

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



TÍTULO DO TRABALHO:

ANÁLISE COMPARATIVA DOS RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA E PONTO DE TURBIDEZ PARA SURFACTANTES NÃO IÔNICOS UTILIZADOS NO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

AUTORES:

Amanda Brito de Carvalho¹, Fabíola Dias da Silva Curbelo², Alfredo Ismael Curbelo Garnica³,
Júlio Cezar de Oliveira Freitas⁴

INSTITUIÇÃO:

1Universidade Federal da Paraíba - Departamento de Engenharia Química, Bolsista Cnpq amanda93carv@gmail.com, 2Universidade Federal da Paraíba - Departamento de Engenharia Química - fabioladias@yahoo.com, 3Universidade Federal da Paraíba - Departamento de Engenharia Química - alfredocurbelo@yahoo.com, 4Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Instituto de Química - juliofreitasj@hotmail.com

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

ANÁLISE COMPARATIVA DOS RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA E PONTO DE TURBIDEZ PARA SURFACTANTES NÃO IÔNICOS UTILIZADOS NO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Abstract

This work evaluates the critical micelle concentration and cloud point values for solutions of nonionic surfactant with different concentrations of salt used in enhanced oil recovery. Surfactants used were Tween 20, Tween 80, mixture 1: 1 in mass fraction of Tween 20 and Tween 80, Triton X-100 and Ultranex NP150). The critical micelle concentration was analyzed by molar conductivity measurements and was found to be dependent on the size of the molecular compound structure. On the other hand, the cloud points varied considerably from surfactant to surfactant and also with different salt concentrations (2, 5, 10, 15 wt% NaCl). This confirms that salt reduces the solubility of the surfactant in water. The results obtained indicate that for all salt concentrations and all surfactants studied, except the Triton X-100, exhibited turbidity temperatures above the average temperature of oil wells. This means that these surfactants can be used for oil recovery with good recovery factors and without large losses of surfactant by adsorption, making the process more efficient.

Keywords: critical micelle concentration, cloud point, salinity, nonionic surfactants, enhanced oil recovery.

Introdução

O petróleo, quando encontrado na natureza, está presente em poros de rochas de reservatório. Porém, da quantidade de petróleo presente nos reservatórios, apenas uma fração consegue ser retirada, o que significa que parte do óleo encontrado permanece no interior da jazida. A produção de petróleo, portanto, vai diminuindo. Essa diminuição, porém, não acontece somente pelo fato de existir um decréscimo do volume de óleo no reservatório, mas também por certas mudanças nas propriedades físico-químicas no óleo que acontecem gradativamente ao longo do processo de extração. [SANTOS, 2007]

Dessa maneira, se faz necessário o desenvolvimento de metodologias avançadas de recuperação de petróleo que otimizem a recuperação deste óleo remanescente, visto que isto estenderá a vida útil do poço e os tornará viáveis economicamente para a exploração. Os métodos convencionais de recuperação de petróleo, em que não há interação química e termodinâmica entre fluidos ou entre fluido e rocha, em muitas situações, não se mostram eficientes. Por isso, existe hoje uma nova técnica de recuperação de petróleo avançada, que é empregada para atuar em locais onde o processo convencional falhou ou poderia falhar.

Dentre os diversos métodos de recuperação, o Método Químico, que propõe uma certa interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório, vem se mostrando muito eficiente em relação a porcentagem de recuperação de óleo. [Thomas, 2004] No que diz respeito a este método, uma boa alternativa é através da injeção de soluções de tensoativos. [Babadagli, 2005]. Quando se adiciona uma substância tensoativa à água de injeção, acontece um deslocamento miscível com água., visto que os tensoativos conseguem reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, ampliando a eficiência de deslocamento e varrido, provocando, portanto, um aumento no fator de recuperação de petróleo. [Curbelo, 2007, 2008]

À medida que se aumenta a quantidade de tensoativo a ser dissolvida em um determinado solvente, tende-se a um valor limite de concentração que determina a saturação na interface. A partir daí, as moléculas não podem mais se adsorver e inicia-se o processo de formação espontânea de agregados moleculares chamados de micelas. As micelas são definidas como coloidais termodinamicamente estáveis formados por compostos anfífilos acima de uma determinada concentração (cmc) [Rocha, 2006], que é uma característica intrínseca de cada tensoativo e depende da temperatura, da natureza do meio e de impurezas presentes.

