

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



TÍTULO DO TRABALHO:

**OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA PARA A CONSTRUÇÃO DE DIAGRAMAS
TERNÁRIOS E OBTENÇÃO DE MICROEMULSÕES COMO FLUIDOS DE EOR.**

AUTORES:

Juliana Verdan da Silva¹, Josane Assis Costa¹, Claudia Regina Elias Mansur¹, Fernando Gomes de Souza Junior¹

INSTITUIÇÃO:

¹Instituto de Macromoléculas professora Eloisa Mano (IMA)

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 9º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO

OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA PARA A CONSTRUÇÃO DE DIAGRAMAS TERNÁRIOS E OBTENÇÃO DE MICROEMULSÕES COMO FLUIDOS DE EOR.

Abstract

Microemulsion-based systems have been of great interest in several areas of study, such as cosmetics, pharmacy and recently in advanced oil recovery (EOR) processes (NEDJHIOUI, *ET AL.*, 2007). The microemulsions can be formed spontaneously by mixing two immiscible liquids, being stabilized by surfactants that are positioned at the interface of these liquids (BERA, *ET AL.*, 2014). The compositions that form microemulsions are obtained from the construction of ternary diagrams. These diagrams are formed from the concentration scan of each of the three components, so that each composition results in a total of one hundred percent of the sum of these three components. For this, it is necessary to prepare ninety-nine different compositions (points), which generates a great demand of time and many resources (BARRADAS, *ET AL.*, 2015). The regions of the diagram are identified by classification of Winsor (DAMASCENO, *ET AL.*, 2014). In this study, we obtained ternary diagrams composed of kerosene as petroleum solvent, nonionic surfactant based on nonphenol with six units of EO (ethylene oxide) - NP60 and saline water. The drawing of points for the construction of the diagram was done as follows: first, three external points were chosen from each vertex of the diagram, followed by a center point and the middle points totaling seven points. Then, the other points chosen were taken from a three-point scan of the vertices towards the center, always in triangular geometry until reaching twenty-one points. The objective of this work was to verify the best mathematical model, such as linear, quadratic or special cubic model that is able to describe the surface area (ternary diagram) of ninety-nine points. This procedure aimed to identify the microliter regions. From this model the minimum number of experiments required for these regions to be satisfactorily identified was evaluated. The results showed that the quadratic model with twenty - one points was the best model capable of describing the ternary diagram of the kerosene / NP60 / saline system. This number of points was determined through analysis of two statistical parameters: (i) root mean square error (RMSE); And (ii) e-folding of a first-order exponential decay model. The first one allowed to infer that the quadratic model containing twenty-one points presented a good fit while the second one showed that additional gains in the fit would require 21 more experiments. These results are very encouraging since the experimental load has been reduced by almost five times, considerably shortening the time for the construction of ternary diagrams.

Introdução

Nos processos de recuperação de petróleo são primeiramente utilizados os métodos convencionais, conhecidos como (método primário e secundário), entretanto estes métodos são capazes de extrair somente 50% do óleo contido no reservatório (BARRADAS, *ET AL.*, 2015, BERA, *ET AL.*, 2014, NEDJHIOUI, *ET AL.*, 2007). A fim de aumentar o fator de recuperação de óleos com alta viscosidade e elevadas tensões interfaciais, os métodos de recuperação avançada (EOR) são os mais indicados nos processos de recuperação de petróleo (VELLOSO, *ET AL.*, 2014). Tais métodos são capazes de suplantam as forças viscosas presentes no meio, e assim melhorar a eficiência no processo de recuperação de petróleo (MATTE, 2011).

Recentemente, fluidos à base de microemulsões óleo em água têm apresentado vantagens significativas como fluidos de EOR (DEL GAUDIO, *ET AL.*, 2012, JEIRANI, *ET AL.*, 2013, QIN, *ET AL.*, 2017). As microemulsões podem ser formadas espontaneamente pela mistura de dois líquidos imiscíveis, sendo estabilizados por tensoativos que se posicionam na interface desses líquidos (BERA, *ET AL.*, 2014).

