

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo Reológico de Sistemas Microemulsionados Ácidos

AUTORES:

Luana Corrêa Uchôa¹,
Edson de Andrade Araújo¹,
Yanne Katiussy Pereira Gurgel Aum²,
Tereza Neuma de Castro Dantas³,
Luyara de Almeida Cavalcante⁴
Pedro Tupã Pandava Aum¹

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal do Pará (UFPA)

²Universidade Federal do Amazonas (UFAM)

³Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

⁴ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas (IFAM)

Estudo Reológico de Sistemas Microemulsionados Ácidos

Abstract

Microemulsions are structured as a function of the dispersed phase and the continuous phase, these structures can be oil in water (O/W), water in oil (W/O) and bicontinuous. In addition, microemulsions are thermodynamically stable structures, which is not the case of emulsions. Due to their thermodynamic instability, emulsions are only obtained through magnetic stirring. The microemulsion systems have been applied in well acidification operations, however, in the presence of acidic conditions, their characteristics are still poorly studied due to the difficulty of working with. One of these systems properties that are evidenced in this work is rheology, science related to the fluids flow. The purpose of this study is to understand how the HCl addition affects the rheological behavior of microemulsions systems. In order to define the rheological parameters, the Osvald de Vaale non-Newtonian model was used and, therefore, the analysis of points with the same composition was done, however with different concentrations of acid in the aqueous phase of the microemulsion system. In general, the results showed that HCl does not affect significantly the phases balance of the microemulsions systems analyzed.

Introdução

Microemulsões (ME) são definidas como sistemas termodinamicamente estáveis, isotrópicos, transparentes, formadas pela mistura de dois líquidos imiscíveis, estabilizados pela presença de tensoativos (ROBB, 1982). É possível estabelecer nitidamente diferenças entre uma ME e uma emulsão. A tensão interfacial de uma ME é baixa quando comparada com a tensão interfacial de uma emulsão. Isso pode levar a formação espontânea das MEs e, conseqüentemente, a um pequeno tamanho das gotículas. Enquanto isso, as emulsões são dispersões opticamente turvas e leitosas e, normalmente, só podem ser obtidas por agitação mecânica devido a sua instabilidade termodinâmica (BAGWE ET AL., 2001; TENJARLA, 1999).

Sistemas de emulsão são altamente aplicados em operações de estimulação e reparo de dano de poços. A estimulação de poços visa aumentar a produtividade ou injetividade da região do poço que sofreu redução na sua permeabilidade (THOMAS ET AL., 2001). Um dos métodos mais utilizados é a acidificação de matriz, onde é injetada uma solução ácida na formação com pressão abaixo da pressão de fratura. Essa operação tem como objetivo restaurar a permeabilidade através da remoção do dano na seção radial do poço. Segundo Aum (2011), para o caso de acidificação em arenitos, a operação está condicionada à existência de um dano solúvel em ácido; enquanto para carbonatos, a operação pode ser realizada com o propósito de ultrapassar a região danificada, que possui permeabilidade alterada,

criando caminhos alternativos de escoamento, podendo-se ter uma permeabilidade final, após o tratamento, maior que a original.

Diversos trabalhos têm reportado a utilização de sistemas microemulsionados (SME) para aplicação em acidificação de carbonatos. Contudo, as características das microemulsões em condições ácidas ainda são pouco estudadas. Isto se dá devido à dificuldade de trabalhar com sistemas ácidos, agressivos aos equipamentos. Ressalta-se que uma das principais propriedades é a reologia. O conhecimento do comportamento reológico de SME é de fundamental importância. Trata-se de uma ciência que estuda como a matéria se deforma ou escoou, quando está submetida a esforços originados por forças externas (MACHADO, 2002). Dito isto, Badawi et al. (2009) analisaram o efeito da adição de diferentes concentrações de ácido salicílico em microemulsões. As propriedades reológicas foram avaliadas e os resultados obtidos mostraram que um decaimento da viscosidade ocorreu devido ao acréscimo de ácido salicílico na ME, onde concentrações diferentes do ácido mostraram resultados opostos. À menores concentrações, foi obtido um sistema microemulsionado ácido de modelo não newtoniano. No entanto, à maior concentração de ácido, foi obtido um SME ácido de modelo newtoniano.

