

MEDIDAS DE TENSÃO INTERFACIAL EM ALTAS PRESSÕES PARA O SISTEMA CO₂ – PETRÓLEO BRASILEIRO

G. R. BORGES¹, M. FORTUNY¹, A. F. SANTOS², C. DARIVA¹, E. FRANCESCHI¹ e S. R. P. da ROCHA^{1,2}

¹Universidade Tiradentes, Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidas – NUESC/ITP, Av Murilo Dantas 300, Aracaju, SE, 49032-490, Brasil.

²Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Centro Politécnico, DEQ, Jardim das Américas, Curitiba, PR, 81531-980, Brasil.

Wayne State University, Department of Chemical Engineering and Materials Science, 5050 Anthony Wayne Drive, Detroit, MI, 48202, Estados Unidos.

ABSTRACT – Enhanced oil recovery (EOR) processes are important to the petroleum industry. In the EOR, gases such carbon dioxide (CO₂) and natural gas are injected in the petroleum reservoirs for oil recovering. It is well known that the interfacial tension between the injected gas and the oil has influence on the efficiency of displacement of oil by gas. When the injected gas becomes miscible with the oil, it is displaced with efficiency, resulting in high recoveries. In this study, an experimental setup is established to measure the dynamic and equilibrium interfacial tensions (IFT) of the Brazilian crude oil + CO₂ system under various conditions using the pendant drop technique. This experimental technique is used to determine the interfacial tension of the above system at different pressures and temperatures. The measured IFT data will provide a better understanding of the interfacial interactions between the crude oil and CO₂ and, consequently, to improve the economics of the gas injection process.

1. INTRODUÇÃO

Os fluidos de petróleo, e seus derivados, incluindo o gás natural, representam uma fonte de energia de importância no cenário nacional, pois respondem por 48,8% da oferta interna, além de uma grande variedade de produtos petroquímicos (MME, 2012). Estes fluidos são formados por diferentes famílias de hidrocarbonetos (parafinas, aromáticos, naftênicos, etc.); compostos orgânicos pesados com heteroátomos (organometálicos, resinas, asfaltenos, etc.), além de outros componentes inorgânicos (dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, compostos sulfurados, água e sais, entre outros) (Manafi *et al.*, 1999).

O conhecimento dos fenômenos que ocorrem nesses sistemas, em condições de alta pressão, é fundamental para o aprimoramento de diversos processos dentro da indústria petroquímica, tais como: simulação de reservatórios, captura e aprisionamento de carbono, transporte e armazenamento de petróleo e gás natural e, principalmente, os processos de recuperação avançada de óleo (EOR, do inglês *Enhanced Oil Recovery*) (Fonseca, *et al.* 2011).

Segundo Wang *et al.* (2010), após a recuperação primária e secundária, uma saturação de óleo residual típica, em reservatórios de óleos leves e médios, é ainda na faixa de 50 a 60 % do óleo original do local (OOIP, do inglês *original-oil-in-place*). Esse dado dimensiona a importância das técnicas de EOR na produção global de óleo.

As técnicas de EOR podem ser divididas em três grupos (térmicos, químicos e miscíveis), dependendo de qual característica do óleo é alterada no processo (Ahmed e Meehan, 2012). Os processos miscíveis de EOR consistem na injeção de fluídos no reservatório, os quais restabelecem a pressão interna da jazida, auxiliando na extração do óleo por conta do arraste mecânico e por alterações na densidade e viscosidade do óleo (Luo *et al.*, 2007). Neste cenário, gases condensados ou supercríticos estão sendo amplamente empregados nos processos de EOR devido à facilidade de separação e por sua habilidade em minimizar o efeito de capilaridade do óleo nos poros da rocha (Rao e Lee, 2003; Cao e Gu, 2013). Dentre os gases utilizados, o dióxido de carbono vem recebendo especial atenção nos últimos anos por grande parte da indústria petrolífera. No cenário brasileiro, um dos principais motivos é a descoberta de grandes quantidades desse gás nos reservatórios perfurados na camada do pré-sal (Melo *et al.*, 2011). Assim, a utilização do CO₂ tem se tornado uma alternativa interessante, tanto do ponto de vista econômico, por conta da sua abundância, quanto ambiental, pois a reinjeção destes gases no reservatório impede que eles sejam liberados no ambiente, colaborando para evitar o efeito estufa (Jaeger e Eggers, 2012).