Os tensoativos estão sujeitos ainda a alterações em suas propriedades mediante as variações de temperatura, pressão e salinidade. A característica de redução de solubilidade é um limitante para o uso de tensoativos não iônicos, tanto em virtude do efeito estético como pela redução de suas funções de tensoativo com o acréscimo da temperatura [Daltin, 2011]. A partir de certa temperatura, forma-se uma névoa na solução; as micelas são separadas em uma fase diluída e outra de coacervação. A temperatura em que ocorre a separação de fases é conhecida como ponto de turbidez, pois ela é observada através do aumento da turbidez da solução, que pode ser observada visualmente. [Holmberg, 2003] Além disso, o aumento da salinidade em solução aquosa de tensoativos não-iônicos reduz a solubilidade do mesmo, o que diminui também a temperatura de turbidez. Diante disso, no presente trabalho, investigou-se os resultados de concentração micelar crítica e pontos de turbidez mediante as variações da concentração de sal [Curbelo, 2013] na solução de tensoativos não iônicos utilizados na recuperação avançada de petróleo.

Metodologia

Tensoativos

Neste trabalho, foram avaliados quatro tensoativos não iônicos: Tween 20 (T20, 1228g/mol); Tween 80 (T80, 1310g/mol), Triton X-100 (TX100, 625g/mol) e Ultranex NP150 (U150, 881g/mol), além da mistura dos tensoativos T20 e T80 na proporção mássica de 1:1, pois esta mistura apresenta grande potencial na redução dos valores de perda de tensoativo por adsorção, sendo assim, uma possível opção para o aumento do fator de recuperação de petróleo. As soluções de tensoativos foram preparadas em concentrações de 2%, 5%, 10% e 15% em massa de Cloreto de Sódio (NaCl).

Concentração Micelar Crítica

A cmc das soluções foram medidas em uma temperatura média de 28°C através da análise do comportamento da condutividade molar em função da molaridade. As medidas de condutância foram realizadas por condutivímetro para soluções aquosas de tensoativo em diferentes concentrações.

Temperatura de Turbidez

A temperatura correspondente foi medida mediante variações na temperatura de aproximadamente 2°C/min. As soluções foram mantidas em agitação e aquecidas por um Agitador Magnético com controle de temperatura (Modelo TE-0851). A temperatura foi medida através de um termopar acoplado ao agitador.

Resultados e Discussão

Concentração Micelar Crítica

A determinação da concentração micelar crítica é de fundamental importância para qualquer procedimento envolvendo tensoativos, visto que, os efeitos desses compostos são

maiores quando uma quantidade significativa de micelas está presente. As Figuras 1 e 2 mostram os resultados da cmc para os tensoativos não iônicos analisados.

