



ESTUDO COMPARATIVO DE VALORES DE CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA E PONTO DE TURBIDEZ PARA TENSOATIVOS NÃO IÔNICOS UTILIZADOS NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Amanda Brito de Carvalho¹; Fabíola Dias da Silva Curbelo², Alfredo Ismael Curbelo Garnica³

¹ Universidade Federal da Paraíba - Departamento de Engenharia Química - amanda93carv@gmail.com

² Universidade Federal da Paraíba - Departamento de Engenharia Química - fabioladias@yahoo.com

³ Universidade Federal da Paraíba - Departamento de Engenharia Química - alfredocurbelo@yahoo.com

RESUMO

A solubilidade dos tensoativos não-iônicos diminui com o aumento da temperatura e, com isso, eles podem perder suas propriedades tensoativas acima de uma determinada temperatura denominada como temperatura de turbidez ou ponto de turbidez. Isto ocorre porque, acima do ponto de turbidez, há a formação de duas fases, uma com alta concentração de tensoativos, chamada de *coacervato*, e outra com baixa concentração de tensoativos, chamada de *diluída*, e esta separação em duas fases é, normalmente, acompanhada por um aumento da turbidez da solução, que pode ser observada visualmente. Neste trabalho foram avaliadas a concentração micelar crítica e o ponto de turbidez de soluções de tensoativos não iônicos, em diferentes concentrações de sal (2, 5, 10, 15% NaCl em peso), utilizados na recuperação avançada de petróleo. Os tensoativos utilizados neste estudo foram: Tween 20, Tween 80, Triton X-100 e Ultranex NP150, além da mistura entre os tensoativos Tween 20 e Tween 80 na relação mássica de 1:1. A concentração micelar crítica foi analisada através de medidas de condutividade molar e se mostrou dependente do tamanho da estrutura molecular dos compostos; já o ponto de turbidez variou, consideravelmente, entre os tensoativos estudados e, também, com a concentração de sal (2, 5, 10, 15% wt NaCl), ratificando que o sal reduz a solubilidade do tensoativo em água.

Palavras-chave: Concentração micelar crítica, ponto de turbidez, salinidade, tensoativos não iônicos, recuperação avançada de petróleo.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo, quando encontrado na natureza, está presente em poros de rochas conhecidas como rochas de reservatório. Porém, da quantidade de petróleo presente nos reservatórios, apenas uma fração consegue ser retirada, ou seja, parte do óleo encontrado permanece no interior da jazida. A produção de petróleo, portanto, vai diminuindo não só pelo decréscimo do volume de óleo no reservatório, mas também pelas mudanças das

propriedades físico-químicas como viscosidade e densidade, que acontecem gradualmente [SANTOS, 2007]

Dessa maneira, o desenvolvimento de metodologias avançadas que possibilitem a otimização da recuperação deste óleo remanescente é de suma importância para estender a vida útil do poço e torná-los viáveis economicamente para a exploração. Os métodos convencionais de recuperação de petróleo, em que não há interação química e termodinâmica entre fluidos ou entre fluido e rocha, em muitas situações,



não se mostram eficientes. Por isso, existe hoje uma nova técnica de recuperação de petróleo, dita avançada, que é empregada para atuar em locais onde o processo convencional falhou ou poderia falhar.

Os métodos de recuperação avançada de petróleo são classificados em Métodos Térmicos, Métodos Miscíveis e Métodos Químicos, de acordo com a natureza geral dos processos. Dentre esses métodos, o Método Químico, que propõe uma certa interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório, vem se mostrando muito eficiente em relação a porcentagem de recuperação de óleo. [Thomas, 2004]

No que diz respeito ao método citado anteriormente, uma boa alternativa é através da injeção de soluções de tensoativos. [Babadagli, 2005]. Quando se adiciona uma substância tensoativa à água de injeção, na verdade, está-se fazendo um deslocamento miscível com água. Os tensoativos, também chamados de surfactantes, conseguem reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, ampliando a eficiência de deslocamento e varrido, provocando, portanto, um aumento no fator de recuperação de petróleo. [Curbelo, 2007, 2008]

A concentração micelar crítica (cmc) é uma característica intrínseca de todo tensoativo. Esta é a menor concentração a partir da qual há formação de micelas (micelização) e nesse momento, o surfactante apresenta mudanças em alguns parâmetros, como tensão superficial, turbidez, condutividade molar, pH, viscosidade, espalhamento de luz, pressão osmótica e capacidade de solubilização.

