

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Obtenção e Caracterização de Sistema Microemulsionado do tipo (O/A) Aplicado à Indústria de Petróleo.

AUTORES:

G. C. da Silva,¹ C. G. F. T. Rossi,¹ A. A. Dantas Neto² T. N. C. Dantas,¹ and J. L. C. Fonseca¹

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte; ²Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Obtenção e Caracterização de Sistema Microemulsionado do tipo (O/A) Aplicado à Indústria de Petróleo.

Abstract

Petroleum, presently the main source of energy of the planet is formed by the process of organic matter decomposition that occurred during hundreds of millions of years of Earth geological history. Petroleum occurs in determined subterranean formations where it is adsorbed at rock porous. Using conventional methods of recovery, only 30% of oil is extracted. Due to the need of increasing oil production, advanced recovery methods have been intensively used in the last years, since conventional methods did not solve the problem of oil flow. The methods of advanced recovery involve the injection of of a fluid or a mixture of fluids to actuate in sites where conventional processes do not yield desired extraction rates. Because microemulsions are excellent solvents form polar and nonpolar contaminants, microemulsion injection can be used as an advanced method, in order to desorb the oil from the rock and efficiently dislocate oil. Nevertheless, works applying microemulsions in the remotion of heavy residues and sludge solubilization still need optimization. The aim of this work is to obtain systems that could be applied to the petroleum industry, in special to oil advanced recovery. These systems were characterized using rheometry, capillary viscometry, and dynamic light scattering

Introdução

Microemulsões são definidas como sistemas de alta agregação no qual água e óleo são homogeneamente misturados devido à presença de substâncias anfífilas (tensoativos)¹. Elas são isotrópicas²⁻⁴ com estruturas típicas de tamanho próximo de 3 a 30 nm^{3,4}, com aparência transparente¹⁻⁵. Elas diferem das emulsões não apenas pelo seu tamanho estrutural ser muito menor^{3,4}, mas também pela sua estabilidade termodinâmica³⁻⁵, proporcionando vida longa a sistemas de misturas do tipo água/óleo^{3,4}. Sistemas microemulsionados, sejam eles sistemas micelares diretos ou inversos, já são aplicados em diversos campos industriais⁶, tais como: indústria de petróleo (recuperação avançada de petróleo)^{6,7}, indústria de minérios (extração líquido – líquido), na extração de sólidos contaminados quimicamente⁶ na indústria farmacêutica^{6,8} e de cosméticos⁶, na indústria têxtil⁶, etc. Na indústria de petróleo, apenas 30 % do total de óleo contido num reservatório pode ser extraído, hoje, por recuperação primária e injeção de água no reservatório. Outros 20 %, podem ser obtidos por recuperação secundária e avançada de petróleo. Uma potente técnica já aplicada hoje, nesse tipo de recuperação, a qual será cada vez mais empregada no futuro, é a injeção de tensoativos, de microemulsões e de sistemas poliméricos. O método é baseado nas propriedades desses sistemas que possuem baixa tensão interfacial. Ekwall et al⁹, fizeram um estudo detalhado de sistemas microemulsionados binário e ternário utilizando viscosidade intrínseca.

As estruturas internas das microemulsões podem ser variadas, complexas, podendo ser analisadas físico-quimicamente. A formação de microemulsão é um fenômeno de auto-agregação. Nesse processo dinâmico, mudança significativa entre diferentes fases ocorre continuamente. O estudo intrínseco e dinâmico de sistemas microemulsionados fornece informações de toda a geometria da molécula nas partículas da fase dispersa¹⁰.

As medidas reológicas oferecem um caminho indireto para determinar a estrutura interna nas soluções de tensoativos numa ampla faixa de concentração, e pode frequentemente oferecer evidências de mudanças estruturais das microemulsões. Dependendo da concentração do tensoativo e da temperatura, diferentes tipos de geometrias micelares são formados, tais como esféricas ou cilíndricas,

dentre outras¹¹. Trabalhos recentes mostram o efeito da concentração de tensoativo na reologia em microestrutura da fase lamelar. A resposta reológica durante o processo é diretamente relatada para estabelecer mudanças microestruturais e a reologia do produto final pode ter importante benefício funcional¹².

Para medida de tamanho de partícula é necessário definir o ângulo a ser trabalho e o índice de refração da fase contínua e dispersa. Na literatura⁸, é utilizado nessa medida ângulo a 90 °C e o índice de refração (RI) da água, 1.333.