A EOR utilizando CO₂ é predominantemente governada pelas interações interfaciais entre o CO₂ injetado com o petróleo e podem ser quantificadas por medidas de tensão interfacial (TIF), molhabilidade e transferência de massa interfacial. Essas interações mútuas determinam o desempenho global do processo (Cao e Gu, 2013) e dependem fortemente da pressão mínima de miscibilidade (MMP, do inglês *minimum miscibility pressure*). A MMP é definida como a menor pressão na qual um gás pode desenvolver miscibilidade através de processos de múltiplos contatos com um determinado óleo (Elsharkawy *et al.* 1996 ; Nobakht *et al.*, 2008). Logo, o valor da MMP é de fundamental importância nos processos de EOR, pois ela determina a pressão mínima na qual o reservatório deve ser operado. Caso a pressão do reservatório esteja abaixo da MMP, o deslocamento do óleo será instável e, conseqüentemente, com baixa recuperação. Por outro lado, em um deslocamento miscível, que ocorre na MMP ou acima, a recuperação do óleo em todas as zonas do reservatório é muito mais eficiente (Robin, 2010).

Os métodos tipicamente utilizados para determinar a MMP são o teste de deslocamento em tubo fino (*slim-tube*), referenciado como “padrão industrial”, e o aparato de bolha ascendente (RBA, do inglês *rising bubble apparatus*) (Elsharkawy *et al.* 1996). Recentemente, alguns autores (Rao, 1997; Cao e Gu, 2013) tem proposto o emprego de medidas de tensão interfacial em função da pressão, conhecido como método VIT (do inglês, *vanishing interfacial tension*), para determinar a MMP de maneira mais rápida. Na técnica VIT, a pressão de miscibilidade é determinada no ponto em que a tensão interfacial tende à zero. Na prática, é impossível medir a tensão interfacial quando ela tende a zero. Então, a técnica baseia-se em medidas de TIF, entre o gás e óleo, realizadas em pontos próximos à zero, e dentro do limite de operação e precisão do

equipamento e em seguida os dados experimentais são extrapolados para a TIF zero (Rao, 1997, Rao e Lee, 2003).

Dentro desse contexto, o objetivo principal deste trabalho é utilizar a técnica de tensiometria da gota pendente em altas pressões para determinar a tensão interfacial (TIF), em diferentes condições de pressão e temperatura, entre o dióxido de carbono e um petróleo nacional leve, e então aplicar a técnica VIT para calcular a pressão mínima de miscibilidade deste sistema.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Para a condução dos experimentos, utilizou-se dióxido de carbono (CO₂), com pureza mínima de 99,9 % na fase líquida e uma amostra de petróleo nacional leve, extraído da camada do pré-sal brasileiro, gentilmente cedido pela Petrobras S.A. A Tabela 1 apresenta a composição do petróleo utilizado, em relação aos compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA).

Tabela 1. Caracterização SARA do petróleo empregado nos estudos de equilíbrio de fases a alta pressão.

