

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

APLICAÇÃO DE TENSOATIVO EM ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO
AVANÇADA DE PETRÓLEO EM RESERVATÓRIOS CARBONÁTICOS

AUTORES:

Andrey Costa de Oliveira, Tamyris Thaise Costa de Souza, Tereza Neuma de Castro Dantas,
Afonso Avelino Dantas Neto, Eduardo Lins de Barros Neto

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

APLICAÇÃO DE TENSOATIVO EM ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO EM RESERVATÓRIOS CARBONÁTICOS

Abstract

One of the main reasons that led to the development of technologies for oil recovery is the low percentage of naturally produced oil, i.e. so that the oil well itself, by pressure differential, reaches the surface. Over time, the pressure that causes the oil reach the surface decreases, leaving much of the hydrocarbons in the well. Because of this, it is important to use conventional and advanced recovery methods. This study has as objective the application of surfactant and microemulsion as advanced method in order to remove as many as possible of the remaining oil in the reservoir. The surfactant used is nonionic and liquid. Tests were performed to determine the critical micelle concentration (c.m.c.). It was also done the ternary diagram, in order of application also in advanced recovery tests and meeting the comparative effect of systems. The other components used to obtain the ternary diagram were butanol, kerosene and distilled water. The microemulsion point to be applied was chosen in a stable region of Winsor IV and with a high percentage of the aqueous phase. Once defined the microemulsion point to be worked, the systems (microemulsion and surfactant solution) were characterized by surface tension (tensionmeter Sensadyne) and particle diameter (ZetaPlus). Finally, the systems were applied to oil recovery tests to determine their effect on advanced recovery. The tests were done in a reservoir Simulator with controlled temperatures and pressures, where it was possible to calculate the percentage of the injected fluid recovery to move the oil impregnated in the pores of the rock and the efficiency of the ending offset. The obtained results were satisfactory to light hydrocarbon recovery, making these systems an alternative in solving this problem.

Introdução

A maioria do petróleo viável a exploração está contido em reservatórios formados por rochas sedimentares, dentre as quais, em sua maioria, são as calcárias e os arenitos. Essas rochas possuem certo grau de porosidade, ou seja, espaços vazios, dos quais o petróleo pode ficar contido (ROSA, CARVALHO e XAVIER, 2006). Os reservatórios podem ou não ser surgentes, isso implica na expulsão do óleo por diferencial de pressão. Entretanto, durante a vida útil de um reservatório, a pressão exercida pelo próprio reservatório diminui até o estágio em que ele não possua mais energia para levar esse óleo a superfície de modo natural. Visto que a quantidade de óleo obtida naturalmente é uma pequena parcela da quantidade total que retêm um reservatório, não é economicamente viável permitir que estes hidrocarbonetos permaneçam lá em baixo, sendo então necessária a aplicação de métodos de recuperação (VELOSO, et al., 2014). Em muitos casos, busca-se aumentar o tempo de recuperação por surgência, uma vez que minimiza os custos do processo devido não ser necessária a utilização dos métodos de recuperação artificiais (BORGES, 2009).

O ciclo de vida de um reservatório é dividido basicamente em três estágios, onde o primeiro é encontrado em reservatório surgentes. No segundo estágio são utilizadas técnicas especiais para manter a energia do reservatório, conhecidos como recuperação secundária. Os métodos mais comuns e baratos são a injeção de água (muitas vezes vinda do próprio reservatório) e a ré-injeção de gás de produção (MOTHÉ, et al., 2006). A injeção de fluidos no reservatório é baseada em processos puramente mecânicos, onde o objetivo é fornecer energia necessária para deslocar o óleo residual para fora da rocha (BORGES, 2009). No terceiro estágio são utilizados fluidos deslocantes com substâncias

que naturalmente não estiveram em contato com o reservatório antes, sendo capazes de modificar as condições de formação mecânica de deslocamento dos fluidos contidos nele, sendo possível uma maior recuperação. Esses métodos são chamados de métodos de recuperação avançados ou especiais (ROSA, CARVALHO e XAVIER, 2006).

Os métodos de recuperação especiais são mais indicados para serem utilizados em poços maduros, ou seja, quando os métodos de recuperação convencionais não são mais eficientes para recuperar o óleo residual, uma vez que ele apresenta uma alta viscosidade e elevadas tensões interfaciais (BORGES, 2009). Nos métodos avançados, várias são as substâncias que podem ser utilizadas para a recuperação, dentre elas encaixam-se os tensoativos, que são substâncias que diminuem a tensão interfacial entre a água e o óleo, deslocando-o e, assim, recuperando-o.

