

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Efeito do agente polar presente na fase óleo e tipo de íon da fase aquosa na tensão interfacial de sistemas óleo-água

AUTORES:

Patricia Braz Ximango¹, Erika Christina Asthon Nunes Chrisman², Márcio Luís Lyra Paredes¹, Eduardo Rocha de Almeida Lima¹

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)

²Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

EFEITO DO AGENTE POLAR PRESENTE NA FASE ÓLEO E TIPO DE ÍON DA FASE AQUOSA NA TENSÃO INTERFACIAL DE SISTEMAS ÓLEO-ÁGUA

Resumo

O sucesso da estratégia adotada na recuperação avançada de petróleo depende das interações rocha-fluido e fluido-fluido. Os dois tipos de interação citados anteriormente dependem tanto da natureza química do óleo a se recuperado quanto da natureza química do fluido de injeção. Dentre os fatores que regem o deslocamento do óleo ao longo da rocha reservatório, pode-se citar a tensão interfacial que está relacionada com interações fluido-fluido. Tais interações fluido-fluido influenciam o tipo de interação rocha-fluido e, consequentemente, as condições de recuperação do óleo. Assim, investigar a sinergia de interação entre os componentes polares do óleo cru (asfaltenos, resinas e fração ácida de petróleo), a variação da tensão interfacial com a composição da salmoura e a presença de determinado componente polar geram dados que podem favorecer a escolha da melhor estratégia empregada na EOR. Nesse contexto, os objetivos deste trabalho consistem em avaliar a variação da tensão interfacial O/A de acordo com o componente polar (asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos) ou a mistura desses componentes na fase óleo sintético (mistura 1:4 de n-heptano e tolueno, denominada heptol), avaliar a influência do tipo de íon presente na fase aquosa sobre os valores de tensão interfacial. Além disso, para investigar a possível formação de múltiplas camadas interfaciais nos sistemas estudados, é utilizado neste trabalho a equação de Ward-Tordai. As condições experimentais de análise da tensão interfacial neste trabalho correspondem a 25 °C e a pressão atmosférica. O tensiômetro utilizado para a tomada de dados é um tensiômetro de gota pendente, a fase gota utilizada é composta por heptol acrescido de 200 mg/L de um dos componentes polares ou da combinação desses componentes nas proporções asfaltenos e resinas 1:4, asfaltenos e fração ácida 4:1, asfaltenos, resinas e fração ácida de petróleo 4:16:1. A fase aquosa (água deionizada, solução salina 1 e solução salina 2) foi disposta na cubeta de vidro. As duas soluções salinas foram compostas por 3,50 % m/m de sal. A solução salina 1 foi elaborada apenas por NaCl e água deionizada; a solução salina 2, por 3,50 % m/m de sal CaCl₂ anidro e água deionizada. A partir dos resultados da variação temporal da tensão interfacial, é possível inferir que o tipo de íon presente na água influencia a interface óleo-fase aquosa. Além disso, é importante destacar que a fração ácida apesar de estar presente em menor quantidade que os asfaltenos e resinas é um componente chave para a atividade interfacial dos asfaltenos.

Palavras-chave: tensão interfacial, asfaltenos, resinas, fração ácida de petróleo.

Abstract

The strategy's success in advanced oil recovery depends on rock-fluid and fluid-fluid interactions. The two types of interactions mentioned above depend both on the chemical nature of the oil to be recovered and on the chemical nature of the injection fluid. Among the factors that govern the displacement of oil through the reservoir rock, we can mention interfacial tension, which is related to fluid-fluid interactions. Such fluid-fluid interactions influence the type of rock-fluid interaction and, consequently, the oil recovery conditions. Thus, investigating the synergy of interaction between the polar components of

