

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Produção e avaliação de sistema à base de biossurfactante para alteração da molhabilidade de rochas carbonáticas

AUTORES:

Matheus Ferreira da Silva Licht¹, Kelly Lúcia Nazareth Pinho de Aguiar¹, Luiz Carlos Magalhães Palermo¹, Claudia Regina Elias Mansur^{1,2}

INSTITUIÇÃO:

¹ Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, ² Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro

PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE SISTEMA À BASE DE BIOSSURFACTANTE PARA ALTERAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE ROCHAS CARBONÁTICAS

Resumo

A molhabilidade dos reservatórios é crucial na eficácia dos métodos de recuperação de petróleo, sendo definida como a afinidade da superfície da rocha pela água ou pelo óleo. Mais da metade das reservas mundiais de petróleo são compostas por rochas carbonáticas predominantemente molháveis ao óleo, o que dificulta o deslocamento do petróleo em direção aos poços produtores, reduzindo o fator de recuperação de óleo. Diante da crescente demanda global por energia, há um esforço para maximizar a produção de óleo, destacando-se o desenvolvimento de sistemas capazes de alterar a molhabilidade de rochas molháveis ao óleo para molháveis à água. Assim, a injeção de fluidos à base de biossurfactantes se destaca devido à sua natureza ecológica e eficácia na alteração da molhabilidade das superfícies carbonáticas. Dentre os diferentes tipos de biossurfactantes, as saponinas têm sido estudadas para a aplicação em recuperação avançada, sendo capazes de reduzir a tensão interfacial entre fase aquosa/oleosa e alterar a molhabilidade do reservatório. Assim, o objetivo deste trabalho foi extrair saponinas de fontes vegetais e avaliar a sua aplicação como agente modificador de molhabilidade de rochas carbonáticas. Inicialmente, o material vegetal passou por uma extração hidroalcóolica em Soxhlet e o extrato obtido foi concentrado em rotaevaporador. O extrato de saponinas foi caracterizado por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA) e foi determinada a sua diluição micelar crítica (DMC) por análises de tensão superficial. Assim, verificou-se uma DMC equivalente a um fator de diluição de 1:140 e todas as caracterizações corroboraram com a literatura. Em seguida, avaliou-se a compatibilidade/estabilidade dos sistemas em salmoura de injeção e salmoura de injeção:formação (80:20) à 60 °C por 30 dias. O extrato de saponinas foi compatível com as salmouras testadas e a tensão superficial não variou significativamente após o período avaliado, indicando a estabilidade dos sistemas. Ademais, foram realizadas análises de tensão interfacial pelo método da gota giratória no tensiômetro *Spinning Drop Tensiometer* (SDT) da marca Krüss, onde o biossurfactante reduziu a tensão interfacial água/óleo em até 84,9%. Finalmente, foram realizadas análises de ângulo de contato para verificar a atividade do extrato como modificador de molhabilidade, realizando-se o de tratamento das rochas com o extrato de saponinas por 24 horas. Deste modo, observou-se uma redução do ângulo de contato que indicou a alteração da molhabilidade das rochas para molháveis à água, demonstrando o seu potencial para a aplicação desejada.

Palavras-chave: recuperação avançada de petróleo, saponinas, molhabilidade.

Abstract

The wettability of reservoirs is crucial in the effectiveness of oil recovery methods, being defined as the affinity of the rock surface for water or oil. More than half of the world's oil reservoirs are composed of predominantly oil-wet carbonate rocks, which makes it difficult for oil to move toward producing wells, reducing the oil recovery factor. Faced with the growing global demand for energy, there is an effort to maximize oil production, highlighting the development of systems capable of changing the wettability of oil-wet rocks to water-wet. Thus, the injection of biosurfactant-based fluids stands out due to their ecological nature and effectiveness in altering the wettability of carbonate surfaces. Among the different types of biosurfactants, saponins have been studied for application in enhanced oil recovery, being able to reduce the interfacial tension between aqueous/oily phase and