Por definição, um tensoativo é uma molécula, sintética ou natural, que possui em sua estrutura uma parte lipofílica e outra hidrofílica, ou polar e apolar, onde uma parte será solúvel em água, por ser polar, e a outra solúvel no óleo por ser apolar, atuando nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido diminuindo a tensão interfacial (HUNTER, 1992).

Com respeito à classificação dos tensoativos, eles podem ser iônicos, não-iônicos e anfóteros. As propriedades físico-químicas dos tensoativos geralmente não variam muito em baixas concentrações, entretanto, quando esta concentração é alta, as moléculas de tensoativos aglomeram-se, formando micelas. Existe um valor de concentração para que esse fenômeno aconteça, esse valor é chamado de concentração micelar crítica (c.m.c.), onde abaixo dela as moléculas estão presentes na forma de monômeros dispersos e, acima estão presentes na forma de agregados (micelas) (GUARACIARA, et al., 2006).

As microemulsões são sistemas transparentes, homogêneos e termodinamicamente estáveis, formados espontaneamente, sob determinadas condições experimentais, a partir da mistura de líquidos imiscíveis (água e óleo) estabilizados por um tensoativo ou uma mistura de tensoativo e cotensoativo, apresentando dimensões de 5 a 300nm (RESENDE, et al., 2008). Devido à ocorrência de diferentes tipos de fases existentes em sistemas microemulsionados, WINSOR propôs uma classificação em quatro tipos de sistemas, que são Winsor I, onde há excesso de óleo em equilíbrio com a fase microemulsionada, Winsor II, onde há equilíbrio do excesso de água com a fase microemulsionada, o Winsor III, onde há equilíbrio das três fases e o Winsor IV, uma só fase, microemulsionada (WINSOR, 1948). Essas fases podem ser vistas em digramas pseudoternários, onde ao variar a percentagem de tensoativo, em relação à água e ao óleo, é possível obter um diagrama no qual pode apresentar diferentes regiões de Winsor.

Este trabalho tem como objetivo verificar a eficiência de recuperação do petróleo pelo método avançado, utilizando um tensoativo em sistema microemulsionado e em solução aquosa, para posterior comparação da eficiência de recuperação.

Metodologia

Esse estudo contemplou as seguintes etapas: determinação da concentração micelar crítica (c.m.c.); obtenção do diagrama pseudoternário; caracterização dos sistemas microemulsionados e de soluções de tensoativo; obtenção e caracterização dos plugs de calcário; ensaios de recuperação de petróleo; determinação da eficiência de recuperação. Para realização dos experimentos utilizou-se um tensoativo comercial não iônico (TA), Butanol como cotensoativo, querosene como fase óleo e água destilada. O petróleo utilizado nos ensaios de recuperação é proveniente do campo de Ubarana do estado do Rio Grande do Norte (Brasil).

Determinação da c.m.c

Foi preparada uma solução de tensoativo com elevada concentração (20g/L), de modo que fosse possível encontrar o ponto da c.m.c. à medida que o sistema era diluído e a tensão superficial era obtida através do tensiômetro de bolha (Sensadyne).

Obtenção do diagrama pseudoternário

O diagrama pseudoternário foi construído utilizando querosene como a fase oleosa, água destilada como fase aquosa, tensoativo comercial não iônico e butanol como cotensoativo. Após a obtenção do diagrama os pontos de microemulsão foram selecionados na região de Winsor IV com maiores percentuais de fase aquosa.

Para efeito comparativo nas etapas de caracterização e aplicação foram preparadas soluções de mesma concentração de tensoativo em relação aos pontos microemulsionados.

Caracterização dos sistemas

As análises de caracterização dos sistemas (microemulsão e solução de tensoativo) foram viscosidade, tensão superficial, tamanho de partícula e índice de polidispersão (IP). As análises de viscosidade foram realizadas no reômetro Haake Mars a uma taxa de cisalhamento variando de 0 a 400s⁻¹. A tensão superficial foi obtida no tensiômetro de bolha Sensadyne e a análises de diâmetro de partícula (DP) e índice de polidispersão (IP) foram obtidas através do equipamento ZetaPlus (Instrutécnica). Todas as análises foram realizadas a temperatura de 30°C.

Obtenção e caracterização dos plugs de calcário

Os plugs de calcário foram extraídos com auxílio de uma perfuratriz e uma broca diamantada, buscando obter plugs de dimensões semelhantes (5 cm de comprimento e 4 cm de diâmetro). Os plugs foram submetidos ao processo de calcinação (250°C) utilizando uma mufla, para se certificar que todo material orgânico fosse decomposto, além de evaporar a umidade contida nos poros da rocha. O volume poroso (Vp) e porosidade dos plugs utilizados, denominados X e Y, foram determinados.