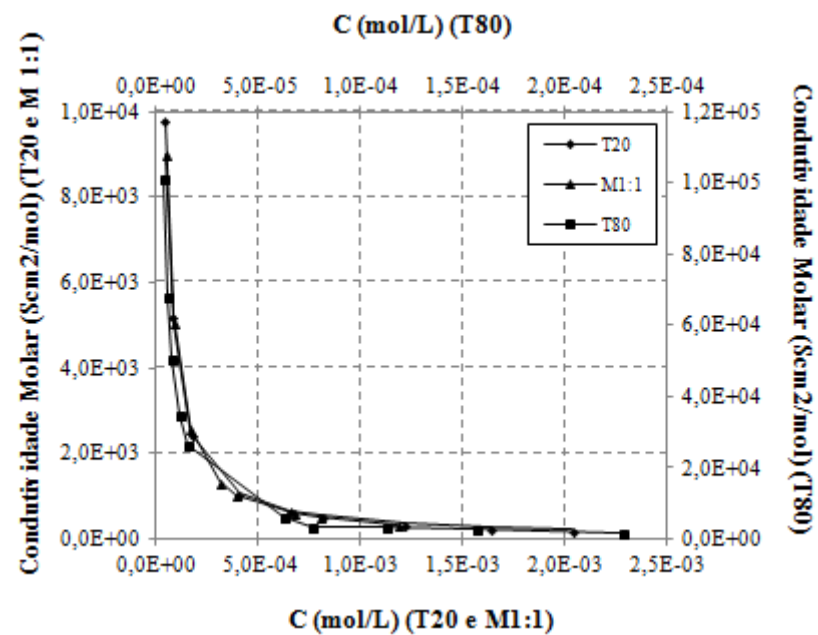


Figura 1. Concentração micelar crítica do T 20, T80 e da mistura de T20:T80

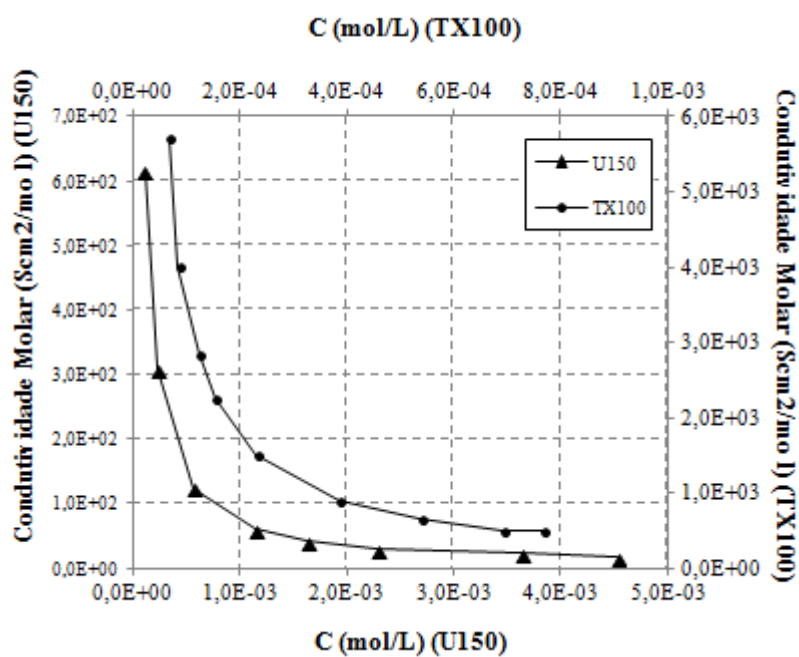


Figura 2. Concentração micelar crítica do TX100 e do U150.

Tabela 1. Concentração Micelar Crítica

Surfactantes	cmc (g/L)	cmc (mol/L)
T20	0.736 g/L	6×10^{-4}
T80	0.091 g/L	7×10^{-5}
T20:T80	0.507 g/L	4×10^{-4}
TX100	0.312 g/L	5×10^{-4}
U150	0.969 g/L	1.1×10^{-3}

A partir das Figuras 1 a 2 e da Tabela 2, percebe-se que o tamanho da molécula influencia diretamente nos valores da cmc. Observa-se que o valor da cmc do T80 é bem menor que o do T20, 0,091 g/L e 0,736 g/L, respectivamente (Tabela 2). Isto se deve ao fato de que uma maior estrutura molecular possibilita a formação de micelas com menos moléculas de tensoativos, viabilizando uma cmc em concentrações mais baixas. O T20 é quimicamente conhecido como monolaurato de polioxietileno sorbitano e o T80 como monooleato de polioxietileno sorbitano. Ambos os surfactantes têm o mesmo grupo polar e diferem entre si apenas nas estruturas das cadeias laterais dos ácidos graxos. Os hidrocarbonetos proporcionam natureza hidrofóbica, enquanto que o caráter hidrofílico é proporcionado pelas subunidades de óxido de etileno. [Ruiz, et al. 2009]

No que se refere à mistura T20:T80 (figura 1), observa-se que o T20 se mostrou mais relevante que o T80 na determinação da cmc da mistura entre eles, pois tal valor (0,507 g/L) se aproximou, significativamente, da cmc do T20 (0,736 g/L). Isto se deve ao fato de que as moléculas do T20, por serem menores que as do T80, se rearranjam mais facilmente formando, com isso, micelas entre elas, diminuindo mais a interferência da presença das moléculas do T80, onde estas, possivelmente, permanecem como monômeros na solução.

A partir da figura 2, verifica-se que o TX100 tem uma cmc menor (0,312 g/L) que a do U150 (0,969 g/L). Pode-se afirmar que isto se deve às diferenças na organização de suas cadeias moleculares. O TX100 apresenta uma cadeia molecular mais ramificada, oriunda dos grupos de $-\text{CH}_3$ presentes em sua molécula; já o U150 possui uma cadeia molecular linear. Dessa maneira, as ramificações do TX100 fazem com que a sua molécula ocupe um espaço maior na solução, desencadeando o processo de micelização mais rapidamente; enquanto o U150, por ser de cadeia linear, se rearranja mais uniformemente, formando micelas em concentrações maiores.

Temperatura de Turbidez

As Figuras de 3 a 6 mostram as temperaturas de turbidez dos surfactantes estudados em concentrações de sal de 2, 5, 10 e 15% em massa de NaCl, respectivamente. Observa-se que abaixo de cada reta existe somente a fase micelar líquida; entretanto, acima da reta, duas fases líquidas coexistem (fase diluída e coacervato). Quando o surfactante alcança o ponto de turbidez, a fase coacervato pode se adsorver na rocha reservatório, o que reduz a quantidade de tensoativo em solução, levando a concentração de tensoativo para abaixo da cmc e diminuindo a eficiência na recuperação avançada de petróleo.