change the wettability of the reservoir. Thus, the aim of this work was to extract saponins from plant sources and evaluate their application as a wettability modifying agent for carbonate rocks. Initially, the plant material underwent a hydroalcoholic extraction in Soxhlet and the extract obtained was concentrated in a rotaevaporator. Saponins extract was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA) and its critical micelle dilution (CMD) was determined by surface tension analyses. Thus, a CMD equivalent to a dilution factor of 1:140 was verified and all characterizations corroborated the literature. Next, the compatibility/stability of the systems in injection brine and injection:formation brine (80:20) at 60 °C for 30 days was evaluated. The saponins extract was compatible with the brines tested and the surface tension did not vary significantly after the evaluated period, indicating the stability of the systems. In addition, interfacial tension analyzes were performed by the spinning drop method on the Krüss Spinning Drop Tensiometer (SDT), where the biosurfactant reduced the water/oil interfacial tension by up to 84.9%. Finally, contact angle analyses were performed to verify the activity of the extract as a wettability modifier, treating the rocks with the saponin extract for 24 hours. Thus, a reduction of the contact angle was observed that indicated the change of the wettability of the rocks to water-wet, demonstrating their potential for the desired application.

Keywords: enhanced oil recovery, saponins, wettability.

Introdução

A molhabilidade dos reservatórios desempenha um papel crucial na recuperação de óleo e pode ser definida como a afinidade da superfície rochosa preferencialmente por determinado fluido, quando em contato com fluidos imiscíveis, tendo influência direta na efetividade dos métodos de recuperação de petróleo. Devido à adsorção de componentes polares do petróleo na superfície das rochas, muitos reservatórios possuem uma condição de molhabilidade favorável ao óleo, o que prejudica o deslocamento do petróleo até os poços produtores, resultando em um fator de recuperação reduzido (Mohammed; Babadagli, 2015; Deng *et al.*, 2020). Com a crescente demanda por petróleo, pesquisas têm focado em métodos de recuperação avançada (EOR) capazes de modificar a característica dos reservatórios de molhável a óleo para molhável à água. Neste sentido, a injeção de surfactantes se mostra promissora por ser capaz de alterar a molhabilidade das rochas para molháveis à água, aumentando o fator de recuperação do petróleo (Deng *et al.*, 2021). Dentre os diferentes tipos de substâncias tensoativas, as saponinas se destacam por se tratarem de surfactantes de origem natural, ou biossurfactantes, que oferecem vantagens em relação aos sintéticos devido ao menor impacto ambiental (Atta *et al.*, 2021; Norouzpour *et al.*, 2022). Na indústria petrolífera, elas são objeto de estudo para aplicação em métodos de EOR, visando reduzir a tensão interfacial entre água e óleo, além de modificar as condições de molhabilidade do reservatório, o que possibilita um aumento na produção (Atta *et al.*, 2021). Sendo assim, este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial das saponinas extraídas de uma fonte vegetal como uma alternativa verde aos modificadores de molhabilidade sintéticos aplicados em processos de recuperação avançada de petróleo.

Metodologia

- **Extração e caracterização do biossurfactante**

Foi realizada a extração de saponinas de uma fonte vegetal, onde inicialmente a matéria-prima foi moída e seca. Em seguida, o material vegetal passou por uma extração hidroalcóolica em Soxhlet para a obtenção das saponinas e o extrato obtido foi filtrado a vácuo e concentrado em rotaevaporador. O extrato de saponinas foi caracterizado por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), usando o espectrômetro AT-IR/FIR versão 10.4.2, da marca Perkin Elmer, com resolução de 4 cm^{-1} e 60 varreduras, sendo as amostras na forma de pastilhas de KBr. Análises Termogravimétricas (TGA) do extrato de saponinas foram realizadas, onde as amostras foram aquecidas de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera inerte de nitrogênio, no equipamento da TA Instruments Q500V 6.7 Build 203.