Ensaio de recuperação de petróleo

Estes ensaios foram feitos utilizando sistema microemulsionado e solução de tensoativo como fluido deslocante na etapa avançada. O equipamento utilizado simula as condições do poço, onde o plug obtido é saturado primeiramente com solução de KCl 2% (1 mL/min) e posteriormente com óleo do campo de Ubarana (1 mL/min) criando uma situação de reservatório. Após as etapas de saturação e conhecido a quantidade de óleo presente no plug é iniciada as etapas de recuperação. É forçado a passagem de uma solução salina pelo plug, e em seguida uma solução microemulsionada/solução de tensoativo, caracterizando os processos de recuperação convencional e avançado, respectivamente, a uma vazão de injeção de 1 mL/min.

A determinação da eficiência de recuperação é feita ao quantificar a quantidade de óleo que foi recuperado após a passagem dos fluidos injetados na etapa de recuperação (KCl 2% e microemulsão/solução de tensoativo).

Resultados e Discussão

Com respeito à etapa de caracterização foi obtida a concentração micelar crítica (c.m.c.) do tensoativo (TA) do tipo comercial de caráter não iônico. O valor da c.m.c. é obtido ao plotar os dados da tensão em função da concentração do sistema. A partir disto, o ponto da concentração da formação de micelas se dá no ponto onde as duas retas se cruzam, como mostra a Figura 1.

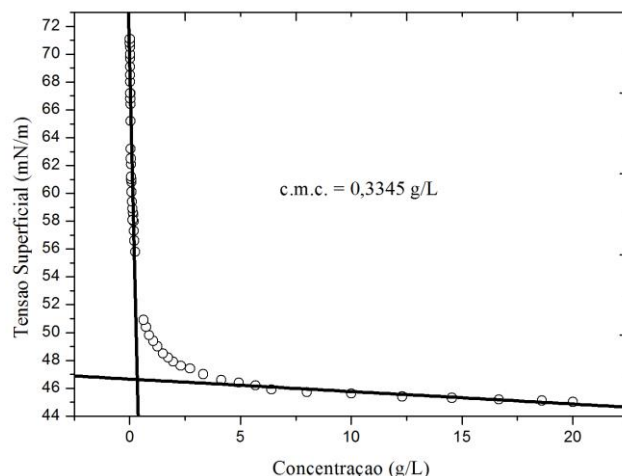


Figura 1 – Relação entre tensão superficial e concentração, demonstrando a c.m.c. obtida.

De acordo com a Figura 1, o valor da c.m.c. é igual a 0,3345g/L, ou seja, para valores acima deste, o tensoativo começa a formar agregados (micelas). Este valor é obtido ao igualar as equações das duas retas apresentadas na figura.

A Figura 2 corresponde ao diagrama pseudoternário para uma razão C/T = 1, com o Butanol como cotensoativo, querosene como fase óleo e água destilada. Foram selecionados dois pontos microemulsionados para a fase de caracterização e aplicação em ensaios de recuperação avançada de petróleo. Os pontos selecionados têm composição: 25% C/T, 2 % querosene e 73% fase aquosa e 50% C/T, 2% querosene e 48% fase aquosa.

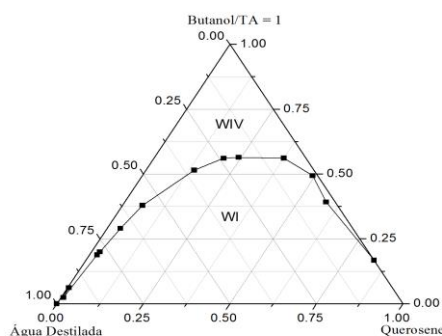
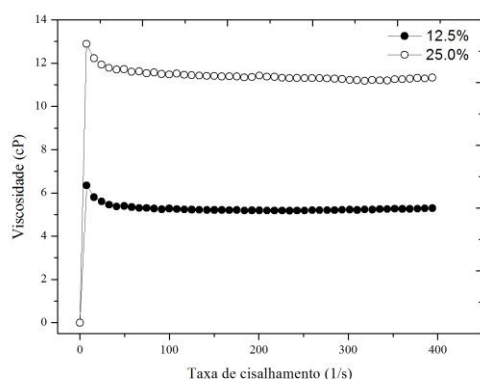
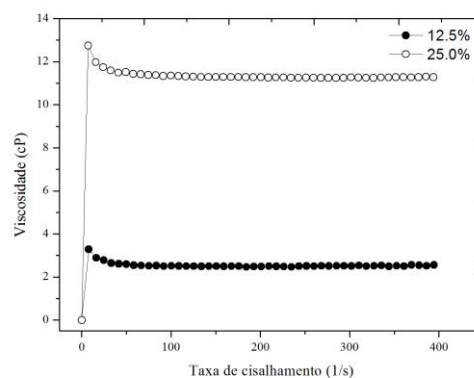


Figura 2 – Diagrama pseudoternário.