Hidrocarbonetos	% (m/m)
Saturados	74,7
Aromáticos	14,8
Resinas	10,6
Asfaltenos	<0,5

Fonte: Petrobras

2.2. Aparato e procedimento experimental

O tensiômetro de gota pendente de alta pressão utilizado nos experimentos (Figura 1), é similar ao empregado por Selvan *et al.* (2006). O aparato consiste basicamente de duas células de alta pressão. A primeira é utilizada para saturação do petróleo com o CO₂. A segunda célula é equipada com uma janela de safira frontal e duas laterais, as quais possibilitam a extração do perfil das gotas, em condições de alta pressão. A temperatura é controlada em ambas as células com o auxílio de uma fita de aquecimento e de um controlador de temperatura (Cole Parmer, EW-89000-10). A pressão foi monitorada na parte frontal da célula de medida com um transdutor de pressão (Sensotec, FP2000).

Para condução das medidas de tensão interfacial dos sistemas contendo petróleo e CO₂, a célula de saturação foi primeiramente carregada com o petróleo e, em seguida, o CO₂ foi adicionado até uma determinada pressão, normalmente, 2 a 3 bar acima da pressão da célula de medida. O sistema era mantido sob agitação por um período de 3 a 4 h, para que o óleo fosse

saturado com CO₂. A célula de medida era então carregada com CO₂ até a pressão pré-especificada.

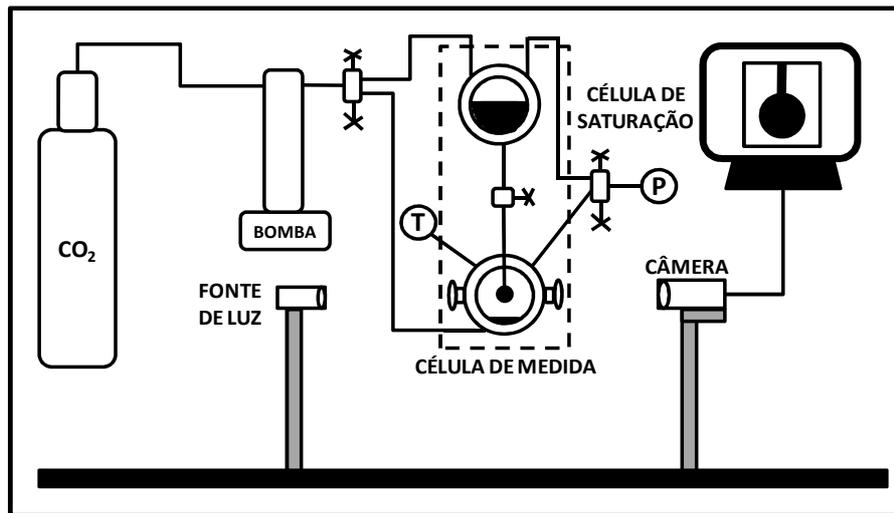


Figura 1. Diagrama esquemático do tensiômetro de gota pendente de alta pressão empregado para as medidas dos sistemas envolvendo petróleo e CO₂.

Após a temperatura e pressão entrarem em equilíbrio, o petróleo era deslocado da célula de saturação, para formar uma gota pendente na ponta do capilar, inserido na célula de medida. As gotas eram então monitoradas ao longo do tempo com o auxílio de uma câmera de vídeo, a qual capturava o perfil destas gotas em intervalos de tempo programados, tipicamente à cada 10 segundos. Este perfil era então digitalizado, e as coordenadas de sua curvatura eram utilizadas como parâmetros de entrada do programa que calcula a tensão interfacial, pela resolução iterativa da equação de Young-Laplace. O método também requer, como dados de entrada, os valores das densidades das fases nas condições do experimento.

Cada gota foi monitorada por um período médio de 30 a 40 min, até que a tensão interfacial de equilíbrio fosse atingida. A tensão interfacial de equilíbrio é caracterizada por um comportamento constante da γ com o tempo. Este equilíbrio é alcançado quando todas as espécies da interface petróleo/CO₂ se organizam de modo a minimizar a energia livre. Os experimentos foram realizados em triplicata. Os desvios padrão foram calculados e estão apresentados em forma de barras de erro nos gráficos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tensão interfacial para o sistema petróleo/CO₂ foi avaliada nas temperaturas de 30 e 50 °C e faixa de pressão entre 10 e 100 bar. Os valores de densidade, para a fase óleo saturada com CO₂, foram previamente determinados empregando um densímetro de alta pressão (Anton Paar,

DMA512). A fase leve foi considerada como sendo formada unicamente por CO₂, e a densidade foi calculada para cada condição com base na pressão e temperatura do experimento.