Neste contexto, a reologia é um parâmetro extremamente importante quando se trata de escoamento de fluidos. Os fluidos são classificados em dois grupos principais em função do seu comportamento reológico, sendo eles Newtonianos e não-Newtonianos. Os fluidos Newtonianos obedecem a lei do escoamento de Newton, Equação (1), e apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento “ τ ” e a taxa de deformação “ γ ”, Equação (2). Essa razão é conhecida como viscosidade dinâmica “ μ ”, como mostrado na Equação (3).

$$\tau = \mu \cdot \frac{dv}{dy} \quad (1)$$

$$\gamma = \frac{dv}{dy} \quad (2)$$

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} \quad (3)$$

As unidades das equações são: τ (Pa), μ (Pa.s) e $\frac{dv}{dy}$ (s^{-1}). Para a viscosidade dinâmica, na indústria do petróleo, é usualmente utilizada a unidade de centiPoise (cP), sendo $1\text{cP}=10^{-3}$ Pa.s.

Para descrever os fluidos não-Newtonianos são adotados modelos, sendo os mais utilizados o de Bingham, Osvald de Vaale (potência), Herschell-Buckley e Casson. Para este trabalho será utilizado

o modelo de Osvald de Vaale, também conhecido como modelo de potência. Esse modelo é um dos mais utilizados na indústria do petróleo e consegue descrever o comportamento de diversas soluções poliméricas e até pastas de cimento.

O modelo de Potência é dado pela Equação (4), sendo “K” o índice de consistência e “n” o índice de comportamento. A viscosidade aparente “ μ_{ap} ” para esse modelo é dada pela Equação (5). A partir do valor de “n” pode-se caracterizar o fluido em: pseudoplástico, Newtoniano ou dilatante.

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (4)$$

$$\mu_{ap} = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (5)$$

Dito isto, neste trabalho destaca-se a avaliação do comportamento reológico de sistemas microemulsionados do tipo O/A e o efeito da adição de ácido, sendo o foco principal a interpretação de parâmetros reológicos obtidos através de curvas de fluxo.

Metodologia

Obtenção das Microemulsões

Neste trabalho foram testadas as microemulsões ácidas obtidas por Aum (2016). Para obter os sistemas, foram realizadas misturas de co-surfactante/surfactante e fase não polar conforme composições escolhidas. A classificação da microemulsão foi verificada após separação centrífuga a 1.500 rpm durante 10 min na centrífuga do Centribio, Brasil, modelo 80-2b. O equilíbrio da fase foi verificado à temperatura ambiente (25 ° C) e classificado de acordo com Winsor (Winsor, 1948), em que Winsor IV (WIV) que representa uma microemulsão monofásica e Winsor I (WI) representa uma microemulsão com uma fase oleosa em excesso.

Determinação da reologia dos sistemas microemulsionados

Para determinação dos parâmetros reológicos foi utilizado o modelo de potência. As propriedades reológicas dos sistemas obtidos foram medidas utilizando um reômetro rotacional (Thermo Haake Mars) empregando uma ampla faixa de cisalhamento. As viscosidades foram determinadas na temperatura de 30°C. Os critérios de determinação de ajuste do modelo reológico foram o coeficiente de determinação (R^2) e o desvio percentual médio (P), calculado pela Equação 6.

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_e - x_t}{x_e} \right|_i \quad (6)$$

Onde, x_e : valor obtido experimentalmente; x_t : valor teórico obtido através da equação de ajuste; n: quantidade total de pontos estudados.