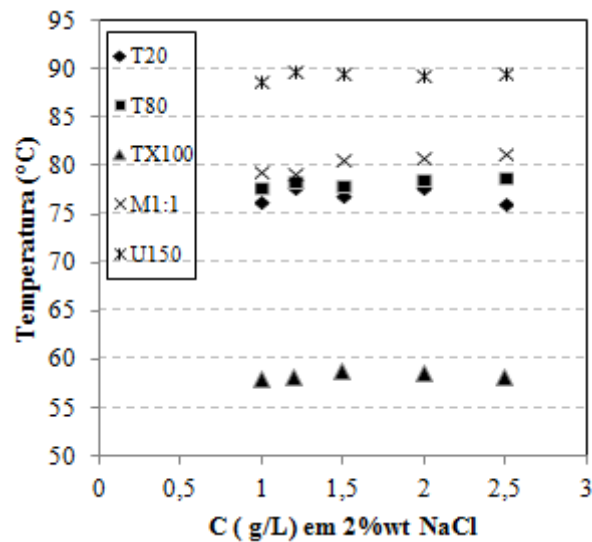


Figura 3. Temperatura de Turbidez dos surfactantes não iônicos em função da concentração em 2% NaCl.

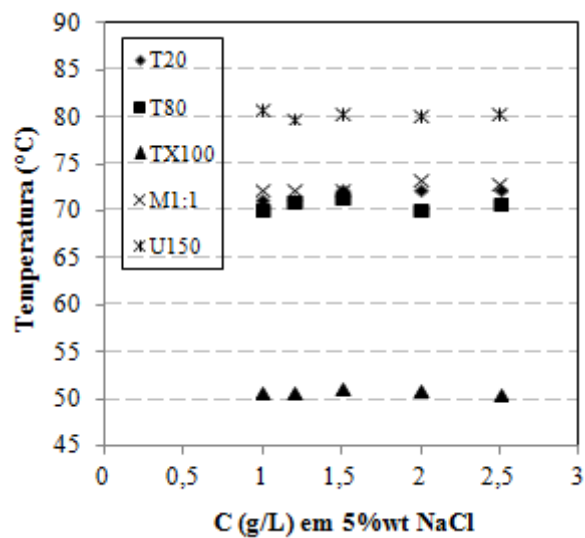


Figura 4. Temperatura de Turbidez dos surfactantes não iônicos em função da concentração em 5% NaCl.

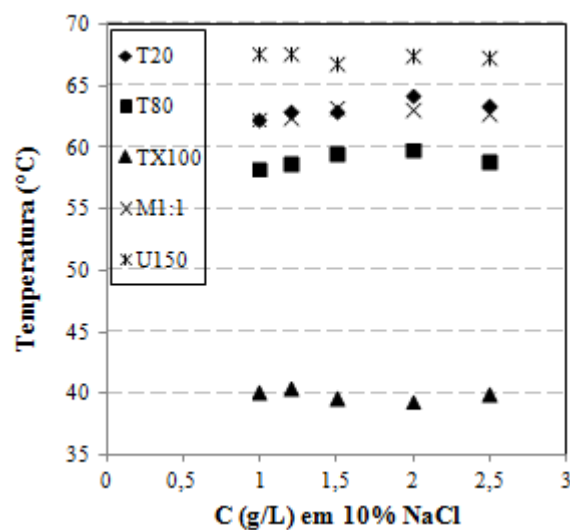


Figura 5. Temperatura de Turbidez dos surfactantes não iônicos em função da concentração em 10% NaCl.

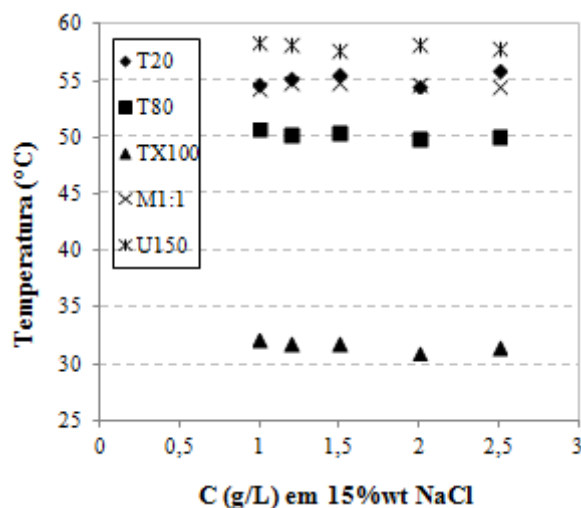


Figura 6. Temperatura de Turbidez dos surfactantes não iônicos em função da concentração em 15% NaCl.

