

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



TÍTULO DO TRABALHO:

EFEITO DE SURFACTANTES CONVENCIONAIS SOBRE A FORMAÇÃO DE FILMES INTERFACIAIS
CONTENDO ASFALTENOS

AUTORES:

Thaísa Yukari Hanada Trigo e Ronaldo Gonçalves dos Santos

INSTITUIÇÃO:

Centro Universitário FEI

EFEITO DE SURFACTANTES CONVENCIONAIS SOBRE A FORMAÇÃO DE FILMES INTERFACIAIS CONTENDO ASFALTENOS

Resumo

A fração de asfaltenos inclui as moléculas de maior massa molar, polaridade e atividade interfacial no petróleo bruto. A agregação e a adsorção de asfaltenos em superfícies sólidas representam desafios nas operações de campo petrolífero devido à diminuição da produtividade e ao aumento dos custos de manutenção. Os maltenos, a fração que compõe o óleo desasfaltenizado, influenciam o processo de agregação dos asfaltenos; no entanto, as interações entre asfaltenos e maltenos ainda não são suficientemente compreendidas. Este trabalho apresenta uma descrição de filmes interfaciais de anfífilos extraídos do petróleo em interfaces água-ar usando uma balança de Langmuir. A investigação avalia isotermas de compressão de pressão superficial-área para descrever adequadamente o comportamento de fase de monocamadas formadas por frações SARA sob compressão isotérmica. Os filmes SARA exibiram duas transições de fase distintas em diferentes áreas específicas, de acordo com a composição do filme. A pressão superficial para filmes de asfaleno foi sempre maior do que a pressão superficial para outras frações SARA, o que está de acordo com a maior atividade superficial dos asfaltenos do petróleo bruto. A descrição da natureza do filme interfacial deve ser uma ferramenta útil para prever a estabilidade do filme em sistemas dispersos como espumas e emulsões, de acordo com a composição SARA. A presença de surfactante da família nonilfenol etoxilado modifica enormemente as propriedades de filmes interfaciais de asfaltenos, de acordo com o valor do balanço hidrofílico-hidrofóbico - HLB - do surfactante. Surfactantes com elevado HLB reduzem a pressão superficial máxima e aumentam a elasticidade do filme. Este fato está relacionado com o aumento da solubilidade devido as interações entre surfactante e asfaleno.

Palavras-chave: asfaltenos, petróleo, filmes interfaciais, elasticidade.

Abstract

The asphaltene fraction includes the molecules with the highest molar mass, polarity, and interfacial activity in crude oil. The aggregation and adsorption of asphaltenes on solid surfaces pose challenges in oilfield operations due to decreased productivity and increased maintenance costs. Maltenes, the fraction that composes deasphalted oil, influence the asphaltene aggregation process; however, the interactions between asphaltenes and maltenes are not yet sufficiently understood. This work uses a Langmuir balance to describe interfacial films of amphiphiles extracted from petroleum at water-air interfaces. The investigation evaluates surface pressure-area compression isotherms to adequately describe the phase behavior of monolayers formed by SARA fractions under isothermal compression. SARA films exhibited two distinct phase transitions in different specific areas, according to the film composition. The surface pressure for asphaltene films was always higher than the surface pressure for other SARA fractions, which agrees with the higher surface activity of crude oil asphaltenes. The description of the

nature of the interfacial film should be a useful tool to predict the film stability in dispersed systems such as foams and emulsions, according to the SARA composition. The presence of surfactant from the nonylphenol ethoxylate family significantly modifies the properties of asphaltene interfacial films, according to the value of the hydrophilic-hydrophobic balance - HLB - of the surfactant. Surfactants with high HLB reduce the maximum surface pressure and increase the film's elasticity. This fact is related to the increase in solubility due to the interactions between surfactant and asphaltene.

Keywords: asphaltene, crude oil, interfacial film, elasticity.

Introdução

Asfaltenos e resinas são as moléculas mais polares e mais interfacialmente ativos no óleo cru, devido à presença de grupos aromáticos e alifáticos em sua composição (KABBACH e SANTOS, 2018). Essas moléculas podem se adsorver nas interfaces, formando filmes resistentes com características viscoelásticas que contribuem para a estabilidade das emulsões e espumas do óleo cru (NEVES e SANTOS, 2021). As propriedades dos filmes moleculares adsorvidos irreversivelmente nas interfaces fluido-fluido e sólido-fluido são cruciais para entender a dispersão de óleo e fenômenos de molhabilidade. Os filmes de asfalto têm a capacidade de se organizar em redes bidimensionais e tridimensionais, dependendo da concentração de asfalto, e podem ser classificados como líquidos expandidos, líquidos condensados e sólidos. A estabilidade e rigidez dos filmes de asfalto na interface líquido-líquido são atribuídas às fortes interações de ligação entre as estruturas poliaromáticas condensadas dos asfaltenos (NEVES e SANTOS, 2021; LOH et al., 2007).

