

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



TÍTULO DO TRABALHO:

SISTEMAS NANOEMULSIONADOS POLIMÉRICOS PARA APLICAÇÃO EM RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

AUTORES:

Ana Tereza Queiroz de BARROS¹, Zildiany Ibiapina MENESES², Tereza Neuma de CASTRO DANTAS³, Afonso Avelino DANTAS NETO⁴

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Tecnologia de Tenssoativos e Processos de Separação, ²Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, ³Instituto de Química, ⁴Departamento de Engenharia Química - 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.

SISTEMAS NANOEMULSIONADOS POLIMÉRICOS PARA APLICAÇÃO EM RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Abstract

Nowadays, oil and gas still being the principal source of global energy. Given the growing interest of the oil industry in optimizing EOR methods, systems at the nanoscale have been widely used as thickening agents and controllers of fluid rheology. It has been proven that the appropriate addition of nanoparticles in the polymer can increase performance of certain systems, viscosity and enhancing the rheological behavior, as well as providing increased thermal and chemical resistance when compared to systems containing only traditional polymers. One factor which favors this recovery is related to improvement in mobility ratio between the displacement fluid and the displaced fluid in relation to conventional recovery with water injection. This work aims to study the application of polymeric nanoemulsions in enhanced oil recovery. The systems were prepared following the spontaneous method in which the constituents that make up such systems favor its own formation. The constituents used were: a mixture of surfactants, cosurfactant (n-butanol), oil phase (kerosene) and water phase (salt polymer solution). The systems were characterized with regard to appearance, surface tension, density, pH, particle size, half width and polydispersity index, and rheology.

Keywords: Microemulsion, Polymeric nanoemulsions, Characterization, Enhanced oil recovery.

Introdução

O decréscimo de reservas de óleo e gás facilmente recuperáveis, associado ao progressivo aumento de campos maduros, tem tornado as técnicas de recuperação avançada de petróleo (*Enhanced oil recovery* - EOR) cada vez mais utilizadas. Estima-se que a meta mundial de óleo recuperado através de métodos de EOR seja de dois trilhões de barris (ISLAM *et al.*, 2010). Baseando-se nessa realidade, estudos vêm sendo realizados para a otimização de processos de EOR, tendo em vista que, aproximadamente dois terços do óleo permanecem no reservatório após a recuperação primária e convencional (injeção de água).

De acordo com Cao *et al.* (2007), desde os anos 80, a injeção de polímeros se tornou um método popular na recuperação do óleo bruto residual, que é cerca de 70% do total, mesmo após a injeção de água. As operações de injeção de polímeros favorecem a recuperação de óleo devido ao seu alto peso molecular. As poliacrilamidas são os compostos poliméricos mais utilizados em processos de EOR, por serem polímeros sintéticos com elevada força de ligação entre hidrogênios, linearidade, elevado peso molecular e alto grau de viscosidade não-Newtoniana (DONALDSON *et al.*, 1989).

A injeção de soluções poliméricas em reservatórios é um dos métodos químicos mais utilizados na atualidade e provou ser economicamente e tecnicamente viável em inúmeros projetos de recuperação avançada de petróleo ao apresentar um aumento de 12 a 15% na recuperação, assim como uma maior razão de mobilidade entre o fluido de deslocamento e o fluido a ser deslocado, se comparado com injeções de água convencional. Há estudos que comprovam a eficiência de soluções poliméricas em escala microscópica baseados nas propriedades viscoelásticas dos sistemas poliméricos (WEI *et al.*, 2014).

Existem outros métodos químicos muito eficientes em recuperação de petróleo; por exemplo, os que se baseiam no uso de moléculas tensoativas: soluções de tensoativos, microemulsões e nanoemulsões. As microemulsões são termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidas e apresentam gotículas dispersas com diâmetro inferior a 100 nm (FRYD e MASON, 2012).

As nanoemulsões podem ser definidas como sistemas uniformes água-em-óleo (A/O) ou óleo-em-água (O/A), cineticamente estáveis e com gotículas extremamente pequenas, na faixa de 50-200 nm. Diferentemente das microemulsões, as nanoemulsões não são termodinamicamente estáveis e podem ser diluídas sem apresentar alterações na distribuição de tamanho das gotículas (EL-DIN *et al.*, 2013).

Os nanofluidos são uma classe de fluidos baseada na nanotecnologia e criados pela dispersão de partículas nanométricas com escalas de comprimento da ordem de 1 a 100 nm. As nanopartículas possuem uma área de superfície considerável, o que favorece a interação entre o fluido do reservatório e o fluido injetado, com uma relação superfície/volume das nanopartículas 1000 vezes maior que a das micropartículas (DAS *et al.*, 2008).

As nanopartículas vêm sendo amplamente utilizadas como agentes de espessamento e controle de reologia em sistemas líquidos. Foi comprovado que a adição apropriada de nanopartículas em polímeros pode levar a sistemas de alto desempenho, reforçando a viscosidade e comportamento reológico dos mesmos, assim como proporcionando uma maior resistência térmica e química quando comparado com sistemas contendo apenas polímeros tradicionais (ZEYGHAMI *et al.*, 2014).

