

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DO AQUECIMENTO POR INDUÇÃO MAGNÉTICA COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO RECOBERTAS COM SILANO PARA INIBIÇÃO DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE GÁS NATURAL

AUTORES:

Vinícius G. Morgan^{1,*}, Amadeu K. Sum², Ning Wu², Angelo M. S. Gomes³, Fernando G. S. Júnior^{1,4}, Regina C. S. B. Allil⁵, Alex Dante¹, Marcelo M. Werneck^{1,5}, Luciana S. Spinelli^{1,4}

INSTITUIÇÃO:

¹Programa de Engenharia da Nanotecnologia, COPPE/UFRJ, ²Departamento de Engenharia Química e Biológica, Colorado School of Mines, ³Instituto de Física, UFRJ, ⁴Instituto de Macromoléculas, UFRJ, ⁵Programa de Engenharia Elétrica, COPPE/UFRJ

ESTUDO DO AQUECIMENTO POR INDUÇÃO MAGNÉTICA COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO RECOBERTAS COM SILANO PARA INIBIÇÃO DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE GÁS NATURAL

Resumo

A formação de hidratos de gás natural (HGN) é um desafio crítico na produção de petróleo, causando obstruções nas linhas, prejuízos econômicos e riscos operacionais, como danos aos equipamentos e impactos ambientais. Portanto, este trabalho propõe o uso do processo de aquecimento por indução magnética (PAIM) com nanopartículas de óxido de ferro (NPOF) para prevenir e dissociar cristais de HGN. Inicialmente, NPOF comerciais foram recobertas com silano (NPOF@silano) e dispersas em decano na concentração de 10,9 mL/mL. Esta suspensão foi utilizada para preparar emulsões de água em óleo (A/O), aplicando um cisalhamento de 24000 rpm por 10 minutos, variando a fração volumétrica da fase aquosa (10, 20 e 30%) e a proporção volumétrica de H₂O para NPOF@silano (1:1, 1:2 e 1:3). As medidas de aquecimento foram realizadas em temperatura ambiente (23 °C) usando um equipamento desenvolvido em laboratório, operando a 64,4 kHz e 16,9 mT de frequência e intensidade de campo magnético alternado, respectivamente, por 30 minutos. A variação da temperatura foi monitorada a cada 30 segundos com um termômetro de álcool no centro da fase líquida. Análises por difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão confirmaram que as NPOF comerciais são uma mistura de magnetita e maghemita, predominantemente esféricas, com tamanho médio de aproximadamente 16 nm. As medições de magnetização revelaram que, a 300 K, essas nanopartículas estão no estado bloqueado, com magnetização de saturação de 85,06 emu/g. Imagens de microscopia ótica mostraram que emulsões Pickering foram efetivamente formadas, com as NPOF@silano posicionadas na superfície das gotas. A fração volumétrica de água e a quantidade de NPOF@silano tiveram pouca influência na distribuição do tamanho das gotas, cujo diâmetro médio foi de cerca de 17,5 nm. O processo de aquecimento por indução magnética (PAIM) demonstrou ser eficaz em todas as emulsões, com um aquecimento mais pronunciado observado em sistemas com maior fração volumétrica de água ou maior proporção de NPOF@silano. A maior variação de temperatura, de 25 °C, foi registrada no sistema com 30% de fase aquosa e proporção de 1:3 de H₂O para NPOF@silano. Esses resultados indicam que o PAIM com NPOF@silano é eficiente para gerar aquecimento em emulsões do tipo A/O, mostrando grande potencial para prevenir a formação e dissociar HGN já formados durante a produção de petróleo.

Palavras-chave: Hidratos de gás natural, emulsão *Pickering*, Nanopartículas de óxido de ferro, indução magnética.