- **Determinação da diluição micelar crítica (DMC) e do teor de saponinas totais (TST)**

A diluição micelar crítica (DMC) do extrato foi determinada, onde foram preparadas uma série de diluições do extrato de saponinas em salmoura sintética de injeção contendo 29.711 ppm de sais totais dissolvidos (TDS). Essas diluições foram analisadas quanto às suas tensões superficiais em um Tensiômetro de força Krüss, modelo K100c. Após as caracterizações, o teor de saponinas totais (TST) no extrato foi determinado usando um método colorimétrico, em que as amostras foram analisadas no espectrofotômetro UV-Vis Thermo Evolution Pro, com uma cubeta de quartzo de 10 mm, utilizando uma curva de calibração previamente preparada com ácido oleanólico. As leituras foram feitas em duplicata a 529 nm e os resultados foram expressos como equivalente de ácido oleanólico por mL de extrato.

- **Avaliação dos sistemas como modificadores de molhabilidade**

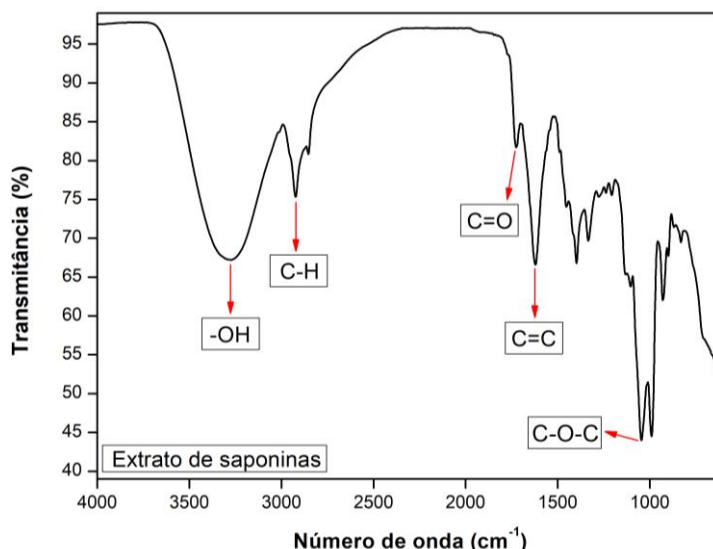
Foi realizado um teste de compatibilidade/estabilidade dos sistemas contendo as saponinas em salmoura de injeção e salmoura de injeção:formação (80:20) contendo 29.711ppm e 68.317 ppm de sólidos totais dissolvidos (TDS), sob temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e tempo de avaliação de 30 dias. Além disso, foram realizadas análises de tensão interfacial do extrato de saponinas em salmoura de injeção pelo método da gota giratória no tensiômetro *Spinning Drop Tensiometer* (SDT) da marca Krüss, nas concentrações de 1xDMC e 5xDMC. Esses ensaios foram realizados em duplicata com petróleo 26 °API, tempo de 600 segundos com 60 pontos, sob temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pressão atmosférica, seguindo o método de cálculo de Young-Laplace. Por fim, foram realizadas análises de ângulo de contato no goniômetro de alta pressão *Drop Shape Analyzer* (DSA) 100HP da marca Krüss, para verificar a atividade do extrato como potencial modificador de molhabilidade, realizando-se o tratamento das rochas com o extrato de saponinas por 24 horas à 60°C .

Resultados e Discussão

A extração de saponinas em Soxhlet foi realizada com êxito, resultando em um teor de saponinas totais no extrato de 3.601 ppm equivalentes de ácido oleanólico. Inicialmente, o extrato foi caracterizado por FTIR para a identificação dos grupamentos funcionais característicos da estrutura das saponinas e por TGA, para verificar o comportamento térmico. O espectro do extrato está apresentado na Figura 1. Assim, o extrato apresentou uma banda característica do grupo hidroxila (-OH) em 3285 cm^{-1} ; banda em 2934 cm^{-1} correspondente a absorção de carbono-hidrogênio (C-H); bandas em 1618 cm^{-1} e 1724 cm^{-1}

atribuídas a absorbância de C=C e C=O, respectivamente; além da banda característica da ligação entre o oligossacarídeo e a sapogenina, isto é, C-O-C, evidenciada em 1046 cm^{-1} . Assim, a caracterização do extrato por FTIR confirmou a presença de saponinas (Almutairi; Ali, 2014).