crude oil (asphaltenes, resins, and petroleum acid fractions), the variation in interfacial tension with the composition of the brine and the presence of a certain polar component generate data that can favor the choice of best strategy used in EOR. In this context, the objectives of this work are to evaluate the variation in O/W interfacial tension according to the polar component (asphaltenes, resins, and petroleum acid fractions) or the mixture of these components in the synthetic oil phase (1:4 mixture of n-heptane and toluene, called heptol), evaluate the influence of the type of ion present in the aqueous phase on the interfacial tension values. Furthermore, to investigate the possible formation of multiple interfacial layers in the studied systems, the Ward-Tordai equation is used in this work. The experimental conditions for interfacial tension analysis in this work correspond to 25 °C and atmospheric pressure. The tensiometer used to take data is a pendant drop tensiometer, the drop phase used is composed of heptol added 200 mg/L of one of the polar components or the combination of these components in the proportions of asphaltenes and resins 1:4, asphaltenes and acid fraction 4:1, asphaltenes, resins and petroleum acid fraction 4:16:1. The aqueous phase (deionized water, saline solution 1 and saline solution 2) was placed in the glass cuvette. The two saline solutions were composed of 3.50% w/w salt. Saline solution 1 was prepared only by NaCl and deionized water; saline solution 2, with 3.50% w/w of anhydrous CaCl₂ salt and deionized water. From the results of the temporal variation of interfacial tension, it is possible to infer that the type of ion present in the water influences the oil-aqueous phase interface. Furthermore, it is important to highlight that the acid fraction, despite being present in smaller quantities than asphaltenes and resins, is a key component for the interfacial activity of asphaltenes.

Keywords: interfacial tension, asphaltenes, resins, petroleum acid fraction.

Introdução

Os resultados das estratégias adotadas na recuperação avançada de petróleo, conhecida como EOR (Enhanced Oil Recovery) depende, de modo geral, do tipo de reservatório, da composição do óleo cru e da composição da fase aquosa. A recuperação do óleo cru sofre influência das interações rocha-fluido e fluido-fluido (GHOLAMZADEH et al., 2023; VILLERO-MANDON; POURAFSHARY; RIAZI, 2024). De acordo com Cui et al. (2023), tanto os íons presentes nas rochas dos poços de óleo cru quanto os íons que compõem o fluido de injeção desempenham papel fundamental sobre as interações óleo-fluido-rocha. Isso porque, segundo a literatura (CUI et al., 2023; TAHERIAN et al., 2022), a composição dos íons do fluido de injeção pode alterar condições de dispersão das cargas superficiais do óleo e da rocha, o que consequentemente pode mudar as condições de molhabilidade óleo-rocha de modo que o deslocamento do óleo seja desfavorecido. Nesse contexto, de acordo com Liu, Kaszuba e Oakey (2019) e Taherian et al. (2022), há uma lacuna sobre as interações líquido-líquido que precisa ser preenchida para melhor discussão dos fenômenos envolvidos na injeção de fluidos na produção de óleo. Assim, investigações sobre a variação da tensão interfacial das interfaces óleo-solução salina são necessários.

A atividade interfacial dos asfaltenos, resinas e fração ácida de petróleo deriva da presença de heteroátomos (oxigênio, enxofre e nitrogênio) juntamente com hidrocarbonetos nas estruturas moleculares desses compostos (KAKATI; SANGWAI, 2017; SAUERER et al., 2021). Os íons dissolvidos na fase aquosa, especialmente os cátions, interagem com os grupos polares presentes nos asfaltenos e formam as interações íon-asfaltenos (TAJIKMANSORI et al., 2023). Portanto, segundo Tajikmansori et al. (2023), o aumento da densidade de carga desses íons favorece a migração dos asfaltenos do seio da fase fluida para a interface, o que aumenta a concentração local de asfaltenos na

interface e, conseqüentemente, a tensão interfacial diminui. Além disso, a natureza da aromaticidade do óleo também influencia nas interações entre os fluidos, pois de acordo com Kakati e Sangwai (2017), cátions divalentes interagem mais intensamente com sistemas aromáticos que cátions monovalentes.

