

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



## TÍTULO DO TRABALHO:

Caracterização de sistemas coloidais para aplicação na recuperação do petróleo

## AUTORES:

Nathália Oliveira Feliciano, Tamiris Thaise Costa de Souza, Alcides de Oliveira Wanderley Neto

## INSTITUIÇÃO:

UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

*Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.*

## CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS COLOIDAIS PARA APLICAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DO PETRÓLEO

### Abstract

Colloidal systems have been studied as alternatives in the search to increase ease of displacement of the oil. The surfactants based systems are intended to reduce the surface tension between the reservoir rock and the oil, while the polymer acts giving load to the injected fluid to improving the mobility of the trapped oil in the rock. In recent years, new formulations based on polymer and surfactant have been applied as methods for enhanced recovery of oil and significant results have been getting percentage reaching up to values above 90%, as is the case of microemulsions. From this context, this work aims to study the application of microemulsion systems and polymers in one formulation, in order to foster the interfacial interaction phenomena. The techniques used were droplet size, surface tension and rheology to aid in the elucidation of phenomena involved. The microemulsion system was obtained from a pseudoternário diagram using distilled water (aqueous phase - FA), heptane (oil phase -FO), secondary butanol (cosurfactant - C) and Ultrane 120 (surfactant - T) in a ratio  $C / T = 1$ . A microemulsion region is rich in aqueous phase, which facilitates the solubility of the polymer (polyacrylic acid). Six formulations was selected in the diagram. The formulations had oil phase of 5% w/w, while the percentages of C/T and FA were varied in a range of 35% to 60%. Six other systems have been created with the addition of the 0.2% w/w polymer. Finally, we selected the systems that presented the best properties for application in enhanced oil recovery tests.

### Introdução

Atualmente, alguns dos métodos de recuperação avançada vêm sendo bastante estudados para aplicação em campos maduros, uma vez que os métodos convencionais de recuperação apresentam uma baixa eficiência de deslocamento e, conseqüentemente, baixas recuperações, de forma que apenas cerca de 30% do óleo contido nos reservatórios consegue ser recuperado. Dessa forma, o desenvolvimento de metodologias avançadas possibilita uma maior extração deste óleo residual, o que permite prorrogar a vida útil dos campos petrolíferos, de forma a aumentar a sua lucratividade.

A baixa eficiência de varrido obtida pelo emprego dos métodos convencionais se deve, principalmente, aos altos valores de viscosidade e tensão interfacial entre o óleo e o fluido injetado. Em outras palavras, pode-se dizer que os métodos especiais atuam nos pontos em que o processo convencional falhou, ou falharia caso fosse utilizado.

Os métodos especiais podem ser distribuídos em 3 categorias: os Métodos Miscíveis, os Métodos Térmicos e os Métodos Químicos. Dentre eles, os dois últimos são os mais utilizados quando se trata de um método avançado para a recuperação de petróleo (Enhanced Oil Recovery, EOR), principalmente quando se trata de campos maduros.

Os métodos químicos são utilizados quando se deseja uma certa interação química entre o fluido injetado e o fluido contido no reservatório. Dentre eles, os mais comumente empregados são a injeção de microemulsão, a injeção de solução de tensoativos, polímeros ou, ainda, de solução alcalina. Estes métodos apresentam um funcionamento característico para cada conjunto de fatores como temperatura, pressão e tipo de óleo.

O objetivo de se fazer uso dos polímeros em solução é fornecer uma maior viscosidade ao fluido injetado, de forma a que este se desloque com a mesma mobilidade que o óleo, não escolhendo caminhos preferenciais. Dessa forma, há uma maior eficiência de varrido (Thomas, 2004). Já o emprego dos tensoativos se faz com a intenção de se reduzir as tensões interfaciais existentes entre a água e o óleo, resultando em uma maior eficiência de deslocamento e, quando se trabalha com soluções de tensoativos com boas razões de mobilidade, tem-se um maior fator de recuperação de petróleo (CURBELO, 2006). Entretanto, ainda que bastante utilizados, muitas vezes seu uso torna-se inviável devido ao seu alto custo operacional. Já a injeção de solução alcalina visa reagir com ácidos orgânicos presentes no óleo, produzindo surfactantes dentro do reservatório. E este tensoativo gerado vai emulsionar o óleo, facilitando seu deslocamento (DANTAS et. al, 2007).

