



# 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

## SÍNTESE DE SULFONATO DE PETRÓLEO VISANDO APLICAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE ÓLEO

Túlio Ytérbio Fernandes Vale<sup>\*</sup>, Tereza Neuma de Castro Dantas, Afonso Avelino Dantas Neto,  
Daliane Oliveira de Araújo

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Av. Sen. Salgado Filho - Campus  
Universitário. CEP 59.072-970 - Natal/RN – Brasil.

<sup>\*</sup>Aluno de Pós-graduação PRH-ANP-14  
e-mail: yterbio@eq.ufrn.br.

### Resumo

Este trabalho utilizou uma reação de sulfonação visando a obtenção de sulfonatos a partir de uma mistura de óleos residuais de petróleo, DPNL-30 e DPBS-30. As condições de reação foram: fração mássica de DPNL-30, 50 %, fração mássica de óleo, 20 %, e tempo de reação, 6 h. Obteve-se como resposta 36 % de SO<sub>3</sub>, indicando que o método de sulfonação escolhido, o da sulfonação direta, mostrou-se eficaz e de fácil desenvolvimento em laboratório. Visando uma futura aplicação desse sulfonato em recuperação de petróleo, fizeram-se testes de estabilidade térmica, estabilidade da espuma, determinação da CMC. O tensoativo sintetizado mostrou-se estável a 180 °C, onde a perda foi 26 % de matéria ativa após 20 dias; e ainda, sua estabilidade de espuma é comparável a tensoativos aplicados na injeção de vapor. Observou-se também que há perda de matéria ativa para a fase óleo principalmente em concentrações inferiores a CMC.

**Palavras-Chave:** Sulfonato de Petróleo; Recuperação de Petróleo; Síntese.

### Abstract

In this work a sulfonate was obtained from residual oils of petroleum, DPNL-30 and DPBS-30, by a direct sulphonation. The reactional conditions were: DPNL-30 massic fraction, 50%, oleum massic fraction, 20%, and reaction time, 6 h and the yield in SO<sub>3</sub> percentage was 36 % of SO<sub>3</sub>. This result indicated that the chosen sulphonation method, the direct sulphonation, was effective and easy to develop in laboescala. Seeking to apply the sulfonate in petroleum recovery, tests of thermal and foam stability, were made as well as CMC determination. The synthesized surfactant was shown to be stable at 180 °C, having an active matter loss of 26% after 20 days. The surfactant foam stability was comparable with the results obtained with others surfactants applied in steam flood. It was also observed that the active matter loss to the oil phase occurs mainly in concentrations below CMC.

**Keywords:** Oil sulfonate, Enhanced oil, Synthesis

## 1. Introdução

Estudos de laboratório visando a recuperação de petróleo com tensoativos apontam para a faixa massas molares situadas entre  $350 \text{ gmol}^{-1}$  e  $550 \text{ gmol}^{-1}$  como a que fornece os melhores resultados neste processo. Os sulfonatos sódicos, de tal faixa de peso molecular, possuem um bom balanço lipofílico hidrofílico, o que permite a produção de baixas tensões interfaciais.

No Brasil, a produção de tensoativos nessa faixa de massa molar é bastante reduzida, pois a matéria-prima típica para a sua obtenção provém da condensação de duas ou mais cadeias alifáticas em uma molécula de benzeno, processo esse que eleva relativamente o custo. Outra fonte de matéria-prima, menos dispendiosa para a produção desses tensoativos, seria a utilização de frações de petróleo provenientes da desaromatização de óleos lubrificantes. A fabricação dos sulfonatos de petróleo por sulfonação desses cortes laterais com ponto de ebulição acima de  $270^\circ\text{C}$  e alta concentração de aromáticos é feita com trióxido de enxofre e ácido sulfúrico (óleo). Os compostos anfífilos obtidos por este processo, os sulfonatos, são extraídos com uma solução alcoólica de hidróxido de sódio.

Finalmente, esses produtos, por apresentarem alto desempenho na mobilização de óleo residual, têm tido seu uso investigado intensamente em métodos especiais de recuperação. Nesse sentido, seu desempenho técnico tem se mostrado muito promissor, o que não pode ser dito referente ao aspecto econômico. Considerando-se esta dificuldade, os esforços deste trabalho se concentram neste objetivo: obter sulfonato de petróleo eficiente para a recuperação de óleos viscosos, a partir de óleos residuais provenientes da Refinaria Duque de Caxias – RJ (Petrobrás).