O índice de refração tem se mostrado presente em várias propriedades importantes nativas do petróleo, na produção de combustível, bem como nos seus respectivos componentes. Seus valores podem ser medidos de forma exata. As informações obtidas das medidas de índice de refração podem ser aplicadas a vários cálculos de engenharia. Por exemplo, fluido de reservatório e tensão superficial, alteração de molhabilidade em reservatórios e precipitação de asfalto¹³. Em alguns estudos de soluções de petróleo, o índice de refração de uma mistura foi encarado como uma combinação linear dos índices de refração, n , dos componentes individuais¹³, como mostra a equação:

$$n_m = n_{\text{óleo}} \phi_{\text{óleo}} + n_{\text{sol}}(1 - \phi_{\text{óleo}})$$

onde, n_m , é o índice de refração da mistura, $\phi_{\text{óleo}}$, fração volumétrica do óleo, n_{sol} , índice de refração do solvente utilizado.

Metodologia

Para a obtenção da microemulsão (MEX) contendo xileno como fase óleo, primeiramente foi escolhida a concentração para a caracterização na região de microemulsão no diagrama ternário: 40% da razão C/T (cotensoativo [N-butanol], Tensoativo [Unitol L90]), 55% de ADT e 5% da fase óleo F_o (Xileno), com razão C/T = 0,5. Essa região foi escolhida devido a aplicação do sistema microemulsionado, que é a recuperação avançada de petróleo e fluido de perfuração.

Após a obtenção da microemulsão, esta foi diluída até próximo a viscosidade da água, e levadas para a realização das análises de viscosimetria capilar, reometria e tamanho de partícula.

Resultados e Discussão

Os dados de viscosimetria capilar, na Figura 1, mostram que os valores de viscosidade da microemulsão (Figura 1b) são maiores do que os valores de viscosidade para o sistema sem a fase óleo para as mesmas concentrações (Figura 1a). Para este sistema, as micelas são formadas apenas com o tensoativo, cotensoativo e ADT, neste caso a fase óleo não existe, já para a microemulsão as micelas são formadas com todos os componentes acima citados mais a fase óleo. Logo, pode-se dizer que a presença da fase óleo faz com que a viscosidade relativa da microemulsão seja maior do que para o sistema sem a fase óleo para um mesmo ponto, uma vez que a presença do óleo aumenta o tamanho da estrutura micelar. Como a viscosidade depende largamente da estrutura da microemulsão, então, esta pode ser usada para obter importantes informações no que diz respeito a transformação estrutural da mesma¹⁴.