Abstract

The formation of natural gas hydrates (NGH) is a critical challenge in oil production, leading to pipeline blockages, economic losses, and operational risks such as equipment damage and environmental impacts. Therefore, this work proposes the use of magnetic induction heating process (MIHP) with iron oxide nanoparticles (IONPs) to prevent and dissociate NGH crystals. Initially, commercial IONPs were coated with silane (IONP@silane) and dispersed in decane at a concentration of 10.9 mL/mL. This suspension was used to prepare water-in-oil (W/O) emulsions by applying shear at 24,000 rpm for 10 minutes, varying the aqueous phase volume fraction (10, 20, and 30%) and the volumetric ratio of H₂O to IONP@silane (1:1, 1:2, and 1:3). Heating measurements were carried out at room temperature (23 °C) using a lab-developed device operating at 64.4 kHz and 16.9 mT of alternating magnetic field frequency and intensity, respectively, for 30 minutes. Temperature variation was monitored every 30 seconds with an alcohol thermometer placed at the center of the liquid phase. X-ray

diffraction and transmission electron microscopy analyses confirmed that the commercial IONPs are a mixture of magnetite and maghemite, predominantly spherical, with an average size of approximately 16 nm. Magnetization measurements revealed that at 300 K, these nanoparticles are in a blocked state, with a saturation magnetization of 85.06 emu/g. Optical microscopy images showed that Pickering emulsions were effectively formed, with IONP@silane positioned on the surface of the droplets. The water volume fraction and the amount of IONP@silane had little influence on the droplet size distribution, with an average droplet diameter of around 17.5 nm. The MIH process proved effective in all emulsions, with more pronounced heating observed in systems with a higher water volume fraction or a greater proportion of IONP@silane. The highest temperature increase, 25 °C, was recorded in the system with 30% aqueous phase and a 1:3 H₂O to IONP@silane ratio. These results indicate that MIH with IONP@silane is efficient in generating heating in W/O emulsions, showing great potential for preventing the formation of NGHs during oil production.

Keywords: Natural gas hydrates, Pickering emulsion, Iron oxide nanoparticles, Magnetic induction.

Introdução

Hidratos de gás natural (HGN) são compostos cristalinos formados por ligações de hidrogênio entre moléculas de água e pequenas moléculas de gás, que se formam durante a produção de petróleo nas estruturas sI ou sII devido à presença de água, gás, alta pressão e baixa temperatura (~4 °C)¹. Esses hidratos podem bloquear linhas de produção, causando prejuízos econômicos, aumento da pressão interna, riscos de vazamento e explosões, além de serem caros e demorados de remover². Atualmente, ferramentas de monitoramento e detecção em tempo real estão em desenvolvimento para garantir o fluxo^{3,4}. Existem várias abordagens para mitigar a formação de obstruções por hidratos, incluindo o uso de inibidores cinéticos, termodinâmicos e antiaglomerantes⁵, uso de superfícies hidrofóbicas na parede interna do tubo, desidratação e a depressurização. No entanto, esses métodos podem apresentar baixa eficiência ou até ser impraticável em determinadas condições. Dada a natureza endotérmica da dissociação, processos de aquecimento tornam-se estratégias interessantes para inibição e remediação dos HGN. Além disso, a energia térmica mitiga fenômenos de autopreservação, impede a formação de gelo e a formação secundária dos hidratos, enquanto contribui para a redução da viscosidade do óleo e facilita a separação de emulsões⁴. Neste cenário, o processo de aquecimento por indução magnética (PAIM) com nanopartículas de óxido de ferro (NPOF) surge como uma alternativa inovadora e eficiente comparada com outros métodos de aquecimento, que tendem a ser caros e ineficientes⁶.

As NPOF, particularmente a magnetita (Fe₃O₄), são versáteis e possuem excelentes propriedades magnéticas, baixa toxicidade e biocompatibilidade. Elas têm aplicações em áreas como biomédica, ambientais, sensores, eletrônica, militar e catalíticas⁷, e estão ganhando espaço no setor petrolífero para recuperação avançada de petróleo, controle de aglomeração de asfaltenos, catalisar a quebra de compostos pesados (asfaltenos e resinas), entre outros⁸.

Uma propriedade interessante dessas NPs é sua capacidade de liberar calor sob ação de um campo magnético alternado (CMA)⁹ através da perda por histerese¹⁰. O processo de aquecimento por indução magnética (PAIM), chamado de “Hipertermia Magnética” na medicina, é um método promissor para gerar calor localizado em células tumorais, com efeitos colaterais mínimos⁹. No estado superparamagnético, o aquecimento das nanopartículas magnéticas (NPMs) é dominado pelos mecanismos de relaxação (Neél e Brown), enquanto no estado bloqueado, é regido pela histerese¹⁰. A quantidade de calor gerada pelas NPMs é quantificada pela Taxa de Absorção Específica (SAR, do inglês “*Specific Absorption Rate*”), definida como:

$$SAR = \frac{mc_p}{m_{MNP}} \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

Onde m e c_p são a massa e o calor específico da amostra, respectivamente, m_{MNP} é a massa total de NPMs e $\frac{dT}{dt}$ é a inclinação inicial da curva de variação da temperatura com o tempo.