Por fim, o uso de injeção de microemulsão apresenta uma maior eficiência de varrido, uma vez que apresenta viscosidade superior ao óleo e é capaz de reduzir as tensões interfaciais, proporcionando uma melhor desorção do óleo da rocha. Além disso, devido à formação de micelas e a sua estabilidade, a injeção de microemulsão se apresenta bastante eficiente (DANTAS et. al, 2007).

O presente trabalho tem como objetivo a caracterização de sistemas coloidais com e sem a presença de polímeros, de forma a proporcionar uma maior viscosidade, a partir daí, comparar as suas propriedades para que se possa aplicar na recuperação avançada de petróleo.

### Metodologia

#### Reagentes

Os reagentes utilizados para preparar as microemulsões foram: tensoativo Ultranex Np 120 (T); álcool butílico secundário, como cotensoativo (C); heptano, como fase oleosa (FO), água destilada, como fase aquosa (FA) e ácido poliacrílico.

#### Diagramas de fases pseudoternários

As regiões de microemulsão foram determinadas através de diagramas de fases pseudoternários. Para obtenção do diagrama foram realizadas titulações, à temperatura ambiente, para uma razão constante de  $C/T = 1$ , variando-se as concentrações de C/T, FO e FA. A região de microemulsão do diagrama de fases foi obtida de acordo com a classificação de Winsor (Friberg e Bothorel, 1988).

#### Escolha dos pontos de microemulsão

Depois de obtido o diagrama de fases pseudoternário, na região de microemulsão foram escolhidos 6 pontos, estavam contidos em uma região rica em água, de modo a minimizar a quantidade de tensoativos utilizada e, conseqüentemente, reduzir os custos. Os seis pontos selecionados apresentavam uma quantidade de FO fixa em 5 %, enquanto variou-se as quantidades de C/T e FA, ambos entre 35 e 60 %.

Para o preparo das microemulsões, seus reagentes foram pesados e, em seguida, foram submetidos a agitação mecânica (agitador magnético) até completa solubilização dos seus componentes. Aos pontos selecionados também foi adicionado polímero, obtendo um total de 12 sistemas a serem estudados. Para a obtenção dos sistemas com polímero primeiro foi pesada a fase aquosa e o polímero, deixando o sistema em repouso para hidratação das cadeias poliméricas e, em seguida, o sistema seguiu para o agitador magnético, por cerca de 24h ou até sua completa solubilização. Em seguida, a fase óleo, o tensoativo e o cotensoativo foram pesados, em um outro recipiente, colocados em agitação e

adicionados ao sistema água + polímero. Esse novo sistema foi colocado em agitação até a se obter um sistema homogêneo e límpido.

O polímero foi adicionado aos sistemas com o objetivo de se verificar a sua influência na eficiência na recuperação de óleo. Para isso, a quantidade de polímero adicionada a cada sistema foi mantida constante e igual a 0,2%. Entretanto, para que não houvesse mudança na composição dos componentes da microemulsão, o valor, em peso, que corresponde ao percentual de polímero na microemulsão foi considerado como parte da massa de água.

### Caracterização dos sistemas

A caracterização dos sistemas microemulsionados foi realizada com o intuito de identificar suas propriedades, assim como auxiliar na elucidação dos fenômenos envolvidos. Os parâmetros acompanhados foram o diâmetro de partícula, tensão superficial e comportamento reológico.