As composições que formam microemulsões são obtidas a partir da construção de diagramas ternários, tais composições de microemulsões (o/a) encontradas no diagrama ternário podem ser aplicadas como fluidos

de EOR. Estes diagramas são formados a partir da varredura de concentrações de cada um dos três componentes, de modo que cada composição resulte em um total de cem por cento do somatório destes três componentes. Para isso, é necessário preparar noventa e nove composições diferentes (pontos), o que gera uma grande demanda de tempo e muitos recursos (BARRADAS, *ET AL.*, 2015). As regiões do diagrama são identificadas via classificação de Winsor (DAMASCENO, *ET AL.*, 2014). O objetivo deste trabalho foi verificar o melhor modelo matemático, tais como, modelo linear, quadrático ou cúbico especial que seja capaz de descrever a área de superfície (diagrama ternário) de noventa e nove pontos. Esse procedimento visou identificar as regiões microlíquidas (o/a), nas quais podem ser aplicadas como fluidos de EOR. A partir desse modelo foi avaliado o número mínimo de experimentos necessários para que essas regiões pudessem ser satisfatoriamente identificadas.

Metodologia

Metodologia diagrama ternário padrão

Neste estudo foram obtidos diagramas ternários compostos por querosene como solvente de petróleo, tensoativo não-iônico à base de nonifenol com seis unidades de EO (óxido de etileno) - NP60 e água salina, a fim de identificar as regiões de microemulsões (o/a), nas quais podem ser aplicados como fluidos de EOR. Foram preparadas nove proporções de óleo/tensoativo (1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1), que correspondem à massas de 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 e 4500mg de óleo. As quantidades de tensoativo em mg correspondem a 4500, 4000, 3500, 3000, 2500, 2000, 1500, 1000 e 500 para cada proporção, respectivamente. Em seguida foram adicionadas quantidades de água em cada frasco durante onze dias corridos, de forma a obter os três componentes no sistema e resultando em um total de cem por cento do somatório destes três componentes em todos os frascos e em todos os dias (BARRADAS, *ET AL.*, 2015). Após o término da adição de água, foram construídos os diagramas ternários contendo todos os pontos obtidos e a partir da visualização de cada sistema, de acordo com a classificação de Winsor (DAMASCENO, *ET AL.*, 2014). Podemos observar na FIGURA 01 o diagrama ternário com os 99 pontos do sistema querosene/NP60/água salina.

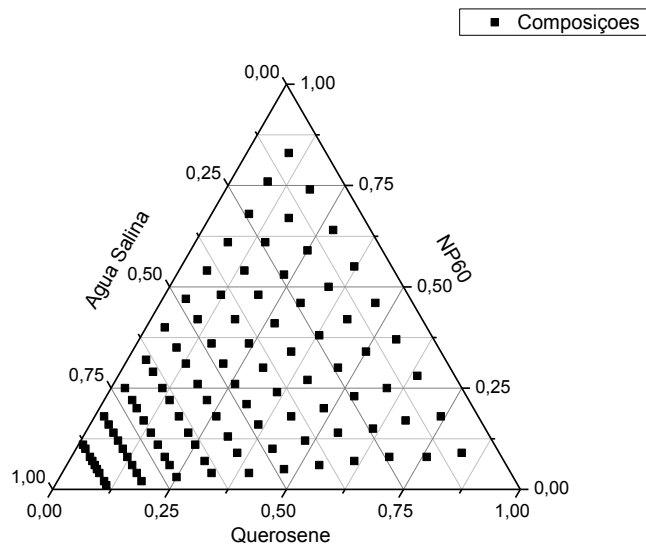


FIGURA 01: Diagrama Ternário com 99 pontos

Metodologia para minimizar o tempo de construção dos diagramas ternários

A tomada de pontos para a construção do diagrama foi feita da seguinte forma: primeiro foram escolhidos três pontos externos de cada vértice do diagrama, seguido de um ponto central e os médios totalizando sete pontos. Em seguida, os demais pontos escolhidos foram tomados a partir de uma varredura de três em três pontos dos vértices em direção ao centro, sempre em geometria triangular até atingir vinte e um pontos.

