

Adsorção de solução micelar (OCS) em rochas calcárias para análise da molhabilidade**Micellar solution adsorption (OCS) on limestone rocks for wet analysis**

DOI:10.34117/bjdv6n2-059

Recebimento dos originais: 30/12/2019

Aceitação para publicação: 06/02/2020

Kidja Maria Ramalho Frazão

Graduação em andamento em Engenharia Química pela Universidade Federal Rural do Semi-Árido

Instituição: Universidade Federal Rural do Semi-Árido

Endereço: Avenida Francisco Mota, 99 – Alto de São Manoel, Mossoró – RN, Brasil

E-mail: kidjafraza@hotmail.com

Ana Paula Brito de Almeida

Engenheira Química

Endereço: Avenida Francisco Mota, 99 – Alto de São Manoel, Mossoró – RN, Brasil

E-mail: anapaula-brito@outlook.com

Gerbeson Carlos Batista Dantas

Mestrado em andamento em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal Rural do Semi-Árido

Instituição: Universidade Federal Rural do Semi-Árido

E-mail: gerbeson_dantas@hotmail.com

Patrícia Mendonça Pimentel

Pós-doutora em Engenharia e Docente da Universidade Federal Rural do Semi-Árido.

Endereço: Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Rua Gamaliel Martins Bezerra; Alto da Alegria, Angicos – RN, Brasil.

E-mail: pimentelmp@ufersa.edu.br

Vanessa Cristina Santanna

Dra. em Engenharia Química e Docente da Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Endereço: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia de Petróleo. Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal – RN.

E-mail: vanessasantanna@yahoo.com.br

RESUMO

O objetivo deste trabalho é investigar a influência da adsorção do tensoativo OCS em diferentes tipos de calcários visando analisar sua molhabilidade. Para isso duas amostras de calcário extraídas da microrregião de Mossoró/RN foram inicialmente caracterizadas através das técnicas de granulometria, fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX) e

termogravimetria (TG). Em seguida, ensaios de adsorção do tensoativo OCS nas amostras de calcários foram realizados pelo método banho finito. Posteriormente, as amostras foram submetidas às análises de tensão superficial, potencial zeta e ângulo de contato. As amostras de calcário foram classificadas, como calcário calcítico e dolomítico. As duas amostras apresentaram bom desempenho em adsorver o tensoativo OCS, sendo mais significativa com o calcário calcítico. Em relação à molhabilidade, as amostras foram classificadas como mistas.

Palavras-chave: Adsorção, Molhabilidade, Tensoativo, Rochas calcárias.

ABSTRACT

The aim of this work is to investigate the influence of OCS surfactant adsorption on different types of limestone in order to analyze its wettability. For this purpose, two limestone samples extracted from the Mossoró / RN microregion were initially characterized using the techniques of granulometry, X-ray fluorescence (FRX), X-ray diffraction (DRX) and thermogravimetry (TG). Then, adsorption tests of the OCS surfactant in the limestone samples were performed by the finite bath method. Subsequently, the samples were subjected to the analysis of surface tension, zeta potential and contact angle. The limestone samples were classified as calcitic and dolomitic limestone. Both samples showed good performance in adsorbing the OCS surfactant, being more significant with calcitic limestone. Regarding wettability, the samples were classified as mixed.

Keywords: Adsorption, Wettability, Surfactant, Limestone rocks.

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é um óleo de origem fóssil formado nas rochas sedimentares, em áreas marítimas e terrestres (PETROBRAS, 2019), cuja composição química é uma combinação complexa de hidrocarbonetos (82% de carbono e 12% de hidrogênio), podendo conter também quantidades pequenas de nitrogênio (4%), oxigênio (1%), compostos de enxofre e íons metálicos (1%) (ANP, 2019).

