

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



TÍTULO DO TRABALHO:

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FLUIDOS COMPÓSITOS CONTENDO RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE ARROZ E BIOPOLÍMEROS COMO AGENTES MODIFICADORES DE MOLHABILIDADE

AUTORES:

Maria Eduarda R. Vaz^{1*}, Carolina r. A. Cruz¹, Letícia Cristina A. Sanches¹, Julie A. Nien¹, Rafael C. A Oliveira¹, Priscila F. Oliveira¹, Luiz Carlos M. Palermo¹ e Claudia R. E. Mansur^{1,2}

INSTITUIÇÃO:

¹Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano, IMA/UFRJ.

²Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PEMM, COPPE/UFRJ

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE FLUIDOS COMPÓSITOS CONTENDO RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE ARROZ E BIOPOLÍMEROS COMO AGENTES MODIFICADORES DE MOLHABILIDADE

Resumo

O petróleo apresenta uma alta demanda mundial, não compensada pela descoberta de novos poços, sendo assim necessária uma exploração mais eficiente de reservas já conhecidas. Dentre os processos químicos de EOR, a injeção de fluidos poliméricos se destaca, porém o uso de polímeros sintéticos apresenta limitações de aplicação em condições severas de salinidade e temperatura. O uso de nanopartículas associadas a soluções poliméricas torna-se interessante devido à alteração de propriedades da rocha reservatório como a molhabilidade. Este trabalho propõe a associação de fluidos à base de biopolímeros e partículas obtidas de resíduos da indústria de arroz como potenciais agentes modificadores de molhabilidade de rochas reservatório de composição carbonática. O biopolímero foi extraído de sementes brasileiras enquanto as como partículas foram usadas a casca de arroz carbonizada moída (CAC), um resíduo da indústria de arroz, e a nanopartícula SiO₂ comercial (NPSiO₂) com tamanho de partícula de 5-20 nm. Foi investigado o papel dos fluidos como modificadores de molhabilidade, com foco na variação da tensão interfacial (IFT) e mecanismos de alteração da molhabilidade de rocha molhável ao óleo para molhabilidade intermediária ou molhabilidade a água, com os ensaios de ângulo de contato. Para os ensaios de IFT e ângulo de contato foram usados parâmetros como: salinidade de 29.710 mg/L, petróleo com API 20, pH dos fluidos de 5,5 a 7,5 e temperatura de teste 60 °C. Os compósitos contendo CAC reduziram os valores de IFT de 26,5 mN/m (salmoura/petróleo) para valores em torno de 16 mN/m, enquanto os nanocompósitos contendo NPSiO₂ comercial promoveram uma redução menos expressiva para em torno de 24 mN/m. A concentração de carga de 400 mg/L foi a mais eficiente em todos os ensaios, enquanto o aumento de concentração do biopolímero de 500 mg/L para 1500 mg/L parece não ter influenciado na redução de IFT. Os sistemas que seguiram para os ensaios de ângulo de contato foram os fluidos contendo 400 mg/L de partícula, onde foi observada uma eficiência surpreendente do fluido contendo apenas o biopolímero com a redução do ângulo de contato de (109°) para (38,5°), concluindo-se que a variação de concentração do biopolímero é um fator crucial na alteração de molhabilidade.

Palavras-chave: molhabilidade, partículas de sílica, biopolímeros, EOR.

Abstract

Oil presents a high world demand, not compensated by the discovery of new wells, thus requiring a more efficient exploration of already known reserves. Among the EOR chemical methods, polymer flooding stands out, but the use of synthetic polymers has limitations of application in harsh conditions of salinity and temperature. In addition, the use of nanoparticles associated with polymeric solutions becomes interesting due to the change in properties of the reservoir rock such as wettability, still less explored in EOR techniques. This work proposes the association of biopolymer-based fluids and particles obtained from rice industry residues as potential wettability modifying agents of carbonate reservoirs. The biopolymer was extracted from Brazilian seeds while the ground carbonized rice husk (CAC), a residue from the rice industry, and the commercial SiO₂ nanoparticle (NPSiO₂) with particle size of 5-20 nm were used as particles. The role of fluids as wettability modifiers was investigated, focusing on the variation of interfacial tension (IFT) and mechanisms of wettability changing of oil-wet