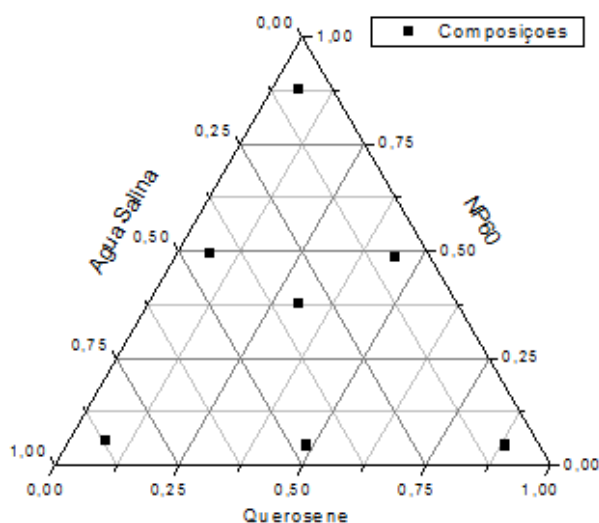


FIGURA 02: Diagrama Ternário com 7 pontos

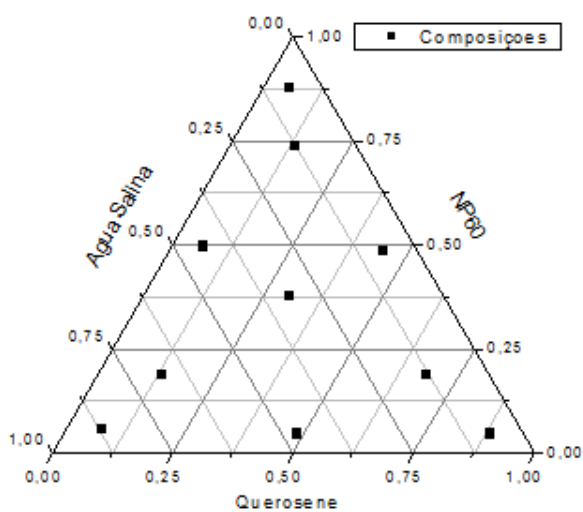


FIGURA 03: Diagrama Ternário com 10 pontos

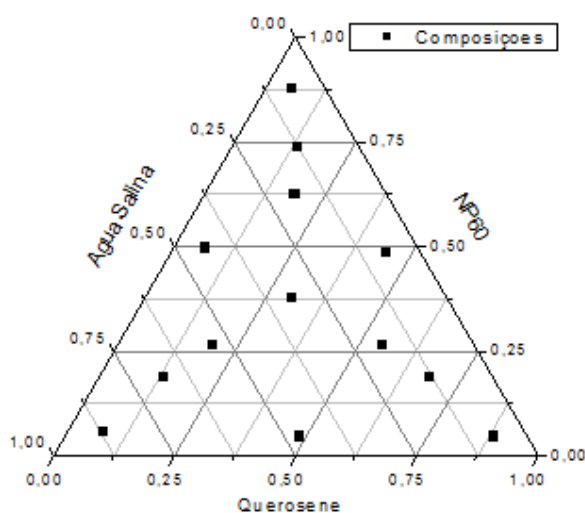


FIGURA 04: Diagrama Ternário com 13 pontos

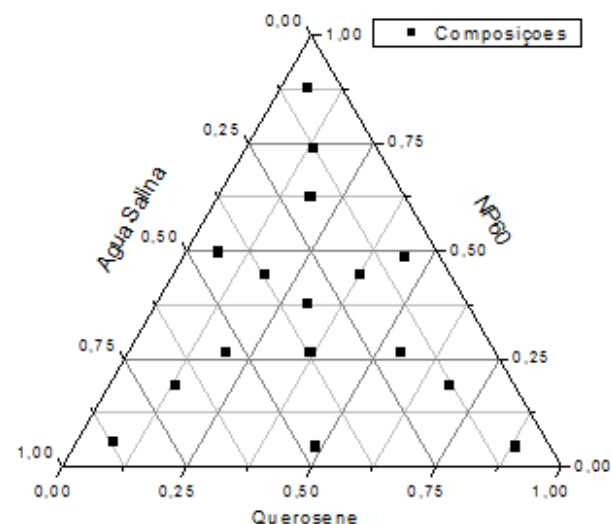


FIGURA 05: Diagrama Ternário com 16 pontos

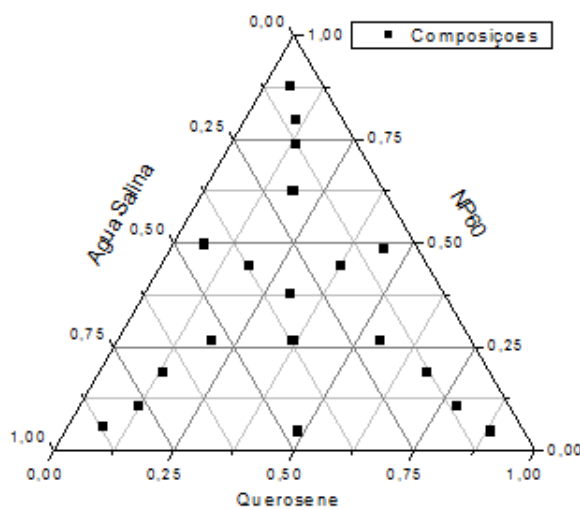


FIGURA 07: Diagrama Ternário com 19 pontos

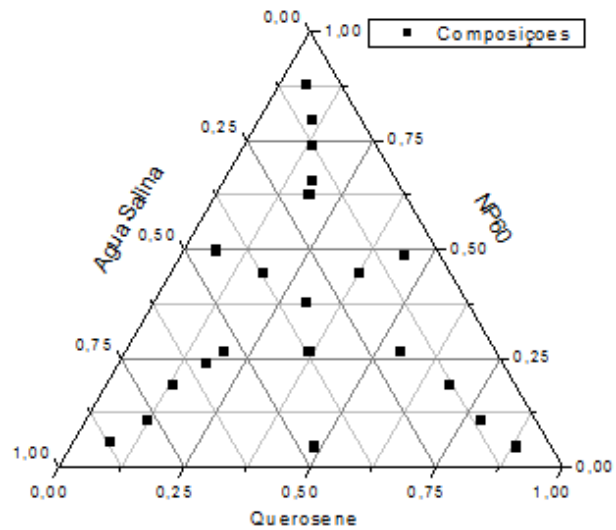


FIGURA 08: Diagrama Ternário com 21 pontos

Resultados e Discussão

Conforme mostrado na metodologia, a construção do diagrama ternário composto por querosene/NP60/água salina demanda noventa e nove experimentos, que são as diferentes composições do sistema classificadas de acordo com Winsor (DAMASCENO, *ET AL.*, 2014). A metodologia aqui apresentada visa minimizar este número de experimentos. Para isso, o diagrama ternário contendo 99 pontos experimentais (FIGURA 01) foi usado para a construção de um modelo matemático que represente as observações empíricas. Mais especificamente, foram usados três modelos matemáticos: (i) modelo linear; (ii) quadrático e (iii) cúbico especial, a fim de verificar quais destes melhor ajustou os dados de entrada. Entre estes, o modelo quadrático foi o que melhor descreveu as observações