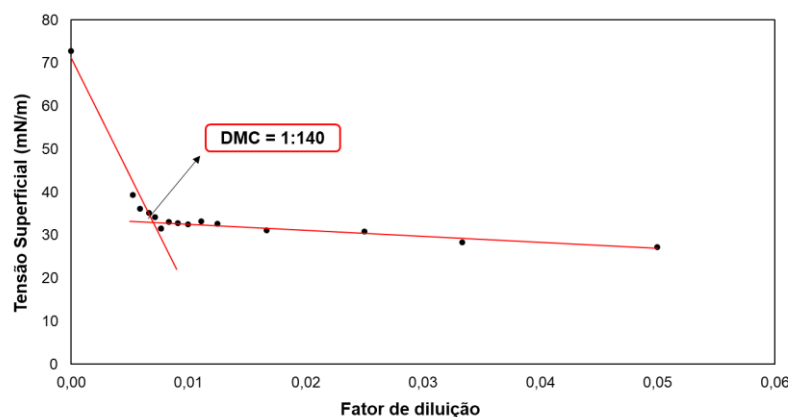
Figura 1 - Espectro de FTIR do extrato de saponinas



Em seguida, o produto da extração foi caracterizado por uma análise termogravimétrica em que o primeiro evento térmico ocorreu abaixo de $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e foi atribuído à eliminação de umidade e do etanol utilizado no processo de obtenção do extrato de saponinas, representando uma perda de massa de 11,87%. A maior perda de massa ocorreu entre 150 e $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e foi associada à decomposição de óxidos e outros componentes carbonáceos presentes na forma de impurezas no extrato, caracterizando uma perda de massa de 42,79%. O último evento ocorreu a partir de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e foi associado à degradação do surfactante devido à quebra de ligações glicosídicas e ligações de hidrogênio intramoleculares, resultando em uma perda de massa de 26,87% (Yisong *et al.*, 2022).

A diluição micelar crítica (DMC), corresponde ao número de diluições necessárias do extrato para atingir a concentração micelar crítica do biossurfactante. Conhecer a DMC é crucial para investigar as propriedades interfaciais dos surfactantes, uma vez que a adsorção e a agregação das moléculas do surfactante na interface são os principais mecanismos responsáveis pela redução da tensão interfacial óleo/fase aquosa e pela modificação da molhabilidade da rocha (Chen *et al.*, 2023; Kumar *et al.*, 2016). Para obtê-la foram realizadas análises de tensão superficial para diferentes diluições do extrato de saponinas em salmoura de injeção, na faixa de 1:500 a 1:10. Assim, os resultados indicaram que a DMC do extrato de saponinas foi igual a 1:140, ou seja, a formação de micelas ocorre com uma diluição de uma parte de extrato para 140 partes de salmoura sintética de injeção. Ademais, a tensão superficial na DMC foi de $34,14\text{ mN/m}$, reduzindo a tensão superficial da salmoura, que inicialmente estava em $72,80\text{ mN/m}$. O gráfico que relaciona a tensão superficial em função das diluições, utilizado para determinar a DMC do biossurfactante, pode ser visto na Figura 2.