Nos processos de recuperação e produção de petróleo, uma das características importantes é a molhabilidade da rocha reservatório que vai favorecer ou não, a permeabilidade do óleo, uma vez que é a tendência de um fluido estar espalhado sobre ou aderido a uma superfície sólida juntamente com outros fluidos imiscíveis (WANG et al., 2011). Quando se trata de um reservatório de rochas carbonáticas, como o calcário, a molhabilidade é normalmente favorável ao óleo, sendo necessário o uso de métodos especiais de recuperação a fim de modificar a molhabilidade da superfície e, conseqüentemente, melhorar a recuperação do óleo (LIMA, 2015). O método químico utiliza injeção de

tensoativos onde o processo pressupõe uma interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório, cuja finalidade é reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, ampliando a eficiência de deslocamento e proporcionando um aumento no fator de recuperação (RIBEIRO NETO, 2007).

Portanto, o presente trabalho tem por objetivo investigar a influência da adsorção do tensoativo OCS em diferentes tipos de calcários visando analisar sua molhabilidade.

2 METODOLOGIA

2.1 MATERIAIS

Os calcários em estudo foram obtidos na microrregião de Mossoró/RN. Foram utilizadas duas amostras de calcário de jazimentos diferentes denominados C1 e C2. Para realização dos experimentos de adsorção, fez-se o uso de uma solução de tensoativo aniônico a base de óleo de coco saponificado (OCS) e de solução de cloreto de potássio (KCl) a 2%.

2.2 MÉTODOS

Inicialmente, as amostras de calcário passaram pelo processo de trituração. Posteriormente, foi realizada a adsorção dos tensoativos nas rochas pelo método dinâmico de banho finito com base no trabalho desenvolvido por Neves (2017). Então, foi preparada a solução do tensoativo OCS 3g/L em 2% de KCl, solubilizado a quente. Em seguida, foi pesado 0,8g de calcário e adicionado em *erlenmeyers* de 250mL juntamente com 80mL do tensoativo. Para atingir o equilíbrio, as amostras passaram 2 horas na mesa agitadora (modelo SL 180/DT) e, em seguida, permaneceram em repouso por 24 horas, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - (a) Procedimento de equilíbrio - 2h na mesa agitadora. (b) Repouso de 24h



Após esse período, o material passou pelo processo de filtração simples e o material que ficou no papel filtro foi levado à estufa por 24 horas a 60 °C para eliminar umidade. Posterior ao banho, aproximadamente 40mL do sobrenadante foram coletados para análise de tensão superficial, que foi realizada com as amostras em duplicata. Essa análise foi realizada pelo equipamento *SensaDyne Tensiometer*, modelo QC 6000, cujo método é o da pressão máxima de bolha, utilizando dois capilares de diâmetros diferentes a serem imersos nos fluidos em análise, por onde é bombeado gás nitrogênio, produzindo assim, um diferencial de pressão (ΔP) que é interligado à tensão superficial do fluido. A análise foi realizada em temperatura ambiente.

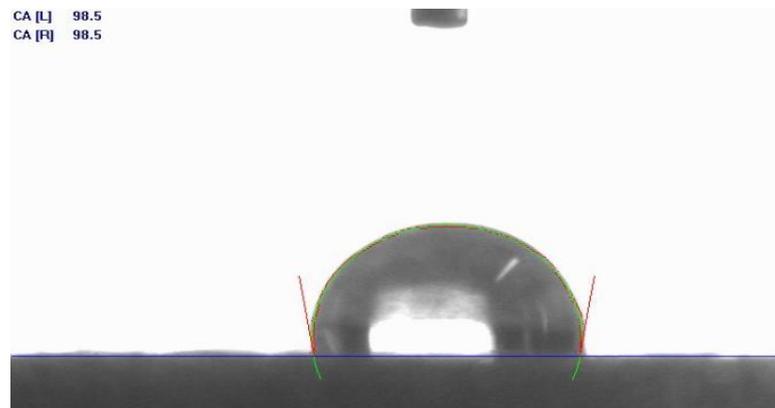
Pastilhas das amostras de calcário modificadas pelo tensoativo para realização das medidas de ângulo de contato foram preparadas com o auxílio de uma prensa hidráulica, marca *Shulz* e um pastilhador metálico (base de estampo com coluna em aço/para prensa). Ao colocar o pó em análise no equipamento foi aplicada uma pressão de 4 toneladas para formação das pastilhas, conforme Figura 2.

