

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Interação entre água do mar calibrada, petróleo e rochas carbonáticas analisada por espectroscopia vibracional não-linear

AUTORES:

Nicolau Barbosa Palma Filho, Paulo Barbeitas Miranda, Edvaldo Sabadini, Oigres Daniel Bernadinelli, Victor A. L. G. Vilela

INSTITUIÇÃO:

Universidade de São Paulo (Instituto de Física de São Carlos - USP)

Interação entre água do mar calibrada, petróleo e rochas carbonáticas analisada por espectroscopia vibracional não-linear

Abstract

Nowadays there are many industries exploring the Brazilian “pre-salt” oil reservoirs to supply the future energy needs. However, both the oil and rock compositions are very different for these reservoirs and thereby new studies are needed to enhance the extraction with several strategies, including the low salinity water injection (LSWI). There is a large body of recent research in the literature about oil recovery by low salinity water injection spanning approximately the last 18 years. [1] Several coreflood experiments have shown that LSWI may, but not always, increase oil recovery compared with conventional seawater-flood. Here we propose a novel study with sum-frequency generation vibrational spectroscopy (SFG) to investigate the oil-water-rock interactions at the molecular level, aiming at the understanding of the role of water salinity on the rock wettability by water against oil, which could lead to improvement in the oil recovery. SFG spectroscopy is a nonlinear optical technique that can provide important information about the chemical nature of an interface by its vibrational spectrum, and about the average molecular orientation, with sub-monolayer sensitivity. [2] This technique relies on broken inversion symmetry, which naturally occurs at interfaces between two isotropic media such as gases, liquids and a large number of solids. Initially we performed a detailed study of the anisotropy and polarization dependence of the SFG spectrum for the clean calcite surface, as this will serve as a reference to understand future results on calcite interaction with water, ions and oil. Afterwards, studies of surface cleaning (up to the last monolayer) by low salinity water rinsing of the rock surfaces contaminated by stearic acid, condensed oil and “dead oil” have been performed. Similar strategies have been reported with organic solvents instead of low salinity water. [3] We found that neither diluted sea water nor pure water rinsing were able to completely remove the adsorbed oil from calcite, so that a water-wet surface is not likely to occur in carbonate reservoirs upon LSWI. This explains the modest effect of LSWI and low values of total oil recovery (~30%) for these “pre-salt” reservoirs. Studies to investigate the brine effect on fluid-fluid and calcite-fluid interaction were performed. During the experiments were observed modification in the brine drop shape and contact angle that was in contact with the rock under oil, in addition there was a surface adhesion reduction. Such results can help us to better understand the mechanism behind the enhanced oil recovery with low salinity water injection. We plan to investigate different salt formulations for the injection water that may be capable of completely removing the organic contaminations from the rocks, thus enhancing oil recovery in these reservoirs.

Introdução

Materiais de meios porosos, como por exemplo rochas carbonáticas que serão o foco dessa pesquisa, possuem uma grande importância dada a abrangente gama de aplicação, além de serem uns dos principais constituintes de reservatório do pré sal, responsável pelo armazenamento de petróleo, gases e/ou água.

Com a necessidade de se estudar o comportamento de todos os componentes envolvidos no aumento do rendimento da extração do petróleo, frente ao uso de água salina diluída, fez-se o uso do estudo das interações entre as diversas fases existentes. Para que isso seja possível, será utilizado técnicas distintas para determinar e avaliar as diferentes interfaces. A primeira delas será a tensão interfacial, necessária para avaliar a interação das diferentes fases líquidas entre si. A segunda será o estudo do ângulo de contato, necessário para avaliar a interação entre todas as fases (sólidas, líquidas e gasosas).

Por fim, utilizamos a espectroscopia vibracional para investigar a adsorção de componentes polares do óleo sobre uma rocha modelo (calcita), e para avaliar a remoção do óleo por lavagem com salmoura e suas diluições. Apesar de espectroscopia vibracional ser uma ferramenta ideal para identificar moléculas e explorar suas interações, técnicas tradicionais de espectroscopia como absorção de infravermelho (IR) e espectroscopia Raman não são capazes de diferenciar sinais de interfaces de sinais vindos do restante do volume do material. Entretanto, processos ópticos não lineares de segunda ordem como a geração de soma de frequências (SFG) pode ocorrer apenas em materiais não centrossimétricos e são, por conta disso, proibidos no restante do volume de materiais isotrópicos. Além disso, espectroscopia SFG permite o estudo de interfaces (que são necessariamente não centrossimétricas) entre dois meios isotrópicos sem a contribuição do restante do volume [ZHUANG et al. (1999)]. SFG envolve a mistura de um laser no comprimento de onda de luz visível e outro no comprimento de onda do infravermelho sintonizável (IR), permitindo assim a obtenção do espectro vibracional de moléculas em uma superfície, até mesmo se as mesmas moléculas estejam presentes no volume do material.