Resultados e Discussão

As tabelas 1 e 2, mostram a composição dos sistemas microemulsionados obtidos, A, B, C, D e Pc, onde este é ponto central destes pontos. Na tabela 1 é observado o equilíbrio de fases, e o ponto de composição C apresentou coloração azulada e uma opacidade que não é característica de SME. Na tabela 2 é reportada a classificação e a composição dos sistemas obtidos através da adição de HCl.

Tabela 1. Classificação dos SME sem adição de ácido.

Ponto	Composição	C/T	Xileno	FA	[Ácido] total	Equilíbrio de Fases
1	A	20%	2%	78%	0,0%	W4
2	B	40%	2%	58%	0,0%	W4
3	C	20%	20%	60%	0,0%	Monofásico, azulado e turvo.
4	D	40%	20%	40%	0,0%	W4
5	Pc	30%	11%	59%	0,0%	W4

Tabela 2. Classificação de Winsor para os sistemas microemulsionados com HCl.

Ponto	Composição	C/T	Xileno	FA	HCl em FA	[HCl] total	Classificação de Winsor
6	A	20%	2%	78%	2%	1,56%	W4
7	B	40%	2%	58%	2%	1,16%	W4
8	C	20%	20%	60%	2%	1,20%	W1
9	D	40%	20%	40%	2%	0,80%	W4
10	Pc	30%	11%	59%	2%	1,18%	W4
11	A	20%	2%	78%	6%	4,68%	W4
12	B	40%	2%	58%	6%	3,48%	W4
13	C	20%	20%	60%	6%	3,60%	W1
14	D	40%	20%	40%	6%	2,40%	W4
15	Pc	30%	11%	59%	6%	3,54%	W4
16	A	20%	2%	78%	10%	7,80%	W4
17	B	40%	2%	58%	10%	5,80%	W4
18	C	20%	20%	60%	10%	6,00%	W1
19	D	40%	20%	40%	10%	4,00%	W4
20	Pc	30%	11%	59%	10%	5,90%	W4

Pode-se observar que apenas houve mudança no ponto de composição C, com a adição de HCl. Neste ponto, ocorreu transição para um SME bifásico do tipo W1, ou seja, uma fase microemulsionada do tipo O/A em equilíbrio com um excesso de óleo. O aumento contínuo da concentração de HCl até atingir 10% não ocasionou em rearranjo do equilíbrio de fases, portanto, o ponto C permaneceu em W1. Observa-se que os outros pontos de composição A, B, D e Pc não sofreram influência da adição de HCl, permanecendo todos em W4. Desse modo, conclui-se que a adição de HCl não afeta consideravelmente o equilíbrio de fases dos sistemas microemulsionados analisados.

As curvas de fluxo obtidas a partir das medidas reológicas de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento são observadas na Figura 1.