A partir da análise das Figuras de 3 a 6, foram observadas as diferenças na temperatura de turbidez para os diferentes tensoativos estudados em uma mesma concentração de NaCl. As variações na temperatura de turbidez seguiram o seguinte comportamento decrescente: U150 > M1:1 > T20 > T80 > TX10 (Tabela 3).

Com relação aos tensoativos T20, T80 e a mistura T20:T80 (1:1), os pontos de turbidez deles não foram muito diferentes, apresentando valores muito próximos, com uma variação máxima de apenas 4 °C, possuindo também pesos moleculares muito próximos (Tabela 1). A diferença nos valores de temperatura ficou mais evidente entre o U150 e TX100; isto ocorreu devido às diferenças nas cadeias apolares destes tensoativos.

O U150 possui uma cadeia apolar linear com maior ponto de turbidez e isto fez com ele se distribuisse mais uniformemente na solução, necessitando de mais moléculas de tensoativo para ocupar todo o espaço disponível, apesar de apresentar um peso molecular maior (881 kg/kmol) quando comparado como TX100 (625 kg/kmol). O TX100 possui o menor ponto de turbidez, em todas as concentrações de sal estudadas, devido sua cadeia apolar ser ramificada. A ramificação é responsável pela maior preenchimento do tensoativo na solução, o que gerou, nesse caso, ponto de turbidez em temperatura mais baixa.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos de concentração micelar crítica e ponto de turbidez, pode ser concluído que, para todas as concentrações de sal estudadas, todos os tensoativos analisados, exceto o TX100, têm temperaturas de turbidez acima da temperatura média dos poços de petróleo. Isso significa que eles podem ser utilizados em processos de recuperação de petróleo, conforme os estudados por Curbelo, et al (2013), com a garantia de que o processo terá bons resultados e de que a eficiência do mesmo não será reduzida por perdas de tensoativos por adsorção. Assim, os parâmetros estudados e os valores obtidos foram satisfatórios e contribuíram para os avanços na Indústria do Petróleo.

Agradecimentos

Ao departamento de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba, Brasil e ao PIBIC e CNPQ pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

Thomas, J. E. (2004). *Fundamentos de Engenharia de Petróleo, 2nd ed. Rio de Janeiro, Brazil*. Interciência, 2004.

Santos, F.K.G., Alves, J.V.A., Dantas, T.N.C., Neto, A.A.D., Junior, T.V.D., and Neto, E.L.B. *Seleção de tensoativos não iônicos para uso na recuperação avançada de petróleo*. 4o PDPETRO, Campinas, SP v.2, p.21-24, 2007.

Babadagli, T., and Boluk, Y. (2005). *Oil recovery performances of surfactant solutions by capillary imbibition*. J. Colloid Interface Sci. v.282, p.162–175, 2005.

Curbelo, F. D. S., Barros Neto, E. L., Dutra Junior, T. V., Castro Dantas, T. N., and Garnica, A. I. C. *Oil recovery performance of surfactant solutions and adsorption in sandstone*. Petrol. Sci. Technol. v.26, p. 77–90, 2008.

Curbelo, F. D. S., Santanna, V. C., Barros Neto, E. L., Dutra Junior, T. V., Castro Dantas, T. N., Dantas Neto, A. A., and Garnica, A. I. C. *Adsorption of nonionic surfactants in sandstone*. Colloid. Surface. Physicochem. Eng. Aspect, v.293, p. 1-4, 2007.

Daltin, *Tensoativos: química, propriedades e aplicações, 5nd Ed. São Paulo, Brasil*. Blucher, 2011.

Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., and Lindman, B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, 2nd ed. New York*. Wiley, 2003.

Curbelo, F. D. S., Guarnica, A.I.C., and Barros Neto, E. L. (2013). *Salinity Effect in Cloud Point Phenomena by Nanionic Oil Recovery Tests*. Petrol. Sci. Technol. v.31:15, p. 1544-1552.

Ruiz, B.L.F. *Actividad Superficial de Mezclas de Soluciones de Surfactantes No- Iónicos Tween 20[®] y Tween 80[®] en Interfaz Líquido-Aire*. Valencia, ESP. Universidad de Carabobo, 2009.