

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



TÍTULO DO TRABALHO:

SÍNTESE DE NANOMATERIAIS ÓXIDOS CONTROLADOS PARA APLICAÇÃO NO PROCESSO DE DESEMULSIFICAÇÃO EM PETRÓLEO

AUTORES:

Allan Victor Silveira Salvador¹, Grazielle Lopes¹, Daniele Cristina de Amorim, Thenner Silva Rodrigues¹, Luciana S. Spinelli^{1,2}.

INSTITUIÇÃO:

1 Programa de Engenharia da Nanotecnologia, COPPE, UFRJ, 2 Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria de Petróleo, IMA, UFRJ

SÍNTESE DE NANOMATERIAIS ÓXIDOS CONTROLADOS PARA APLICAÇÃO NO PROCESSO DE DESEMULSIFICAÇÃO EM PETRÓLEO

Resumo

Usualmente, o petróleo é produzido em concomitância com a água e gás, essa água pode ser proveniente da própria formação rochosa, ou por intervenções utilizando fluidos aquosos. Essas fases imiscíveis contendo água e óleo estão sujeitas a turbulências do fluxo e um cisalhamento próprio do escoamento, podendo originar emulsões. A emulsificação se deve a estes fatores e também à existência de moléculas com características tensoativas, oriundas de injeção de aditivos químicos no sistema ou de surfactantes naturais presentes no petróleo, tais como: asfaltenos, resinas, ácidos e bases orgânicas. Estas moléculas são capazes de estabilizar as emulsões, pois diminuem a tensão superficial de contato entre dois líquidos. A presença de emulsões acarreta desvantagens para a produção de petróleo, tais como: aumento do volume do fluido a ser bombeado, corrosão dos equipamentos, incrustações, formações de hidratos, aumento da viscosidade do óleo e envenenamento de catalisadores de refino. Entre as soluções para a separação de A/O encontram-se a utilização de aditivos químicos tensoativos, denominados desemulsificantes. Além disso, nanopartículas (NPs) tem demonstrado potencial de aplicação neste processo, atuando na redução da viscosidade, redução interfacial e alteração de molhabilidade. Este trabalho teve como objetivo sintetizar NPs magnéticas com estruturas *core-shell* com tamanho e morfologia bem definidas, e compreender a influência e eficiência no processo de desemulsificação e reutilização dessas NPs, a fim de minimizar impactos ambientais. As NPs magnéticas de Fe_3O_4 foram preparadas pelo método de co-precipitação modificado. Precursores $FeSO_4$ e $FeCl_3$ (1:2) foram adicionados em água à temperatura ambiente, mantido sob agitação mecânica. Posteriormente, adicionou-se à solução uma base (NaOH) com o objetivo de acelerar a precipitação, que foi alcançada próximo ao pH 12. Após a precipitação, o material foi mantido em suspensão por 1 hora ainda sob agitação. O revestimento de sílica foi preparado pelo método Stober, onde uma solução de 720 mL etanol e 160 mL água foi misturada com 24 mL hidróxido de amônio em um banho ultrassônico. Após 10 minutos, foram adicionados tetraetoxissilano (TEOS) para formação do revestimento de sílica e 3amino propil trietoxissilano (APTES) a fim de funcionalizar a sílica. Além disso, seguindo o mesmo procedimento, a sílica também foi funcionalizada com Beta alanina (β) e APTES e β com a exclusão do APTES. As NPs com estruturas *core-shell* sintetizadas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Transmissão (TEM), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TGA).

Palavras-chave: Emulsão, Desemulsificação, Nanotecnologia, Nanopartículas.

Abstract

Crude oil is typically produced alongside water and gas, with the water either originating from the rock formation itself or introduced through interventions using aqueous fluids. These immiscible phases containing water and oil are subject to flow turbulence and shear forces, which can lead to the formation of emulsions. Emulsification occurs due to these factors and the presence of surfactant molecules, either injected as chemical additives or naturally present in the oil, such as asphaltenes, resins,

