

## EMULGATORI PENTRU PRODUSE PETROLIERE

**Teodor DEHELEAN, Constantin BOLCU\***

*Institutul de Chimie din Timișoara al Academiei Române*

*\*Universitatea de Vest din Timișoara (România)*

This work presents the original contribution obtained as a result of our researches concerning the characterization of some mixtures of hydrocarbon surfactants. Derivatives of ethoxylated nonylphenol in salt water were investigated.

### Introducere

În lucrare sunt prezentate rezultatele cercetărilor experimentale referitoare la proprietățile superficiale și aplicative ale unor amestecuri de substanțe tensioactive destinate măririi randamentului de extracție a petrolului brut din zăcăminte petroliere. Au fost investigate amestecuri de tenside derivate din nonilfenol etoxilat cu 4...40 moli oxid de etilenă. Principalul parametru pentru selecționarea tensidelor utilizabile în diferite domenii este indicele HLB [1-4, 9]. Acesta se calculează în cazul dat cu formula  $HLB = E/5$ , E fiind conținutul procentual de oxid de etilenă (OE) al compusului etoxilat. Valoarea determinată a indicelui HLB pentru amestecurile cercetate este 13,32. Cercetările experimentale au urmărit să determine dacă activitatea superficială a amestecurilor realizate, cu aceeași valoare a indicelui HLB, este asemănătoare într-o soluție salină de 10% NaCl în apă. Este cunoscut că activitatea superficială a etoxilatelor, și în legătură cu aceasta – domeniile de utilizare, este asigurată de natura lanțului hidrofob hidrocarbonat, de mărimea lanțului polioxi-etilenic hidrofil și de distribuția maselor moleculare ale etoximerilor.

Domeniile de aplicabilitate a produselor tensioactive în funcție de indicele HLB sunt conform Tabelului 1.

**Tabelul 1**

**Domeniile de aplicabilitate ale tensidelor în funcție de indicele HLB**

Domeniul HLB	Domeniul de aplicabilitate
3...6	Emulgatori pentru emulsii A/U
7...9	Agent de udare
8...15	Emulgatori U/A
13...15	Detergenți
15...18	Agenti de solubilizare

Pentru creșterea afluxului de hidrocarburi adiacente unei sonde petroliere se folosesc produse tensioactive în amestecuri cu care se tratează zona de strat productiv.

Creșterea randamentului de extracție este o problemă deosebită care preocupă specialiștii din domeniu [5-8].

### Cercetări experimentale

Am luat în considerare și prezentăm în această lucrare rezultatele cercetărilor experimentale referitoare la două amestecuri neionice pe bază de nonilfenol polietoxilat. Produsele sunt stabile în apă dură, în soluții alcaline și în soluții saline. Amestecurile cercetate au compoziții conform Tabelului 2.

Proprietățile fizico-chimice și aplicative ale produselor au fost determinate prin metode și tehnici experimentale corespunzătoare.

Tensiunile superficiale ale soluțiilor apoase s-au determinat prin metoda inelului de platină agreată de ISO (International Standard Organization), cu aparatul KRÜSS. Pentru determinarea concentrației critice micelare, s-au preparat soluții apoase de concentrație 1% EPP în apă conținând 10% NaCl, care s-au diluat progresiv cu apă conținând 10% NaCl, măsurându-se de fiecare dată tensiunea superficială. Toate determinările s-au făcut la temperatura de 20°C, după o agitare de 10 minute a amestecului, imediat după prepararea soluțiilor.

Din datele obținute, folosind un program de calcul performant – programul TESCRIIS, s-a reprezentat grafic variația tensiunii superficiale în funcție de concentrația în substanță activă și s-au determinat concentrațiile critice micelare și tensiunile superficiale corespunzătoare [7].

Puterea de udare s-a determinat conform STAS 6097-68.

Rezultatele determinărilor și principalele proprietăți superficiale active și aplicative sunt prezentate în Tabelele 3...5.

Tabelul 2

## Compozițiile amestecurilor cercetate

Compuși în amestec	Unități de măsură	Valori	Observații (Simboluri)
<b>Amestecul I</b>			<b>EPP<sub>1</sub></b>
Apă distilată	%	70	
Nonilfenol etoxilat cu 4 moli OE	%	10	NF4
Nonilfenol etoxilat cu 40 moli OE	%	10	NF40
Monoetilenglicol	%	10	MEG
<b>Amestecul II</b>			<b>EPP<sub>2</sub></b>
Apă distilată	%	70	
Nonilfenol etoxilat cu 9 moli OE	%	20	NF9
Monoetilenglicol	%	10	MEG

În Tabelul 3 sunt prezentate variațiile tensiunilor superficiale ale soluțiilor apoase ale amestecurilor cercetate, în funcție de concentrație la 20°C; în Tabelul 4 sunt prezentate caracteristicile soluțiilor apoase; în Tabelul 5 – principalele proprietăți superficiale.