Os tensoativos, porém, estão sujeitos a alterações em suas propriedades mediante as variações de temperatura e pressão. A solubilidade dos tensoativos, por exemplo, varia

fortemente com a temperatura; tensoativos iônicos tendem a ter sua solubilidade aumentada com a temperatura, enquanto os não iônicos tendem a ser menos solúveis em temperaturas elevadas. A característica de redução de solubilidade é um limitante para o uso de tensoativos não iônicos, tanto em virtude do efeito estético (turbacão ou separacão de fases) como pela reduçao de suas funçoes de tensoativo com o acrescimo da temperatura [Daltin, 2011]. A partir de certa temperatura, o comportamento de uma soluçao aquosa micelar de tensoativo não iônico varia, de modo que se inicia o aparecimento de uma névoa de tensoativo insolúvel na soluçao. Um surfactante monofásico, por exemplo, tem a soluçao aquosa de micelas separada em uma fase diluída e outra de coacervacão. A temperatura em que ocorre a separacão de fases é conhecida como ponto de turbidez, pois ela é observada através do aumento da turbidez da soluçao, que pode ser observada visualmente. [Holmberg, 2003]

Além disso, o aumento da concentraçao de sal na soluçao de surfactantes não iônicos varia consideravelmente o ponto de turbidez, visto que reduz a solubilidade do tensoativo em água. Diante disso, no presente trabalho, investigou-se os resultados dos pontos de turbidez mediante as variaçoes da concentraçao de sal [Curbelo, 2013] na soluçao de tensoativos não iônicos utilizados na recuperaçao avançada de petróleo.

2. METODOLOGIA

2.1 Tensoativos

Os tensoativos foram obtidos da Oxiteno (Salvador, Brasil) e utilizados da mesma maneira em que foram recebidos, sem qualquer purificacão. No presente trabalho, foram estudados quatro



tensoativos não iônicos: Tween 20, Tween 80, Triton X-100 e Ultranex NP150, além da mistura dos tensoativos Tween 20 e Tween 80 na proporção mássica de 1:1, pois esta mistura apresenta grande potencial na redução dos valores de perda de tensoativo por adsorção, sendo assim, uma possível opção para o aumento do fator de recuperação de petróleo.

As soluções foram preparadas em concentrações de 2%, 5%, 10% e 15% em massa de Cloreto de Sódio (NaCl).

2.2 Concentração Micelar Crítica

A cmc das soluções foram medidas a uma temperatura média de 28°C através da análise do comportamento da condutividade molar em função da molaridade. As medidas de condutância foram realizadas em soluções de tensoativo com diferentes concentrações em água destilada por meio de condutivímetro.

2.3 Temperatura de Turbidez

A temperatura correspondente ao ponto de turbidez foi obtida visualmente através da observação da turvação da solução, que ocorria mediante variações na temperatura de aproximadamente 2°C/min. As soluções foram mantidas em agitação e aquecidas por um Agitador Magnético com controle de temperatura (Modelo TE-0851). A temperatura foi medida através de um termopar acoplado ao agitador.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Concentração Micelar Crítica

A determinação da cmc é de fundamental importância para qualquer procedimento envolvendo tensoativos, visto que, os efeitos desses compostos são maiores quando uma quantidade

significante de micelas está presente. As Figuras 1 a 5 mostram os resultados da cmc para os tensoativos não iônicos estudados.