organic acids, and bases. These molecules can stabilize emulsions by reducing the interfacial tension between the two liquids. The presence of emulsions poses several disadvantages for oil production, including increased volume of fluid to be pumped, equipment corrosion, scaling, hydrate formation, increased oil viscosity, and poisoning of refining catalysts. One solution for breaking oil/water emulsions is the use of surfactant chemical additives, known as demulsifiers. Additionally, nanoparticles (NPs) have shown potential for application in this process by reducing viscosity, interfacial tension, and altering wettability. This work aims to synthesize magnetic NPs with core-shell structures of well-defined size and morphology and to understand their influence and efficiency in the demulsification and reuse processes to minimize environmental impacts. Magnetic NPs of Fe_3O_4 were prepared using a modified co-precipitation method. Precursors $FeSO_4$ and $FeCl_3$ (1:2) were added to water at room temperature and stirred mechanically. Subsequently, a base (NaOH) will be added to the solution to accelerate precipitation, which will be achieved at approximately pH 12. After precipitation, the material will be kept in suspension for 1 hour under continuous stirring. The silica coating will be prepared using the Stöber method, where a solution of 720 mL ethanol and 160 mL water will be mixed with 24 mL ammonium hydroxide in an ultrasonic bath. After 10 minutes, tetraethoxysilane (TEOS) will be added to form the silica coating, and 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) will be added to functionalize the silica. Additionally, following the same procedure, the silica will be functionalized with Beta-alanine (β) and with a combination of APTES and β , excluding APTES in some cases. The synthesized core-shell NPs will be characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD), and Thermogravimetric Analysis (TGA).

Keywords: Emulsion, Demulsification, Nanotechnology, Nanoparticles.

Introdução

Usualmente, a produção de petróleo ocorre simultaneamente com a extração de água de alta salinidade e gás. Essa água pode ser proveniente da própria formação rochosa (água conata) ou de intervenções utilizando fluidos aquosos. Ao chegar à unidade de produção, o petróleo passa por um caminho turbulento, sofrendo tensão de cisalhamento que provoca a dispersão da água em forma de diminutas gotas no petróleo, resultando na formação de emulsões (RAYA et al., 2020). Essas emulsões apresentam alta estabilidade e complexidade, aumentando substancialmente os custos de produção e operação, além de causar desafios técnicos contínuos, como problemas de corrosão e incrustação (WANG et al., 2021).

Portanto, o processo de quebra de emulsão é de suma importância para o sucesso da operação, sendo empregado assim que o petróleo chega à superfície (RAYA et al., 2020; SAAD et al., 2019). Para evitar prejuízos econômicos e possíveis desafios operacionais, é fundamental separar a mistura de água salina e petróleo. Entre as soluções para quebra de emulsão, destaca-se a utilização de aditivos químicos denominados desemulsificantes. Esses materiais têm a capacidade de desestabilizar as emulsões de água em óleo e são compostos por moléculas tensoativas (SAAD et al., 2019). Por outro lado, os métodos

físicos aplicados na desemulsificação são mais custosos e suas aplicações são limitadas, pois requerem tecnologias caras e demoradas (ADEWUNMI; KAMAL; SOLLING, 2021).

Com o desenvolvimento da nanotecnologia, surge uma nova classe de materiais que despontam como possíveis desemulsificantes químicos. Os nanomateriais, cujos tamanhos variam de 1 a 100 nm, possuem propriedades químicas, mecânicas e térmicas específicas que fornecem possibilidades únicas para serem implementados na área de óleo e gás, ajudando a resolver problemas de produção na indústria do petróleo (OTHMAN et al., 2018). As nanopartículas demonstram potencial para a redução da viscosidade (óxido de alumínio, óxido de cobre, óxido de ferro), redução interfacial (óxido de sílica, nanoesferas de microgel de poliacrilamida), alteração de molhabilidade (óxido de estanho, óxido de sílica, alumina revestida com sílica) e aumento da eficiência de varrido (nanopartículas revestidas com polímero) (NEGIN; ALI; XIE, 2016; OTHMAN et al., 2018).

Metodologia

Neste estudo, as nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4) foram sintetizadas utilizando o método de coprecipitação, conforme descrito na literatura (ADEWUNMI; KAMAL; SOLLING, 2021).