Os asfaltenos são as principais moléculas responsáveis pelos desafios na aplicação do petróleo, pois tendem a se concentrar e formar aglomerados moleculares, gerando agregados que podem eventualmente se transformar em depósitos sólidos. A aderência dos agregados asfálticos em interfaces óleo/água e óleo/ar é responsável por estabilizar emulsões e espumas, impactando diretamente nos custos do processo (SANTOS et al., 2014). Técnicas experimentais confirmaram a formação de agregados de asfalto, incluindo medições de tensão superficial e interfacial, calorimetria de titulação, espalhamento de baixo ângulo e viscosimetria. A concentração micelar crítica de asfalto (CMC), causa uma mudança significativa na tensão superficial, e os valores podem variar amplamente de acordo com as condições experimentais. A área ocupada por moléculas de asfalto na interface entre a solução e o ar, pode ser estimada usando a isoterma de adsorção de Gibbs antes da agregação. Estudos calorimétricos sugerem que a agregação de asfaltenos é um processo exotérmico, indicando interações atrativas entre as moléculas de asfalto, possivelmente relacionadas a interações do tipo π - π (LOH et al., 2007).

Quando dissolvidos em solventes seletivos, os asfaltenos apresentam um comportamento anfifílico semelhante a surfactantes comuns. Surfactantes são moléculas que possuem afinidade por interfaces, como óleo e água, e isso pode fazer com que a tensão interfacial seja diminuída e estabilizada, também são capazes de adsorver em interfaces entre líquidos, estabilizando as emulsões (PEREIRA, 2012).

Em suma, o intuito deste trabalho foi apresentar uma abordagem experimental a fim de estudar as interações interfaciais de filmes contendo moléculas de asfaltenos e diferentes tipos surfactantes convencionais, a fim de contribuir para soluções de problemas causados por precipitação de asfaltenos na produção e transporte de petróleo.

Metodologia

Materiais

Para a realização dos experimentos foi utilizada amostra de óleo cru oriundo da reserva petrolífera nacional. Solventes orgânicos, como o n-pentano, tolueno, n-hexano, n-heptano e diclorometano, bem como surfactantes convencionais da família nonilfenóis etoxilados com número de grupos etoxi variando de 4 a 100 foram utilizados nos experimentos.

Métodos

Extração SARA: Para a separação dos asfaltenos, foram adicionados 20 g de petróleo a 800 ml de n-pentano e a mistura foi deixada sob agitação constante em um frasco fechado por 24 h a uma temperatura de 25 °C. O precipitado formado representa a fração de asfaltenos. A mistura foi filtrada a vácuo utilizando-se papel de filtro Whatman 42, separando-se a fração asfaltenos. O sólido precipitado foi envelopado com papel de filtro, colocado em um cartucho de algodão e deixado em refluxo com n-pentano em um sistema de extração Soxhlet por 4 h para a remoção de impurezas e obtenção de amostras de asfaltenos puros. Após a remoção das impurezas, as amostras de asfaltenos foram submetidas à secagem a temperatura ambiente por 24 h, seguido do seu armazenamento para as análises. Os maltenos foram levados a um rotaevaporador modelo RV10 (IKA, Alemanha) para a remoção do solvente (n-pentano). As frações saturados, aromáticos e resinas foram separados por extração em fase sólida em coluna aberta. Para a extração, primeiramente a sílica em gel grau 230 (Merk, Alemanha) foi ativada em uma mufla por 3 h a 450 °C seguido do seu empacotamento em uma coluna de vidro com dimensões 22 mm x 400 mm. A coluna foi condicionada com 10 ml de n-pentano antes das eluições. A fração saturados foi eluída utilizando-se n-pentano. Em seguida, a fração aromáticos foi extraída utilizando-se o tolueno e, por fim, a fração resinas foi extraída por meio de uma mistura tolueno/metanol na proporção de 80:20 em volume.

Determinação da pressão superficial: A análise dos filmes superficiais das frações SARA do petróleo foi realizada em uma cuba de Langmuir-Blodgett (Biolin Scientific, Suécia) com área de 242,25 cm² e dimensões de 32,3 cm x 7,5 cm. A cuba apresenta duas barreiras móveis e oscilantes que permite a redução da área e a consequente compressão do filme até atingir uma pressão superficial pré-estabelecida. Após atingir a pressão superficial pré-estabelecida, a amostra foi submetida a uma oscilação a frequência constante para o estudo reológico dos filmes monomoleculares. Água deionizada e bidestilada foi utilizada como a subfase em ensaios com filmes superficiais. A temperatura da subfase foi mantida a 20 °C por meio de um banho de refrigeração (Julabo, Alemanha). 50 µL da solução de

asfaltenos-maltenos com concentração de 2 g/L foi espalhada na superfície da subfase. O sistema foi mantido em repouso por 30 minutos para a evaporação do solvente e a formação da monocamada.

