

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



TÍTULO DO TRABALHO:

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS MICROEMULSIONADO E NANOEMULSIONADO PARA APLICAÇÃO EM RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

AUTORES:

Zildiany Ibiapina MENESES¹, Tereza Neuma de CASTRO DANTAS²,
Afonso Avelino DANTAS NETO³

INSTITUIÇÃO:

¹Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Laboratório de Tecnologia de Tensoativos e Processos de Separação, ²Instituto de Química, Laboratório de Tecnologia de Tensoativos e Processos de Separação, ³Departamento de Engenharia Química, Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás, 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 8ºPDPETRO.

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS MICROEMULSIONADO E NANOEMULSIONADO PARA APLICAÇÃO EM RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Abstract

Oil is a natural resource, non-renewable, base for many by-products as gases, liquids and solids, which can be used in many different areas of industry. It is in the top of the global energy matrix creating disputes between producer and consumer countries, reaffirming its importance in the world economy. Much attention has been paid to the end of the era of oil, however hydrocarbon reserves are of the order of trillions of barrels of oil and expected to discovery of new fields. Another issue is the situation of oil reservoirs operated for more than twenty years or some others whose characteristics do not allow the oil to flow naturally to the surface, making their production difficult. Therefore, it is necessary to use methods that give energy to the reservoir allowing the oil to flow at the surface. Such methods are known as secondary and enhanced recovery. In this work are presented solutions containing micellar structures in their interior, capable of incorporating oil fractions present in the reservoir. This is possible due to the presence of surfactants which allow the reduction of surface and interfacial tension between the oil and water phases within the pores of reservoir rock, to facilitate oil removal. The method is characterized as a chemical method of enhanced oil recovery using microemulsified and nanoemulsified systems, composed of a mixture of surfactants, n-butanol, kerosene and NaCl 3.5% solution. The systems have had their surfactant percentage varied and they were characterized as appearance, surface tension, density, pH, refractive index, particle size, half width and polydispersity index. The simulation tests will be made at a later time, in a Containment System for Hydrostatic tests in Porous Media, using carbonate core plugs and a light oil, simulating pre-salt reservoirs conditions.

Key words: Microemulsion, Nanoemulsion, Characterization, Enhanced oil recovery.

Introdução

Desde a invenção dos motores a diesel, a indústria do petróleo experimentou ápices e vales, tendo que se readaptar ao longo dos anos. Como é típico de atividades desse porte, o desenvolvimento promissor se reajusta e redescobre, tendo como parceiros de caminhada os impactos econômicos, sociais e ambientais.

Com o descobrimento recente de reservas de hidrocarbonetos no pré-sal e em outras fontes não convencionais, os olhares, especialmente econômico e ambiental, têm se intensificado sob certos desafios inerentes imediatos: como extrair, quanto extrair e qual o custo. Esses desafios estão associados às características do hidrocarboneto e reservatório, tecnologia apropriada e questões políticas. Portanto, a garantia de petróleo no futuro dependerá do desenvolvimento das reservas conhecidas, revitalização de campos depletados/abandonados, desenvolvimento de tecnologia para as reservas não convencionais e descoberta de novos campos.

Como alternativa aos métodos de recuperação geralmente utilizados, esse trabalho propõe sistemas microemulsionado e nanoemulsionados, capazes de interagir com o petróleo nos reservatórios melhorando sua recuperação. As microemulsões são sistemas espontâneos, termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidas e que, geralmente, possuem substâncias tensoativas, capazes de incorporar em uma só fase, frações de líquidos normalmente imiscíveis, apresentando tamanho de gotícula da fase dispersa inferior a 100 nm e baixa polidispersão (FRYD e MASON, 2012). As nanoemulsões, por sua vez, são sistemas instáveis ou metaestáveis, translúcidos, que também apresentam moléculas tensoativas em sua composição, e podem ser produzidas por vários métodos

(a alta energia ou a baixa energia), os quais influenciam no tamanho das gotículas obtidas, geralmente inferiores 100 nm (FRYD e MASON, 2012; KOROLEVA e YURTOV, 2012). Entretanto, há autores que apresentam limites superiores de 200 nm (SOLANS *et al.*, 2005) ou ainda 600 nm (BOUCHEMAL *et al.*, 2004), dependendo da aplicação a que se destinam. Como vantagens das nanoemulsões destacam-se: menor quantidade de matéria ativa, redução das tensões superficial e interfacial entre sistemas óleo-em-água, maior superfície de contato (BOUCHEMAL *et al.*, 2004).