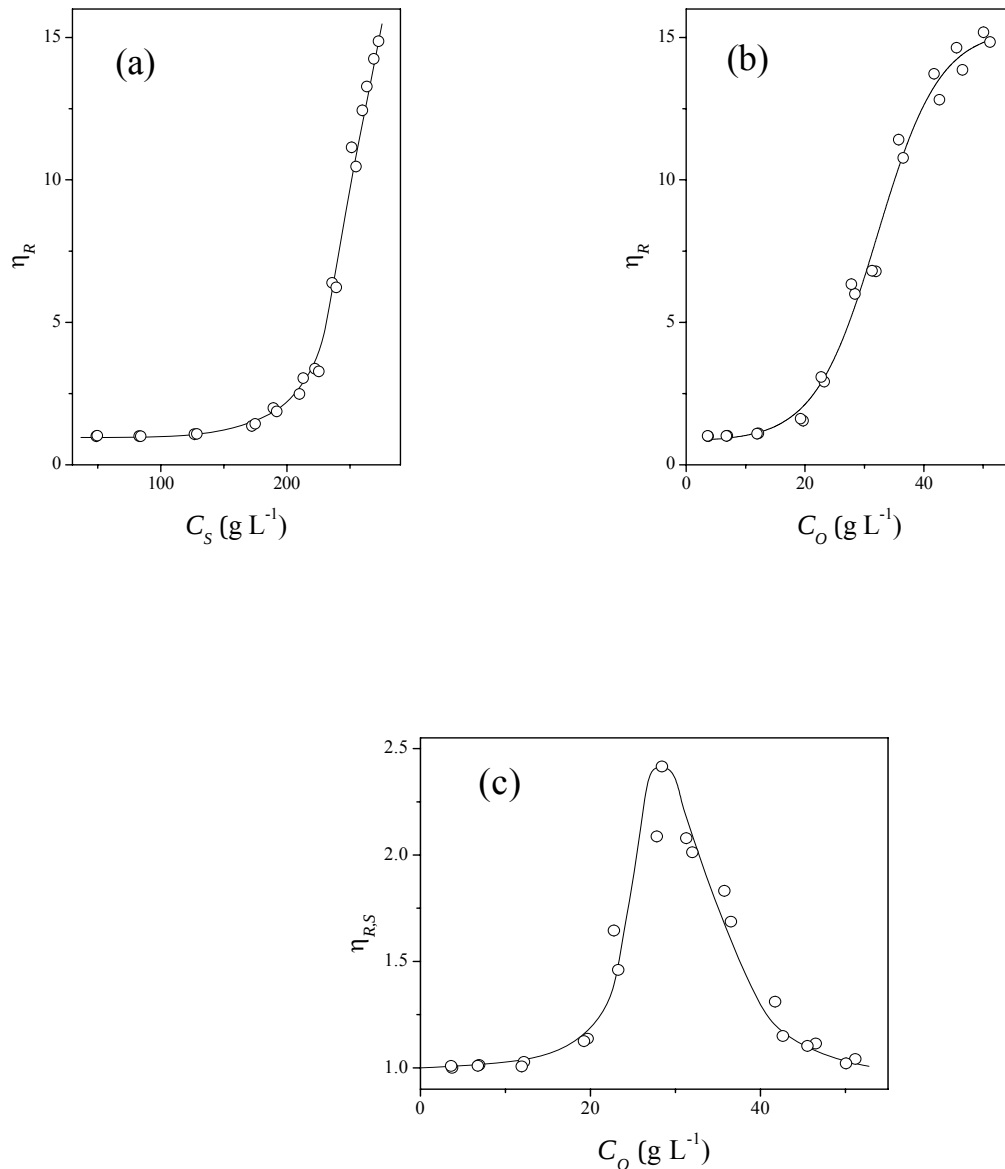


Figura 1: Viscosidade relativa, η_R , como função da concentração de tensoativo (a) e (b), a viscosidade da água é tomada como fase dispersa. Em (c), a viscosidade da solução aquosa de tensoativo é utilizado como fase dispersa.

Os valores de viscosidade relativa mostram também que, a medida que a concentração da fase óleo aumenta, a viscosidade relativa aumenta até um máximo com valores próximo de 2,4, em seguida cai para valores próximos de 1 (Figura 1C). O aumento de viscosidade pode indicar a transição de uma estrutura de micela esférica para a estrutura lamelar. Esses dados podem ser comprovados através dos dados de diâmetro efetivo, na Figura 2, das micelas mostrando que a diminuição da concentração da fase óleo na microemulsão aumenta o diâmetro efetivo das mesmas até um máximo, justificando a formação das estruturas lamelares citada anteriormente. Para Fanun^{3, 8}, que estudou as propriedades de microemulsão com mistura de tensoativos não-iônicos, o aumento da viscosidade com o aumento da fração volumétrica de água, sugere que a fase dispersa está presente em formas de gotas nos sistemas microemulsionados e que o máximo de viscosidade indica a transição da forma mono-estrutural para a bicontínua. O aumento da viscosidade dinâmica com o aumento da fração volumétrica se deve ao fato da agregação das gotas da fase aquosa incluindo a reorganização molecular na interface onde a

microemulsão do tipo água em óleo está presente. E seu decréscimo, indica a transição da microemulsão do tipo água em óleo para a estrutura bicontínua.

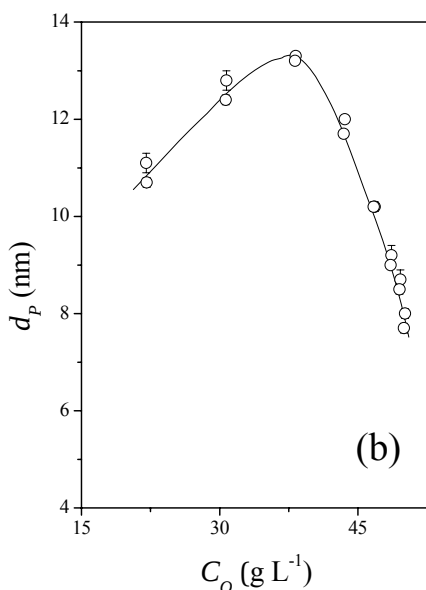


Figura 2: Medidas de diâmetro efetivo das partículas por DLS (espalhamento de luz dinâmico).