experimentais, apresentando o maior valor de R^2 . Assim, esse modelo quadrático baseado em 99 experimentos foi usado para a comparação como modelos de mesma natureza, gerados a partir de um número menor e crescente de experimentos (7, 10, 13, 16, 19 e 21 experimentos) (FIGURAS 02, 03, 04, 05, 06 e 07, respectivamente). Essa comparação permitiu calcular a raiz do erro médio quadrático (RMSE) entre o modelo de 99 pontos e os demais modelos construídos com menor número de experimentos. Em seguida, os valores de RMSE foram graficados contra o número de experimentos. Isso permitiu determinar, por meio de um procedimento de extrapolação, o número mínimo de pontos necessários para a adequada representação do diagrama (FIGURA 09). Os resultados mostraram que o modelo quadrático com vinte e um pontos (EQUAÇÃO 01 e FIGURA 08) é capaz de descrever apropriadamente o diagrama ternário do sistema querosene/NP60/Água salina (FIGURA 01). Na EQUAÇÃO 01 e 02 podemos observar os modelos quadráticos de 21 e 99 pontos, respectivamente.

$$\text{Modelo} = -1,1625 * x + 28,911 * y + 30,5291 * z + 23,2509 * x * y + 106,5245 * x * z + 193,7888 * y * z \quad (\text{EQUAÇÃO 01})$$

$$\text{Modelo} = -6,8844 * x + 54,4079 * y + 28,3079 * z - 119,4655 * x * y + 103,157 * x * z + 257,4961 * y * z \quad (\text{EQUAÇÃO 02})$$