rock for intermediate wettability or water wettability, with the contact angle tests. For the IFT and contact angle assays, parameters such as: salinity of 29,710 mg/L, API 20 oil, pH range from 5.5 to 7.5 and test temperature of 60 °C were used. CAC-containing composites reduced IFT values from 26.5 mN/m (brine/petroleum) to values around 16 mN/m, while commercial NPSiO₂-containing nanocomposites promoted a less expressive reduction to around 24 mN/m. The particle concentration of 400 mg/L was the most efficient in all assays, while increasing the biopolymer concentration from 500 mg/L to 1500 mg/L seems to have had no influence on IFT reduction. The systems that followed for the contact angle tests were the fluids containing 400 mg/L of particle, where a surprising efficiency of the fluid containing only biopolymer was observed with the reduction of the contact angle from (109°) to (38.5°), concluding that the concentration variation of the biopolymer is a crucial factor in changing wettability.

Keywords: wettability, silica particles, biopolymer, EOR.

Introdução

O petróleo, sendo ainda uma das maiores fontes de recurso energético, apresenta uma alta demanda mundial, alavancada pelo crescimento populacional. Porém, a produção de óleo a partir de poços mais maduros não é vantajosa devido ao grande volume de água produzida, gerando prejuízos na produção e custo para tratamento desse efluente antes do seu descarte. (KHATIB; VERBEEK, 2002; NSIAH et al., 2023).

Após as recuperações primária e secundária, aproximadamente 60% do petróleo ainda fica retido nos reservatórios carbonáticos, devido à heterogeneidade dos mesmos e o aprisionamento capilar (AGI et al., 2020a). A recuperação de petróleo desse tipo de reservatório através de injeção de água (recuperação secundária) não é muito eficiente pelo fato de os reservatórios carbonáticos fraturados apresentarem uma maior molhabilidade ao óleo. Com isso, a água injetada não é capaz de penetrar adequadamente nos poros rochosos tendo como consequência um baixo fator de recuperação de óleo bruto (WU et al., 2008).

Sendo assim, é necessário o desenvolvimento de novas tecnologias de recuperação avançada de petróleo (EOR) que possam melhorar a produção não apenas de campos maduros, mas também de novos campos como os do Pré-sal. Dentre as técnicas de EOR pode-se citar a injeção de gás, recuperação térmica, biológica e a injeção química (cEOR), que tem ganhado destaque devido à sua alta eficiência associada a investimentos reduzidos de capital (KUMAR et al., 2022; YEKEEN et al., 2023a).

A injeção de fluidos para recuperação avançada de petróleo pode ser capaz de alterar algumas propriedades do reservatório, dentre elas, destaca-se a molhabilidade da rocha reservatório. A molhabilidade da maioria dos reservatórios carbonáticos é caracterizada como molhável ao óleo ou molhabilidade mista e sua alteração para molhável à água torna-se um fator importante para facilitar o arraste do petróleo embebido nos poros (através de forças capilares negativas) (SAGBANA; SARKODIE; NKRUMAH, 2022).

Para tal, a superfície rochosa deve ser modificada através de interações químicas, como ligações hidrogênio, interação ácido-base ou interações polares, mudanças na carga superficial ou formação de filme (MOHAMMED; BABADAGLI, 2015; YAO; WEI; KANG, 2021).

No contexto de técnicas de cEOR, a injeção de fluidos poliméricos para incremento de viscosidade, e consequente redução da taxa de mobilidade e aumento na eficiência de varrido, já é amplamente utilizada, sendo sua aplicação como modificador de molhabilidade ainda um assunto em

estudo (TAVAKKOLI et al., 2022). Geralmente são utilizados polímeros sintéticos como a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) aplicada mundialmente em larga escala para EOR, além de também ser aplicada como fluido alterador de molhabilidade (OLIVEIRA et al., 2019). Porém, em condições de alta salinidade e alta temperatura, este polímero apresenta baixa estabilidade, sendo necessárias modificações químicas ou adição de cargas, como nanopartículas por exemplo, para minimizar essa desvantagem (CANCELA et al., 2022).

Os biopolímeros surgem como uma alternativa a utilização da HPAM por apresentarem uma estrutura mais rígida, sendo assim mais estáveis em condições de alta temperaturas e salinidade. Aliado a esse fato, os biopolímeros são extraídos de fontes naturais, sendo uma estratégia sustentável para fins de injeção de uma forma ambientalmente correta e mais eficiente do que os polímeros sintéticos (LOPES et al., 2014; LI et al., 2017; PU et al., 2018).