Figura 1 - Pastilhas confeccionadas com calcários



Como fase determinante da molhabilidade da rocha, Neves (2017) disse que o ângulo de contato é definido como o ângulo entre a interface sólido/líquido e a sólido/gás. Neste trabalho foi utilizado o goniômetro da marca Krüss, modelo DAS 100, para efetuar as medidas de ângulo de contato pelo software DAS3. Para tanto, as pastilhas foram alocadas na plataforma, adequou-se uma seringa contendo água e posteriormente no monitor foi observado à formação da gota d'água na superfície, sendo então calculado o ângulo, conforme exemplificado na Figura 3.

Figura 2 - Análise de imagem pelo software na análise de ângulo de contato



Medidas do potencial zeta foram realizadas para analisar as cargas elétricas das partículas dispersas nas soluções que passaram pelo banho finito. Para isso foi utilizado um pHmetro de bancada para aferir o pH das soluções, em seguida, os *erlenmeyers* foram agitados e por vez foi adicionado certo volume de cada amostra na cubeta do *ZetaPlus*, da marca

Brookhaven Instruments Corporation, para realização da leitura. Esse procedimento foi feito em duplicata e foi registrada a média.

3 CARACTERIZAÇÃO

As técnicas utilizadas para caracterização foram: análise granulométrica de acordo com a NBR 7181 (ABNT, 2016), análises químicas por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (FRX) em equipamento da *Shimadzu* modelo EDX-720, difração de raios-X (DRX) usando o modelo XRD-6000 do difratômetro *Shimadzu* (configuração: radiação Cu-K α , 40kV, 30mA, ângulo de varredura (2θ) e variação de 10° a 80°) e análise termogravimétrica (TG) em uma termobalança da PERKIN-ELMER usando atmosfera de nitrogênio (configuração: razão de aquecimento de 10°C/mim entre 0 a 1000 °C).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

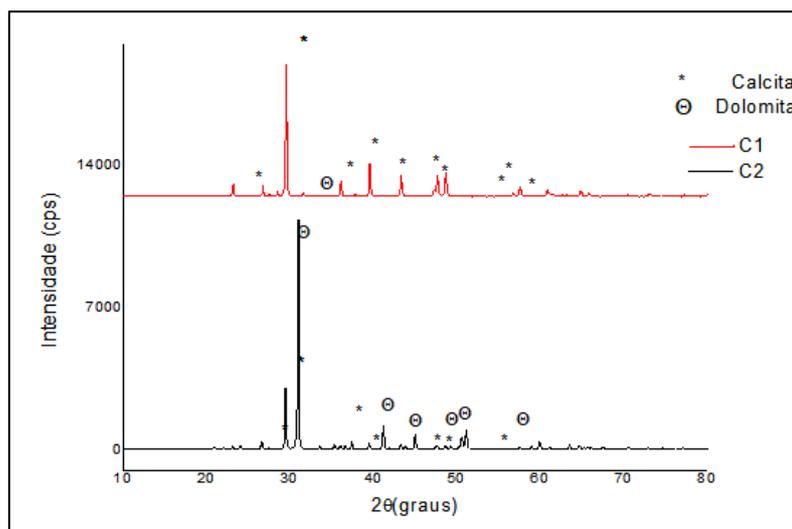
As análises granulométricas das amostras dos calcários em estudo revelam que as amostras do calcário 1 são identificadas como pedregulhos, devido ao seu percentual equivalente à 67% no índice que varia de $0,6 < x < 2$ mm; já o calcário 2 é classificado como areia, pois possui 40% na referência granulométrica de $0,06 < x < 0,2$ mm (ALMEIDA, 2012). A composição química dos calcários estudados está apresentada na Tabela 1. Observa-se a predominância de óxidos de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO). Foi possível classificar os calcários, cujo critério é a quantidade de óxido de magnésio (MgO). Conforme composição química em referência a Almeida (2018), foi observado que a amostra C1 não possui traços de MgO, sendo caracterizado como calcário calcítico (<5% do teor estabelecido), e o C2 com cerca de 13% de MgO é classificado como calcário dolomítico.