A rápida resposta das NPOF ao campo magnético alternado, sua alta razão superfície-volume e contato íntimo com o fluido tornam o sistema altamente eficiente na geração e transferência de calor. Assim, este trabalho propõe a aplicação do PAIM com NPOF dispersas em fluido para evitar a formação de hidratos. Emulsões *Pickering* (EP) de água em decano (A/D) com NPOFs recobertas com silano (NPOF@Silano) foram preparadas para avaliar o processo. Os testes de aquecimento à temperatura ambiente (23 °C) mostraram que o PAIM com NPOF@Silano tem grande potencial para garantir o escoamento durante a produção de petróleo em águas profundas.

Metodologia

Caracterização das NPOF comerciais

Nanopartículas de óxido de ferro comerciais (Sigma-Aldrich) foram usadas nos experimentos. A estrutura cristalina foi analisada por difração de raios-X (DRX) usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54060$ Å) na faixa de 2θ de 20 a 70°. A forma e o tamanho das partículas foram avaliados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). O diâmetro médio e a distribuição do tamanho das partículas (DTP) foram medidos com o software ImageJ, ajustando uma distribuição lognormal para 600 partículas. As propriedades magnéticas foram medidas com um magnetômetro SQUID da BRUKER, produzindo curvas M vs. H de -7 a 7 T a 2, 260 e 300 K, além de curvas ZFC/FC a 100 Oe.

Preparo e aquecimento em emulsões Pickering

Inicialmente, 2 g de NPOFs foram misturadas com 1 g de NaOH e 40 mL de água e sonificadas a 35 kHz por 30 minutos. A água foi substituída por 40 mL de etanol usando um ímã e a mistura foi sonificada por mais 5 minutos. Foram adicionados 30 μL de octadeciltrimetoxisilano (OTMOS) e 2 mL de NH_4OH , e o sistema foi agitado a 50 rpm durante a noite. Decano foi usado para lavar o sistema duas vezes, agitando e sonificando por 30 minutos para dispersar o NPOF@Silano. O sobrenadante foi separado e a concentração de NPOF@Silano foi determinada, resultando em 10,9 mg/mL em decano.

As EP de água em decano foram preparadas com cisalhamento de 24000 rpm por 10 minutos. Frações de água (α) de 10, 20 e 30% (v/v) com razão de H_2O para NPOF@Silano (v/v) de 1:1, 1:2 e 1:3 foram estabelecidas para estudar o efeito da fração de água e da concentração de NPOF@Silano no aquecimento por indução à 23 °C. Aproximadamente 1000 gotas foram medidas antes e depois da aplicação do campo magnético alternado para analisar a distribuição do tamanho das gotas (DTG) com o software ImageJ. As curvas de aquecimento foram produzidas com um equipamento de indução magnética construído em laboratório operando a 64,4 kHz e 16,9 mT.

Resultados e Discussão

A análise de DRX (Figura 1a) compara o sinal da NPOF comercial com os padrões da magnetita e maghemita (Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), confirmando a estrutura cúbica FCC do espinélio inverso. Os picos foram indexados aos planos (220), (311), (222), (400), (442), (511) e (440). Os picos alargados indicam cristais muito pequenos, com um diâmetro médio de 16,1 nm, conforme a equação de Scherrer. O parâmetro de rede calculado foi 0,8356 nm, intermediário entre as fases Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puras (0,8396

e 0,8352 nm, respectivamente), sugerindo que a amostra é composta principalmente pela fase de maghemita, o que corrobora a cor marrom das partículas. O pico em torno de 44° é atribuído ao alumínio (plano 200) do material do suporte da amostra [36] e pode ser desconsiderado. A imagem de MET (Figura 1b) mostra partículas com morfologia semiesférica aglomeradas devido às interações magnéticas e de Van der Waals, sem surfactante para separação. Por sua vez, a DTP (Figura 1c) revela uma distribuição alargada com um tamanho médio de 15,73 nm, compatível com o diâmetro calculado pela equação de Scherrer.