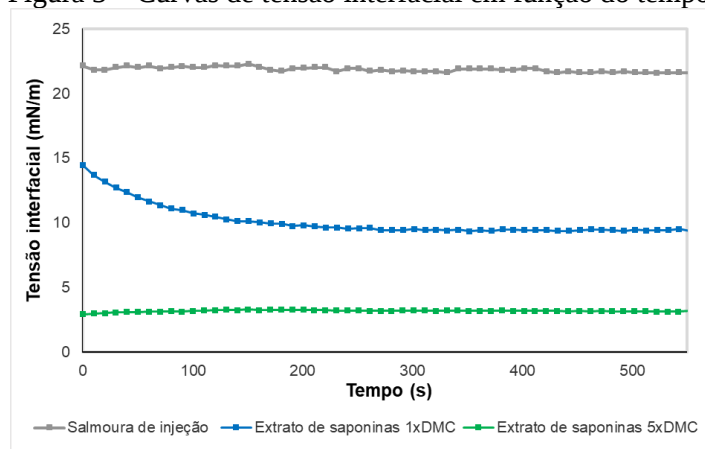
Figura 2 – Gráfico de determinação da diluição micelar crítica do extrato de saponinas.



O extrato de saponinas foi analisado também quanto à sua estabilidade/compatibilidade em salmoura sintética de injeção e salmoura de injeção:formação 80:20, exibindo resultados satisfatórios nas duas salmouras analisadas, apesar da formação de pequenos particulados e precipitados ao longo do período de avaliação tanto à temperatura ambiente quanto à 60 °C. Assim, verificou-se que as substâncias que se aglomeraram na forma de pequenos particulados não influenciaram na atividade tensoativa da saponina, pois os resultados de tensão superficial foram próximos, passando de 28,15 mN/m para 33,52 mN/m em salmoura de injeção e de 28,62 para 32,73 mN/m em salmoura 80:20, após 30 dias de avaliação.

Os testes de tensão interfacial demonstraram um bom desempenho do biosurfactante na redução da IFT entre as fases aquosa/oleosa, reduzindo de 21,52 mN/m para 9,37 mN/m com 1xDMC e 3,26 mN/m com 5xDMC, representando uma redução máxima de 84,9% na IFT com 5xDMC. Este desempenho se alinha com os resultados encontrados na literatura. Por exemplo, Khayati *et al.* (2020) relataram uma redução de 67,48% na tensão interfacial entre petróleo e água usando saponina comercial. Yisong *et al.* (2020) e Yekeen *et al.* (2020) observaram reduções de 78,5% e 93,2%, respectivamente, utilizando saponinas extraídas da espécie *Sapindus mukorossi*. Além disso, Norouzpour *et al.* (2022) obtiveram uma redução de 73,2% na tensão interfacial entre petróleo e água com saponinas extraídas da quinoa. Esses dados indicam que a redução de 84,9% observada neste estudo está dentro da faixa de desempenho esperada e comparável aos resultados de outras pesquisas, destacando a eficácia do extrato de saponinas. O gráfico de redução da IFT em função do tempo pode ser visto na Figura 3.

Figura 3 – Curvas de tensão interfacial em função do tempo.



Além disso, o extrato foi capaz de reduzir o ângulo de contato (θ) entre o petróleo e a superfície da rocha carbonática. De acordo com Deng *et al.* (2020), $\theta < 80^\circ$ indica molhabilidade à água, θ entre $80-100^\circ$ corresponde à molhabilidade intermediária ou neutra e $\theta > 100^\circ$ caracteriza uma molhabilidade ao óleo. Desta forma, foi observada uma tendência à alteração da molhabilidade das rochas para molháveis à água, demonstrando o potencial do extrato de saponinas para a aplicação desejada.

Conclusões

Diante do exposto, foi obtido um extrato de saponinas a partir de fontes vegetais, atestando a possibilidade do uso de fontes naturais para a obtenção de produtos ecologicamente amigáveis, estáveis e com boas características para a aplicação em métodos químicos de recuperação avançada, visando reduzir os impactos ambientais causados pela aplicação de produtos sintéticos. O extrato obtido foi caracterizado por diferentes técnicas e todos os resultados corroboraram com os encontrados na literatura, indicando a obtenção do produto de interesse. O material apresentou estabilidade satisfatória em condições próximas às encontradas nos reservatórios, além de ser capaz de reduzir a tensão interfacial entre o petróleo e a fase aquosa. Ademais, a atividade do extrato como potencial modificador de molhabilidade para rochas carbonáticas foi constatada pela redução do ângulo de contato. Portanto, o extrato de saponinas pode ser considerado uma alternativa ecologicamente viável para aplicações em EOR. No entanto, são necessários novos estudos para otimizar o processo de extração e alcançar extratos com teores mais altos de saponinas.