În Figura 1 este prezentată variația tensiunii superficiale și determinarea grafică a CCM pentru amestecul I. (EPP<sub>1</sub>), iar în Figura 2 pentru – amestecul II. (EPP<sub>2</sub>).

Tabelul 3

## Variația tensiunii superficiale în funcție de concentrația în apă la 20°C

Amestecul	Tensiunea superficială, în mN/m, în funcție de concentrația totală în substanță activă, în %							
	1,000	0,500	0,250	0,125	0,0625	0,03125	0,01562	0,00781
<b>I. (EPP<sub>1</sub>)</b>	32,60	32,60	33,50	33,80	33,80	33,80	34,00	35,50
	<b>0,003905</b>	<b>0,001952</b>	<b>0,000976</b>	<b>0,00048</b>	<b>0</b>			
	45,00	52,70	54,60	58,00	72,80			
<b>II. (EPP<sub>2</sub>)</b>	34,10	34,80	35,10	34,00	34,20	34,80	34,80	36,00
	46,50	51,00	56,00	59,00	72,80			

Tabelul 4

Caracteristicile soluțiilor apoase ale amestecurilor I și II (EPP<sub>1</sub> și EPP<sub>2</sub>) la 20°C

Amestecul	Concentrația totală în %	Solubilitatea, în apa cu 10% NaCl	Observații (Aspectul soluției la concentrația totală)
<b>I. (EPP<sub>1</sub>)</b>	5	insolubil	amestec turbure la 20°C
	4	insolubil	amestec turbure la 20°C
	3	insolubil	amestec turbure la 20°C
	2	insolubi	amestec turbure la 20°C
	1	parțial solbil	opalescent
	0,5	parțial solbil	opalescent
<b>II. (EPP<sub>2</sub>)</b>	0,25	parțial solubil	slab opalescent
	0,125	solubil	limpede
	0,0625	solubil	limpede
	5	solubil	limpede

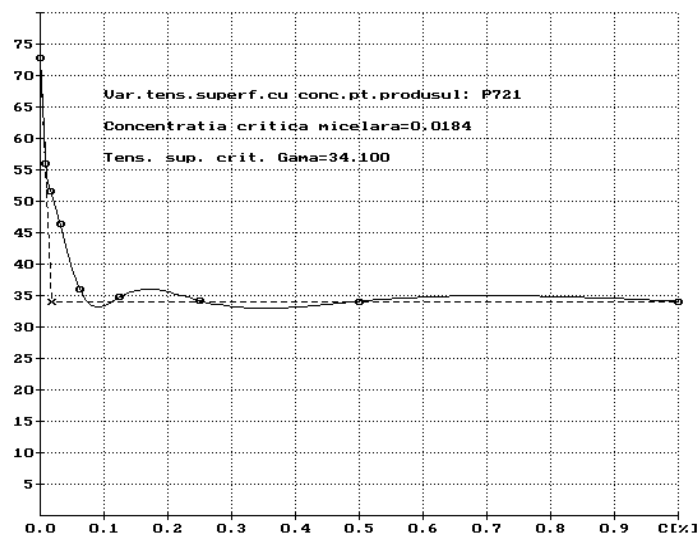


Fig.1. Variația tensiunii superficiale și determinarea grafică a CCM pentru produsul I. (EPP<sub>1</sub>).

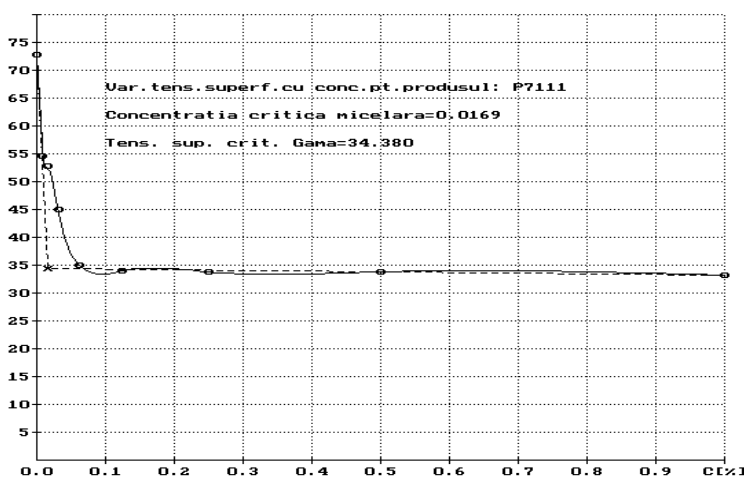


Fig.2. Variația tensiunii superficiale în funcție de concentrație și determinarea CCM pentru amestecul II. (EPP<sub>2</sub>)