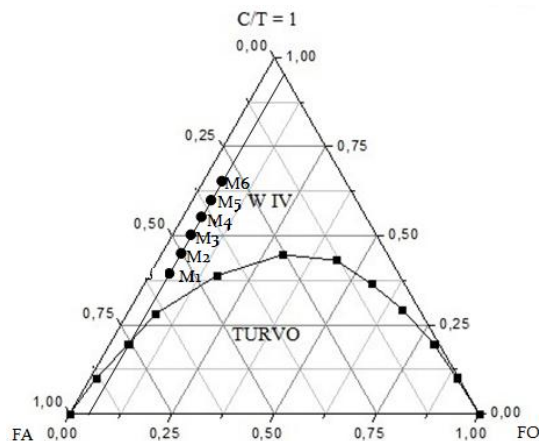
Para a determinação do diâmetro de partícula, as amostras foram colocadas em uma cubeta de quartzo e o equipamento utilizado foi o ZetaPlus, por meio da técnica de Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS). As medidas de tensão superficial foram obtidas por meio do tensiômetro de bolha (SensaDyne), a uma temperatura de 25°C. Este equipamento faz uso do método da máxima pressão de bolha, em que dois capilares de diâmetros diferentes são imersos no fluido em que vai se realizar a análise e deles é bombeado um fluxo de gás inerte (no caso, nitrogênio gasoso), resultando na formação de bolhas em suas extremidades. A pressão dentro dessas bolhas é medida por um transdutor de pressão. Este método é independente da profundidade de imersão e pode ter sua frequência de borbulhamento do gás determinada. Além disso, devido à diferença de diâmetro dos dois capilares, o bombeamento de nitrogênio por meio destes produz um diferencial de pressão que é relacionado diretamente com a tensão superficial do fluido (TREVISAN, 2011). São utilizados cerca de 30 mL do fluido a ser analisado. Primeiramente, abre-se a válvula do gás nitrogênio e, em seguida, realiza-se a calibração da tensão alta e da tensão baixa, com água (71,4 mN/m) e com álcool etílico (21,6 dina/cm), ambos a 25°C, respectivamente. Por fim, pode-se realizar as leituras de cada amostra.

Ensaio de viscosidade foram realizados para avaliar a mudança do comportamento reológico dos sistemas, visto a utilização de polímero. O equipamento utilizado foi o reômetro Haake Mars, da Thermo Cientific. Esse equipamento baseia-se no funcionamento rotacional de um sensor, por medida de cisalhamento estacionário e dinâmico, imerso em um fluido. Para a obtenção dos resultados são necessários cerca de 15 mL de amostra de cada um dos sistemas a serem analisados. Este volume é inserido no cilindro coaxial (Z41) e, então, o sensor é imerso na amostra e, em seguida, é aplicado um torque para manter a sua rotação. A temperatura utilizada foi de 25°C, a uma taxa de cisalhamento variando até 400s<sup>-1</sup>, durante 120 segundos.

## Resultados e Discussão

### Diagrama pseudoternário

Os pontos selecionados na região de microemulsão são ricos em fase aquosa, uma vez que a quantidade dos outros componentes utilizados é menor, há um menor custo com tensoativo e solventes orgânicos. O diagrama obtido está representado na Figura 1, onde os pontos selecionados para serem estudados estão indicados por M1, M2, M3, M4, M5 e M6.



**Figura 1.** Diagrama pseudoternário com  $C/T = 1$  e pontos escolhidos indicados

A partir do diagrama, pode-se encontrar as composições, em porcentagem, de cada sistema a ser estudado. A Tabela 1 mostra as composições dos pontos apontados no diagrama (M1, M2, M3, M4, M5 e M6) e para os pontos com adição de polímero tem como denominação P1, P2, P3, P4, P5 e P6.

| Sistema | C/T (%) | FO (%) | FA (%) | Sistema | C/T (%) | FO (%) | FA (%) | Polímero (%) |
|---------|---------|--------|--------|---------|---------|--------|--------|--------------|
| M1      | 35      | 5      | 60     | P1      | 35      | 5      | 60     | 0,2          |
| M2      | 40      | 5      | 55     | P2      | 40      | 5      | 55     | 0,2          |
| M3      | 45      | 5      | 50     | P3      | 45      | 5      | 50     | 0,2          |
| M4      | 50      | 5      | 45     | P4      | 50      | 5      | 45     | 0,2          |
| M5      | 55      | 5      | 40     | P5      | 55      | 5      | 40     | 0,2          |
| M6      | 60      | 5      | 35     | P6      | 60      | 5      | 35     | 0,2          |

**Tabela 1.** Composição, em porcentagem, de cada sistema

#### Diâmetro de gotícula

Os resultados mostrados na Tabela 2 mostram que, para os sistemas sem polímero, quanto maior o percentual de C/T, menor é o diâmetro de gotícula. Já para os sistemas com polímero, entretanto, quanto maior a concentração de C/T, maior é o diâmetro de gotícula. Isso pode ser explicado pelo fato de que, provavelmente, as cadeias poliméricas se adsorvem na superfície das micelas, podendo envolver mais de uma micela ao mesmo tempo, o que produz um maior raio de giro (valor esse que é lido por meio da técnica de DLS). Além disso, devido a sua elevada concentração de micelas, o equipamento não conseguiu fazer uma leitura do diâmetro de gotícula para o ponto P6.