As medidas de tensão interfacial em função do tempo (tensão interfacial dinâmica) para o sistema petróleo/CO₂ à 30 e 50 °C em diferentes pressões de equilíbrio são apresentadas na Figura 2.

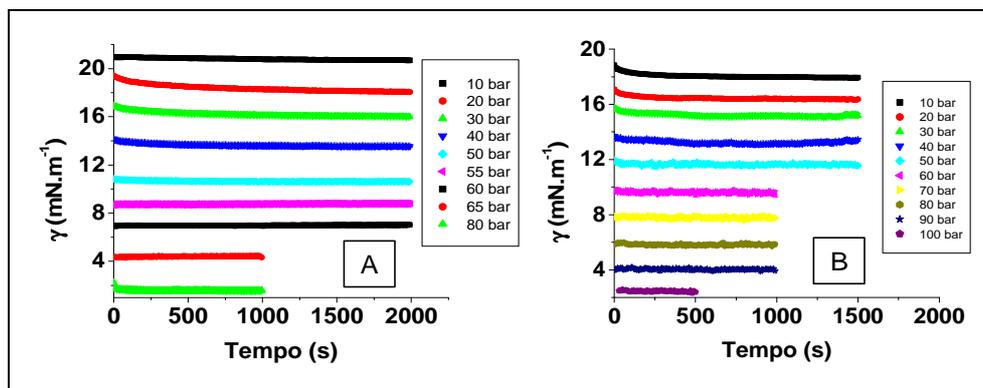


Figura 2. Tensão interfacial (γ) em função do tempo para a interface petróleo/CO₂ em diferentes pressões de equilíbrio. A) 30 °C e B) 50 °C.

Analisando a Figura 2, verifica-se que a tensão interfacial de equilíbrio é atingida rapidamente após a formação da gota, tipicamente entre 200 e 300 s, independente da pressão e temperatura. Para a temperatura de 30 °C, verificou-se, nas pressões acima de 80 bar que a tensão interfacial do sistema era pouco afetada com o aumento da pressão (Figura 3).

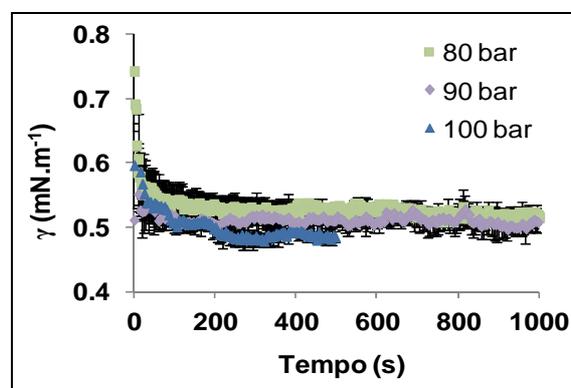


Figura 3. Tensão interfacial (γ) em função do tempo para a interface petróleo/CO₂ a 30 °C e diferentes pressões de equilíbrio.

Este comportamento se deve ao fato de que nestas condições, o sistema encontra-se próximo ou acima da MMP e as espécies começam a desenvolver miscibilidade pelo processo de múltiplos contatos. A partir desse ponto, processos de transferência de massa entre as interfaces, passam a dominar (Wang, *et al.* 2010). Estes processos podem ser de vaporização, quando hidrocarbonetos de peso molecular intermediário da fase óleo são transferidos para a fase gás; condensação, quando o gás injetado está saturado com compostos leves e alguns intermediários migram para a fase óleo, e ainda, os dois processos podem ocorrer simultaneamente, fazendo com que a miscibilidade total nunca seja alcançada, porém a tensão interfacial do sistema é mínima (Elsharkawy, *et al.*, 1996; Orr e Jessen, 2006).