Din datele Tabelului 1, folosind programul de calcul și reprezentare grafică TESCRIIS, s-au determinat concentrațiile critice micelare și tensiunile superficiale corespunzătoare, conform Fig.1 și 2, respectiv, Tabelului 5. În acest tabel sunt cuprinse și rezultatele determinărilor timpilor de udare, pe rondule de bumbac 100%, netratat, și aspectul soluției 1%, ca probă de solubilitate.

Tabelul 5

Principalele proprietăți superficiale active ale amestecurilor cercetate, în apă sărată la 20°C

Amestecul	Concentrația critică micelară CCM, în %	Tensiunea superficială la CCM, mN/m	Timpul de udare a soluției 0,5%, în secunde	Aspectul soluției 1% amestec, în apă cu 10% NaCl (solubilitatea)
I. (EPP <sub>1</sub> )	0,0169	34,380	23	opalescent
II. (EPP <sub>2</sub> )	0,0184	34,100	12	limpede

**Concluzii**

Din datele obținute rezultă că amestecurile sunt tensioactive în mediu apos. Cele două produse sunt compatibile. Deși indicele HLB este apropiat, proprietățile superficiale active și de utilizare sunt diferite. Amestecurile sunt neutre, dar solubilitatea în apă sărată, conținând 10% NaCl, este diferită. Produsul I. (EPP<sub>1</sub>) nu este perfect solubil în apă sărată, la concentrațiile de 0,1...5%, la 20°C.

Concentrațiile critice micelare și tensiunile superficiale corespunzătoare au fost determinate cu programul TESCRI. Proprietățile superficiale nu se supun regulii aditivității.

Proprietățile hidrofile ale amestecului s-au îmbunătățit față de fiecare componentă. Timpii de udare sunt mai mici pentru amestec decât pentru fiecare componentă hidrocarbonată.

Activitatea superficială în apă sărată a etoxilatelor cercetate și, în legătură cu aceasta – domeniile de utilizare, sunt determinate de natura lanțului hidrofob hidrocarbonat, de mărimea lanțului polioxietilenic hidrofil și de distribuția maselor moleculare ale etoximerilor. Prezența unui lanț polioxietilenic scurt, de 4 moli OE, determină solubilitatea limitată în apă sărată a amestecului I. (EPP<sub>1</sub>). Activitatea superficială a amestecurilor cercetate nu este influențată de prezența ionilor Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> până la limita cercetată.

Amestecurile sunt biactive și pot fi vizate pentru a fi folosite în concentrate emulsionabile pentru obținerea unor emulsii U/A, stabile și reversibile.

**Referințe:**

1. Anastasiu S., Jelescu E. Detergenți și alți agenți de suprafață. - București: Editura Tehnică, 1968, p.83-88.
2. Adamson A.W. Physical Chemistry of Surface. Third Edition. - New York, London, Sydney, Toronto: Ed. John Wiley & Sons, 1976, p.505.
3. Schick M. Nonionic Surfactants. Physical Chemistry. - New York: Ed. Marcel Dekker, 1987, p.158.
4. Ogino K., Abe M. Mixed Surfactant System. Surfactant Science Series. Vol.46. - New York: Ed. Marcel Dekker, 1993.
5. OS Van N.M. Nonionic Surfactants. - New York: Ed. Marcel Dekker, 1999, p.55.
6. Dehelean T. Fluorotenside. - Timișoara: Brumar, 2000, p.205-208.
7. Dehelean T., Vâlceanu N., Miloș T., Roșu M., Cărăban A. // Revista de Chimie (București). - 2002. - Vol.53. - Nr.9. - P.627-630.
8. \*\*\*Brev. RO., 119368 B1-2004.
9. Stoica R., Piscureanu A., Szekely Gh. Chimia, tehnologia și ecologia substanțelor tensioactive. - București: Editura Academiei Române, 2005, p.40-61, 405-440.

*Prezentat la 07.02.2007*