Tabela 1 – Composição química das amostras de calcários

Amostras	C1	C2
PF	6,730	9,400
CaO	82,230	58,000
MgO	-	13,002
SiO ₂	5,000	10,508
Al ₂ O	2,211	3,310
Fe ₂ O ₃	1,830	2,732
K ₂ O	1,007	2,436
SrO	0,583	0,272
MnO	-	0,075
Outros óxidos	0,409	0,265

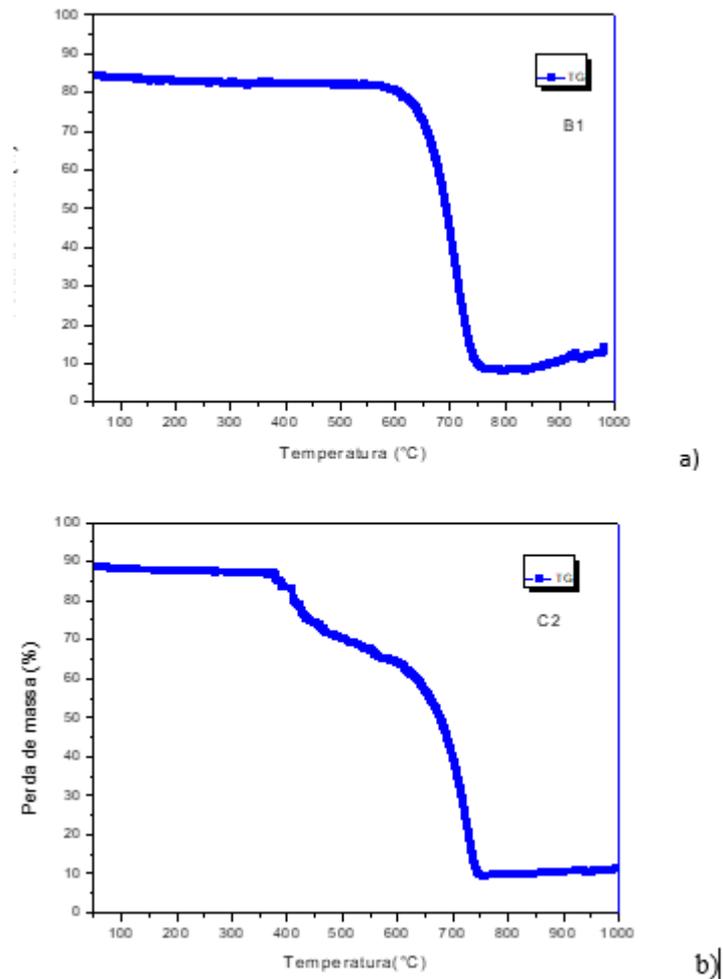
Os difratogramas de raios-x são apresentados na Figura 4. Foram atribuídas ao C1 reflexões de calcita, representada no pico com um (*), e evidências de baixa intensidade do mineral dolomita (\ominus), indicando a característica do calcário calcítico. Na amostra C2 há predominância de reflexões intensas do mineral dolomita, corroborando com a análise química (Tabela 1), caracterizando a amostra como calcário dolomítico.

Figura 4 – Difratogramas de raios-x das amostras de calcário



As curvas termogravimétricas e diferencial das amostras C1 e C2 são observadas na Figura 5. Foi observado apenas um estágio na amostra C1 que ocorreu aproximadamente, entre 650 a 750 °C. O pico endotérmico observado nesse intervalo pode ser atribuído à decomposição de matéria orgânica presente na rocha e principalmente a decomposição do CO₂ do carbonato de cálcio, resultando em óxido (CaO). Quanto à curva do C2, foi observado que a perda de massa ocorreu em dois estágios: o primeiro, no intervalo entre 300°C e aproximadamente 500°C, corresponde a decomposição da fração do MgCO₃ da dolomita. Essa decomposição ocorre com liberação de CO₂ e produção do MgO. O segundo estágio, corresponde ao mesmo observado no C1, decomposição de matéria orgânica e do CaCO₃ para formação do CaO (SCHNITZLER et al., 2000).