## 2. Metodologia

### 2.1. Síntese do tensoativo

Conduziu-se a mistura dos óleos residuais DPLN-30 e DPBS-30, 50 % em massa de DPNL-30, em um balão de três bocas e em seguida adicionou-se ácido sulfúrico e trióxido de enxofre (20-30%) a  $45^\circ\text{C}$ . Ao término do período de reação, conduziu-se a mistura reacional a um funil de decantação até a separação de duas fases (Vale, 2002).

Deixou-se fluir a fase inferior, que contém os ácidos sulfônicos de interesse, descartando-se a fase superior. A fase retirada do funil contendo o óleo não reagido é neutralizada com hidróxido de sódio e descartada. Adicionou-se uma solução a 50% de álcool isopropílico em água, em uma quantidade suficiente para se extraírem os ácidos sulfônicos gerados. A seguir, adicionou-se lentamente carbonato de sódio, até que houvesse a separação de duas fases: uma orgânica e outra aquosa. Separadas estas fases, retirou-se o excesso de solvente através de um evaporador rotativo, a fim de se obter uma solução concentrada de sulfonato de sódio. Ao final dessa etapa, as amostras foram caracterizadas por infravermelho e por índice de  $\text{SO}_3$ .

### 2.2. Determinação do índice de $\text{SO}_3$

Resolveu-se determinar o índice de  $\text{SO}_3$  do sulfonato a fim de se medir a incorporação de  $\text{SO}_3$  para o tensoativo sintetizado. A técnica de determinação de  $\text{SO}_3$  empregada foi a seguinte:

Pesaram-se 5g da amostra em 1 erlenmeyer de 250 mL, dissolveu-se em aproximadamente 50 mL de água e acrescentou-se 2 a 3 gotas do indicador alaranjado de metila. Em seguida, acrescentaram-se 30 mL de  $\text{HCl}$  0,1 N e deixa-se refluxando por 2 ou 3 horas até que cesse a formação de espuma ou a amostra apresente completamente hidrolisada. Finalmente titulou-se com  $\text{NaOH}$  0,1 N até mudança de cor do indicador. A percentagem de  $\text{SO}_3$  é calculada diretamente pela seguinte equação :

$$\text{SO}_3 = 8x(V_{\text{NaOH}} - 35) \frac{1}{p}, \quad \text{onde } p: \text{ massa do tensoativo e } V_{\text{NaOH}} \text{ é o volume (mL) de NaOH gasto}$$

### 2.3. Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC)

Diferentes soluções do sulfonato sintetizado foram preparadas e então mediu-se o comportamento das tensões interfaciais em um tensiômetro (Sensadyne – Inst. Div.). Após as medições das tensões superficiais em intervalos de concentrações definidas determinou-se a CMC através do gráfico tensão interfacial em função do logaritmo da concentração. Ao se observar mudança no comportamento da curva plotada, diretamente no ponto, mediu-se a concentração micelar crítica (Moura, 2002).

### 2.4. Estabilidade Térmica

Os testes de estabilidade térmica visam avaliar a estabilidade química e, portanto, funcional dos tensoativos frente à ação do binômio tempo versus temperatura. Esta investigação é particularmente importante nas aplicações em reservatórios de petróleo, onde os tempos de residência são de magnitude bastante elevada e com as temperaturas podendo atingir valores críticos (Green e Isaacs, 1986; Barbosa e Mezzomo, 1991). Portanto, o teste de degradação térmica é o primeiro dentre outros testes para os compostos que visam serem utilizados para a recuperação de óleo em

reservatórios (Castanier e Brigham, 1985). A técnica utilizada foi a seguinte: prepararam-se várias soluções a 1% de tensoativo em água. As soluções foram acondicionadas em cilindros de aço inoxidável e então colocadas em uma estufa a 180 °C. Observou-se a perda de matéria ativa ao decorrer de 3, 5, 7, 10, 15 e 20 dias, escolhendo-se como parâmetro para medição de matéria ativa o índice de  $SO_3$ , sendo como valor inicial de 36%.

## 2.5. Estabilidade da Espuma

Este teste é voltado para a determinação da capacidade geradora de espuma para tensoativos em soluções aquosas submetidas a condições controladas de agitação.