Resultados e Discussão

Foram avaliadas a orientação das moléculas no filme, sua natureza e sua homogeneidade através do levantamento das curvas π -A (força-área) construídas com base em isotermas de Langmuir. Foram avaliados sistemas contendo misturas de asfaltenos e nonilfenóis etoxilados. Inicialmente, foram produzidas soluções aquosas 2 g/L com os asfaltenos puros extraídos do óleo. Em todos os testes, o filme foi formado a partir do espalhamento de 50 μ L de solução.

A Figura 1 mostra a isoterma de compressibilidade de filmes de asfaltenos puros. A isoterma exibe uma evidente transição de fases líquido-líquido numa pressão superficial de cerca de 10 mN/m. O filme alcança uma pressão superficial máxima de 35 mN/m, mostrando efetiva compressibilidade.

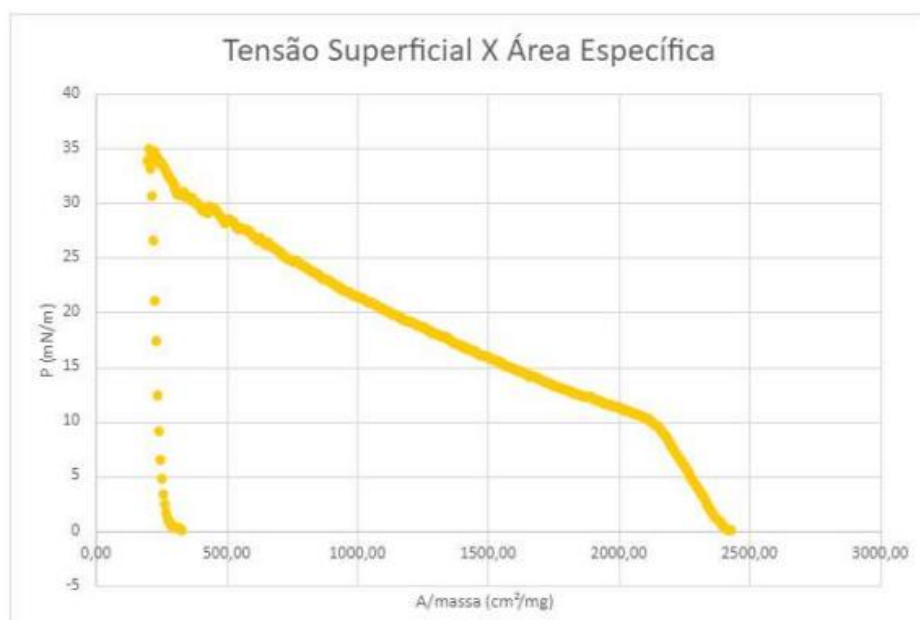


Figura 1. Pressão superficial de filmes de asfaltenos em função da área específica.

A Figura 2 mostra que a adição de nonil fenol etoxilado Ultranex 100 (HLB = 13,3), resulta em mudança no comportamento de fases e elasticidade do filme. Na presença de Ultranex 100, o filme de asfalto exibe duas nítidas transições de fases: uma transição líquido-vapor e uma transição líquido-líquido. A pressão superficial máxima é reduzida para 30 mN/m.