Figura 5 – Curvas termogravimétricas e diferenciais das amostras de calcário



Sabe-se que a tensão superficial verifica a adsorção dos tensoativos nas rochas. As médias das duplicatas dos filtrados para o OCS indicam que sofreram adsorção, pois houve um aumento das tensões comparado à tensão do tensoativos aniônico (36,1 dina/cm). Foi efetivada a adsorção do OCS por se tratar de um tensoativos aniônico que possui carga negativa em sua porção polar, onde as suas moléculas reagem eletrostaticamente com os íons Ca^{2+} dos calcários. Neste caso, o calcário 1 (56,5 dina/cm), calcítico, adsorveu mais que o outro, uma vez que obteve valor mais próximo ao da água (72,4 dina/cm a 29,7 °C). Já o C2 (40,3 dina/cm), dolomítico, adsorveu menos provavelmente pelos teores de impurezas (Si, Al, Fe, K, Mn) comprovada pelo FRX.

O potencial zeta nas soluções com o tensoativo aniônico em estudo e em KCl 2% para analisar as cargas elétricas na superfície sólida. Os potenciais confirmam que houve interação eletrostática para determinar a adsorção do OCS, constatou-se que o calcário calcítico obteve

maior potencial (-69,10) proporcionando significativa adsorção. É possível dizer que em soluções aquosas, como os ânions são mais polarizáveis, eles podem se aproximar mais da superfície de membrana. Assim, o corpo de prova adquire um potencial mais negativo por causa da adsorção dos ânions para além do plano de cisalhamento (CHILDRESS; ELIMELECH, 1996 apud NICOLINI, 2017). Logo, essa análise corrobora a adsorção proveniente do tensoativo aniônico presente nos calcários em estudo.

As medidas do ângulo de contato entre uma gota de água e as amostras em forma de pastilha refletem a molhabilidade dos calcários utilizados com adição do tensoativo. Os calcários são considerados rochas molháveis, preferencialmente, ao óleo; os valores obtidos do ângulo de contato nas amostras C1 (99,25) e C2 (103,95), adsorvidas com OCS, indicam molhabilidade mista. Segundo Faerstein (2010), em sistemas de molhabilidade mista, o óleo forma um meio contínuo nos poros maiores e a água nos poros menores.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Mediante aos processos de caracterização utilizados neste trabalho, foi possível classificar os calcários C1 e C2 da microrregião de Mossoró/RN como calcários calcíticos e dolomíticos, respectivamente. Em relação à análise da molhabilidade, de uma forma geral, as rochas carbonáticas tendem a ser molhável a óleo dificultando o escoamento do petróleo nas operações de produção, com a adsorção do tensoativo OCS nas amostras estudadas, foi possível alterar a molhabilidade desses calcários para mista, ou seja, molháveis a óleo e a água.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal Rural do Semi-Árido, campus Angicos, pela concessão da bolsa de iniciação científica (PICI). Aos Laboratórios, de Fluidos de Perfuração, Completação e Estimulação (CTEC/UFRN) e Central Analítica de Preparação de Amostras (IQ/UFRN), na pessoa da Professora Vanessa Cristina Sant'Anna pelo auxílio durante a execução dos experimentos.

REFERÊNCIAS

AGBOOLA, O., MAREE, J., MBAYA, R. **Characterization and performance of nanofiltration membranes.** *Environmental Chemistry Letters*, v. 12, pp. 241-255. 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCONBUSTÍVEIS. **Petróleo**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 20 abr 2019.

ALMEIDA, A.P.B.; PIMENTEL, P.M.; SILVA, A.S.B.; SOUZA, C.M.; VALENTIM, G.; CAMPELO, I.C. **Classificação do calcário de microrregiões do estado do Rio Grande do Norte**. In: 4º Simpósio Nordestino de Química. Mossoró/RN, 18 – 20 jul. 2018.

ALMEIDA, B. G. de; DONAGEMMA, G. K.; RUIZ, H. A.; BRAIDA, J. A.; VIANA, J. H. M.; REICHERT, J. M. M.; OLIVEIRA, L. B.; CEDDIA, M. B.; WADT, P. G. S.; FERNANDES, R. B. A.; PASSOS, R. R.; DECHEN, S. C. F.; KLEIN, V. A.; TEIXEIRA, W. G. **Padronização de métodos para análise granulométrica no Brasil**. 1ªed. Rio de Janeiro/RJ. Embrapa Pecuária Sudeste. Comunicado Técnico 66. 2012.