As nanoemulsões propostas possuem uma maior quantidade de água em sua composição, reduzindo, portanto, os impactos ambientais e os custos.

Souza (2013) realizou estudos de EOR utilizando nanoemulsões obtidas a partir de microemulsão, plugs de arenito Botucatu, óleo Ubarana-RN e etapas subsequentes de saturação. A recuperação do óleo, se deu com solução de KCl a 2% e sistemas nanoemulsionados com e sem polímero, tendo como melhor resultado cerca de 90% de eficiência de deslocamento total de óleo.

Del Gaudio *et al.* (2011), registraram uma patente referente à recuperação de óleo pesado utilizando nanoemulsões. Vários estudos foram realizados referentes ao tipo e concentração de tensoativo e misturas, fase óleo, adição ou não de base, adição ou não de polímeros e aditivos, tipo de fase aquosa, número de poços de injeção, temperatura de injeção, tempo de contato com o reservatório e HBL da nanoemulsão. Essa nanoemulsão foi injetada permanecendo no reservatório de 80 a 180 dias, à temperatura de 10 a 100°C. Os ensaios de recuperação de óleo foram realizados em coluna de aço empacotada com areia saturada com óleo, resultando em 73,3% de óleo recuperado total.

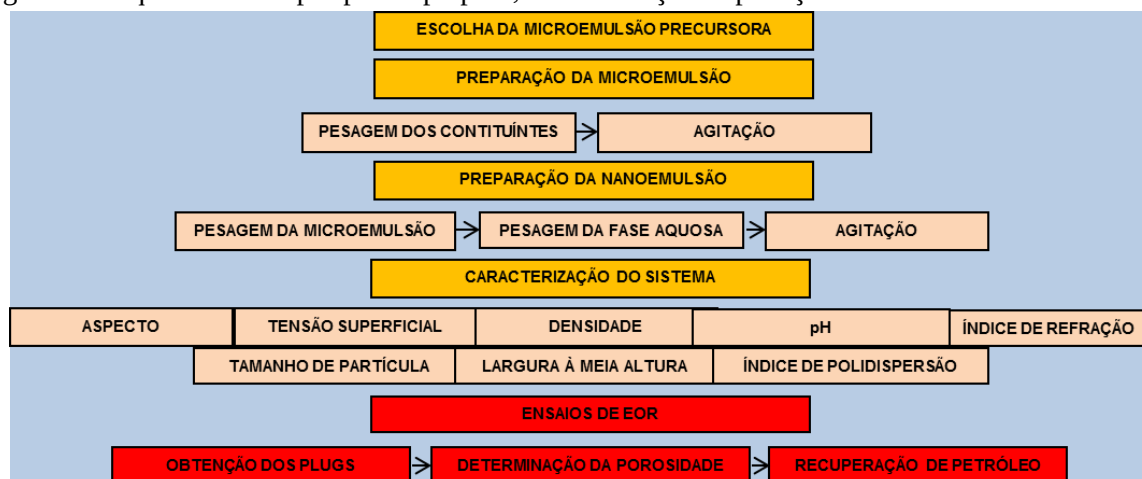
Metodologia

Na Figura 1 é apresentado um esquema das etapas realizadas e por realizar referentes à parte prática desse trabalho. Os ensaios de simulação de recuperação de petróleo com os sistemas microemulsionado e nanoemulsionados serão realizados posteriormente, em um Sistema de Confinamento para Testes Hidrostáticos em Meios Porosos, no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos e Processos de Separação (LTT).

Preparo dos sistemas microemulsionado e nanoemulsionados

A microemulsão foi preparada misturando os componentes previamente definidos em diagrama de fases pseudoternário, objetivando um ponto rico em fase aquosa, composto por uma mistura de tensoativos - T (10%), cotensoativo - C (5%), fase orgânica - Fo (5%) e fase aquosa - Fa (80%). As três nanoemulsões obtidas foram preparadas a partir da microemulsão, apresentando ao final 1,0%, 2,0% e 2,5% de tensoativo.