Os principais parâmetros estudados nesse teste são os seguintes:

- tempo de espumação máxima: tempo necessário para a solução de tensoativo atingir o volume máximo;
- volume máximo: volume máximo alcançado pela solução – volume inicial + volume da espuma;
- tempo de meia-vida: tempo decorrido entre a interrupção da agitação no volume máximo e a restauração de 50 % do volume original do líquido.

O procedimento utilizado foi baseado no método D-3519 da ASTM (Standart Test Method for Foam in Aqueous Media), o qual mede o acréscimo de volume de líquido de baixa viscosidade, decorrente da tendência a espumar sob altas condições de cisalhamento.

Prepararam-se soluções em uma faixa variando de uma concentração abaixo até acima da CMC. Estas soluções foram acondicionadas em um frasco volumétrico devidamente calibrado e então, submetidas a uma rotação de 2000 rpm, onde, observou-se com o auxílio de um cronômetro digital (Citizen) o tempo de espumação máxima, o volume máximo e o tempo de meia-vida (Barbosa e Mezzomo, 1991).

## 3. Resultados e Discussão

Após a síntese do tensoativo obteve-se o espectro de infravermelho do produto reacional como mostra Figura 2. Ao se comparar à Figura 1, espectro da mistura DPNL-30/DPBS-30, pode-se observar que houve a incorporação do grupo  $SO_3$ , pois, notam-se dois picos de deformações axiais do grupo S-O característicos de grupos sulfonatos na faixa de  $1030\text{ cm}^{-1}$ - $1250\text{ cm}^{-1}$  (Paubert e Canselier, 1995; Milwidsky e Holtzman, 1972). Notou-se ainda que as demais deformações características da mistura inicial permaneceram sem alterações, havendo apenas a adição da região de deformação axial do grupo S-O.

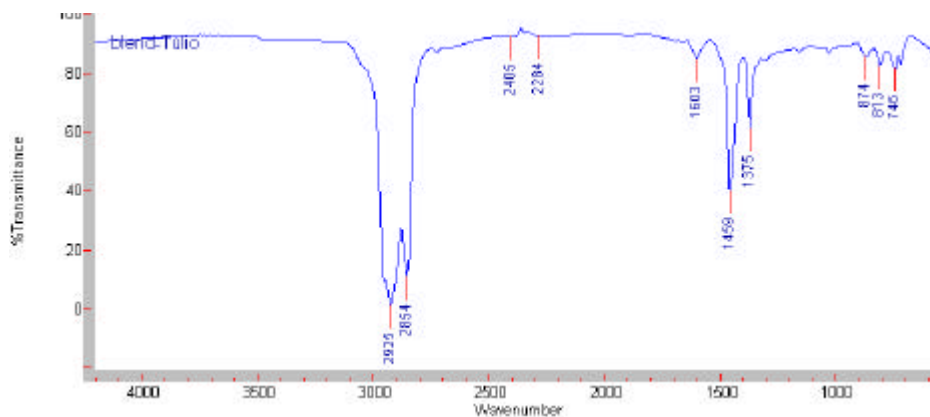


Figura 1. Espectro da mistura DPNL-30/DPBS-30

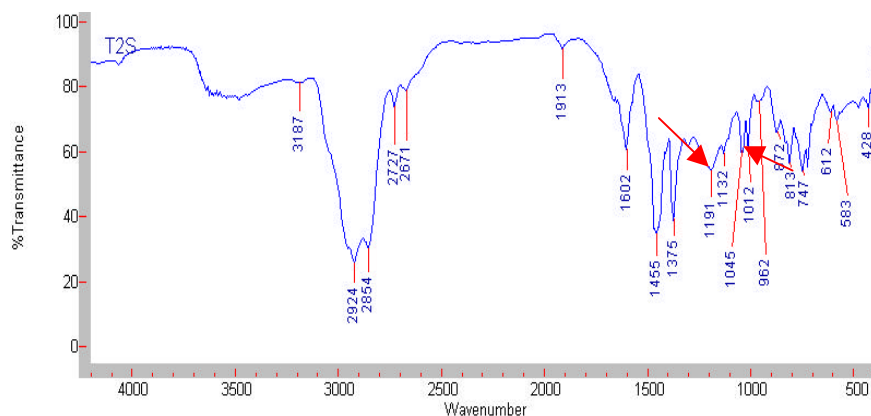


Figura 2. Espectro do tensoativo após a reação.

A determinação da CMC nesse trabalho tem como objetivo primário identificar a qual concentração os sulfonatos começam a formar agregados e a partir daí, identificar qual será a afinidade do tensoativo frente à fase óleo ou a fase aquosa.