As esferas de sílica recobertas com óxido de ferro Fe_3O_4 , foram sintetizadas baseado em uma modificação do método de Stöber (LÜ et al., 2017; RUIZ-CAÑAS et al., 2020), combinado com a técnica de montagem camada por camada (LU et al., 2010). Quatro sistemas foram produzidos, um utilizando somente tetraetoxissilano (TEOS) para formação do revestimento de sílica e os outros adicionando-se também 3-amino propil trietoxissilano (APTES) e/ou Beta alanina (β) a fim de funcionalizar a sílica. A Tabela 1 mostra as nomenclaturas utilizadas para cada sistema de nanopartículas magnéticas (MNPs) *core-shell* produzidas.

Tabela1 – Nanopartículas magnética com estrutura *core-shell*/funcionalização.

Nomenclaturas das nanoestruturas <i>core-shell</i> sintetizadas e funcionalizadas	
Fe_3O_4	Magnetita
$SiO_2@Fe_3O_4$	Magnetita revestida com sílica
$SiO_2@Fe_3O_4APTES$	Magnetita revestida com sílica e funcionalizada com APTES
$SiO_2@Fe_3O_4\beta$	Magnetita revestida com sílica e funcionalizada com β
$SiO_2@Fe_3O_4AP-\beta$	Magnetita revestida com sílica e funcionalizada com AP- β

Cada um desses sistemas foram caracterizados por difração de raios-X, usando um Difratorômetro AXRD Benchtop da Proto Manufacturing, com fonte de cobre, na amplitude angular de 7° a 90° 2 θ e passo de 0,05°, FTIR, em espectrômetro Nicolet Thermo Scientific Modelo iS50, utilizando-se a técnica de KBr em uma faixa de comprimento 500 até 4000 cm⁻¹, TGA Q50 V20, com análises variando de 25 °C até 700 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C/min; atmosfera inerte (gás nitrogênio), com vazão de entrada de 60 mL/min e análise morfológica por imagens de microscópio eletrônico de emissão de campo JEOL JSM6330F operado a 5 kV, sobre pastilha de silício e microscópio eletrônico de varredura FEI TEC NAI T20 operado a 200 kV sobre uma grade de cobre.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X para a nanopartícula magnética e suas MNPs *core-shell* estão apresentados na Figura 1a. Indicaram picos estreitos característicos e bem definidos com alta intensidade, juntamente com uma ampla protuberância amorfa entre 20° e 23,74°, refletindo a presença de Fe_3O_4 em seu núcleo e a camada de sílica. Pode-se observar a presença dos picos característicos de magnetita (2 θ =30,39°, 2 θ =35,80°, 2 θ =43,65° e 2 θ =54,04° e 2 θ =57,39°).

As MNPs *core-shell* funcionalizadas ou não exibiram uma banda larga e amorfa característica na região 2 θ = mínimo =22,9° e máximo= 23,74°, juntamente com a diminuição da intensidade de pico para as nanopartículas de Fe_3O_4 incorporadas, indicando o efeito de escudo da casca (blindagem). O aumento da largura e da protuberância amorfa da sílica com diminuição da intensidade do pico cristalino das MNPs indica a melhor dispersão das partículas de Fe_3O_4 na sílica.