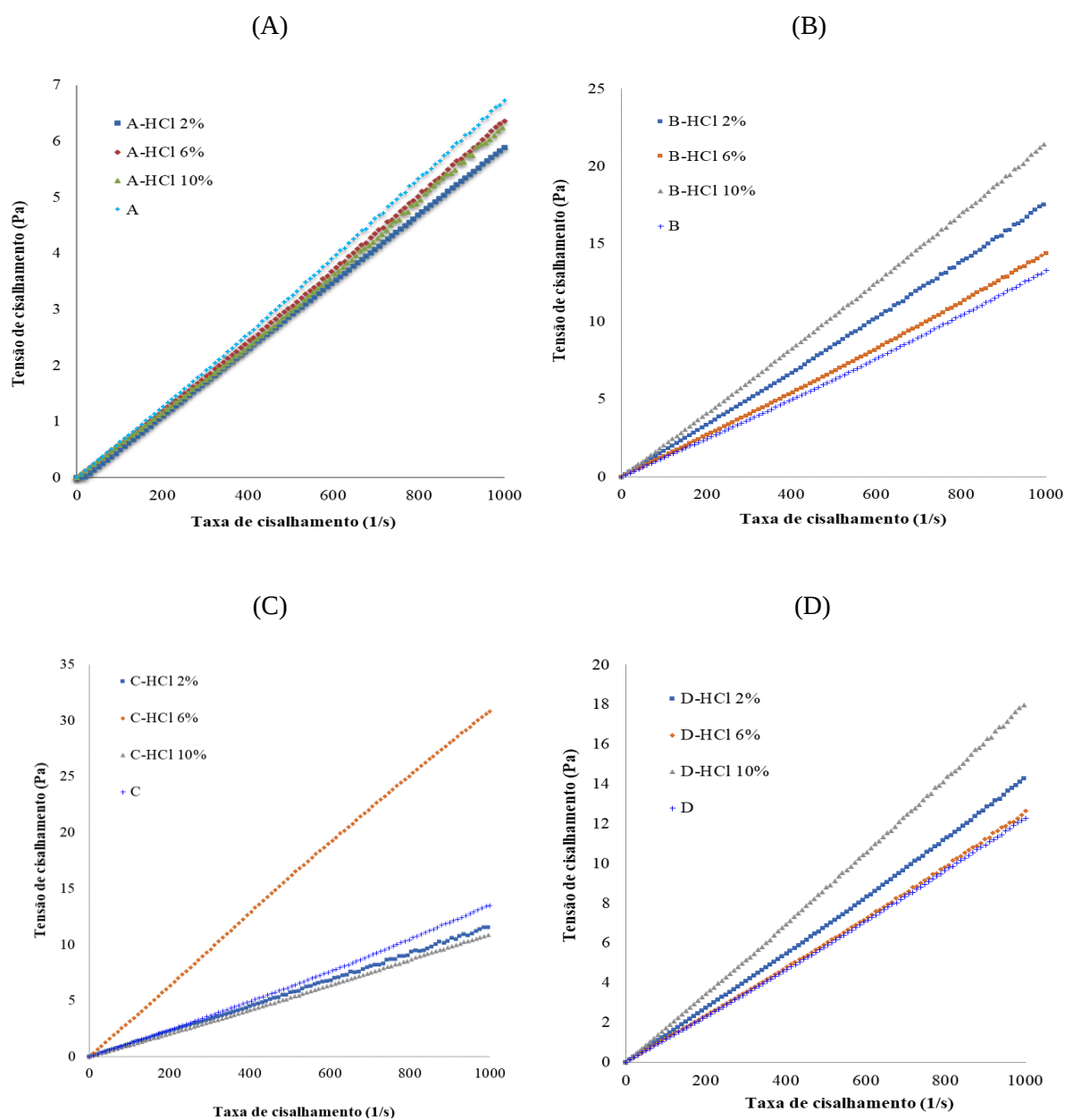


Figura 1. Curvas de fluxo para os sistemas microemulsionados (A, B, C e D) variando a concentração de ácido na fase aquosa (0, 2, 6 e 10% em massa).

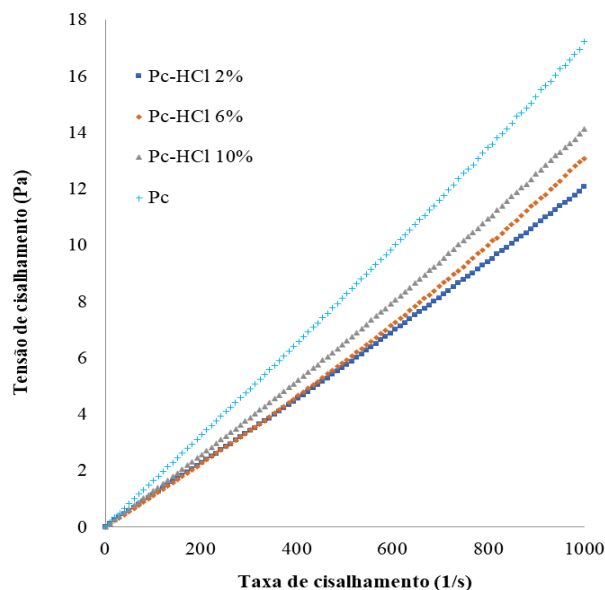


Figura 2. Curvas de fluxo para os sistemas microemulsionado Pc, variando a concentração de ácido na fase aquosa (0, 2, 6 e 10% em massa).