A Figura 3 mostra o gráfico da tensão superficial versus o logaritmo da concentração. A concentração micelar crítica foi obtida pela extrapolação do comportamento das duas curvas distintas, sendo a CMC o ponto onde ocorreu a intersecção das extrapolações. Obteve-se como valor para a CMC:  $7,81 \cdot 10^{-2} \%$ .

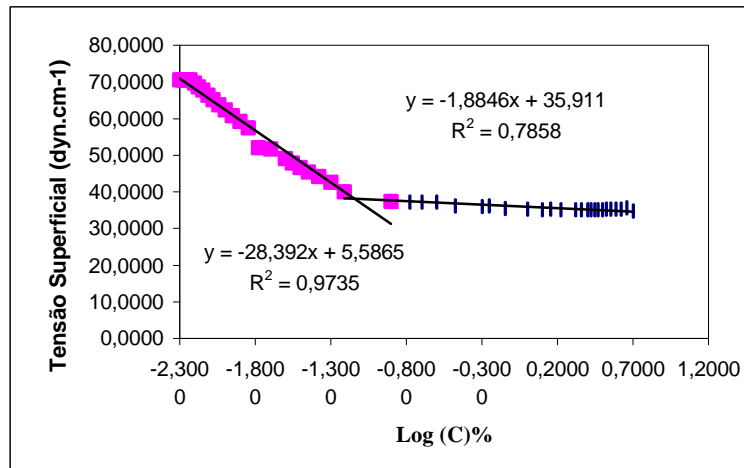


Figura 3. Comportamento da concentração do Tensoativo em relação à tensão superficial.

Após um período de tempo de 20 dias determinando a perda de matéria ativa obteve-se como perda total 26 % do valor inicial de índice de  $SO_3$ . A Tabela 1 representa um estudo comparativo entre o tensoativo sintetizado neste trabalho e os demais tensoativos estudados por Barbosa e Mezzomo em 1991. O estudo realizado por Barbosa e Mezzomo (1991) trata da aplicação de tensoativos, pela Petrobrás, para a recuperação de óleo através de injeção de vapor. Os primeiros dois tensoativos apresentados, e os demais, exceto SNP, SEA e T2S são tensoativos comerciais. SNP e SEA foram tensoativos sintetizados por Barbosa e Mezzomo (1991) para a mesma aplicação.

Tabela 1 – Estabilidade térmica do sulfonato de petróleo sintetizado

Produto	Tempo(dias)				
	0	3	7	15	20
Suntech IV	100%	100%	100%	100%	96%
EMCA	100%	100%	100%	97%	95%
<b>SNP</b>	<b>100%</b>	<b>90%</b>	<b>88%</b>	<b>85%</b>	<b>80%</b>
SEA	100%	15%	10%	-	-
Isofoam A	100%	11%	-	-	-
Isofoam C	100%	10%	-	-	-
Visco 912	100%	-	-	-	-
Visco 111	100%	-	-	-	-
<b>T2S</b>	<b>100%</b>	<b>92%</b>	<b>86%</b>	<b>76%</b>	<b>74%</b>

Através da Tabela 1 pode-se notar que, para os dois primeiros tensoativos Suntech IV e EMCA (tensoativos comerciais), a estabilidade térmica é bastante acentuada. Dentre os desenvolvidos por Barbosa e Mezzomo (1991), SNP e SEA, e os listados na Tabela 1, descartam-se, o SEA e os tensoativos desenvolvidos pela Petrobrás para outros fins, Isofoam A, Isofoam C, Visco 912 e Visco 111, por não apresentarem estabilidade térmica.

No geral, ao comparar o sulfonato de petróleo desenvolvido nesse trabalho em relação ao SNP, nota-se que a estabilidade térmica do T2S é semelhante ao SNP e à dos produtos comerciais Suntech IV e EMCA, tensoativos utilizados para recuperação por injeção de vapor. Portanto, do ponto de vista de estabilidade térmica, estes resultados apontam o T2S como possível aditivo na injeção de vapor em reservatórios de petróleo.