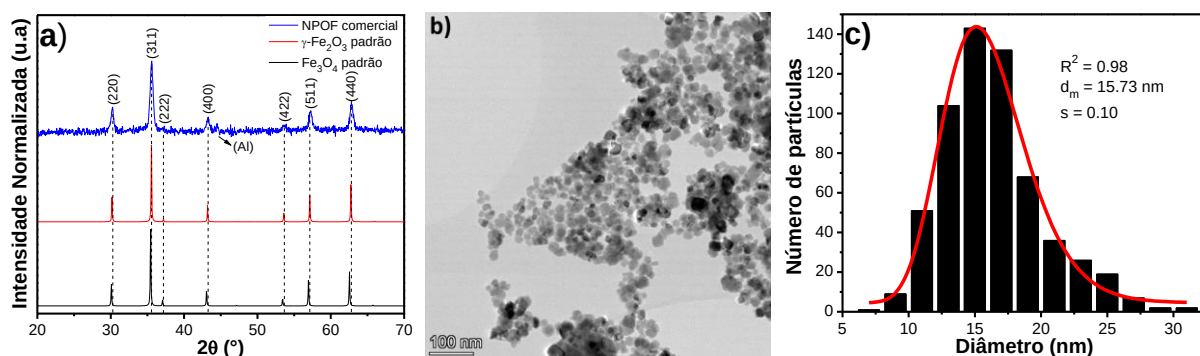


Figura 1: (a) DRX da NPOF comercial e dos padrões de Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (b) imagem de MET e (c) DTP com ajuste lognormal.

A caracterização magnética das nanopartículas comerciais de óxido de ferro foi realizada. As curvas de M vs. H a 2, 260 e 300 K são apresentadas na Figura 2. A magnetização de saturação (M_S) foi encontrada diminuindo com o aumento da temperatura, assim como a magnetização remanente (M_R) e o campo coercitivo (H_C), conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de M_S , M_R e H_C das NPOF em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	M_S (emu/g)	M_R (emu/g)	H_C (Oe)
2	96.19	15.45	222.03
260	87.80	3.54	43.33
300	85.09	2.83	34.66

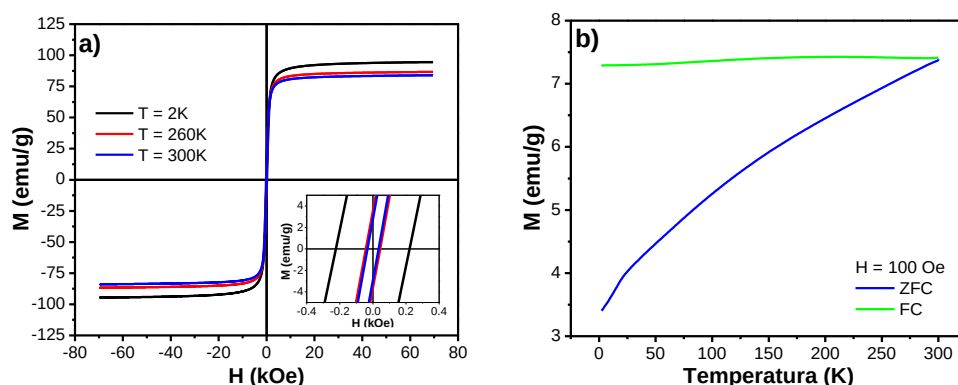


Figura 2: (a) Curvas de M vs H em 2, 260 e 300 K com a figura inserida destacando a área de histerese. (b) Curvas de M vs T realizadas em 100 Oe.

O valor de M_S a 300 K de 85,09 emu/g é menor que da magnetita bulk (92 emu/g) e maior que a da maghemita bulk (80 emu/g), dando mais evidências de que as NPOFs são uma mistura de ambas

as fases. Além disso, os valores relativamente altos da magnetização remanescente e do campo coercivo (2,83 emu/g e 34,66 Oe, respectivamente) sugerem que as partículas estão no estado bloqueado, com a constante de anisotropia efetiva (K_{ef}) calculada de 24,63 kJ/m³ a 2 K.