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”. Além da Shell Brasil, agradecimentos à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).

Referências Bibliográficas

- ALMUTAIRI, M. S.; ALI, M. Direct detection of saponins in crude extracts of soapnuts by FTIR. **Natural Product Research**, v. 29, n. 13, p. 1271–1275, dez. 2014.
- ATTA D.Y.; NEGASH B.M.; YEKEEN N.; HABTE A.D. A state-of-the-art review on the application of natural surfactants in enhanced oil recovery. **Journal of Molecular Liquids**, v. 321, p. 114888, jan. 2021.
- CHEN, W.; GENG, X.; LIU, M.; DING, B.; XIONG, C.; SUN, J.; WANG, C.; JIANG, K. A Comprehensive Review on Screening, Application, and Perspectives of Surfactant-Based Chemical-Enhanced Oil Recovery Methods in Unconventional Oil Reservoirs. **Energy & Fuels**, v. 37, n. 7, p. 4729–4750, mar. 2023.

DENG, X.; KAMAL, M. S.; PATIL, S.; HUSSAIN, S. M. S.; ZHOU, X. A Review on Wettability Alteration in Carbonate Rocks: Wettability Modifiers. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 1, p. 31–54, dez. 2020.

DENG, X.; TARIQ, Z.; MURTAZA, M.; PATIL, S.; MAHMOUD, M.; KAMAL, M. Relative contribution of wettability Alteration and interfacial tension reduction in EOR: a critical review. **Journal Of Molecular Liquids**, v. 325, p. 115175, mar. 2021.

KHAYATI, H; MOSLEMIZADEH, A.; SHAHBAZI, K.; MORAVEJI, M. K.; RIAZI, S. H. An experimental investigation on the use of saponin as a non-ionic surfactant for chemical enhanced oil recovery (EOR) in sandstone and carbonate oil reservoirs: IFT, wettability alteration, and oil recovery. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 160, p. 417–425, ago. 2020.

KUMAR, S.; PANIGRAHI, P.; SAW, R. K.; MANDAL, A. Interfacial Interaction of Cationic Surfactants and Its Effect on Wettability Alteration of Oil-Wet Carbonate Rock. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 4, p. 2846–2857, mar. 2016.

MOHAMMED, M.; BABADAGLI, T. Wettability alteration: a comprehensive review of materials/methods and testing the selected ones on heavy-oil containing oil-wet systems. **Advances In Colloid and Interface Science**, v. 220, p. 54-77, jun. 2015.

NOROUZPOUR, M.; NABIPOUR, M.; AZDARPOUR, A.; AKHONDZADEH, H.; SANTOS, R. M.; KESHAVARZ, A. Experimental investigation of the effect of a quinoa-derived saponin-based green natural surfactant on enhanced oil recovery. **Fuel**, v. 318, p. 123652, jun. 2022.

YEKEEN, N.; MALIK, A. A.; IDRIS, A. K.; REEPEI, N. I.; GANIE, K. Foaming properties, wettability alteration and interfacial tension reduction by saponin extracted from soapnut (*Sapindus Mukorossi*) at room and reservoir conditions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 195, p. 107591, dez. 2020.

YISONG, L.; GHOLAMI, R.; SAFARI, M.; RAHIMI, A.; KHUR, W. S. On surface interactions of environmental friendly surfactant/oil/rock/low salinity system: IFT, wettability, and foamability. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 208, p. 109370, jan. 2022.