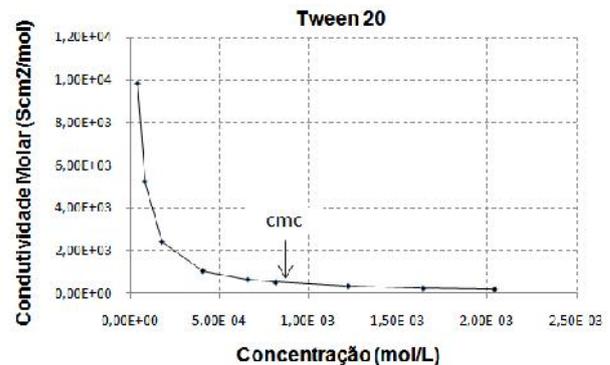


Figura 1: Cmc do Tween 20.

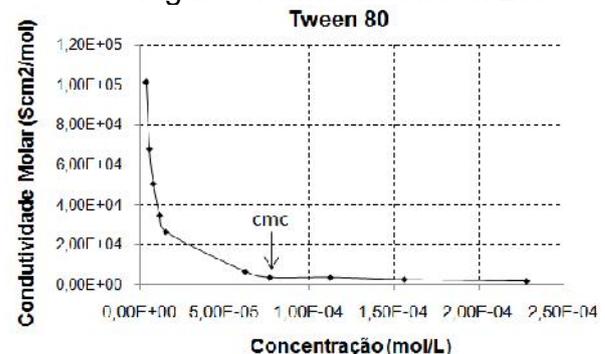


Figura 2: Cmc do Tween 80.

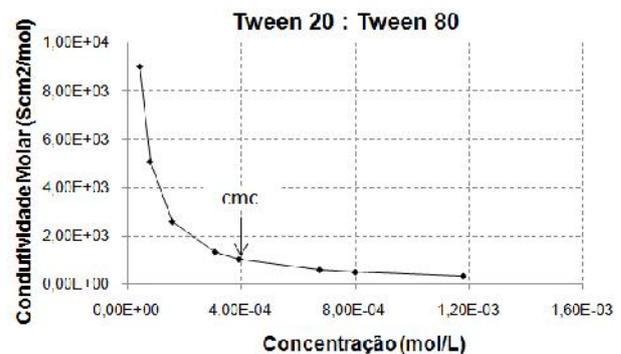


Figura 3: Cmc da mistura de Tween 20 e Tween 80 na proporção mássica de 1:1.

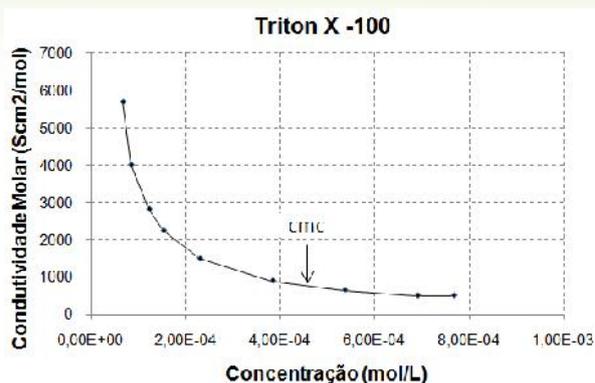


Figura 4: Cmc do TritonX-100.

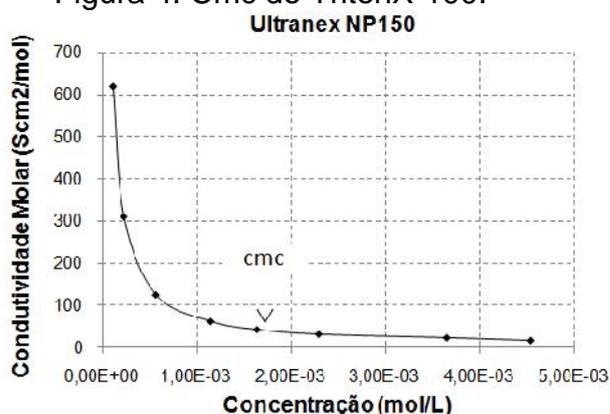


Figura 5: Cmc do Ultranex NP-150.