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivos avaliar a variação da tensão interfacial O/A de acordo com o componente polar (asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos) ou a mistura desses componentes na fase óleo sintético (mistura 1:4 de n-heptano e tolueno, denominada heptol), avaliar a influência do tipo de íon presente na fase aquosa sobre os valores de tensão interfacial. Além disso, para investigar a possível formação de múltiplas camadas interfaciais nos sistemas estudados, é utilizado neste trabalho a equação de Ward-Tordai (YARRANTON; HUSSEIN; MASLIYAH, 2000; ZHANG et al., 2018). Os dados de tensão interfacial do sistema óleo-água foram tomados a 25 °C e a pressão atmosférica com o auxílio de um tensiômetro de gota pendente/ascendente (OCA 15EC, Dataphysics). A fase gota utilizada foi composta por heptol acrescido de 200 mg/L de um dos componentes polares ou da combinação desses componentes nas proporções asfaltenos e resinas 1:4, asfaltenos e fração ácida 4:1, asfaltenos, resinas e fração ácida de petróleo 4:16:1. A fase aquosa (água deionizada, solução salina 1 e solução salina 2) foi disposta na cubeta de vidro. As duas soluções salinas foram compostas por 3,50 % m/m de sal. A solução salina 1 foi elaborada apenas por NaCl e água deionizada; a solução salina 2, por 3,50 % m/m de sal CaCl₂ anidro e água deionizada.

Metodologia

Materiais

As fases aquosas utilizadas neste trabalho foram compostas por água deionizada, cloreto de sódio PA (NaCl) fornecido pela VETEC, cloreto de cálcio anidro (CaCl₂) fornecido pela Sigma-Aldrich, as composições de cada fase aquosa estão dispostas na Tabela 1. As fases óleos foram compostas por heptol (misturas de de n-heptano e tolueno 1:4) acrescido de frações polares extraídas de um petróleo brasileiro (asfaltenos, resinas e fração ácida de petróleo). As composições das misturas de heptol estão dispostas na Tabela 2, as extrações dos asfaltenos e resinas foram realizadas pela combinação da ASTM D2007-19 com a ASTM 6560-12, a extração da fração ácida de petróleo foi executada a pH 14 pela metodologia proposta por Colati et al., 2013.

Tabela 1 – Composição das fases aquosas.

Fase	Composição
Fase aquosa	Água deionizada
Fase aquosa solução salina 01	Solução salina de NaCl a 3,50% m/m
Fase aquosa solução salina 02	Solução salina de CaCl ₂ a 3,50% m/m

Tabela 2 – Composição das misturas de heptol acrescidas das frações polares de petróleo.

Óleo sintético	Componente interfacialmente ativo	Concentração [mg/L] e razão
Heptol	Asfaltenos	200
	Resinas	200
	Fração ácida de petróleo	200
	Asfaltenos e resinas	1000 (1:4)
	Asfaltenos e fração ácida de petróleo	250 (4:1)
	Asfaltenos, resinas e fração ácida de petróleo	1050 (4:16:1)

Métodos

As análises interfaciais foram realizadas com o auxílio do tensiômetro de gota pendente/ascendente (OCA 15EC, Dataphysics) a pressão atmosférica e temperatura de 25 °C. A fase gota utilizada foi a fase óleo e a fase externa, disposta na cubeta de vidro, foi a fase aquosa. A tomada de dados de tensão interfacial foi realizada sob condições externas estacionárias ao longo de 1 hora e 30 minutos, tempo mínimo necessário, nas condições de análise, para o enriquecimento e saturação da interface pelas frações polares extraídas do petróleo. Os dados de tensão interfacial foram tratados pelas soluções assintóticas proposta por Fainerman, Makievski e Miller (1994) da equação (1) elaborada por Ward e Tordai (1946). A equação (1) contempla sistemas controlados por difusão.

$$\Gamma(t) = 2C_B \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} - 2 \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \int_0^t C_{int}(t - \tau) d\sqrt{\tau} \quad (1)$$

onde: C_B [mol/m³] é a concentração do agente interfacialmente ativo no seio da fase fluida, D [m²/s] coeficiente de difusão interfacial, t [s] tempo, C_{int} [mol/m³] concentração do agente interfacialmente ativo na interface e τ variável de integração.