A Figura 4 apresenta os valores de tensão interfacial de equilíbrio em função da pressão para o sistema petróleo/CO₂ à 30 e 50 °C. Observa-se para ambas as temperaturas que a γ é reduzida quase linearmente com o aumento da pressão. Este fato pode ser atribuído ao aumento da solubilidade ou dissolução do CO₂ no petróleo causado pelo aumento da pressão (Wang *et al.*, 2010; Cao e Gu, 2013).

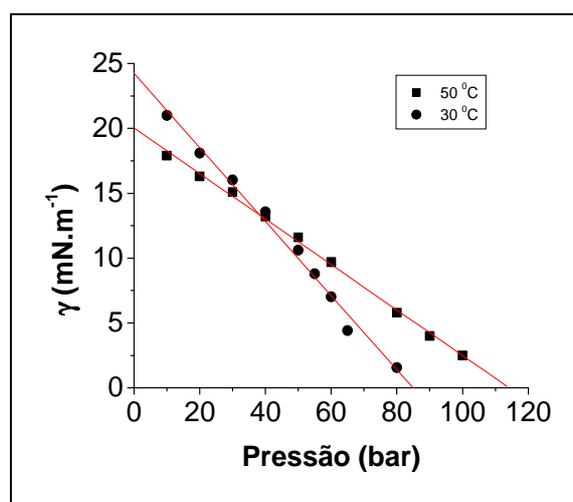


Figura 4. Tensão interfacial de equilíbrio para o sistema petróleo/CO₂ à 30 e 50 °C em diferentes pressões. Linhas sólidas representam a regressão linear.

Com base nestes dados, verifica-se que a tensão interfacial de equilíbrio pode ser correlacionada com a pressão por meio de uma regressão de dados linear. As Equações 1 e 2 foram obtidas para o sistema petróleo/CO₂ à 30 e 50 °C, respectivamente, sendo que para os dois casos o coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,99. A Figura 4 apresenta a correlação entre a regressão linear e os dados experimentais.

$$\gamma = -0,2854 * P + 24,235 \quad (1)$$

$$\gamma = -0,1754 * P + 20,033 \quad (2)$$

Com isso, podemos aplicar a abordagem apresentada por Rao (1997), conhecida como tensão interfacial de desaparecimento (VIT), para calcular a pressão mínima de miscibilidade (MMP) entre o petróleo e o CO₂. Esta abordagem consiste na extrapolação linear dos dados de tensão interfacial, medidos em pressões de equilíbrio crescentes, até o ponto em que a tensão interfacial é zero. Para o sistema petróleo/CO₂ avaliado neste trabalho, a MMP encontrada foi de 85,0 bar à 30 °C e 114,0 bar à 50 °C. Estes resultados estão de acordo com outros relatados da literatura (Cao e Gu, 2013) que indicam que a tensão interfacial entre o petróleo e o CO₂ diminui com o aumento da pressão e aumenta com o aumento da temperatura, devido às alterações na densidade do gás.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho avaliou-se a tensão interfacial dinâmica e de equilíbrio para o sistema formado por CO₂ e um petróleo nacional leve, em diferentes pressões de equilíbrio à 30 e 50 °C. Os resultados experimentais indicaram que a tensão interfacial de equilíbrio desse sistema é reduzida quase linearmente com o aumento da pressão, independente da temperatura. Com base nestes resultados, realizou-se uma extrapolação linear para tensão interfacial zero, de acordo com a técnica VIT, para se obter a pressão mínima de miscibilidade (MMP) para este sistema nas diferentes temperaturas. Os valores de MMP determinados experimentalmente para as temperaturas de 30 e 50 °C foram de 85 e 114 bar, respectivamente. Estes resultados são de fundamental importância para o processo de recuperação avançada deste óleo, uma vez que determinam as condições ótimas nas quais o CO₂ deve ser injetado no reservatório para se obter o máximo de rendimento em óleo.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e FAPITEC pelo aporte financeiro, à Wayne State University e Universidade Tiradentes pela disposição da estrutura física e à Petrobras S.A. pelo fornecimento das amostras de petróleo.