Em espectroscopia SFG, dois feixes de laser de alta intensidade de frequências ω_1 e ω_2 são sobrepostos em uma interface e detecta-se a intensidade do terceiro feixe gerado com a soma de frequência $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. A intensidade do feixe soma de frequência é proporcional à dos dois feixes de entrada e a uma propriedade do material, a susceptibilidade óptica não linear de segunda ordem, $\chi_{eff}^{(2)}$ ($\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$). Neste trabalho, uma das frequências é fixada na região do visível (532 nm) e a segunda frequência é sintonizável no infravermelho médio: quando é ressonante com transições vibracionais de moléculas interfaciais há um aumento da intensidade gerada, levando a um espectro vibracional de superfície. Apenas vibrações que aparecem simultaneamente no espectro de IR e Raman serão ativas no espectro de SFG. Assim, apenas vibrações de moléculas assimétricas e ordenadas preferencialmente na interface contribuem para o espectro SFG da superfície.

Durante os experimentos foram encontrados problemas com relação à fabricação de uma superfície limpa e ordenada de calcita. Para que se pudesse entender o que estava acontecendo com a superfície, diferentes medidas de microscopia de força atômica foram realizadas.

Metodologia

Os espectros SFG foram adquiridos com um espectrômetro comercial (EKSPLA, Lituânia) equipados com um laser de $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ produzindo pulsos de 32 mJ de energia, com duração de 30 ps em 1064 nm e com uma taxa de repetição de 20 Hz. Estes pulsos bombeiam um amplificador paramétrico e uma unidade geradora de diferença de frequência para gerar infravermelho médio sintonizável (IR) com energia de pulsos num intervalo de 50 a 200 μJ em frequências num intervalo de 1000 a 4000 cm^{-1} . Um cristal não linear é utilizado para gerar pulsos na região do visível em 532 nm ($\sim 600 \mu\text{J}$). Os pulsos IR e visível são então sobrepostos espacial e temporalmente na interface da amostra e o sinal de saída devido à soma de frequência é detectado com uma fotomultiplicadora depois de uma filtragem espacial e espectral, com cada ponto sendo a média de 100 pulsos do laser. Para eliminar efeitos da resposta espectral do aparato, os espectros obtidos foram normalizados por espectros obtidos em uma amostra de referência de sulfeto de zinco, e foram utilizadas as combinações de polarizações SSP e SPS. Os espectros SFG foram sempre obtidos em amostras de calcita (limpas ou contaminadas) secas por jatos de nitrogênio.

Os experimentos foram realizados em fragmentos de calcita previamente clivados e limpos em plasma de oxigênio (potência máxima por 10 minutos), algumas amostras foram previamente polidas para que a reflexão fosse melhorada (Figura 2).

Os resultados para o ângulo de contato foram obtidos com um goniômetro/tensiômetro. Tal equipamento é capaz de se adaptar aos diferentes tipos de medidas que foram realizadas, sendo

possível determinar o ângulo de contato, tensão superficial e interfacial, a figura 1 ilustra como foi feito o experimento:

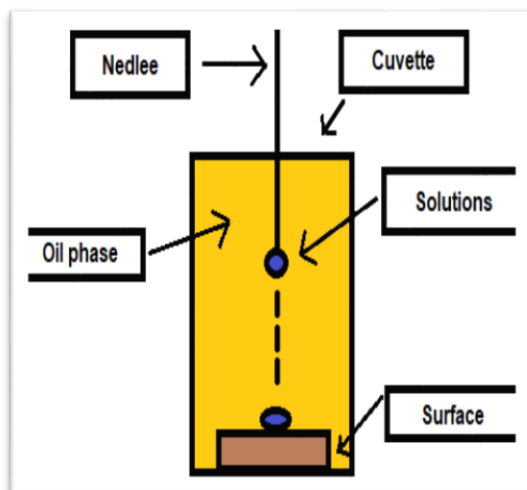


Figura 1: Experimento para medida do ângulo de contato entre a salmoura e a calcita previamente imersa em óleo.