Segundo Eastoe e Dalton (2000), a resolução da equação de Ward-Tordai elaborada por Fainerman, Makievski e Miller (1994) considera o sistema como uma solução ideal e faz uso da isoterma de adsorção de Henry, em medidas de tempo iniciais, e da isoterma de Gibbs, em medidas de tempo correspondente à saturação, ver equações (2) e (3) respectivamente.

$$\gamma(t) = \gamma_0 - 2kRT C_B \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} \quad (2)$$

$$\gamma(t) = \gamma_{sat} - \frac{kRT \Gamma_{sat}^2}{C_B} \sqrt{\frac{\pi}{4Dt}} \quad (3)$$

onde: γ_0 [mN/m] a tensão interfacial do agente interfacialmente ativo nas condições iniciais, γ_{sat} [mN/m] a tensão interfacial do agente interfacialmente ativo na saturação, R a constante universal dos gases (8,3141593 J/mol.K), k a constante de Boltzmann ($1,380649 \cdot 10^{-23}$ m².kg.s⁻².K⁻¹), T [K] a temperatura e Γ_{sat} [mol/m²] a concentração molar no equilíbrio.

Resultados e Discussão

Os dados experimentais da variação temporal da tensão interfacial a 25 °C e a pressão atmosférica para as frações polares de petróleo analisadas estão expostos na Figura 1. Todas os sistemas apresentaram decréscimo da tensão interfacial ao longo do tempo de enriquecimento da interface. Nas condições de equilíbrio, as interfaces compostas por óleo sintético e solução salina 01 ou 02 apresentaram valores de tensão interfacial mais de 2 mN/m menores que as interfaces óleo sintético-

água deionizada, o que está de acordo com a literatura (SAUERER et al., 2021). De acordo com esses autores, o fenômeno observado deriva das interações entre os grupos polares presentes nas frações extraídas do óleo cru e os íons da fase aquosa. Além disso, para um mesmo período de observação, sistemas contendo apenas resinas ou fração ácida de petróleo apresentam valores de tensão interfacial menores que os sistemas compostos apenas por asfaltenos. Segundo Pu et al. (2022), isso se justifica pelo menor peso molecular da fração ácida de petróleo e das resinas quando comparados aos asfaltenos. Apesar de estar presente em menor quantidade que os asfaltenos e resinas, a fração ácida é um componente chave para a análise da atividade interfacial dos asfaltenos e dos filmes mistos formados por eles, pois essa fração favoreceu os maiores decréscimos de tensão interfacial dentre o observados.