O uso de nanopartículas (NPs) em sinergismo com polímeros já apresenta resultados promissores para tal fim, além de também apresentar a capacidade de reduzir a tensão interfacial água-óleo e aumentar a adsorção e estabilidade do fluido polimérico nas condições severas do reservatório (KAKATI; BERA; AL-YASERI, 2022; RELLEGADLA et al., 2021; TAVAKKOLI et al., 2022).

Sendo assim, este trabalho propõe o desenvolvimento de fluidos à base de resíduos do setor agroindustrial de arroz com potencial aplicabilidade na alteração de molhabilidade de rochas carbonáticas. O estudo propõe estudar partículas de casca de arroz carbonizadas (CAC) em solução contendo uma xiloglucana extraída de sementes brasileiras. Para tanto, os fluidos serão avaliados em medições de tensão interfacial e ângulo de contato, para a identificação dos fluidos mais promissores para o cenário previamente estipulado.

Metodologia

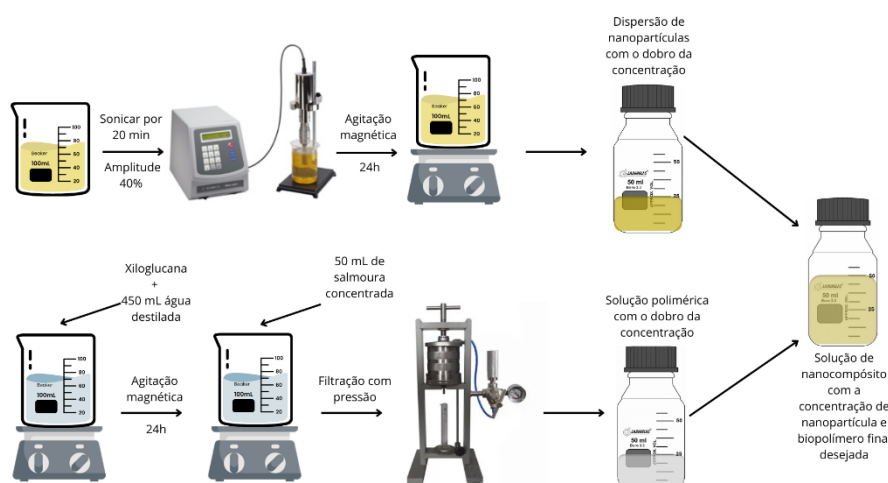
OBTENÇÃO DE PARTÍCULAS A PARTIR DE CASCA DE ARROZ CARBONIZADA

A casca de arroz carbonizada (CAC) foi moída em moinho analítico e peneirada em peneiras de 635 mesh antes de sua utilização. Após esse processo físico de separação, as CACs são obtidas com os tamanhos de partícula menores que 20 μm . Para meio de comparação, foi utilizada a nanopartícula de SiO_2 comercial (NPSiO₂ comercial), obtida em forma de pó (esférico, poroso), com tamanho de partículas entre 5-20 nm (TEM) (SIGMA ALDRICH, 2023).

PREPARO DOS FLUIDOS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Foram selecionadas duas concentrações poliméricas, 500 e 1500 ppm, e para cada uma dessas concentrações, serão preparados fluidos compósitos contendo entre 100 a 400 mg/L de partículas, sendo elas NPSiO₂ comercial e CAC. Os fluidos compósitos serão preparados de acordo com a Figura 2.

Figura 1 – Esquema de produção das soluções contendo nanocompósitos a partir das dispersões de partículas e solução polimérica



Fonte: Próprio autor

ANÁLISE DE TENSÃO INTERFACIAL ENTRE O PETRÓLEO E OS FLUIDOS DESENVOLVIDOS

Caracterização do petróleo

O petróleo usado nos estudos deste trabalho, é uma amostra recebida de doação com as seguintes características: API 20, 46,0% de saturados, 35,8% de aromáticos, 14,3% de resinas, 3,8% de asfaltenos, 0,43% nitrogênio e 0,90% de oxigênio. Valores de 1,66 mg KOH/g TAN e 6,12 mg KOH/g TBN foram obtidos para este óleo.