ANDERSON, W.G. **Wettability literature survey**. – part 3 : the effects of wettability on the electrical properties os porous media. *Journal of Petroleum Technology*, v. 38, p. 1371-1378, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMA TÉCNICAS. **NBR 7181** – Análise Granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.

AYIRALA, S. C.; VIJAPURAPU, C. S.; RAO, D. N. **Beneficial effects of wettability altering surfactants in oil-wet fractured reservoirs**. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2006.

BUTT, H.-J., GRAF, K., KAPPL, M., 2003, *Physics and Chemistry of Interfaces*.

Weinheim, Wiley-VCH Verlag & Co. KgaA.

CHILDRESS, A.E., ELIMELECH, M.1996. **Effect of Solution chemistry on**

the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes.

Journal of Membrane Science, v. 119, pp. 253-268.

CRAIG, Forrest F. **The reservoir engineering aspects of waterflooding.** New York: *HL Doherty Memorial Fund of AIME*, 1971.

DALTIN, D. Introdução e primeiros conceitos. Separata de: DALTIN, D. **Tensoativos:** química, propriedades e aplicações. São Paulo: Edgard Blücher Ltda. cap. 1, p. 1-59. 2011

DU, Q., FREYSZ, E., SHEN, Y.R. **Surface Vibrational Spectroscopic**

Studies Of Hydrogen-Bonding And Hydrophobicity. *Science*, v. 264, pp. 826–828. 1994

FAERSTEIN, M. **Impactos da molhabilidade da rocha na produção e recuperação de petróleo.** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). UFRJ, Rio de Janeiro.

HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B. ; LINDMAN, B. **Surfactants and polymers in aqueous solution.** *John Wiley & Sons*, Ltd, 2002.

LIMA, J. R. D. **Estudo da adsorção de tensoativo em rocha calcária para análise de molhabilidade.** TCC/UFRN – ENGENHARIA DE PETRÓLEO. 2015

NEVES, Allan Martins. **Análise da molhabilidade e da adsorção de tensoativos em rocha calcária.** 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – UFRN, Natal/RN.

NICOLINI, J.V. **Formulação de Água de Injeção por Nanofiltração para Recuperação Avançada do Petróleo**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UFRJ/ COPPE/, Rio de Janeiro.

PETROBRAS. **Exploração e Produção de Petróleo e Gás**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>>. Acesso em: 20 abr 2019.

RIBEIRO NETO, V. C. **Desenvolvimento de sistemas a base de tensoativos para recuperação avançada de petróleo**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UFRN. Natal/RN,

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006.

SANTOS, J. R. M.; MARTINS, J. S.; FREIRE, M. S.; SANTOS, J. C. O. **Caracterização química e físico-química do óleo de coco extra virgem (Cocos nucifera L.)**. Congresso Norte-Nordeste de Química (5º) – Encontro Norte-Nordeste de Ensino de Química (3º). abril/2013. Natal/RN

SCHNITZLER, E; COSTA, W; CARVALHO FILHO, M.A.; IONASHIRO, M. **Propostas de análises rápidas de calcário da região de Ponta Grossa por Termogravimetria (TG), comparadas com as titulações complexométricas clássicas**. Publicatio UEPG – Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias, 6(1): 37-46, 2000.

SOARES, A. P. J. **Influência da molhabilidade da rocha na recuperação de petróleo de reservatórios carbonáticos**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UFRN, Natal/RN.

SUGUIO, K. **Geologia Sedimentar**. 3. reimp. São Paulo: Blucher. 400p. 2009

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C.; BONFÁ, M. H. P. **Fundamentos do refino de petróleo**. 3. ed. atual. e aum. Rio de Janeiro: Interciência, 2012.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2 a Edição, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.

WANG, Y.; XU, H.; YU, W.; BAI, B.; SONG, X.; ZHANG, J. Surfactante induced reservoir wettability alteration: Recent theoretical and experimental advances in enhanced oil recovery. *Petroleum Science*, v. 8, n. 4, p. 463-476, 2011.