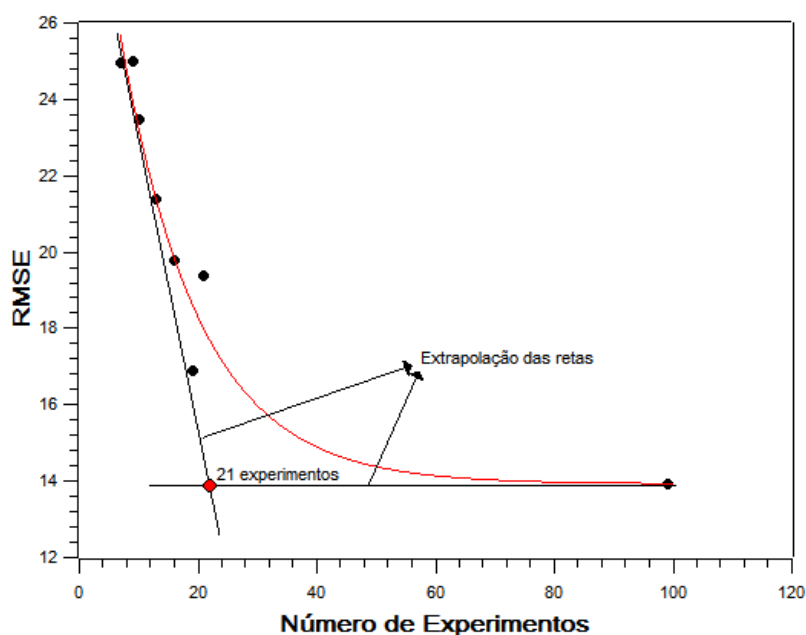


FIGURA 09: Curva de decaimento exponencial de primeira ordem

Conclusões

Os resultados obtidos são encorajadores uma vez que a carga experimental foi reduzida em quase cinco vezes, diminuindo consideravelmente o tempo para a construção de diagramas ternários, ou seja, é possível identificar as diferentes composições de microemulsões do tipo óleo em água para serem aplicadas como fluidos de EOR em um menor tempo de experimentos. Contudo se faz necessário estudar com mais detalhes as classificações das composições (pontos), a fim de verificar com maior precisão as regiões de microemulsões e a metodologia de preparo das composições de cada conjunto de pontos.

Agradecimentos

Oxiteno pelo fornecimento dos tensoativos NP95 e NP80.

Petrobrás pelo fornecimento da fase oleosa (querosene).

CNPq pela bolsa de doutorado.

Referências Bibliográficas

- BARRADAS, T. N., *et. al.* Development and characterization of promising o/w nanoemulsions containing sweet fennel essential oil and non-ionic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 480, 214–221, 2015.
- BERA, A.; KUMAR, T.; OJHA, K.; MANDAL, A. Screening of microemulsion properties for application in enhanced oil Recovery. *Fuel*, v.121, p.198–207, 2014.
- DAMASCENO, B. P. G. L., *et. al.* Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis. *Revista de Ciências Farmaceutica Básica e Aplicada*, v.32, n.1, p.9 – 18, 2011.
- DEL GAUDIO, et al. Process for the recovery of heavy oil from an underground reservoir. *US n.* 2012/0261120 A1, 3 jul. 2012, 18 out. 2012.

JEIRANI, Z.; JAN, B. M.; ALI, B. S.; NOOR, I. M.; SEE, C. H.; SAPHANUCHART, W. Formulation, optimization and application of triglyceride microemulsion in enhanced oil recovery. *Industrial Crops and Products*, v. 43, p. 6 – 14, 2013.

MATTE, A. C. Métodos especiais de recuperação avançada de petróleo utilizando injeção de dióxido de carbono gasoso e seus processos derivados. 2011. 63f. Projeto de Graduação em Engenharia de Petróleo da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

NEDJHIOUI, M., *et.al.* Determination of micellar system behavior in the presence of salt and water-soluble polymers using the phase diagram technique. Sponsored by the European Desalination Society and the University of Montpellier II, Montpellier, France, 21–25 May 2007.

QIN, T. et. al.; Microemulsion-enhanced displacement of oil in porous media containing carbonate cements. *Colloids and Surfaces A*, v 530, p. 60–71, 2017.

VELLOSO, Y.; CRUZ, A.; MACHADO, L.; SANTANA, A. P. S. C. Métodos de recuperação avançada de petróleo utilizando injeção de glicerina bruta e polímeros. *Ciências Exatas e Tecnológicas*. V.2, p.37 - 48., 2014.