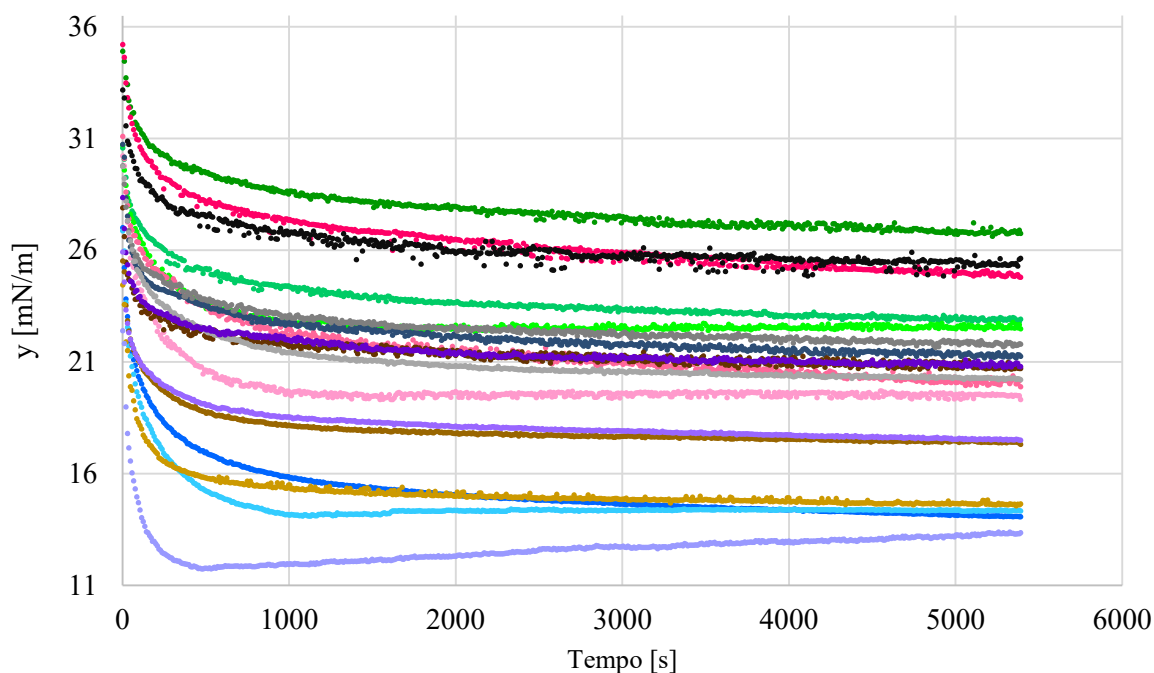


Figura 1 - Variação temporal da tensão interfacial.

Legenda: Solução de asfaltenos (200 mg/L) em heptol – (●) Água deionizada, (●) Solução salina 01, (●) Solução salina 02; Solução de resinas (200 mg/L) em heptol – (●) Água deionizada, (●) Solução salina 01, (●) Solução salina 02; Solução de fração ácida de petróleo (200 mg/L) em heptol – (●) Água deionizada, (●) Solução salina 01, (●) Solução salina 02; Solução de asfaltenos e resinas (1:4 1000 mg/L) em heptol – (●) Água deionizada, (●) Solução salina 01, (●) Solução salina 02; Solução de asfaltenos e fração ácida de petróleo (4:1 250 mg/L) em heptol – (●) Água deionizada, (●) Solução salina 01, (●) Solução salina 02; Solução de asfaltenos, resinas e fração ácida de petróleo (4:16:1 1050 mg/L) em heptol – (●) Água deionizada, (●) Solução salina 01, (●) Solução salina 02.

Para o óleo sintético contendo apenas asfaltenos, resinas, ou fração ácida de petróleo e a mistura de asfaltenos e ácidos não foram observadas especificidade iônica. No entanto, para os óleos sintéticos compostos pela mistura de asfaltenos e resinas ou asfaltenos, resinas e fração ácida de petróleo a especificidade iônica foi observada. Nas condições de equilíbrio, as interfaces óleo sintético-solução salina 02 apresentaram valores de tensão interfacial mais de 2 mN/m menores que as interfaces composta por óleo sintético-solução salina 01. Tal observação pode ter ocorrido pela maior probabilidade de

interações entre os grupos polares presentes nas resinas e a solução salina, pois nas misturas contendo resinas para essas amostras foram utilizadas 800 mg/L de resinas, maior concentração de compostos polares que as demais amostras. Além disso, Kakati e Sangwai (2017) observaram que sais bivalentes, dentre eles o CaCl_2 , interagem mais intensamente com sistemas aromáticos que sais monovalentes, por exemplo NaCl , o que provavelmente também justifica as diferenças entre os valores de tensão interfacial observados para esses sistemas. A justificativa da ligeira elevação dos valores de tensão interfacial para o sistema solução de asfaltenos, resinas e fração ácida de petróleo (4:16:1 1050 mg/L) em heptol e solução salina 02 necessita de investigações.

De forma semelhante ao observado por Bridot, Langevin e Mullins (2022), ao analisar os dados de tensão interfacial pelas soluções assintóticas de Ward-Tordai, não foram observados intervalos de relações lineares entre a raiz quadrada do tempo ou o inverso da raiz quadrada do tempo e a variação da tensão interfacial, respectivamente, para tempos iniciais e de saturação da interface. Então, a migração dos compostos polares derivados do óleo utilizado não é controlada por difusão.

Conclusões

Os dados obtidos por tensiometria de gota pendente a 25 °C e a pressão atmosférica demonstram que a adsorção dos compostos polares derivados de petróleo é favorecida pela salinidade da fase aquosa. Os resultados obtidos reforçam o observado por Kakati e Sangwai (2017), cátions divalentes interagem melhor com sistemas aromáticos que cátions monovalentes. Possivelmente, por isso, foi observada a especificidade iônica entre os sais NaCl e CaCl_2 para os sistemas com os óleos sintéticos compostos por misturas de asfaltenos e resinas ou asfaltenos, resinas e fração ácida de petróleo. Segundo os resultados da avaliação das interfaces pelas soluções assintóticas da equação de Ward-Tordai, o fenômeno de migração do seio da fase óleo para a interface dos compostos polares não é regido predominantemente pela difusão. Por fim, os dados obtidos neste trabalho podem servir como base de discussão para escolhas da composição do fluido de injeção utilizados na EOR.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP –, da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – e do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação – MCTI por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCTI.