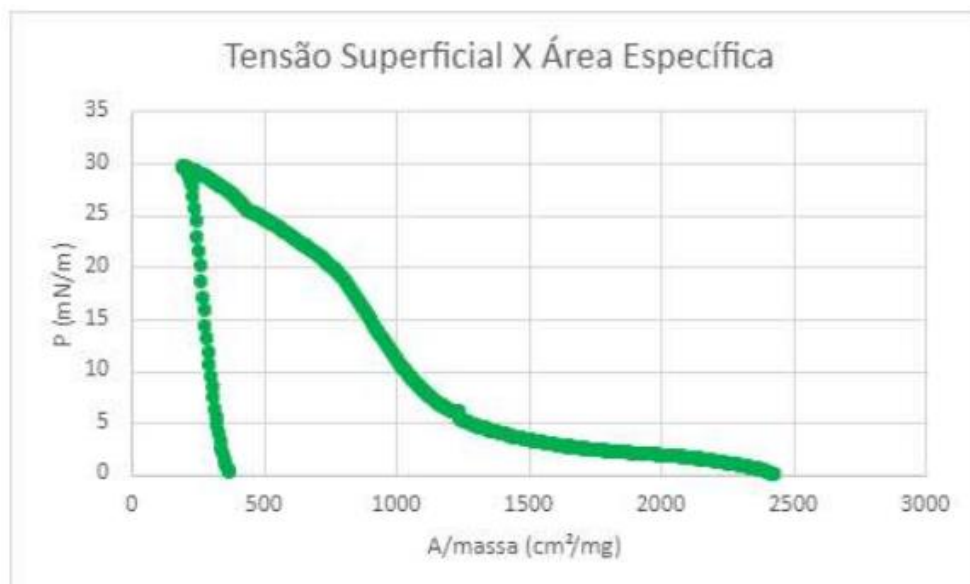


Figura 2. Pressão superficial de misturas de asfaltenos com Ultranax 100 na razão 3:1 asfalto/NP100 em função da área específica.

Para filmes formados por asfaltenos e Ultranax 40 (HLB = 8,9), a isoterma de compressibilidade é dada na Figura 3. A isoterma mostra que, na presença de nonilfenol etoxilado de baixo HLB, o filme exhibe essencialmente um comportamento gasoso durante todo o intervalo de compressão. A pressão superficial máxima é reduzida para 8 mN/m.

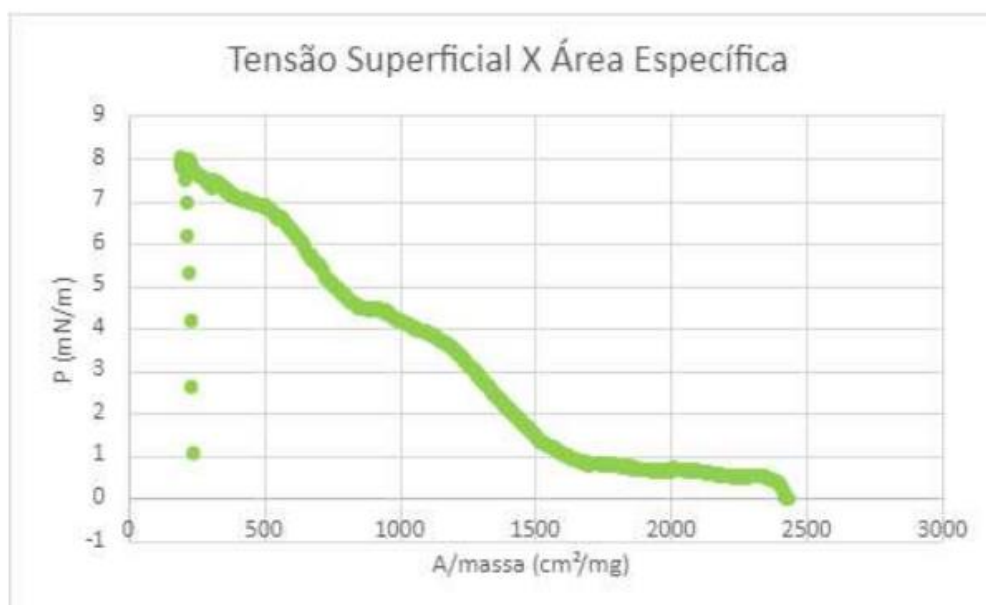


Figura 3. Pressão superficial de misturas de asfaltenos com Ultranax 40 na razão 3:1 asfalto/NP40 em função da área específica.

Conclusões

Surfactantes convencionais modificam extensamente o comportamento de fases e a reologia de filmes de asfaltenos. A natureza do surfactante, denotada pelo balanço hidrofílico-lipofílico, define a como asfaltenos de comportam conjuntamente na interface. Surfactantes solúveis em água aumentam a compressibilidade do filme de asfaltenos, o que representa maior capacidade de deformação. Isto sugere que a presença de filmes mistos contendo asfaltenos surfactantes etoxilados com elevado HLB pode resultar em emulsões com elevada estabilidade. Os surfactantes nonilfonil etoxilados promovem o comportamento gasoso.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fapesp pelo apoio e financiamento através do Processo nº 2022/12848-3, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Referências Bibliográficas

KABBACH, CB; SANTOS, RG. Effects of pH and Temperature on the Phase Behavior and Properties of Asphaltene Liquid Films. *Energy & Fuels*, v. 32, n. 3, p. 2811-2818, 2017.

LOH, W; MOHAMED, RS.; SANTOS, RGS. Crude Oil Asphaltenes: Colloidal Aspects. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. 1:1, p 1-18, 2007.

NEVES, MAR; SANTOS, RGS. Phase Behavior of Surface Films of SARA Fractions Extracted from Heavy Oil. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 618, p. 126423, jun. 2021.

PEREIRA, J. Estado del arte sobre efecto de los alcoholes en las propiedades interfaciales de los surfactantes. *Revista Ingeniería UC*, vol. 19, n. 2. Venezuela, 2012.