Portanto, tendo em vista o crescente interesse da indústria petrolífera na otimização de métodos de EOR, o presente trabalho visa o estudo da aplicação de sistemas poliméricos nanoemulsionados para recuperação avançada de petróleo, utilizando-se da junção de métodos distintos para otimização do processo EOR tanto no aspecto econômico quanto no aspecto do percentual da recuperação do óleo residual.

Metodologia

As nanoemulsões foram obtidas a partir de uma microemulsão, cuja composição foi previamente definida por um diagrama pseudoternário, numa região com maior percentual de fase aquosa. As nanoemulsões são compostas por uma mistura de tensoativos, cotensoativo (n-butanol), fase óleo (querosene) e fase aquosa salina polimérica (NaCl a 3,5% e poliácridamida a 0,08%), resultando em sistemas com percentual final de tensoativo de 2,0% (Nano 1) e 2,5% (Nano 2).

As técnicas e equipamentos utilizados para caracterizar os sistemas estudados são apresentados no Quadro 1.

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)
Tamanho de partícula, Largura à meia altura e Índice de polidispersão	Espectroscopia de correlação de fóton (PCS)	ZetaPlus 90Plus/BI-MAS (Brookhaven)
Reologia	Cisalhamento estacionário dinâmico	Reômetro HAAKE MARS (Thermo Electron GmbH)

Todas as análises foram realizadas a 25°C, com exceção da reologia, que foi obtida a 30°C.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos na caracterização dos sistemas são apresentados na Tabela 1 e Figura 1.

Aspecto

As nanoemulsões se mostraram translúcidas, coerente com as informações apresentadas na literatura (FRYD e MASON, 2012).

Tabela 1 – Caracterização das nanoemulsões em estudo

Determinação	Nano 1	Nano 2
Aspecto	Translúcida	Translúcida
Tensão superficial (Dynes/cm)	38,52	37,80
Densidade (g/cm ³)	1,0170	1,0155
pH	5,62	5,78
Tamanho de partícula (nm)	25,0 (0,1)	35,4 (0,1)
Largura à meia altura (nm)	12,5 (0,1)	17,9 (0,2)
Índice de polidispersão	0,248 (0,004)	0,256 (0,004)
Viscosidade aparente (cP)	2,61	2,66

Tensão Superficial

Devido à presença de agentes tensoativos, há uma redução da tensão superficial dos sistemas. Para as nanoemulsões em estudo, embora estejam abaixo de uma concentração micelar crítica, observa-se que, quanto maior a concentração de tensoativos, menor a tensão superficial. O valor observado para as nanoemulsões é discreto entre si, especialmente devido à proximidade das concentrações. Embora menos significativo, em se referindo à ação dos tensoativos no abaixamento da tensão, a presença de polímero no meio também contribuiu. Contudo, é interessante observar que, mesmo a baixas concentrações de tensoativo, o efeito na redução da tensão superficial é significativo, próximo ao observado para a microemulsão precursora (33,50 Dynes/cm).

Densidade e pH

A densidade e o pH se comportam como propriedades identificadores para os sistemas estudados, especialmente devido às baixas concentrações de agente ativo observadas nas nanoemulsões, e por se tratarem de análises pontuais. No entanto, o estudo destas propriedades é importante devido à possibilidade de influência delas na eficiência de recuperação de petróleo devido à interação desses sistemas com os fluidos presentes na rocha reservatório durante os ensaios de EOR.

O baixo valor de pH nas nanoemulsões é efeito da adição do polímero, o qual apresenta um caráter ácido quando em solução aquosa.

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

Os valores obtidos para os tamanhos das gotículas nas nanoemulsões condizem com os apresentados na literatura (BERA *et al.*, 2014; FRYD e MASON, 2012). O tamanho das partículas da microemulsão precursora é 11,8 nm. A diferença entre os tamanhos obtidos entre a microemulsão e as nanoemulsões sugere que a molécula de polímero, além de contribuir com viscosidade à fase aquosa, também interage na interface da gotícula, aumentando o seu tamanho. É observado que quanto maior a concentração de tensoativo na nanoemulsão, maior o tamanho. Isso provavelmente ocorre pela ação da coalescência entre partículas. O tamanho pequeno das gotículas dispersas favorece a recuperação de petróleo, principalmente devido à capacidade de penetração nos poros das rochas e pela maior superfície de contato entre os fluidos (BERA *et al.*, 2014).