Estas curvas mostram que o sistema A apresentou os menores valores de viscosidade em todas as concentrações de HCl que foram utilizadas. Os sistemas B e D mostram uma semelhança em relação a inclinação das curvas, sendo estas as maiores observadas. O comportamento das curvas de fluxo de todos os sistemas A, B, C, D e Pc foram parecidos durante o aumento da concentração do ácido. Contudo, no sistema de composição C, houve um aumento significativo da inclinação da curva ao aumentar a concentração de HCl de 2% para 6%.

SME-HCl	Viscosidade (cP)	R ²	P(%)
A-HCl 2%	5,8	0,999	2,42
B-HCl 2%	17,2	0,999	1,78
C-HCl 2%	11,5	0,999	1,63
D-HCl 2%	14	0,999	2,1
Pc-HCl 2%	11,8	0,999	2,57
A-HCl 6%	6,2	0,999	2,61
B-HCl 6%	14	0,998	2,93
C-HCl 6%	31,4	0,999	1,12
D-HCl 6%	12,3	0,999	2,53
Pc-HCl 6%	12,4	0,994	5,77
A-HCl 10%	6,2	0,997	4,12
B-HCl 10%	21,1	0,999	1,94
C-HCl 10%	10,7	0,999	2,4
D-HCl 10%	17,7	0,999	1,7
Pc-HCl 10%	13,6	0,997	3,72

Tabela 3. Valores de viscosidade, coeficiente de correlação e desvio médio percentual médio para os sistemas SME-HCl, para o ajuste com modelo Newtoniano (n=1).

Da mesma forma, ocorreu uma redução da inclinação da curva ao aumentar de 6% para 10%. Isto pode ter ocorrido em razão do sistema C ser um SME do tipo W1. A tabela 3 indica os valores de viscosidade, coeficiente de correlação e desvio percentual médio para cada sistema microemulsionado.

Os dados da tabela acima revelam que a viscosidade do sistema A praticamente não sofreu alterações ocasionadas pela presença de ácido, o seu valor permaneceu em torno de 6 cP. No entanto, os outros sistemas sofreram alterações com o incremento da concentração de HCl.

Conclusões

O estudo dos sistemas microemulsionados ácidos mostrou que, ao aumentar continuamente a concentração de HCl, não houve um rearranjo do equilíbrio de fases. Observou-se, no sistema de composição C, um aumento significativo da inclinação da curva ao incrementar a concentração de HCl de 2% para 6%. Os outros pontos de composição A, B, D e Pc não sofreram influência da adição de HCl, permanecendo todos em W4. De forma geral, conclui-se que a adição de HCl não afeta consideravelmente o equilíbrio de fases dos sistemas microemulsionados analisados.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus e minha família. Agradecimentos também à Universidade Federal do Pará (UFPA) pela infraestrutura e ao Laboratório de Ciência e Engenharia de Petróleo (LCPetro) do qual faço parte. Ao Laboratório de Tecnologia em Tensoativos da UFRN.

Referências Bibliográficas

- AUM, P. T. P. Aplicação de sistemas microemulsionados ácidos em acidificação de poços. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – PPCEP, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte.
- AUM, P. T. P. Novos sistemas microemulsionados para aplicação na estimulação de carbonatos. 2016. 150f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
- Bagwe RP, Kanicky JR, Palla BJ, Patanjali PK, Shah DO. Improved drug delivery using microemulsions: Rationale, recent progress, and new horizons. Crit Rev Ther Drug Carrier Syst. 2001;18(1):77-140.
- MACHADO, J. C. V. Reologia e escoamento de fluidos – ênfase na indústria do petróleo.
- ROBB, M. M. Microemulsions, New York: Plenum Presse, 1981.
- Tenjarla S. Microemulsions: An overview and pharmaceutical applications. Crit Rev Ther Drug. 1999;16(5):461-521.