Emulsões *Pickering* com diferentes teores de água (10% a 30% v/v) e proporções de H₂O para NPOF@Silano (1:1, 1:2 e 1:3) foram preparadas. Essas NPs apresentam baixa hidrofobicidade com ângulo de contato próximo a 90°, tornando-as adequadas para EP. As NPOF@Silano de fato se aderem na superfície das gotas, conforme mostrado na Figura 3, que apresenta uma imagem representativa das emulsões junto das curvas de aquecimento em CMA a 64,4 kHz e 16,9 mT a 23 °C.

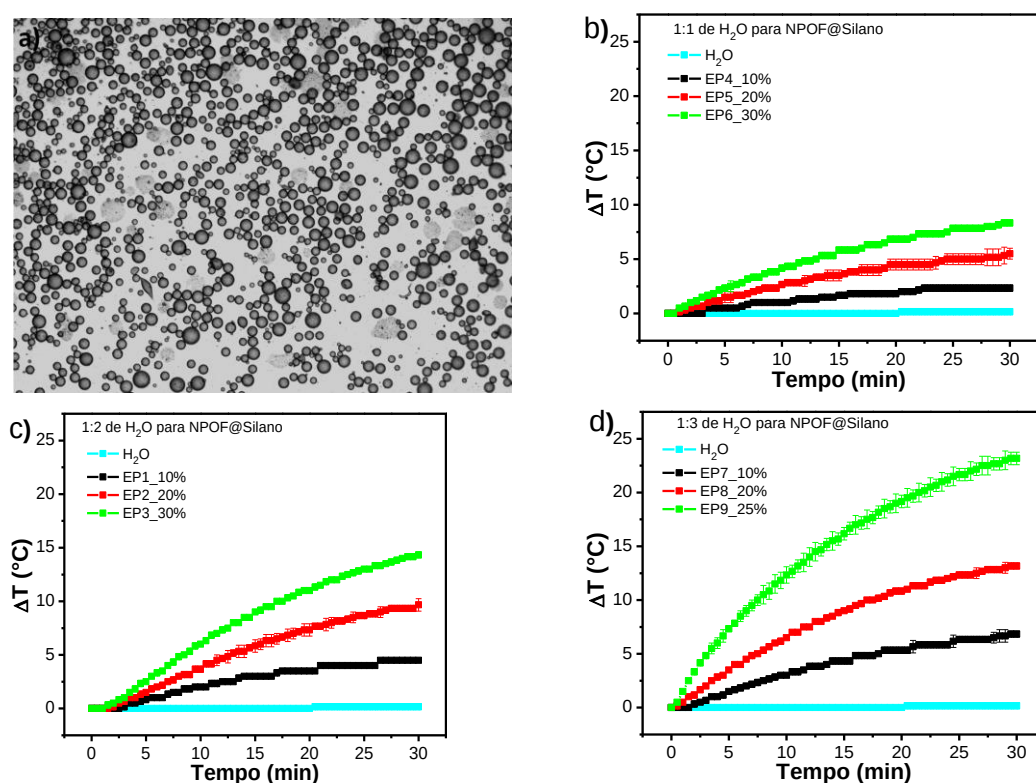


Figura 3: (a) Imagem representativa das gotas das emulsões *Pickering*. As curvas de aquecimento das emulsões com diferentes frações volumétricas de água para proporção de H₂O/NPOF@Silano de (b) 1:1, (c) 1:2 e (d) 1:3.

As curvas de aquecimento na Figura 3 mostram que o aumento do teor de água na mesma proporção de H₂O para NPOF@Silano, resulta em maior aquecimento devido ao aumento na concentração final de NPOFs. Um comportamento similar é observado ao aumentar a proporção de NPOF@Silano, mantendo constante o teor de água. O maior aquecimento ocorre em PE 9, com 25% de água e proporção de 1:3 H₂O para NPOF@Silano, onde a temperatura variou cerca de 24 °C após 30 minutos, alcançando 47 °C.