Referências Bibliográficas

BRIDOT, J.-L.; LANGEVIN, D.; MULLINS, O. C. Role of Asphaltene Origin in Its Adsorption at Oil–Water Interfaces. **Energy & Fuels**, v. 36, n. 16, p. 8749–8759, 18 ago. 2022.

COLATI, K. A. P. et al. Monitoring the liquid/liquid extraction of naphthenic acids in brazilian crude oil using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry (ESI FT-ICR MS). **Fuel**, v. 108, p. 647–655, jun. 2013.

CUI, F. et al. Micromechanical mechanism of oil/brine/rock interfacial interactions based on first-principles calculations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 386, p. 122502, set. 2023.

EASTOE, J.; DALTON, J. S. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air–water interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 85, n. 2, p. 103–144, 31 mar. 2000.

FAINERMAN, V. B.; MAKIEVSKI, A. V.; MILLER, R. The analysis of dynamic surface tension of sodium alkyl sulphate solutions, based on asymptotic equations of adsorption kinetic theory. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 87, n. 1, p. 61–75, 28 jul. 1994.

GHOLAMZADEH, Y. et al. Toward mechanistic understanding of interfacial tension behavior in nanofluid-model oil systems at different asphaltene stability conditions: The roles of nanoparticles, solvent, and salt concentration. **Geoenergy Science and Engineering**, v. 222, p. 211449, 1 mar. 2023.

KAKATI, A.; SANGWAI, J. S. Effect of monovalent and divalent salts on the interfacial tension of pure hydrocarbon-brine systems relevant for low salinity water flooding. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 157, p. 1106–1114, 1 ago. 2017.

LIU, Y.; KASZUBA, J.; OAKEY, J. Microfluidic investigations of crude oil-brine interface elasticity modifications via brine chemistry to enhance oil recovery. **Fuel**, v. 239, p. 338–346, mar. 2019.

PU, W. et al. Experimental study on the key influencing factors of phase inversion and stability of heavy oil emulsion: Asphaltene, resin and petroleum acid. **Fuel**, v. 311, p. 122631, mar. 2022.

SAUERER, B. et al. Effect of formation water salinity on interfacial tension of reservoir fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 204, p. 108700, 1 set. 2021.

TAHERIAN, Z. et al. The mechanistic investigation on the effect of the crude oil /brine interaction on the interface properties: A study on asphaltene structure. **Journal of Molecular Liquids**, v. 360, p. 119495, ago. 2022.

TAJIKMANSORI, A. et al. New insights into effect of the electrostatic properties on the interfacial behavior of asphaltene and resin: An experimental study of molecular structure. **Journal of Molecular Liquids**, v. 377, p. 121526, maio 2023.

VILLERO-MANDON, J.; POURAFSHARY, P.; RIAZI, M. Oil/Brine Screening for Improved Fluid/Fluid Interactions during Low-Salinity Water Flooding. **Colloids and Interfaces**, v. 8, n. 2, p. 23, 1 abr. 2024.

WARD, A. F. H.; TORDAI, L. Time-Dependence of Boundary Tensions of Solutions I. The Role of Diffusion in Time-Effects. **The Journal of Chemical Physics**, v. 14, n. 7, p. 453–461, 1 jul. 1946.

YARRANTON, H. W.; HUSSEIN, H.; MASLIYAH, J. H. Water-in-Hydrocarbon Emulsions Stabilized by Asphaltenes at Low Concentrations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 228, n. 1, p. 52–63, 1 ago. 2000.

ZHANG, S. et al. Adsorption kinetics of asphaltenes at oil/water interface: Effects of concentration and temperature. **Fuel**, v. 212, p. 387–394, 15 jan. 2018.