Medidas de tensão interfacial pelo método da gota séssil

Medidas de tensão interfacial serão realizadas em equipamento goniômetro, analisador de gota HPHT DSA-100HP – Kruss, com corrida de tempo de até 60 minutos, na temperatura de 60 °C, utilizando o petróleo como fase oleosa e os diferentes fluidos como fase aquosa.

MEDIÇÕES DE ALTERAÇÃO DE MOLHABILIDADE – ÂNGULO DE CONTATO

Foram utilizados *slabs* (fragmentos de rocha) de afloramento Indiana Limestone, devidamente limpos com metanol e envelhecidos em petróleo API 20 por 45 dias. Esses *slabs* foram envelhecidos nas soluções contendo os modificadores de molhabilidade, por 24 horas à temperatura de 60 °C, sendo posteriormente mergulhados em água injeção para retirar o excesso de solução da superfície e serão secos à 100 °C por 24 horas.

Os *slabs* foram analisados em equipamento goniômetro de gota HPHT DSA-100HP – Kruss, tendo a câmara do equipamento preenchida com salmoura de injeção, os *slabs* envelhecidos com os modificadores de molhabilidade e o petróleo API 20 como fase oleosa.

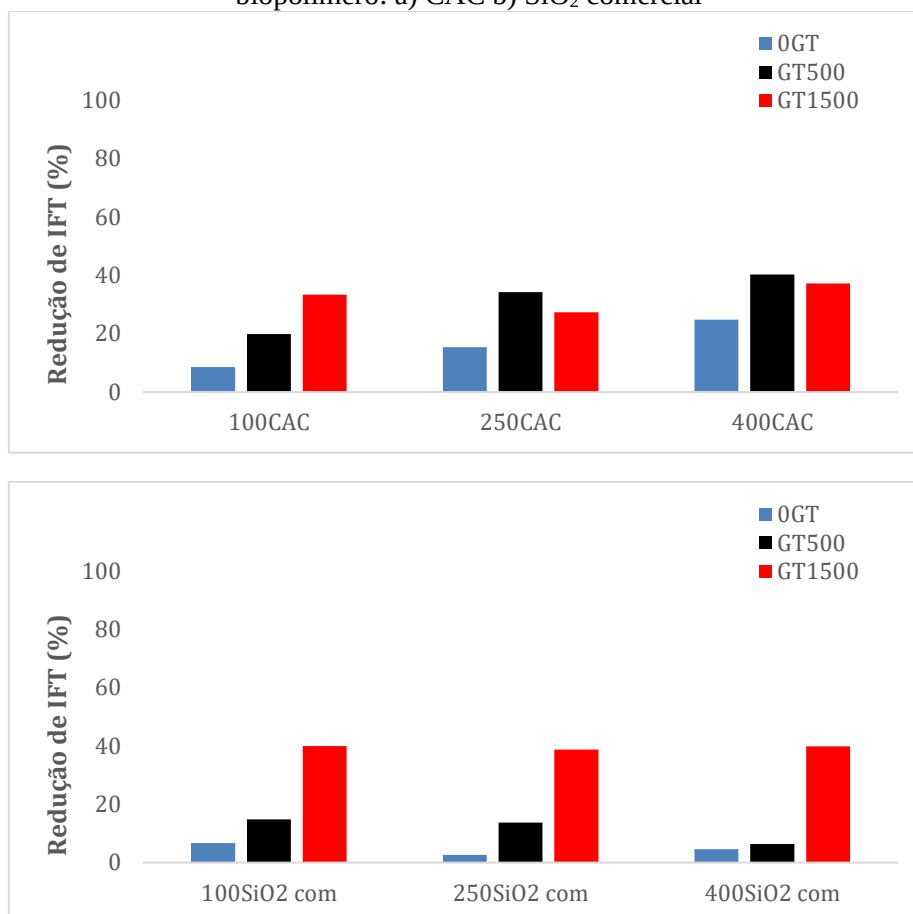
Resultados e Discussão

ANÁLISE DE TENSÃO INTERFACIAL ENTRE O PETRÓLEO E OS FLUIDOS DESENVOLVIDOS

Como mostrado na Figura 3a bem como na Figura 3b, tanto as dispersões de partículas quanto os compósitos poliméricos, demonstraram uma diminuição nos valores de IFT quando comparados aos valores obtidos com a salmoura.