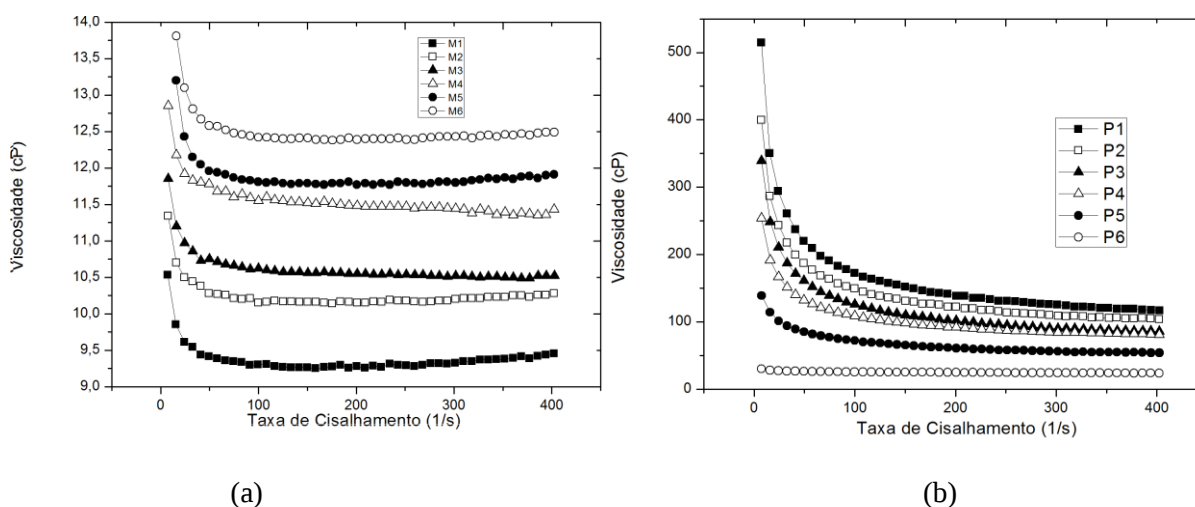
| Sistemas | Diâmetro de partícula (nm) | Índice de polidispersão | Sistemas | Diâmetro de partícula (nm) | Índice de polidispersão |
|----------|----------------------------|-------------------------|----------|----------------------------|-------------------------|
| M1       | 9,8                        | 0,251                   | P1       | 13,2                       | 0,212                   |
| M2       | 9,7                        | 0,268                   | P2       | 11,5                       | 0,261                   |
| M3       | 9,4                        | 0,312                   | P3       | 25,5                       | 0,226                   |
| M4       | 8,5                        | 0,334                   | P4       | 212,9                      | 0,005                   |
| M5       | 7,8                        | 0,411                   | P5       | 577,75                     | 0,005                   |
| M6       | 7,2                        | 0,436                   | P6       | -                          | -                       |

**Tabela 2.** Valores de diâmetro de gotícula para os sistemas microemulsionados

Viscosidade

Os resultados de viscosidade para os sistemas com e sem polímero são mostrados na Figura 2.

O comportamento reológico para os pontos de M1 a M6 (Figura 2a) mostram que quanto maior a concentração de C/T, maior é viscosidade do sistema. Isso pode ser explicado devido o tensoativo apresentar maior viscosidade que a água. Já os resultados para os pontos de P1 a P6 (Figura 2b) mostram que a viscosidade desses pontos é consideravelmente superior se comparado aos pontos de M1 a M6. Porém, à medida que o percentual C/T aumenta de P1 a P6, a viscosidade diminui, esse resultado pode ser explicado pela interação entre tensoativo e polímero. À medida que a concentração de tensoativo aumenta ocorre mais interação entre polímero e tensoativo, havendo portanto maior quantidade de água livre no sistema, resultando assim na diminuição da viscosidade.