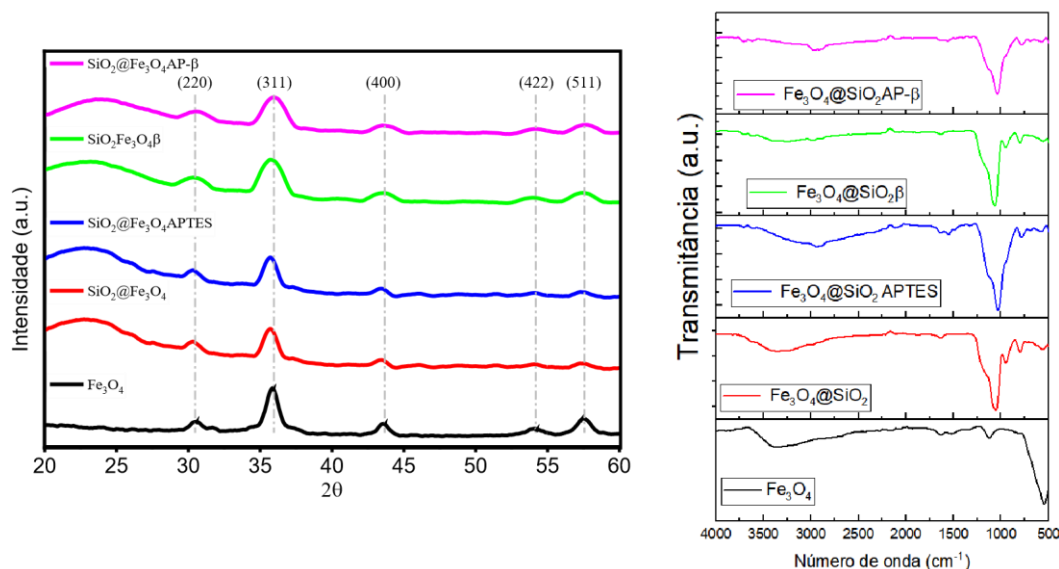


Figura 1 – (a) Difrátogramas de raio-X e (b) espectros de FTIR para Fe_3O_4 pura, magnetita revestida com sílica, e funcionalizada com $SiO_2@Fe_3O_4APTES$, $SiO_2@Fe_3O_4\beta$ e $SiO_2@Fe_3O_4AP - \beta$.

A Figura 1b mostra espectros de FTIR das amostras sintetizadas. Picos característicos da magnetita podem ser observados. O pico de absorção em 1056cm^{-1} é atribuído à vibração de alongamento de ligações Si-O-Si, enquanto o pico em 800cm^{-1} corresponde à vibração simétrica e assimétrica de ligações Si-O. A vibração de flexão Si-O do grupo silanol é evidenciada em 952cm^{-1} . Notavelmente, nos espectros da nanoestrutura *core-shell* $SiO_2@Fe_3O_4$, a vibração de alongamento assimétrico de ligações Si-O pode ser observada, destacando a presença da camada de sílica sobre a superfície da magnetita. Nos espectros das amostras funcionalizadas, os picos observados em aproximadamente 2887cm^{-1} e 2946cm^{-1} foram atribuídos aos alongamentos assimétrico e simétrico de ligações C-H na cadeia propil do APTES. Esses mesmos picos foram identificados nas amostras β em 2894cm^{-1} , 2972cm^{-1} , e na amostra AP- β em 2898cm^{-1} , 2983cm^{-1} , corroborando a presença do grupo propil nas amostras funcionalizadas. Além disso, os espectros das amostras APTES e AP- β revelaram picos de absorção em aproximadamente 689cm^{-1} , 1563cm^{-1} , respectivamente, que foram atribuídos ao alongamento de vibração N-H no grupo amina. Esses resultados indicam comprovação da presença do grupo amina nas amostras funcionalizadas.

A estabilidade térmica das nanopartículas de óxido de ferro Fe_3O_4 e suas funcionalizações foram investigadas por meio de análise termogravimétrica (TGA). Para a magnetita Fe_3O_4 , observouse duas perdas de massa distintas: entre 34°C e 100°C , corresponde à evaporação da água adsorvida, comum em materiais porosos e na faixa de 250°C a 350°C , com uma perda de massa de aproximadamente 6,65%, é atribuído aos processos de fisissorção e quimissorção na superfície das nanopartículas. Após 350°C , a massa se mantém constante, indicando a estabilidade térmica do material até temperaturas elevadas. Tanto $SiO_2@Fe_3O_4$ quanto $SiO_2@Fe_3O_4\beta$ exibem duas grandes perdas de peso: abaixo de 50°C , correspondendo aproximadamente a cerca de 8,10% e 7,93% de perda de massa, é atribuída à vaporização da água fisicamente adsorvida e entre 180°C e 700°C , resulta das moléculas de fisissorção, com valores de 3,30% para $SiO_2@Fe_3O_4$ e 3,64% para $SiO_2@Fe_3O_4\beta$. Por outro lado, a funcionalização das nanopartículas com moléculas de APTES em $SiO_2@Fe_3O_4APTES$ e $SiO_2@Fe_3O_4AP - \beta$ é evidenciada por uma perda de massa significativa na faixa de temperatura entre 50°C e 70°C , correspondendo a decomposição das moléculas de APTS ligadas, com valores de perda de peso de aproximadamente 12,75% e 10,68 %, respectivamente. Além disso, uma perda adicional de massa foi

observada entre 500°C e 700°C, correspondendo a 10,95% para $SiO_2@Fe_3O_4APTES$ e 0,72 % para $SiO_2@Fe_3O_4AP - \beta$.