A partir das figuras 1 a 5, observa-se que o tamanho da molécula influencia diretamente nos valores da cmc. Observa-se que o valor da cmc do Tween 80 é bem menor que o do Tween 20; isto se deve ao fato de que uma maior estrutura molecular possibilita a formação de micelas com menos moléculas de tensoativos, viabilizando uma cmc em concentrações mais baixas.

O Tween 20 é, quimicamente, conhecido como monolaurato de polioxietileno sorbitano e o Tween 80 como monooleato de polioxietileno sorbitano. Ambos os surfactantes têm o mesmo grupo polar e diferem entre si apenas nas estruturas das cadeias laterais dos ácidos graxos. Os hidrocarbonetos proporcionam natureza hidrofóbica, enquanto que o caráter hidrofílico é proporcionado pelas subunidades de óxido de etileno. [Ruiz, 2009]

Observa-se, também, que não há grande variação da cmc entre o Tween 20, o Triton X-100 e a mistura de Tween 20 e 80 (Tabela 1), estando todas na mesma ordem de grandeza.

O Tween 20 se mostrou mais relevante que o Tween 80 na determinação da cmc da mistura entre eles, pois tal valor se aproximou, significativamente, da cmc do Tween 20 e se manteve bem diferente do valor da cmc do Tween 80, pois as moléculas do Tween 20, por serem menores do que a do Tween 80, se rearranjam mais facilmente formando, com isso, micelas entre elas, diminuindo mais a interferência da presença das moléculas do Tween 80, onde estas, possivelmente, permanecem como monômeros na solução. A tabela 1 mostra algumas propriedades dos tensoativos estudados.

Tabela 1. Propriedades dos tensoativos estudados.

Tensoativo	PM (g/mol)	cmc (mol/L)
Tween 20	1227,54	6×10^{-4}
Tween 80	1310	7×10^{-5}
T 20:T 80	1268,77	4×10^{-4}
Triton X-100	625	5×10^{-4}
Ultranex NP150	882	$1,7 \times 10^{-3}$

3.2 Temperatura de Turbidez

A determinação da temperatura de turbidez se faz necessária para o estudo em questão, uma vez que a temperatura de reservatório pode ser bastante elevada. Quando a solução de tensoativo turva, o coacervato pode se depositar (adsorver) na rocha, dificultando o escoamento. Devido a este processo de adsorção, há uma redução do número de micelas na solução, podendo este valor ficar abaixo da cmc e, assim, ocasionar uma diminuição na eficiência da recuperação de petróleo.

As Figuras 6 a 10 mostram a variação do ponto de turbidez dos tensoativos não iônicos para diferentes concentração de NaCl.

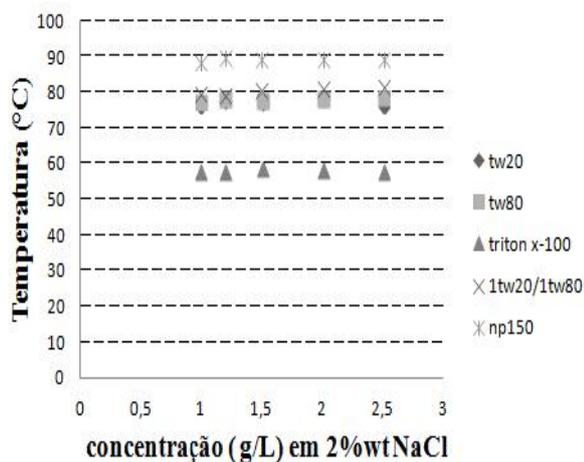


Figura 6: Temperatura de Turbidez dos surfactantes não iônicos em função da concentração em 2% NaCl.

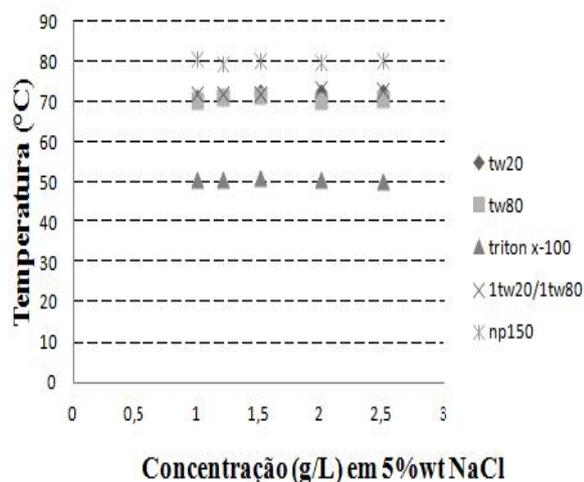


Figura 7: Temperatura de Turbidez dos surfactantes não iônicos em função da concentração em 5% NaCl.