A redução da tensão interfacial observada nos testes com a presença da solução de biopolímero pode estar associada possivelmente à sua estrutura transportada para a interface formando filmes viscoelásticos que competem com os filmes viscoelásticos dos asfaltenos (presentes no óleo), gerando uma redução de IFT. Segundo Mahfoudhi et al., 2014, a capacidade de atividade interfacial do biopolímero está relacionada a diferentes fatores, como teor de proteínas e carboidratos, peso molecular, estrutura e presença de compostos adicionais como resíduos.

Figura 2 – Redução de tensão interfacial dos sistemas contendo partículas contendo ou não biopolímero: a) CAC b) SiO₂ comercial



Quanto as dispersões contendo a partícula de CAC e SiO₂ comercial, foi observada uma redução nos valores de IFT, mas uma redução mais acentuada para a amostra contendo a CAC, chegando a um valor de IFT de 16 mN/m.

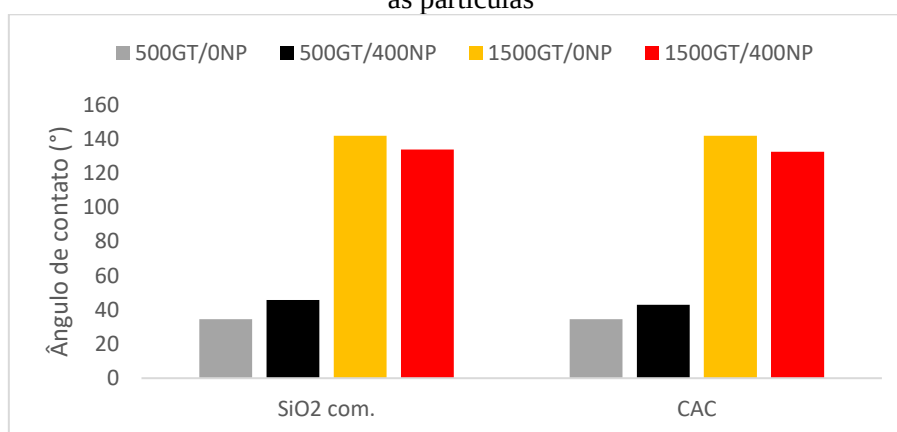
A CAC, por não passar por nenhum processo químico de extração associado ao fato de não ter sido submetida a um processo completo de combustão, apresenta um alto teor de compostos orgânicos como celulose, hemicelulose e lignina, que apresentam atividade interfacial, apresentando assim resultados superiores em relação à redução de tensão interfacial quando comparado ao SiO₂ comercial. Tal redução na tensão interfacial com a adição de partículas está atrelada à capacidade destas em formar microemulsões na interface água-óleo. A presença de celulose nas partículas obtidas da CAC, atua como uma espécie de funcionalização da superfície destas, conferindo o caráter anfifílico necessário para permitir interações tanto com fase oleosa quanto com a fase aquosa, facilitando assim o processo de formação de microemulsões na interface, reduzindo assim o valor de tensão interfacial (Zhu et al., 2021).

MEDIÇÕES DE ALTERAÇÃO DE MOLHABILIDADE – ÂNGULO DE CONTATO

Na Figura 4 observa-se os ângulos obtidos para os slabs tratados apenas com as soluções poliméricas (500GT) e com os compósitos partícula/biopolímero (500GT/400NP). De forma geral, ocorreu uma redução significativa do ângulo de contato para todos os fluidos, onde a molhabilidade da rocha alterou para molhável à água, conforme a marcação da região no gráfico. A solução de biopolímero por si só já apresentou uma melhora surpreendente na molhabilidade da rocha carbonática, e entre os compósitos, foram obtidas reduções de 73% e 71% para SiO₂ comercial e CAC respectivamente.

Ao trabalhar com a concentração polimérica em um regime mais concentrado (1500GT), acredita-se que as cadeias poliméricas sobrepostas e entrelaçadas com maior interação entre elas, tenha reduzido bastante sua mobilidade em comparação às soluções diluídas, resultando em valores de ângulo de contato maiores que o branco (molhável ao óleo). Assim, com a adição das partículas, essas tenham ficado mais presas às cadeias poliméricas, deixando de atuar diretamente na superfície sólida. Além disso, é possível notar que até as soluções poliméricas (1500GT) sem a adição de partículas apresentaram um comportamento semelhante. Tal fato novamente pode ser justificado pela forte interação e entrelaçamento das cadeias poliméricas que prejudicam inclusive a interação do polímero com a superfície rochosa, impedindo assim a alteração de molhabilidade promovida por tal fluido.