Soluções de mesma concentração de tensoativo das microemulsões foram preparadas para efeito comparativo nas etapas de caracterização e avaliar os seus efeitos na aplicação. Ensaios de viscosidade foram realizados para os sistemas selecionados. A Figura 3 mostra o aumento da viscosidade dos sistemas conforme aumenta-se a concentração de tensoativo, onde os sistemas menos concentrados contêm 12,5% e os sistemas mais concentrados contêm 25% de tensoativo.



(a)



(b)

Figura 3 – Relação entre viscosidade e taxa de cisalhamento para os pontos de microemulsão (a) e solução de tensoativo (b)

Os valores da tensão superficial (TS), do diâmetro de partícula (DP) e índice de polidispersão (IP) dos sistemas são dados na Tabela 1. No ensaio de recuperação é necessário que o sistema utilizado tenha uma tensão superficial inferior à da fase aquosa para provocar maior miscibilidade entre as fases. O DP fornece dados do tamanho da partícula (micela) formada, já o IP demonstra o quanto essas partículas contidas no sistema estão dispersas. Valores ótimos de IP encontram-se entre 0 e 0,5 (Biruss, B., Dietl e Valenta, 2007).

	<i>Microemulsão</i>			<i>Solução de tensoativo</i>		
<i>Concentração</i>	<i>TS (mN/m)</i>	<i>DP (nm)</i>	<i>IP</i>	<i>TS (mN/m)</i>	<i>DP (nm)</i>	<i>IP</i>
12,5% T	26,79	7,9	0,25	46,56	17,1	0,254
25% T	29,95	11,4	0,341	48,79	1722,4	0,477

Tabela 1 – Resultados de tensão superficial (TS), diâmetro de partícula (DP) e índice de polidispersão (IP) para os sistemas estudados.

Percebe-se que a TS aumenta com o aumento da concentração de tensoativo. Esse comportamento está associado ao aumento da viscosidade. A Tabela 2 mostra os valores de volumes porosos (V_p) e informa o quanto, em percentual, do volume poroso do plug foi preenchido com salmoura (saturação de água irreduzível ou S_{wi}) e com óleo (saturação de óleo inicial ou S_{oi}).

<i>Plugs</i>	<i>V_p (cm³)</i>	<i>S_{wi} (%)</i>	<i>S_{oi} (%)</i>
X	24,97	22,6	58,1
Y	27,87	27,0	51,4

Tabela 2 – Resultados de volume poroso (V_p), saturação de água irreduzível (S_{wi}) e saturação de óleo inicial (S_{oi}) dos plugs de calcário.

Logo após a etapa de saturação dos plugs, foi realizado os ensaios de recuperação injetando solução de KCl 2% e o sistema microemulsionado e solução de tensoativo menos concentrada para os plugs X e Y, respectivamente. A água salina é injetada primeiro como método de recuperação secundário e, o volume utilizado corresponde a três volumes porosos (V_p), uma que vez para maiores volumes injetados a quantidade de óleo recuperado se mantém constante, prevalecendo a produção de

fluido deslocante, ou seja, de KCl. Da mesma forma é feito na etapa avançada. A Figura 4 apresenta a eficiência de recuperação convencional e avançada para a microemulsão (a) e solução de tensoativo (b) com menor concentração de tensoativo.