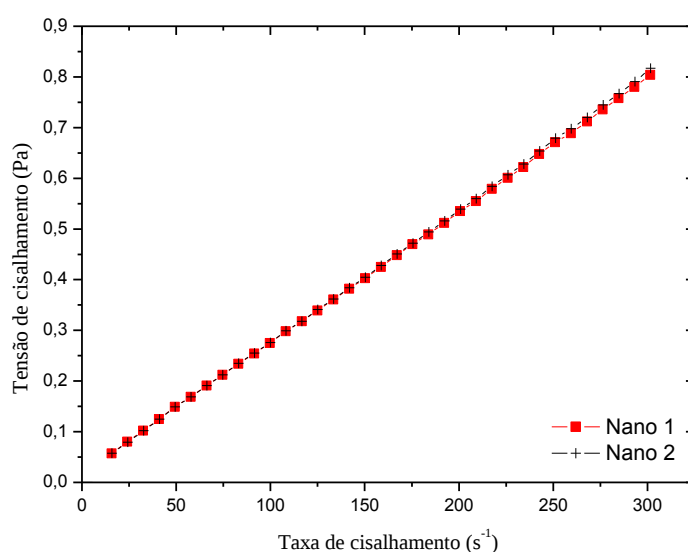
Os resultados de *Largura à meia altura* e *Índice de polidispersão* estão relacionadas à distribuição de tamanhos das partículas presentes no sistema. De acordo com Niculae *et al.* (2013) as partículas que apresentam índice de polidispersão inferior a 0,250 podem ser consideradas sistemas homogêneos e monodispersos.

Reologia

No gráfico da Figura 1, observa-se um comportamento Newtoniano para as nanoemulsões. Isso é verificado na relação linear diretamente proporcional entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento em regime laminar. Embora os sistemas em estudo apresentem polímero na composição, não foi verificado um distanciamento pronunciado do comportamento Newtoniano, nem elevação pronunciada na viscosidade. O comportamento reológico observado nas nanoemulsões se deve, principalmente, à presença de agregados micelares dispersos de modo homogêneo, elevada quantidade de água nos sistemas e à baixa concentração de polímero (0,08% em peso).

Barros (2014) realizou estudos com sistemas microemulsionados sem e com adição de poliacrilamida a baixas concentrações (0,1% e 2,0%), obtendo resultados semelhantes aos observados neste estudo. Isso ocorre devido a fluidos homogêneos, geralmente, apresentarem comportamento Newtoniano.

Figura 1 – Comportamento reológico dos sistemas microemulsionado e nanoemulsionados



Conclusões

Os sistemas nanoemulsionados estudados apresentam um comportamento coerente com os observados na literatura, os quais podem ser caracterizados como sistemas translúcidos, com gotículas dispersas homogêneas, com tamanhos de partícula inferiores a 40 nm. A associação de polímero às nanoemulsões é importante por proporcionar um aumento da razão de mobilidade e acréscimo da viscosidade do sistema. Isso contribuirá para uma maior eficiência de recuperação do óleo residual. De acordo com os resultados obtidos com o preparo e caracterização dos sistemas estudados, conclui-se que os mesmos estão aptos para utilização na etapa de recuperação avançada de petróleo (EOR).

Agradecimentos

DEQ-UFRN, NUPEG PRH-ANP 14, PETROBRAS, LTT.

Referências Bibliográficas

BARROS, R.M. *Influência da densidade de carga e da massa molar da poliacrilamida na reologia de sistemas microemulsionados*. 125 f. Dissertação (Mestrado), UFRN, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química. Natal/RN, 2014.

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

DONALDSON, E.C.; CHILINGARIAN, G.V.; YEN, T.F. *Enhanced Oil Recovery II: Process and Operations*. Cap. 7. v. 2. New York: Elsevier, 1989.

CAO, X.; LI, Z.; ZHANG, Q.; WANG, G.; XU, Y. Multi-scale rheological perspective to polymer solutions and gels in EOR. *J. Cent. South Univ. Technol.* 232-237 (2007).

DAS, S.K.; CHOI, S.U.S.; YU, W.; PRADEEP, T. *Nanofluids: Science and Technology*. Cap. 1. New Jersey: Wiley – Interscience, 2008.

EL-DIN, M.R.N.; EL-HAMOULY, S.H.; MOHAMED, H.M.; MISHRIF, M.R.; RAGAB, A.M. Water-in-diesel fuel nanoemulsions: Preparation, stability and physical properties. *Egyptian Journal of Petroleum*. 22: 517-530 (2013).

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

ISLAM, M. R.; CHHETRI, A. B., KHAN, M. M. *The Greening of Petroleum Operations*. Cap. 14. New Jersey: Wiley, 2010.

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).

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.

WEI, B.; ROMERO-ZÉRON, L.; RODRIGUE, D. Oil displacement mechanisms of viscoelastic polymers in enhanced oil recovery (EOR): a review. *J Petrol Explor Prod Technol*. 4:113-121 (2014).

ZEYGHAMI, M.; KHARRAT, R.; GHAZANFARI, M. H. Investigation of the Applicability of Nano Silica Particles as a Thickening Additive for Polymer Solutions Applied in EOR Processes. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*. 36:1315-1324 (2014).