusões similares às apresentadas na literatura foram obtidas, fator que demonstra a possibilidade da realização de novos estudos mais aprofundados sobre o tema, bem como demonstram a possibilidade de novas formulações de desemulsificantes, podendo ser mais verdes, mais seguros ou terem uma aplicação mais específica para determinado tipo de petróleo ou campo.

É interessante ressaltar que com o planejamento experimental estruturado para as misturas e o tratamento dos dados por meio da desejabilidade, o processo de análise dos resultados fica muito mais simples, quando comparado com análises gráficas realizadas hoje pela companhia. Com a metodologia é possível representar com facilidade os valores de maior interesse normalizados e dessa forma encontrar a melhor formulação para o petróleo testado.

Referências

- BEZERRA, I. C. F. et al. Metodologia simplex centroide para otimização da extração de flavonoides das folhas de *Eugenia Unifloralinn*. **Anais do 5º encontro brasileiro para inovação terapêutica**. p. 275 – 278, jan. 2017.
- BORSATO, D. et al. Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. **Química Nova**, v. 33, 2010.
- CARARETO, N. D. D. et al. Water activity of aqueous solutions of ethylene oxide-propylene oxide block copolymers and maltodextrins. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 27, 2010.
- CARNEIRO, R. L. et al. Métodos de gradiente para otimização simultânea: estudo de casos de sistemas alimentares. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 26, n. 3, p. 353-362, jul./set. 2005.
- DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214–219, out. 1980.
- DICIAULA, M. C. et al. Optimization of solvent mixtures for extraction from bark of *schinus terebinthifolius* by a statistical mixture-design technique and development of a uv-vis spectrophotometric method for analysis of total polyphenols in the extract. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 158–163, 2014.
- FINK, J. (ED.). Chapter 23 - Demulsifiers. Em: **Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids (Second Edition)**. Boston: Gulf Professional Publishing, 2015. p. 787–808.
- GASPAR, A. et al. Characterization of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Heavy Crude Oil Fractions by Atmospheric Pressure Laser Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 6, p. 3481–3487, 21 jun. 2012.
- HASAN, T.; ALI, S.; AHMED, M. Shrinkage simplex-centroid designs for a quadratic mixture model. **Journal of Industrial Engineering International**, v. 14, n. 1, p. 87–93, 1 mar. 2018.
- MCLEAN, J. D.; KILPATRICK, P. K. Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 189, n. 2, p. 242–253, 1997.
- MOREIRA, L. F. B.; GONZÁLEZ, G.; LUCAS, E. F. Estudo da interatividade entre macromoléculas asfálticas e compostos estabilizantes: LCC e Cardanol. **Polímeros**, v. 8, 1998.
- MUKHERJEE, S.; KUSHNICK, A. P. Effect of Demulsifiers on Interfacial Properties Governing Crude Oil Demulsification. Em: **Oil-Field Chemistry**. ACS Symposium Series. [s.l.] American Chemical Society, 1989. v. 396p. 364–374.

NEHAL S. AHMED; AMAL M. NASSAR. Polyoxyethylenated Dodcylphenol for Breaking Up Water in Oil Emulsions. **Journal of Polymer Research** , v. 8, n. No. 3, p. 191–195, set. 2001.

NGUYEN, D.; SADEGHI, N.; HOUSTON, C. Chemical Interactions and Demulsifier Characteristics for Enhanced Oil Recovery Applications. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 5, p. 2742–2750, 17 maio 2012.

PACHECO, V. F. et al. Destabilization of petroleum emulsions: Evaluation of the influence of the solvent on additives. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 4, p. 1659–1666, 21 abr. 2011.

PIMENTA, C. D. et al. Application of methodologies Desirability and Simplex for optimization of the mechanical properties intertempered steel wires. **Producao**, v. 25, n. 3, p. 598–610, 2015.

RAMALHO, J. B. V. S.; LECHUGA, F. C.; LUCAS, E. F. Effect of the structure of commercial poly(ethylene oxide-b-propylene oxide) demulsifier bases on the demulsification of water-in-crude oil emulsions: elucidation of the demulsification mechanism. **Química Nova**, v. 33, 2010.

RAYNEL, G. et al. A new method to select demulsifiers and optimize dosage at wet crude oil separation facilities. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 76, n. 7, 2021.

RESEARCH AND MARKETS. **Worldwide Oil and Gas Industry to 2031 - Identify Growth Segments for Investment** <<https://finance.yahoo.com/news/worldwide-oil-gas-industry-2031-091300798.html>>. Acesso em: 07 fev. 2023

SCHEFFÉ, H. Experiments with Mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)**, v. 20, n. 2, p. 344–360, 1 jul. 1958.

SCHEFFÉ, H. The Simplex-Centroid Design for Experiments with Mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)**, v. 25, n. 2, p. 235–263, 1963.

SHEHZAD, F. et al. Polymeric Surfactants and Emerging Alternatives used in the Demulsification of Produced Water: A Review. **Polymer Reviews**, v. 58, n. 1, p. 63–101, 2 jan. 2018.

WANG, J.; WAN, W. Application of desirability function based on neural network for optimizing biohydrogen production process. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 3, p. 1253–1259, fev. 2009.

YAKUBOV, M. R. et al. Composition and Properties of Heavy Oil Resins. **Petroleum Chemistry**, v. 60, n. 6, p. 637–647, 2020.

ZOLFAGHARI, R. et al. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. **Separation and Purification Technology**, v. 170, p. 377–407, 2016.