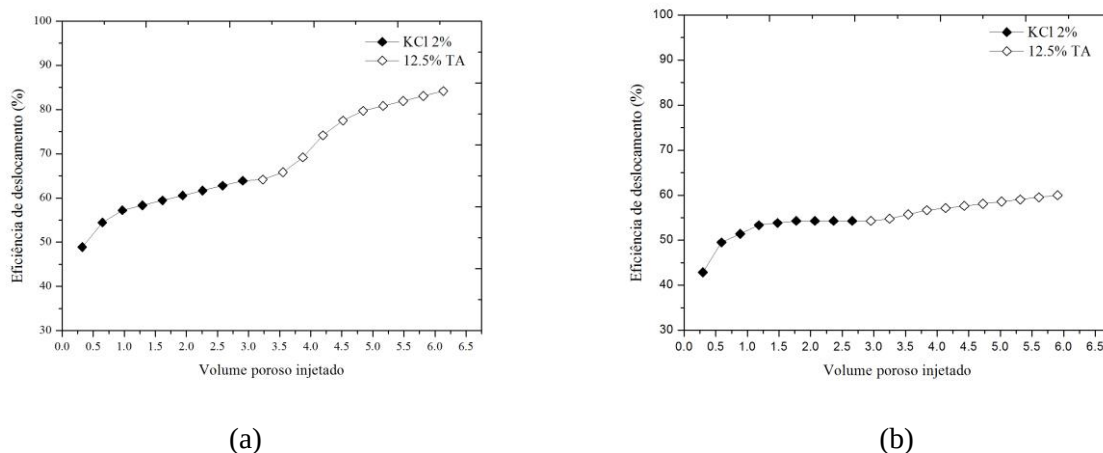


Figura 4 – Eficiência de recuperação convencional (KCl 2%) e avançada (12,5% TA) para a microemulsão – plug X (a) e solução de tensoativo – plug Y (b).

Observa-se que para uma certa quantidade de salmoura injetada, a recuperação de óleo vai ficando constante. O sistema microemulsionado e a solução de tensoativo são injetados após essa fase, e como pode ser visto na figura 4a e 4b, eles aumentam a recuperação do óleo. Comparando os dois sistemas, observa-se que a microemulsão (4a), apresenta uma porcentagem de recuperação bem maior que a solução de tensoativo (4b). Isso ocorre devido ao menor tamanho de partícula da microemulsão e do maior valor de viscosidade, resultando no maior arraste de óleo. Os resultados de eficiência de deslocamento para a etapa avançada foram de 59% e 13% para microemulsão e solução de tensoativo, respectivamente.

Conclusão

Este trabalho teve o objetivo demonstrar a obtenção de sistemas microemulsionados e soluções de tensoativo, bem como sua caracterização e aplicação na recuperação do petróleo, a fim de analisar a eficiência deles no deslocamento de petróleo. Conforme demonstrado no decorrer do trabalho, foi possível analisar que ambos os sistemas, tanto a microemulsão como a solução de tensoativo, aumentam a capacidade de recuperação do óleo, entretanto, ao compará-los, a microemulsão apresenta maior eficiência, uma vez que apresenta menor diâmetro de partícula, possibilitando uma maior interação com o óleo e facilidade de deslocamento e, com isso, maior arraste.

Agradecimentos

Agradecimentos ao PRH-PB 222 e ao Laboratório de Tecnologia de Tensoativos.

Referências Bibliográficas

- BIRUSS, B., DIETL, R., & VALENTA, C.. The influence of selected steroid hormones on the physicochemical behaviour of DPPC liposomes, *Chemistry and Physics of Lipids*. 2007.
- BORGES, Sara M. Santana. Recuperação avançada de petróleo (EOR) com a utilização da glicerina bruta (GB) co-produto da produção de Biodiesel. Mestrado (Dissertação). Programa de pós graduação em química, Salvador, Bahia: Universidade Federal da Bahia-UFBA. 2009.
- GUARACIARA, C., NEUMA, T., EVELINO, A., & APARECIDA, M.. TENSOATIVOS: UMA ABORDAGEM BÁSICA E PERSPECTIVAS PARA APLICABILIDADE INDUSTRIAL. *Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica*, vol. 25, p. 73-85. 2006.
- HUNTER, R. J.. *Introduction to Modern Colloid Science*. New York: Oxford University Press. 1992.
- MOTHÉ, C. G., CORREIA, D. Z., FRANÇA, F.P., Riga, A. T.. Thermal and rheological study of polysaccharidies for enhanced oil recovery. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 85, p. 31-36. 2006.
- RESENDE, K. X., CORRÊA, M. A., OLIVEIRA, A. G., & SCARPA, M. V.. Efeito de cotensoativo na obtenção e nas propriedades físico-químicas de microemulsões não iônicas. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, vol. 44, p. 73-79. 2008.
- ROSA, A. J., CARVALHO, R. S., & XAVIER, J. A. (2006). *Engenharia de reservatório de petróleo*. Rio de Janeiro: Iterciência.
- VELOSO, Y., CRUZ, A., MACHADO, L., & SANTANA, A. P.. Métodos de Recuperação Avançada de Petróleo Utilizando Injeção de Glicerina Bruta e Polímeros. *Ciências exatas e tecnológicas*, vol. 2, p. 37-48. 2014.
- WINSOR, P.. Hydrotropy, solubilization, and related emulsification processes. VIII. Effect of constitution on amphiphilic properties. 44, 463-471. *Transactions of the Faraday Society*. 1948.