Figura 1 - Esquema das etapas para o preparo, caracterização e aplicação dos sistemas



Caracterização dos sistemas

No Quadro 1 são apresentadas as técnicas e equipamentos utilizados para a caracterização dos sistemas microemulsionado e nanoemulsionados. Todas as análises foram realizadas a 25°C.

Quadro 1 – Determinações e equipamentos utilizados para a caracterização dos sistemas

Determinação	Técnica/Método	Equipamento
Aspecto	Observação visual	-
Tensão superficial	Pressão máxima de bolha	Tensiômetro QC6000 (SensaDyne)
Densidade	Tubo em U oscilante	Densímetro DMA 4500M (ANTON PAAR)
pH	Potenciométrico	pH-metro R-TEC-03P-MP (Tecnal)
Índice de refração	Transmissão e reflexão da luz	Refratômetro Abbé (Biobrix)
Tamanho de partícula, Largura à meia altura e Índice de polidispersão	Espectroscopia de correlação de fóton (PCS)	ZetaPlus 90Plus/BI-MAS (Brookhaven)

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos na caracterização dos sistemas estudados.

Tabela 1 – Resultado da caracterização dos sistemas microemulsionado e nanoemulsionados

Determinação	Micro	Nano 1%T	Nano 2%T	Nano 2,5%T
Aspecto	Transparente	Translúcida	Translúcida	Translúcida
Tensão superficial (Dynes cm ⁻¹)	33,50	38,50	33,83	32,93
Densidade (g/cm ³)	0,9952	1,0188	1,0163	1,0149
pH	6,86	6,98	7,15	7,15
Índice de refração	1,3590	1,3395	1,3420	1,3430
Tamanho de partícula (nm)	11,8 (0,1)	19,7 (0,5)	16,8 (0,2)	17,0 (0,0)
Largura à meia altura (nm)	4,3 (0,3)	7,9 (0,3)	5,7 (0,2)	5,7 (0,2)
Índice de polidispersão	0,136 (0,019)	0,162 (0,006)	0,118 (0,011)	0,112 (0,007)

Aspecto

Tanto a microemulsão (transparente) quanto as nanoemulsões (transparentes a translúcidas) apresentaram um comportamento esperado quanto ao aspecto; mostrando-se coerente com os apresentados na literatura (FRYD e MASON, 2012; KOROLEVA e YURTOV, 2012; KOURNIATIS *et al.*, 2010; SOLANS *et al.*, 2005; LOPES-MONTILLA, 2002). Observou-se ainda que, quanto mais diluída, mais transparente é o sistema.

Tensão Superficial

A presença de agentes tensoativos em meio aquoso possibilita a redução da tensão superficial entre fluidos imiscíveis facilitando a solubilização entre eles. Essa propriedade caracteriza bem os sistemas estudados, sendo importante considerá-la para estudos de recuperação de petróleo. O valor de tensão superficial observado para a microemulsão é inferior ao das nanoemulsões, especialmente devido à concentração de tensoativos no meio ser maior. Nos sistemas estudados, quanto maior a concentração de tensoativos, menor a tensão superficial.

Densidade, índice de refração e pH

A densidade e o índice de refração são propriedades identificadoras de cada sistema, especialmente devido às baixas concentrações de agente ativo. Outro fator importante que justifica o estudo da densidade dos sistemas se refere à presença de outros fluidos nos reservatórios de

hidrocarbonetos (óleo, água e/ou gás). É importante conhecer essa propriedade, devido à interação dos sistemas estudados como os demais fluidos presentes nos reservatórios de petróleo, contribuindo significativamente na recuperação de petróleo.

pH

O pH observado para a microemulsão e nanoemulsões estão próximos da neutralidade. A proximidade dos valores entre as amostras se justifica pelo fato das nanoemulsões em estudo se tratarem de um sistema semelhante ao da microemulsão, sem necessidade de reação ou incorporação de agentes que alterassem sensivelmente o pH do sistema durante o preparo.