Comparando emulsões com diferentes teores de água e proporções de NPOF@Silano, observa-se um aquecimento ligeiramente maior nas emulsões com maior teor de água. Por exemplo, a variação de temperatura para PE 6 (30%) e PE 7 (10%) (ambas na concentração de 3,27 mg/mL de NPOF@Silano) foi de 9 e 7 °C, respectivamente, ambas com concentração de 3,27 mg/mL de NPOF@Silano. Isso ocorre devido à maior precipitação das gotas de água, onde o campo magnético é menor na comparado com o centro da bobina. Com mais água, a altura do leito de gotas aumenta, fazendo com que as NPOFs experimentem um campo magnético mais forte e liberem mais calor. É

importante notar que as medições de temperatura foram feitas no centro do frasco, e a temperatura no fundo é maior devido à precipitação das gotas. Por exemplo, a diferença de temperatura entre o fundo e o centro do frasco foi de 1,5 e 13 °C para PE 4 e PE 9, respectivamente. Esses resultados demonstram que o processo de aquecimento por indução pode ser eficiente na prevenção da formação de hidratos.

Para cada sistema, a DTG foi medida antes e após o aquecimento para verificar a influência do aumento da temperatura no tamanho das gotas. Os resultados estão apresentados na Figura 4.

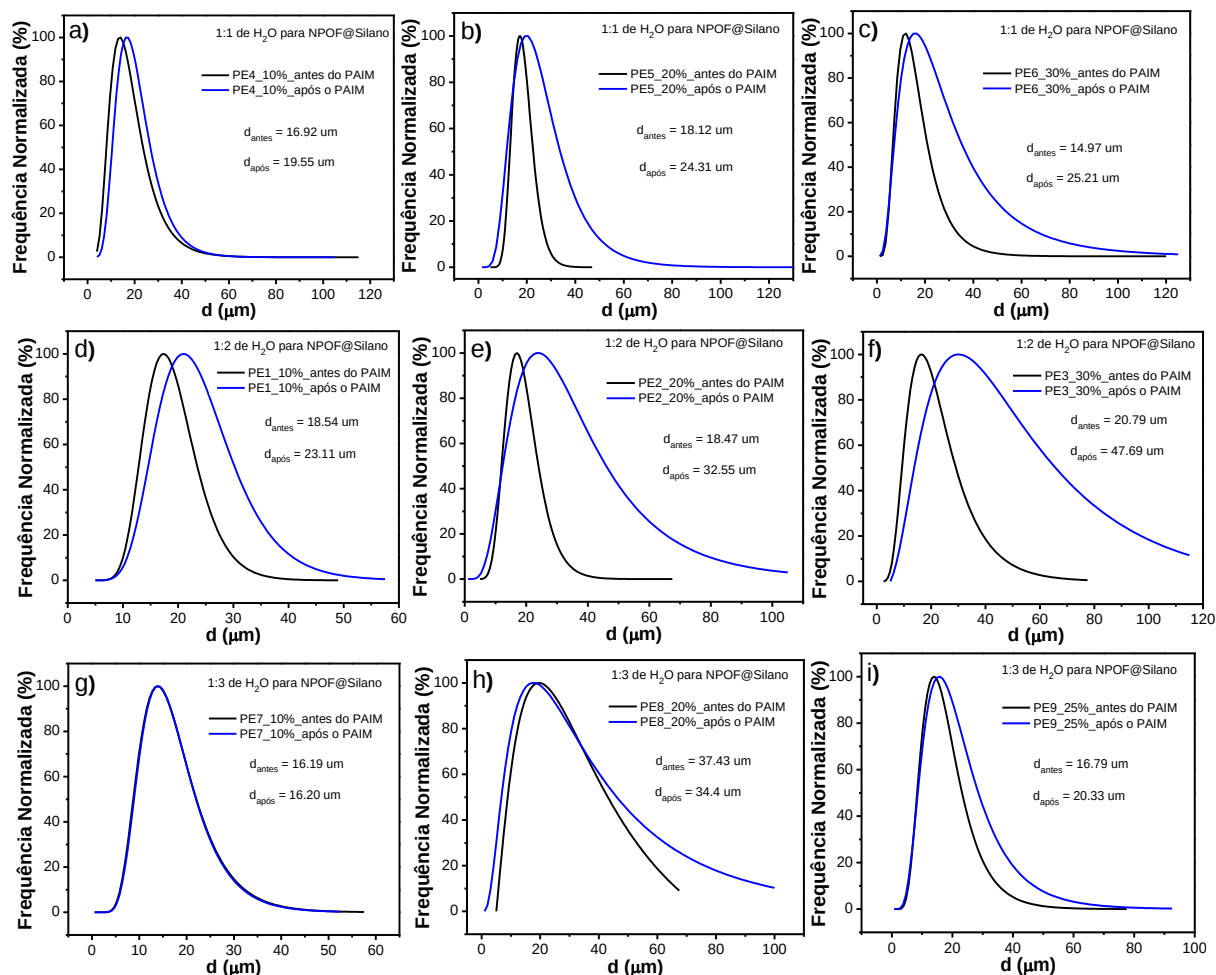


Figura 4: Comparação das DTGs antes e após o aquecimento por indução: (a) PE 4, (b) PE 5, (c) PE 6, (d) PE 1, (e) PE 2, (f) PE 3, (g) PE 7, (h) PE 8 e (i) PE 9.

A Figura 4 compara as DTGs das EPs antes e depois de três ciclos de 30 minutos de aquecimento por indução. Para proporções de H₂O para NPOF@Silano de 1:1 e 1:2, o aumento da concentração de NPOF (Figuras 4a a 4f) resulta em maiores mudanças na DTG, com o tamanho médio das gotas aumentando, indicando coalescência das gotas. O maior aumento foi observado na emulsão PE3 (1:2), onde o tamanho médio das gotas aumentou de 20,79 µm para 47,69 µm (129%). Na proporção 1:3, o aumento é significativamente menor, com apenas 21% em PE9, sugerindo que nesta proporção as partículas cobrem totalmente a superfície das gotas, reduzindo a coalescência. Esses resultados indicam que, em dadas condições, o aquecimento por indução magnética também pode induzir a coalescência e separação de emulsões.

Conclusões