Para medir a estabilidade da espuma gerada a uma rotação de 2000 rpm para o T2S investigou-se o comportamento a diferentes concentrações e foram observadas as seguintes variáveis: tempo de espumação máximo, tempo de meia-vida e volume máximo. Utilizaram-se para isto, soluções aquosas de tensoativos a 5%; 0,5%; CMC =

7,81.10<sup>-2</sup> %; 0,05% e 0,005% em massa. A Tabela 2 apresenta as variáveis estudadas para o T2S e a Tabela 3, apresenta os resultados do estudo de Barbosa e Mezzomo (1991).

Tabela 2. Estabilidade da espuma para o T2S a diferentes concentrações

Concentração (g/g)	Tempo de espumação máximo (s)	Volume máximo (mL)	Tempo de meia-vida (s)
5%	39	860	253
0,5%	24	580	186
CMC=7,81.10 <sup>-2</sup> %	20	120	24
0,05%	2	110	7
0,005%	1	90	2

Tabela 3. Estabilidade de Espuma para diferentes tensoativos

Produto	Tempo de espumação máximo (s)	Volume máximo (mL)	Tempo de meia-vida (s)
Suntech IV	120	160	14
EMCA	260	170	23
SNP	540	160	12
SEA	480	220	30
Isofoam A	480	410	62
Isofoam C	360	360	43
Visco 912	180	180	104

A partir da Tabela 2 nota-se que para o tensoativo sintetizado a concentrações inferiores a CMC, a capacidade de formação de espuma é atingida rapidamente, em contrapartida, o tempo de meia-vida é muito pequeno, garantindo uma instabilidade na espuma, tornando-se inviável aplicar o T2S em um processo de recuperação de óleo que envolva a formação de espuma.

Ao comparar os resultados do T2S aos resultados obtidos por Barbosa e Mezzomo (1991), Tabela 3, observa-se que para todas as concentrações estudadas os tempos máximos de espumação foram bastante inferiores, e ainda, o volume máximo obtido na CMC é pouco inferior aos comerciais Suntech IV e EMCA e ao SNP sintetizado. Porém, nota-se que o tempo de meia-vida do T2S na CMC é compatível aos SNP, Suntech IV e EMCA, e acima da CMC, aumenta sensivelmente.

#### 4. Conclusão

A síntese do tensoativo através do método da sulfonação direta mostrou-se eficaz para o desenvolvimento desse trabalho, pois, o objetivo de sintetizar um sulfonato de petróleo foi atingido embora não se tenha de forma mais detalhada a estrutura do composto obtido.

A estabilidade térmica do tensoativo sintetizado é semelhante a tensoativos comerciais e a outros desenvolvidos em laboratório amplamente usados em recuperação de petróleo, pois durante um período de 20 dias sob uma temperatura de 180 °C o T2S teve perda de matéria ativa total de 26 %.

Para uma possível aplicação em processos de recuperação por injeção de vapor, o T2S, mostrou-se estável em concentrações a partir da CMC=7,81.10<sup>-2</sup> % em massa, sendo que a 5 % o tensoativo atinge ótimas condições para a aplicação.

#### 5. Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem à Agência Nacional do Petróleo (ANP) e à Petrobrás pelo apoio concedido.

#### 8. Referências

- BARBOSA, L. C. F.; MEZZOMO, R. F. Síntese e Avaliação de Tensoativos a partir de matérias-primas nacionais. Relatório Único – Petrobrás/CENPES: 1 117, 1991.
- CASTANIER, L. M. AND BRIGHAM, W. E. Selecting Foaming Agents for Steam Injection Improvement.. Chemical Engineering Progress, Vol. 6, p.37-40, 1985.
- MAH, R. S. H. Chemical processes structures and information flows, Butterworth Publishers, 1990.

- GREEN, M. K.; ISAACS, E. E. Laboratory investigation on the use of foam forming surfactants during steam injection. Petroleum Society of CIM, 1986.
- MILWIDSKY, B. M.; HOLTZMAN, S. Sulphonation of Castor Oil by Means of SO<sub>3</sub>. Sap/Cosmetics/ Chemical Specialties, 1972.
- MOURA, E. F. *Síntese de novos tensoativos aminados do óleo de mamona e estudo de soluções micelares e microemulsionadas na inibição de corrosão de aço-carbono*. 233p. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 2002.
- PAUBERT, M.; CAUSELIER, J.P. Sulphonates derived from dimer acids and esters. Carhanser Verlag, Miinchen, Tenside Surf. Det 32, p36-44,1995.
- VALE, T. Y. F. *Desenvolvimento de Tensoativos a partir de óleos residuais visando aplicação na recuperação de Petróleo*. 102p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 2002.