Tamanho de partícula, largura à meia altura e índice de polidispersão

Tanto a microemulsão quanto as nanoemulsões apresentam tamanho de partículas inferior a 20 nm. O tamanho das partículas dispersas (no caso desses sistemas, gotículas) vai depender de alguns fatores, especialmente quanto ao preparo dos sistemas. Contudo, a elevada concentração de sal associada à maior quantidade de água favorece o aumento das gotículas pela reorganização do sistema. Essa determinação é muito importante em sistemas que se deseja uma absorção ou interação das partículas/gotículas dispersas em determinado meio. Com isso há um ganho significativo sob dois aspectos principais inerentes aos sistemas estudados: apresentam uma maior área superficial de contato e, no caso das nanoemulsões, uma menor quantidade de agente ativo. No caso da recuperação de petróleo, o favorecimento se dá pela maior capacidade de penetração nos poros das rochas e maior superfície de contato para a interação entre os fluidos, uma vez que o fluido a ser injetado apresenta propriedades, dentre as quais, se destaca a capacidade de reduzir a tensão superficial e incorporar frações de outros fluidos, favorecendo assim a recuperação do petróleo *in place* (BERA *et al.*, 2014).

Quanto à *Largura à meia altura* e ao *Índice de polidispersão*, ambas as determinações estão associadas à distribuição de tamanhos das partículas presentes no sistema e dão indícios de um sistema cujas partículas dispersas apresentam tamanhos próximos entre si, podendo ser classificados como sistemas homogêneos e monodispersos, pois apresentam índice de polidispersão inferior a 0,250 (NICULAE *et al.*, 2013).

Conclusões

A produção espontânea e a caracterização dos sistemas microemulsionado e nanoemulsionados em estudo forneceram dados importantes quanto ao uso destes em recuperação avançada de petróleo, atendendo assim aos objetivos inicialmente propostos. Através do estudo da variação da concentração de tensoativos nas nanoemulsões é possível constatar o comportamento metaestável dos sistemas, auxiliado pela elevada carga eletrônica no meio. As determinações de densidade, índice de refração e pH são identificadores de cada sistema. Os estudos do comportamento das gotículas dispersas e da tensão superficial dão fortes indícios da eficiência destes sistemas na recuperação de petróleo devido à possibilidade de interação entre os sistemas e os fluidos presentes nos reservatórios, configurando-se como conclusivos para a etapa subsequente de aplicação em testes de simulação laboratorial de recuperação avançada.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Tecnologia de Tensoativos e Processos de Separação (LTT), ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, à UFRN, à CAPES.

Referências Bibliográficas

BOUCHEMAL, K.; BRIANÇON, S.; PERRIER, E.; FESSI, H. Nano-emulsion formulation using spontaneous emulsification: solvent, oil and surfactant optimisation. *International Journal of Pharmaceutics* 280:241–251 (2004).

BERA, A.; KUMAR, T.; OJHA, K.; MANDAL, A. Screening of microemulsions properties for application in enhanced oil recovery. *Fuel*. 121:198-207 (2014).

DEL GAUDIO, L.; PRATESI, C.R.; BELLONI, A.; MORONI, I. *Process for the recovery of heavy oil from an underground reservoir*. ENI S.P.A. WIPO Patent Application WO/2011/048459.

FRYD, M.M.; MASON, T.G. Advanced Nanoemulsions. *Annual Review of Physical Chemistry* 63:493-518 (2012).

KOROLEVA M. Y.; YURTOV, E.V. Nanoemulsions: the properties, methods of preparation and promising applications. *Russian Chemical Reviews* 81:21-43 (2012).

KOURNIATIS, L.R.; SPINELLI, L.S.; MANSUR, C.R.E.; GONZALEZ, G. Nanoemulsões óleo de laranja/água preparadas em homogeneizador de alta pressão. *Química Nova [online]* 33:295-300 (2010).

LOPES-MONTILLA, J.C.; HERRERA-MORALES, P.E; PANDEY, S; SHAH, D.O. Spontaneous emulsification: mechanisms, physicochemical aspects, modeling, and applications. *Journal of Dispersion Science and Technology* 23:219-268 (2002).

NICULAE, G.; LĂCĂTUȘU, L.; BADEA, N.; OPREA, O.; MEGHEA, A. Optimization of lipid nanoparticles composition for sunscreen encapsulation. *U.P.B. Sci. Bull.*, 75:1454-2331 (2013).

SOLANS C.; IZQUIERDO, P.; NOLLA, J.; AZEMAR, N.; GARCIA-CELMA, M.J. Nanoemulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 10:102–110 (2005).

SOUZA, T.T.C. *Nanoemulsões aplicadas a recuperação avançada de petróleo*. 92 f. Dissertação (Mestrado), UFRN, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal/RN, 2013.