A imagens de TEM mostram que as partículas de Fe_3O_4 exibiram formas aproximadamente esféricas com um diâmetro médio de $7,8 \pm 3,0$ nm. A micrografia de varredura eletrônica e de transmissão das nanopartículas de Fe_3O_4 mostrada nas Figuras 2 (A),(B) e 3 (A) (F) revelou a formação de conglomerados de nanopartículas magnéticas. A estrutura núcleo-invólucro dos nanossistemas compostos foi evidenciada por meio de imagens adquiridas com MEV e TEM, conforme ilustrado nas Figuras 2 (D)(E) e 3(B)(G). As imagens demonstram que em comparação às Figuras 2 (A)(B) e 3 (A)(F), após o contato com a sílica criou-se um revestimento espesso sobre a magnetita, formando-o estruturas esféricas. As imagens de TEM proporcionaram uma visão das pequenas estruturas do núcleo Fe_3O_4 e do invólucro SiO_2 das nanopartículas. A confirmação do aumento no tamanho das partículas após o revestimento com SiO_2 foi obtida através de micrografias MEV e TEM utilizando o software ImageJ, estimando os tamanhos das nanopartículas como mostra o gráfico (F) 207 ± 70 nm. As nanopartículas $SiO_2@Fe_3O_4$ foram subsequentemente submetidas a um tratamento com APTES para a introdução de grupos de amins primárias em sua superfície. As Figuras 2 (G),(H) e 3 (C) (H) revelam que as partículas mantiveram sua forma esférica após o revestimento sequencial com SiO_2 , confirmando a estrutura de núcleo-invólucro das nanopartículas $SiO_2@Fe_3O_4$ funcionalizadas com APTES. As Figuras 2 (J)(K) e 3 (D) e (I) para a amostra $SiO_2@Fe_3O_4\beta$ também revelam que as partículas mantiveram formado esférico como demonstra a imagem da Figura 2 (I). Com a imobilização com β as partículas apresentam um tamanho maior cerca de 457 ± 145 nm em comparação $SiO_2@Fe_3O_4APTES$ que pode ser atribuído a funcionalização. Já para a amostra $SiO_2@Fe_3O_4AP - \beta$ (Figuras 3 (E),(J) e 4 (M)(N)) observa-se que as partículas mantiveram uma forma esférica e que, após a imobilização com AP- β , houve um aumento significativo no tamanho das partículas, medindo aproximadamente 496 ± 213 nm.

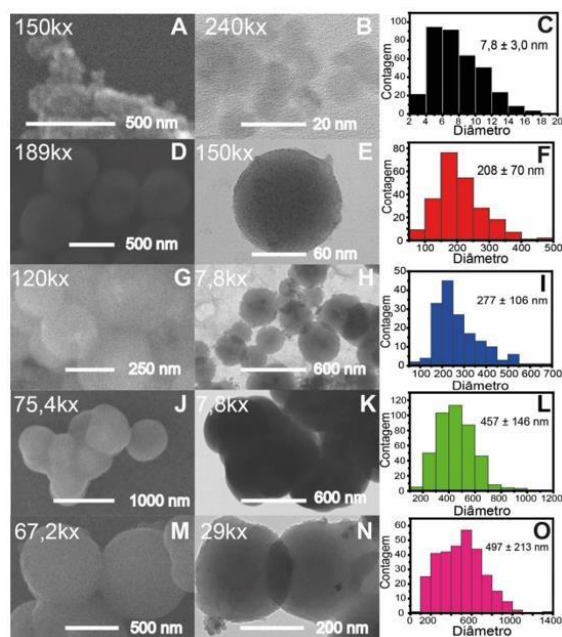


Figura 2- As Imagens MEV, TEM, histograma, respectivamente. (A) (B) (C) Fe_3O_4 , (D) (E) (F) $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$, (G) (H) (I) $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{APTES}$, (J) (K) (L) $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\beta$, (M) (N) (O) $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{AP} - \beta$