Devido a várias estruturas que podem ser formadas por auto-agregação das moléculas anfífilas em água, soluções de tensoativos podem mostrar uma rica variedade das propriedades reológicas¹⁵. A reologia oferece um caminho indireto para determinar a estrutura interna nas soluções de tensoativos numa ampla escala de concentração, e pode oferecer evidências de mudanças estruturais das micelas¹¹. Tomando como base este estudo, a viscosidade do sistema sem a fase óleo, Figura 3a, e da microemulsão, Figura 3b diminuem com a diminuição da concentração e com o aumento da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$. Isso se deve ao fato de que com o aumento da taxa de cisalhamento, as micelas formadas começam a ser “quebradas” acarretando na diminuição da viscosidade aparente. Porém, a baixas concentrações de da fase óleo o aumento da taxa de cisalhamento faz com que a viscosidade do sistema “aumente”. Isso acontece porque, a uma taxa muito alta pode ocorrer o chamado escoamento turbulento. O escoamento tende a ser turbulento quando a velocidade aumenta ou se a viscosidade do fluido diminui. O escoamento turbulento se caracteriza pelo deslocamento caótico de pequenas massas de fluido ao longo do canal de fluxo. Os turbilhões provocam mistura entre as camadas e mesmo quando o escoamento se encontra plenamente desenvolvido, a velocidade em um ponto oscila em torno de um valor médio. Em fluxo turbulento, as partículas ou massas de fluido se movem ao acaso e através de trajetórias acentuadamente curvas. Isto é, as velocidades pontuais mudam em valor e direção a todo instante. Entretanto, como a amplitude das oscilações são pequenas e o deslocamento macroscópico se dá em uma direção definida, então o fluxo turbulento pode ser considerado como permanente em média¹⁶.

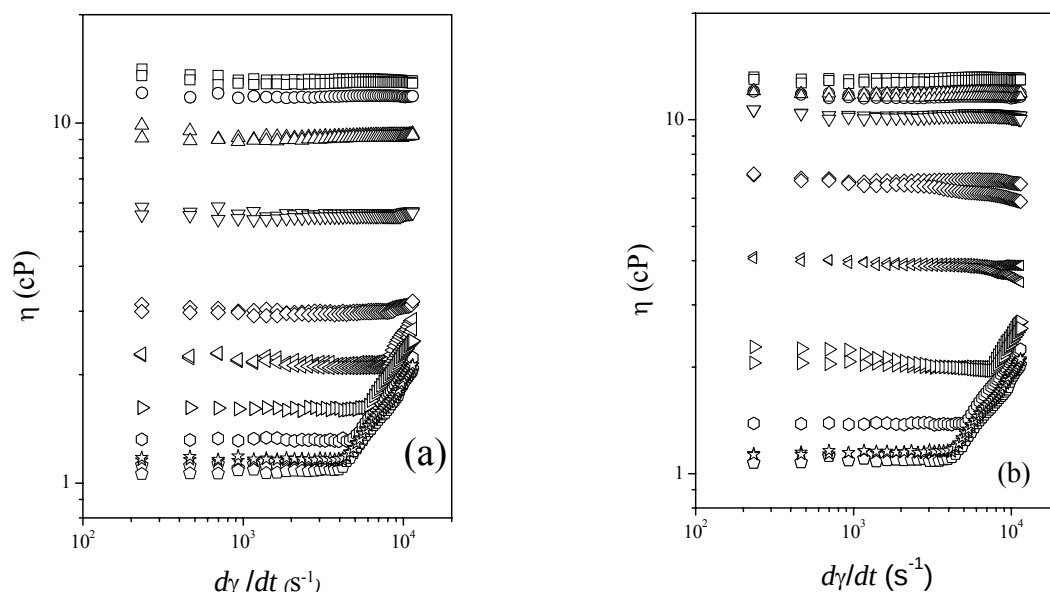


Figura 3: Viscosidade aparente, η , função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$. (a) Sistema micelares apenas com água, tensoativo e co-tensoativo. $\square$: $C_s = 273,81 \text{ gL}^{-1}$. $\circ$: $C_s = 245,1298 \text{ gL}^{-1}$. $\triangle$: $C_s = 202,6721 \text{ gL}^{-1}$. ∇ : $C_s = 150,5278 \text{ gL}^{-1}$. $\diamond$: $C_s = 103,9127 \text{ gL}^{-1}$. $\triangleleft$: $C_s = 76,676 \text{ gL}^{-1}$. $\triangleright$: $C_s = 50,3050 \text{ gL}^{-1}$. $\hexagon$: $C_s = 29,8041 \text{ gL}^{-1}$. $\star$: $C_s = 15,7598 \text{ gL}^{-1}$. $\heartsuit$: $C_s = 8,4640 \text{ gL}^{-1}$. (b) Microemulsão (água, tensoativo, co-tensoativo e fase óleo). $\square$: $C_s = 50,0024 \text{ gL}^{-1}$. $\circ$: $C_s = 44,7649 \text{ gL}^{-1}$. $\triangle$: $C_s = 37,0114 \text{ gL}^{-1}$. ∇ : $C_s = 27,4890 \text{ gL}^{-1}$. $\diamond$: $C_s = 18,9762 \text{ gL}^{-1}$. $\triangleleft$: $C_s = 14,0023 \text{ gL}^{-1}$. $\triangleright$: $C_s = 9,1866 \text{ gL}^{-1}$. $\hexagon$: $C_s = 5,4427 \text{ gL}^{-1}$. $\star$: $C_s = 2,878 \text{ gL}^{-1}$. $\heartsuit$: $C_s = 1,5458 \text{ gL}^{-1}$.