Neste trabalho, nanopartículas comerciais de óxido de ferro, compostas por Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com tamanho médio de 15,73 nm, foram recobertas com silano para preparar emulsões Pickering. Essas emulsões responderam bem ao campo magnético alternado aplicado, com um aumento de temperatura de até 24 °C na PE 9 (30% de água e proporção 1:3 de H_2O para NPOF@Silano). O aquecimento por indução magnética demonstrou que pode ser eficiente para induzir a coalescência das gotas de água. Esses resultados destacam o potencial do PAIM com NPOFs para evitar a formação de hidratos e garantir o escoamento na indústria do petróleo.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. VGM realizou este trabalho durante sua estadia na universidade Colorado School of Mines como parte de sua pesquisa de doutorado. VGM também agradece a ajuda de Yuanxing (Oliver) Zhang, Jon Peters e Michael Stadick no suporte à construção e configuração do sistema experimental.

Referências Bibliográficas

1. CHONG, Z. R. et al. Methane hydrate formation in excess water simulating marine locations and the impact of thermal stimulation on energy recovery. *Applied Energy*, v. 177, p. 409–421, 1 set. 2016.
2. QASIM, A. et al. Quaternary ammonium salts as thermodynamic hydrate inhibitors in the presence and absence of monoethylene glycol for methane hydrates. **Fuel**, v. 259, 1 jan. 2020.
3. LAFOND, P. G. et al. Measurements of methane hydrate equilibrium in systems inhibited with NaCl and methanol. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 48, p. 1–6, maio 2012.
4. ZHAO, J. et al. Flow Assurance of Hydrate Risk in Natural Gas/Oil Transportation: State-of-the-Art and Future Challenges. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 127, n. 28, p. 13439–13450, 20 jul. 2023.
5. SEMENOV, A. P. et al. Synergistic effect of salts and methanol in thermodynamic inhibition of sII gas hydrates. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 137, p. 119–130, 1 out. 2019.
6. BELL, E. et al. Thermal methods in flow assurance: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* Elsevier B.V., , 1 abr. 2021.
7. KEFENI, K. K.; MSAGATI, T. A. M.; MAMBA, B. B. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device. *Materials Science and Engineering: B* Elsevier Ltd, , 1 jan. 2017.
8. OGOLO, N. A.; OLAFUYI, O. A.; ONYEKONWU, M. O. the SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition. [s.l.: s.n.].
9. DEATSCH, A. E.; EVANS, B. A. Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014.
10. CARREY, J.; MEHDAOUI, B.; RESPAUD, M. Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization. *Journal of Applied Physics*, v. 109, n. 8, 15 abr. 2011.