Os experimentos de AFM foram feitos no Laboratório de microscopia do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP) e foram realizados em amostras de calcita clivada, limpa com plasma e polida, todos no modo contato intermitente.

Resultados e Discussão

Experimentos investigando a anisotropia do monocrystal de calcita foram realizados, pois era necessário primeiramente um bom entendimento dos espectros SFG da calcita limpa antes de investigar a sua interação com o ácido esteárico ou óleo condensado.

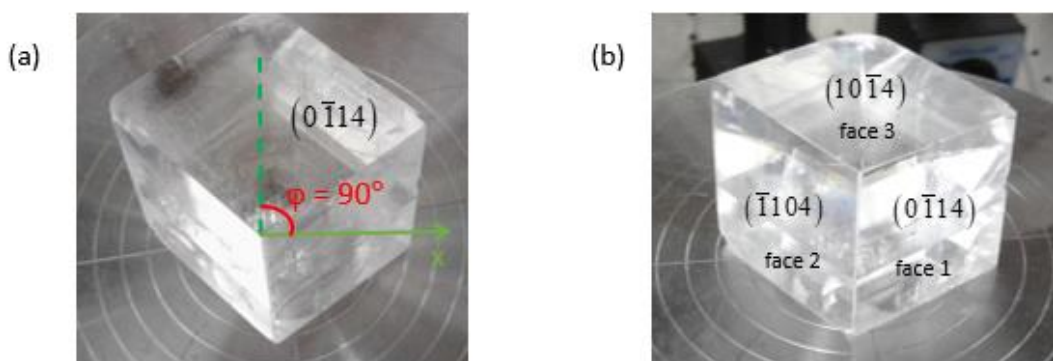


Figura 2: (a) Definição da orientação tomada como 90° na superfície da calcita, sendo a referência $\varphi=0^\circ$ a bissetriz do ângulo obtuso formado pelas arestas adjacentes; (b) Cristal de calcita utilizado nos experimentos de anisotropia com as faces polidas identificadas com os respectivos planos cristalográficos.

Com isso foi possível realizar estudos com tal cristal efetuando a medida do espectro SFG da vibração assimétrica dos íons carbonato na superfície em diferentes ângulos, verificando assim uma anisotropia do arranjo iônico na interface, em acordo com a estrutura cristalina [4].

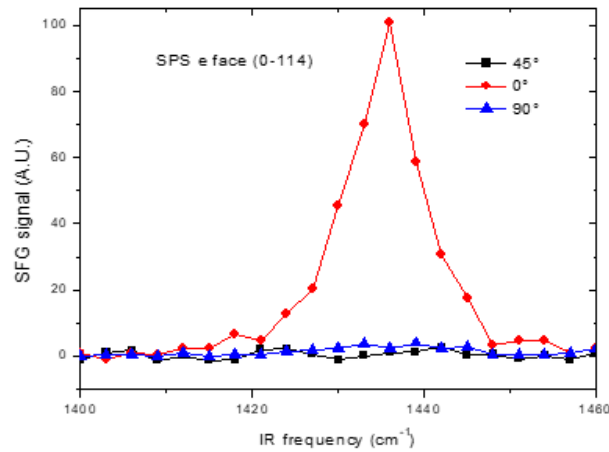


Figura 3: Espectro SFG da face 1 da calcita (0-114) para os ângulos 0°, 45° e 90° na polarização SPS

Os espectros para a face 1 e 2 possuem um sinal em 1436 cm^{-1} (estiramento assimétrico do carbonato) como é possível observar na figura 3, mas curiosamente tal sinal não apareceu para a face 3 que é descrita como face de clivagem o que nos levou posteriormente a estudos mais detalhados desta superfície com o uso de microscopia de força atômica.

Foi feito então um estudo detalhado do ângulo de contato para verificar a interação óleo, água do mar e calcita:

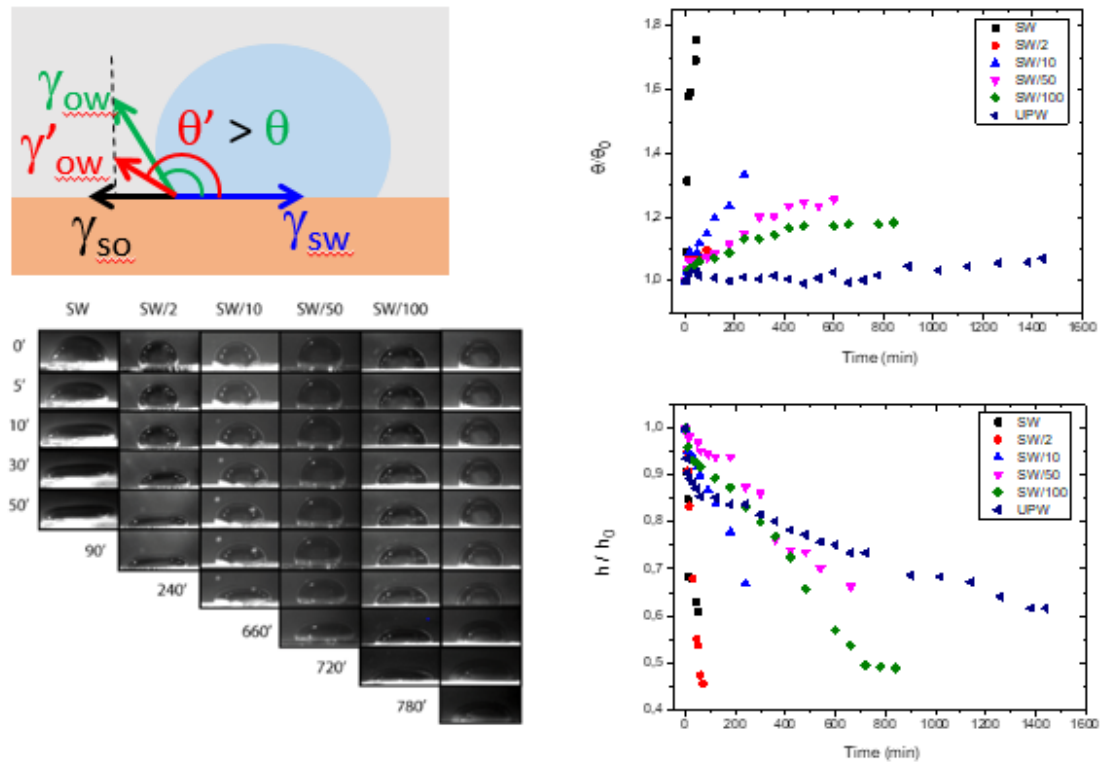


Figura 4: Dependência do ângulo de contato de uma gota de diferentes diluições com relação ao tempo de incubação

Como pode ser observado na figura 4, foram feitas diversas diluições da solução de água do mar sintética para que fosse verificado o mecanismo de interação da água do mar com a calcita. Como é possível ver, com o passar do tempo o ângulo de contato aumenta e um mecanismo sugerido é o de que algum componente do petróleo ou da calcita está sendo adsorvido na interface óleo/salmoura da gota e com isso o ângulo de contato aumenta com o tempo. Nota-se também que a gota por sua vez gradualmente deixa de ser esférica (há um achatamento). Supondo que as tensões superficiais sólido/líquido não se alteram, mas a tensão interfacial líquido/líquido diminui, o diagrama da figura 4 indica que deve haver a redução do ângulo de contato da gota de salmoura sobre a calcita. O que mostra que pode ser algo do óleo que está se difundindo para a gota é o espectro SFG (Figura 5) da superfície da calcita contaminada com petróleo e limpa com água do mar e com sua diluição em 100 vezes, indicando que não houve limpeza. Um fato interessante é que há uma perda de adesão da gota e a mesma desliza facilmente pela superfície com esse aumento de tempo de incubação. O que sugere tais conclusões é o fato de que é possível observar algum material branco na base da gota com o passar do tempo.

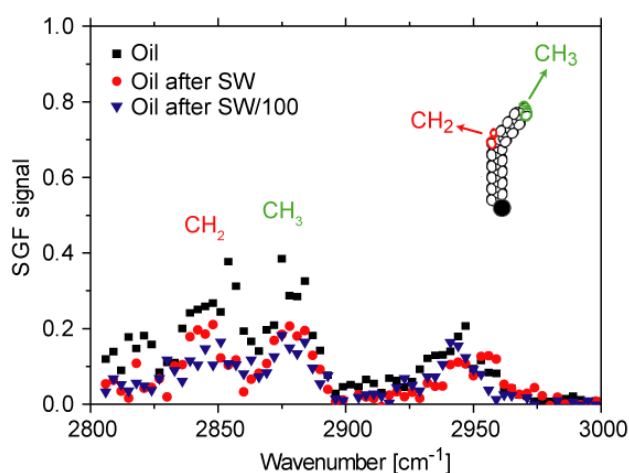


Figura 5: Espectro SFG da calcita contaminada com petróleo, limpa com SW e limpa com SW/100

Como dito anteriormente, para a face 3 não foi observado sinal no experimento de SFG, o que levantou suspeitas que o polimento ou a limpeza em plasma de oxigênio estavam alterando a superfície desta face mesmo sendo observado sinal nas outras faces. Por conta disso foi feito este estudo da face 3 (de clivagem) através de microscopia de força atômica (AFM), conforme ilustrado na figura 6.