6. REFERÊNCIAS

- AHMED, T.; MEEHAN, D. N. **Advanced Reservoir Management and Engineering**, 2^a. ed. Waltham: Gulf Professional Publishing, 2012.
- CAO, M.; GU, Y. Temperature effects on the phase behavior, mutual interaction sand oil recovery of a light crude oil–CO₂ system, *Fluid Phase Equilibr.*, v. 356, p. 78–89, 2013.
- ELSHARKAWY, A. M. Measuring CO₂ Minimum Miscibility Pressures: Slim-Tube or Rising-Bubble Method?, *Energ. Fuel.*, v. 10, p. 443 – 449, 1996.

- FONSECA, J. M. S.; DOHRN, R.; PEPPER, S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005–2008), *Fluid Phase Equilibr.*, v. 300, p. 1 – 69, 2011.
- JAEGER, P. T.; EGGERS, R. Interfacial properties at elevated pressures in reservoir systems containing compressed or supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluid.*, v. 66, p. 80 – 85, 2012.
- LUO, P.; YANG, C.; GU, Y. Enhanced solvent dissolution into in-situ upgraded heavy oil under different pressures, *Fluid Phase Equilibr.*, v. 252, p. 143 – 151, 2007.
- MANAFI, H.; MANSOORI, G. A.; GHOTBI, S. Phase behavior prediction of petroleum fluids with minimum characterization data, *J. Petrol. Sci. Eng.*, v. 22, p. 67 – 93, 1999.
- MELO, C. L.; THEDY, E. A.; ROCHA, P. S.; ALMEIDA, A. S.; MUSSE, A. P. The challenges on the CCGS monitoring in the development of Santos Basin Pre-salt Cluster, *Energy Procedia*, v. 4, p. 3394 – 3398, 2011.
- MME. **Balço Energético Nacional 2012 - Ano base 2011: Síntese do Relatório Final**, Ministério de Minas e Energia. Rio de Janeiro, p. 18-19. 2012.
- NOBAKHT, M.; MOGHADAM, S.; GU, Y. Determination of CO₂ minimum miscibility pressure from measured and predicted equilibrium interfacial tensions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 8918 – 8925, 2008.
- ORR JR., F. M.; JESSEN, K. Phase Diagrams. In: FANCHI, J. R. (ed) **Petroleum Engineering Handbook**, capítulo 8, Richardson, Society of Petroleum Engineers, 2006.
- RAO, D. N. A new technique of vanishing interfacial tension for miscibility determination, *Fluid Phase Equilibr.*, v. 139, p. 311-324, 1997.
- RAO, D. N.; LEE, J. I. Determination of gas–oil miscibility conditions by interfacial tension measurements, *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 262, p. 474 – 482, 2003.
- ROBIN, M. Method and device for measuring the minimum miscibility pressure of two phases, United States Patent, 7779672, 2010.
- SELVAM, P.; PEGUIN, R. P. S.; CHOKSHI, U.; DA ROCHA, S. R. P. Surfactant Design for the 1,1,1,2-Tetrafluoroethane-Water Interface: *ab initio* Calculations and *in situ* High-Pressure Tensiometry, *Langmuir*, v. 22, p. 8675-8683, 2006.
- WANG, X.; ZHANG, S.; GU, Y. Four Important Onset Pressures for Mutual Interactions between Each of Three Crude Oils and CO₂, *J. Chem. Eng. Data*, v. 55, p. 4390 – 4398, 2010.