**Figura 2.** Valores de viscosidade versus taxa de cisalhamento para os pontos de microemulsão (a) e para os pontos de microemulsão + polímero (b)

Tensão superficial

A Tabela 3 mostra os resultados de tensão superficial para os pontos estudados. Os valores obtidos mostraram que, para os sistemas sem polímero, quanto maior a concentração de C/T, maior é a tensão superficial. Isso pode ser explicado pelo aumento da viscosidade em cada um dos sistemas, uma vez que um fluido mais viscoso dificulta a subida das bolhas que são formadas pelo fluxo de gás utilizado pelo método da pressão máxima de bolha. Já para os sistemas que contêm polímero em sua composição, quanto maior o percentual de C/T na composição, menor é a tensão superficial, uma vez que há uma maior concentração de tensoativo no sistema. Além disso, a presença de polímero proporcionou um aumento da tensão superficial do meio, o que indica que o mesmo encontra-se na fase aquosa, reduzindo as interações do tensoativo com a fase aquosa e, consequentemente, aumentando a tensão superficial.

| <i>Sistemas</i> | <i>Tensão Superficial<br/>(mN/m)</i> | <i>Sistemas</i> | <i>Tensão Superficial<br/>(mN/m)</i> |
|-----------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|
| M1              | 21,41                                | P1              | 51,10                                |
| M2              | 21,96                                | P2              | 50,09                                |
| M3              | 22,38                                | P3              | 45,59                                |
| M4              | 22,85                                | P4              | 45,24                                |
| M5              | 23,05                                | P5              | 41,75                                |
| M6              | 23,31                                | P6              | 28,26                                |

**Tabela 3.** Valores de tensão superficial para os sistemas microemulsionados.

## Conclusões

Esse trabalho mostrou as etapas de caracterização de sistemas microemulsionados, com o objetivo de avaliar o seu potencial para aplicação em ensaios de recuperação avançada de petróleo. Ensaios de molhabilidade estão em andamento para definição dos melhores pontos para aplicação.

Os resultados das técnicas aplicadas mostram que os sistemas microemulsionados apresentaram características adequadas para a aplicação destes sistemas na recuperação avançada de petróleo. As medidas de tamanho de agregado apresentaram valores satisfatórios para a adsorção em poros da rocha reservatório. Os resultados de tensão superficial estão contidos em uma faixa de valores que justifica uma redução da tensão interfacial entre óleo-rocha. Já as microemulsões com polímero apresentaram uma combinação de baixos valores de tensão superficial e altos valores de viscosidade, sendo capazes, portanto, de se adsorverem na rocha e de arrastarem os bancos de óleo presos no reservatório, respectivamente. Essa dupla ação é um resultado promissor para os sistemas estudados servirem como sistemas físico-químicos para uma boa eficiência na recuperação avançada de petróleo.

## Agradecimentos

Ao Programa Petrobras de Recursos Humanos – PRH PB 222 – pela bolsa concedida, ao Laboratório de Tecnologia em Tensoativos, ao Laboratório de Membranas e Coloides e ao NUPEG, da UFRN, pelo espaço físico cedido para a realização deste trabalho.

## Referências Bibliográficas

CASTRO DANTAS, T.N.; DANTAS NET, Afonso Avelino; ALBURQUERQUE, Heraldo da Silva; VALE, Túlio Ytérbio Fernandes; SANTANNA, Vanessa Cristina; COELHO, T. A. M. Estudo da eficiência de sistemas microemulsionados na recuperação avançada de petróleo. In: 4º PDPetro, 2007, Campinas, SP.

CURBELO, Fabiola Dias da Silva – Recuperação Avançada de petróleo utilizando tensoativos. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Áreas de concentração: Processos de separação e Tecnologia de tensoativo, 2006.

THOMAS, José Eduardo. Fundamentos de engenharia de petróleo. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

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

TREVISAN, Bruno Peruchi. Avaliação da tensão superficial, parâmetros reológicos e atenuação acústica de suspensões de açaí. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2011.