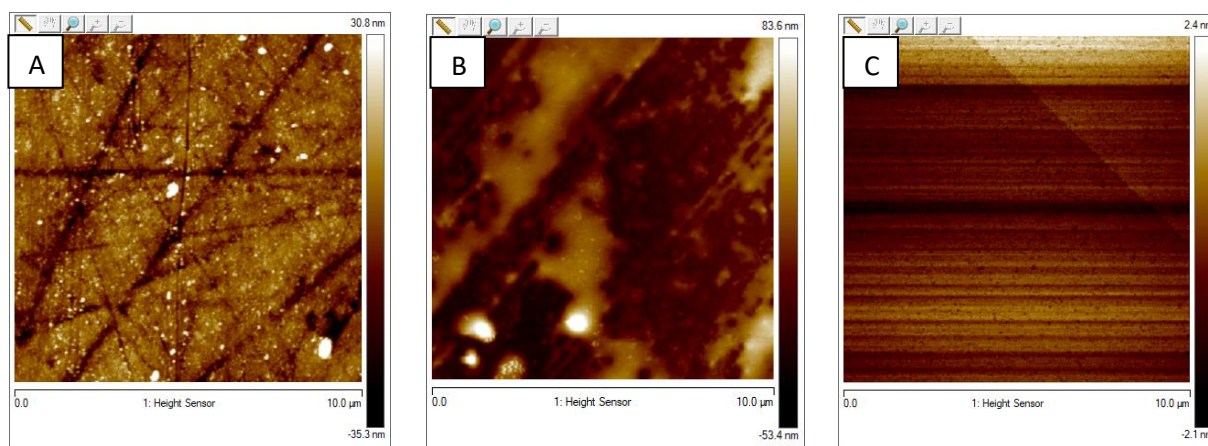


Figura 5: Imagens AFM de (A) Calcita polida; (B) Calcita com limpeza no plasma de oxigênio; (C) Calcita clivada

Os resultados de AFM indicam que a limpeza por plasma de oxigênio e o polimento, que eram feitos a princípio para garantir limpeza e melhorar a reflexão respectivamente, estão modificando a superfície o que indica que os demais experimentos para que possam ter melhor reprodutibilidade devem ser realizados em amostras clivadas no momento da medida.

Conclusões

Experimentos de espectroscopia SFG indicaram que há uma anisotropia do sinal referente ao estiramento assimétrico do carbonato na superfície da calcita. Tal sinal não era observado para uma das faces (face de clivagem) e levou a novas investigações. Os resultados de AFM, por sua vez, indicam que a limpeza com plasma de oxigênio e o polimento modificam a face de clivagem o que impede que possamos observar o sinal do íon carbonato que foi observado em amostras apenas clivadas.

Os resultados do estudo com ângulo de contato sugerem que algum componente polar do óleo adsorve na interface óleo/salmoura e diminui sua tensão interfacial. Com isso, ocorre um aumento do ângulo de contato da gota sobre a superfície da calcita.

Agradecimentos

Agradecemos a Repsol Sinopec Brasil que financia esse estudo, e aos Drs. Bruno Bassi Torres e Débora Balogh por auxílio técnico.

Referências Bibliográficas

1. M. Sohrabi, et al. (2017). “Novel Insights Into Mechanisms of Oil Recovery by Use of Low-Salinity-Water Injection”. Society of Petroleum Engineers Journal, v. 22, pp. 407-416.
2. Y. R. Shen, (1994). “Surfaces probed by nonlinear optics”. Surface Science, v. 299-300, pp. 551–562.
3. Zheng Yang, et al. (2015). “Binary Solvents with Ethanol for Effective Bitumen Displacement at Solvent/Mineral Interfaces”. Energy Fuels, v. 29, pp. 4222-4226.
4. Nora H. de Leeuw* and Stephen C. Parker (1998). “Surface Structure and Morphology of Calcium Carbonate Polymorphs Calcite, Aragonite and Vaterite: An Atomistic Approach”. J. Phys. Chem. B, Vol. 102, No. 16, pp. 2914-2922.