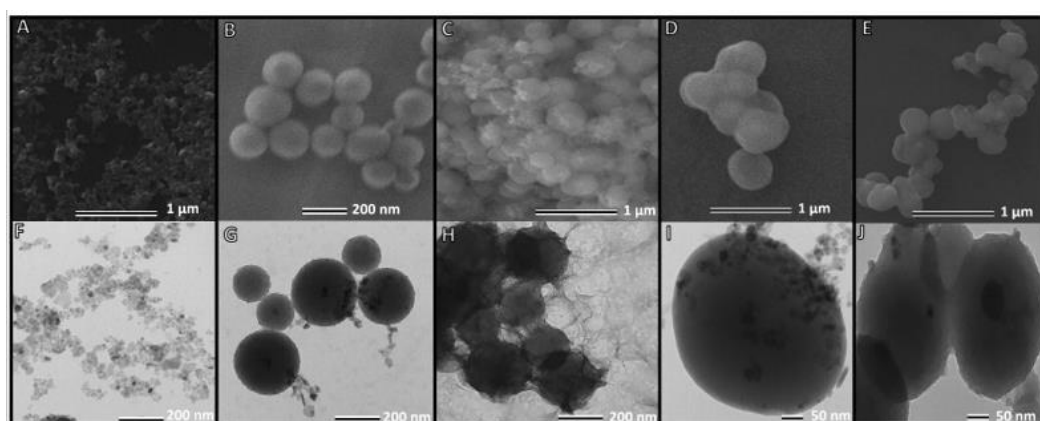


Figura 5 – Imagens MEV e TEM para melhor visualização: Fe_3O_4 (A) (F) - $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$, (B) (G) - $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{APTES}$, (C) (H) - $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\beta$, (D) (J) - $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{AP} - \beta$ (E) (I).

Conclusões

As nanoestruturas sintetizadas foram confirmadas. As análises FTIR forneceram fortes evidências de que a funcionalização foi bem-sucedida, mostrando grupamentos que não estavam presentes na sílica pura. A análise por DRX indicou que o revestimento de sílica foi eficaz. Essas evidências foram corroboradas por imagens de MEV e TEM, que mostraram modificações na estrutura da magnetita após o revestimento com sílica e as subsequentes funcionalizações, resultando em aumento

de tamanho e leve mudança morfológica devido às reações. A análise termogravimétrica (TGA) revelou que as nanoestruturas mantêm sua integridade quando submetidas a temperaturas padrão aplicadas em testes de desemulsificação. Além disso, as nanoestruturas mostraram resistência a altas temperaturas, preservando suas propriedades estruturais.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, ANP, PRH 16.1

Referências Bibliográficas

- ADEWUNMI, A. A.; KAMAL, M. S.; SOLLING, T. I. Application of magnetic nanoparticles in demulsification: A review on synthesis, performance, recyclability, and challenges. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 196, n. July 2020, p. 107680, 2021.
- NEGIN, C.; ALI, S.; XIE, Q. Application of nanotechnology for enhancing oil recovery – A review. **Petroleum**, v. 2, n. 4, p. 324–333, 2016.
- OTHMAN, N. H. et al. Demulsification of Crude Oil in Water (O/W) Emulsions using Graphene Oxide. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 458, n. 1, 2018.
- RAYA, S. A. et al. A critical review of development and demulsification mechanisms of crude oil emulsion in the petroleum industry. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 10, n. 4, p. 1711–1728, 2020.
- SAAD, M. A. et al. An overview of recent advances in state-of-the-art techniques in the demulsification of crude oil emulsions. **Processes**, v. 7, n. 7, p. 1–26, 2019.
- WANG, D. et al. Stabilization mechanism and chemical demulsification of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry: A review. **Fuel**, v. 286, n. P1, p. 119390, 2021.
- LU, P. et al. Synthesis and characteristic of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ luminomagnetic microspheres with core-shell structure. **Talanta**, v. 82, n. 2, p. 450–457, 2010.
- LÜ, T. et al. Treatment of emulsified oil wastewaters by using chitosan grafted magnetic nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 696, p. 1205–1212, 2017.
- RUIZ-CAÑAS, M. C. et al. Morphological and structural properties of amino-functionalized fumed nanosilica and its comparison with nanoparticles obtained by modified Stöber method. **Molecules**, v. 25, n. 12, 2020.