Conclusões

Diante dos resultados apresentados, foi possível observar alguns aspectos sobre o comportamento das micelas do tipo O/A na microemulsão.

- As micelas se apresentaram estáveis a diluições próximas da viscosidade da água através de teste de viscosidade e diâmetro efetivo (tamanho de partícula). Este parâmetro, é de grande importância para aplicação no que diz respeito a recuperação avançada de petróleo;
- O diâmetro efetivo (tamanho de partícula) das micelas para o sistema sem tensoativo depende da concentração do sistema disperso: para as microemulsões, há a ocorrência de um máximo a uma concentração de em torno de 33 g/L.
- Medidas de viscometria indicaram um máximo na viscosidade relativa na mesma região, confirmando, assim, uma possível mudança de geometria no sistema disperso.
- O aumento da concentração de fase dispersa faz com que haja o aparecimento de escoamento turbulento a taxas de cisalhamento cada vez mais altas, possivelmente devido à formação de estruturas lamelares, na medida em que a concentração de fase dispersa é aumentada.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Agência Nacional de Petróleo (ANP), e ao CTPETRO pelo suporte financeiro durante a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. KREILGAARD, M., Influence of microemulsions on cutaneous drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 2002. **54**(Supplement 1): p. S77-S98.
2. DESTRÉE, C. AND J. B.NAGY, Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2006. **123-126**: p. 353-367.
3. FANUN, M., Phase behavior, transport, diffusion and structural parameters of nonionic surfactants microemulsions. **Journal of Molecular Liquids**, 2008. **139**(1-3): p. 14-22.
4. GRADZIELSKI, M., Recent developments in the characterisation of microemulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, 2008. **13**(4): p. 263-269.
5. GUO, F., et al., Reversed micelle formation in a model liquid-liquid extraction system. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2008. **322**(2): p. 605-610.
6. STICKDORNT, M.-J.S.A.K., Microemulsions in Technical Processes. **Chem. Rev**, 1995. **95**: p. 849-864.
7. PAN, X. AND S.R. BHATIA, Effect of counterion substitution on the viscosity anomaly in AOT microemulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2008. **327**(1): p. 152-156.
8. FANUN, M., A study of the properties of mixed nonionic surfactants microemulsions by NMR, SAXS, viscosity and conductivity. **Journal of Molecular Liquids**, 2008. **142**(1-3): p. 103-110.
9. PER EKWALL, L.M.A.K.F., Some observations on binary and ternary aerosol OT systems **Colloid Interf. Sci.**, 1970. **33**(2): p. 215-235.
10. MOULIK, S.P. and B.K. PAUL, Structure, dynamics and transport properties of microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, 1998. **78**(2): p. 99-195.
11. CASTRO DANTAS, T.N., et al., Rheological properties of a new surfactant-based fracturing gel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2003. **225**(1-3): p. 129-135.
12. BERNI, M.G., C.J. LAWRENCE, AND D. MACHIN, A review of the rheology of the lamellar phase in surfactant systems. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2002. **98**(2): p. 217-243.

13. EVDOKIMOV, I.N. AND A.P. LOSEV, Effects of molecular de-aggregation on refractive indices of petroleum-based fluids. **Fuel**, 2007. **86**(15): p. 2439-2445.
14. KOGAN, A., A. ASERIN, AND N. GARTI, Improved solubilization of carbamazepine and structural transitions in nonionic microemulsions upon aqueous phase dilution. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2007. **315**(2): p. 637-647.
15. RICHTERING, W., Rheology and shear induced structures in surfactant solutions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, 2001. **6**(5-6): p. 446-450.
16. MACHADO, J.C.V., **Reologia e Escoamento de Fluidos** 2002, Rio de Janeiro