Figura 3 – Valores de ângulo de contato obtidos utilizando apenas biopolímero e sua associação com as partículas



Conclusões

Baseado no resultado dos estudos realizados, chegou-se às seguintes conclusões.

1. Observando os resultados de tensão interfacial, é possível concluir que os nanocompósitos contendo CAC apresentou a maior eficiência na redução, apresentando um valor de 16,0 mN/m.
2. Por fim, o teste de ângulo de contato indicou uma eficiência surpreendente do biopolímero na concentração de 500 ppm, promovendo uma redução de 74% no valor de ângulo. O nanocompósito contendo CAC e SiO₂ comercial apresentaram eficiência semelhante, fato interessante uma vez que a CAC é um resíduo sem nenhum tratamento químico, apresentando assim um ótimo custo-benefício. Enquanto isso, a utilização tanto da solução somente de biopolímero quanto os compósitos contendo 1500 ppm da xiloglucana, apresentaram um incremento no ângulo de contato. Tal fato é justificado

pela concentração superior à polimérica crítica, onde a grande estabilidade das soluções favorece a interação entre as cadeias e as partículas, porém dificulta a interação destas com a rocha.

3. Dito isso, o fluido contendo o biopolímero de forma isolada ou contendo nanofluidos de sílica obtidos de resíduos de arroz se configuram com uma alternativa mais sustentável e resistente do que os polímeros sintéticos utilizados atualmente como modificadores de molhabilidade para fins de recuperação avançada de petróleo.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado em parceria com o projeto de P&D registrado como ANP 23186-0, “Desenvolvimento de biopolímeros, biocidas e biossurfactantes e tratamento de água como soluções para recuperação de petróleo com aplicação offshore” (Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)/ Shell Brasil/ANP), patrocinado pela Shell Brasil no âmbito da taxa de P&D da ANP como “Compromisso de Investimentos com Pesquisa e Desenvolvimento”.

Referências Bibliográficas

- Agi, A., Junin, R., Jaafar, M. Z., Mohsin, R., Arsad, A., Gbadamosi, A., Fung, C. K., & Gbonhinbor, J. (2020). Synthesis and application of rice husk silica nanoparticles for chemical enhanced oil recovery. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 13054–13066. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.112>
- Cancela, B. R., Palermo, L. C. M., de Oliveira, P. F., & Mansur, C. R. E. (2022). Rheological study of polymeric fluids based on HPAM and fillers for application in EOR. *Fuel*, 330. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125647>
- Elkady, M., 2016. Application of nanotechnology in EOR, polymer-nano flooding the nearest future of chemical EOR. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. <https://doi.org/10.2118/184746-STU>.
- Goyal, P.; Kumar, V.; Sharma, P. Carboxymethylation of Tamarind kernel powder. *Carbohydrate Polymers*, v. 69, n. 2, p. 251–255, 2007.
- Khaleel, O., Teklu, T.W., Alameri, W., Abass, H., Kazemi, H., 2019. Wettability alteration of carbonate reservoir cores laboratory evaluation using complementary techniques. *SPE Reservoir Eval. Eng.* 22 (3), 911e922. <https://doi.org/10.2118/194483-PA>.
- Mahfoudhi, N., Sessa, M., Chouaibi, M., Ferrari, G., Donsì, F., Hamdi, S., 2014. Assessment of emulsifying ability of almond gum in comparison with gum Arabic using response surface methodology. *Food Hydrocoll.* 37, 49e59. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.10.009>.
- Maurya, N. K., & Mandal, A. (2018). Investigation of synergistic effect of nanoparticle and surfactant in macro emulsion based EOR application in oil reservoirs. *Chemical Engineering Research and Design*, 132, 370–384. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.01.049>
- Oliveira, Priscila F.; Costa, Josane A.; Oliveira, Luis Fernando S.; Mota, Letícia S.; Oliveira, Leonardo A.; Mansur, Claudia R. E. Hydrolysis and thermal stability of partially hydrolyzed polyacrylamide in high-salinity environments. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 1, p. 47793, 2019.