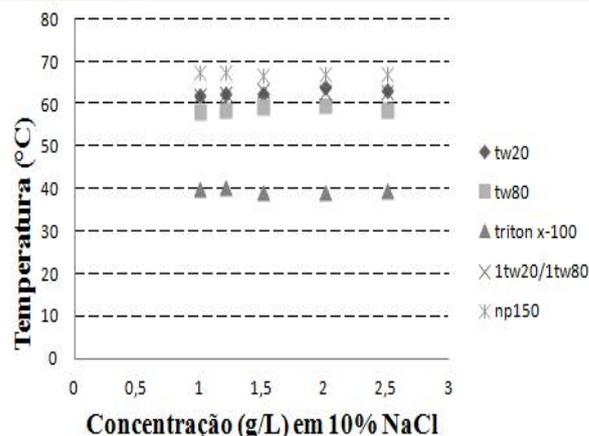


Figura 8: Temperatura de Turbidez dos surfactantes não iônicos em função da concentração em 10% NaCl.

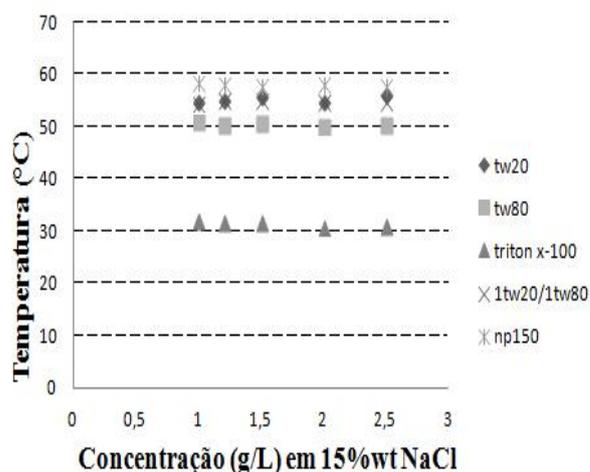


Figura 9: Temperatura de Turbidez dos surfactantes não iônicos em função da concentração em 15% NaCl.

A partir da análise das figuras 6 a 9, foi possível observar um decréscimo no ponto de turbidez com o aumento da concentração de sal para todos os tensoativos não iônicos estudados. O número de unidades de óxidos de etileno (OCH_2CH_2), responsáveis pelo comprimento da cadeia hidrofílica do tensoativo não iônico, apresenta uma influência considerável na temperatura de turbidez. O aumento do número de (OCH_2CH_2) tende a elevar a temperatura



de turbidez, pois o óxido de etileno aumenta a solubilidade do tensoativo na água.

Foi possível observar, também, nas figuras 6 a 9, que para uma determinada concentração de sal, independente do seu valor, a temperatura de turbidez variou em ordem decrescente da seguinte forma: Ultralex NP150; Tween 20 e a mistura de Tween 20 e Tween 80 na proporção mássica de 1:1; Tween 80 e Triton X-100, mostrando um comportamento uniforme entre eles, com relação à massa molecular, com exceção do Triton X-100, devido a fato de apresentar um maior ponto de bolha (270 °C) com relação aos outros tensoativos estudados e, também, por ter um valor de cmc consideravelmente pequeno (5×10^{-4} g/mol).

4. CONCLUSÕES

O presente trabalho revelou uma relação entre tamanho da estrutura molecular e valor da cmc do tensoativo estudado. Quanto maior foi a estrutura, menor foi o valor da concentração micelar crítica.

No que diz respeito aos valores das temperaturas no ponto de turbidez, houve uma relação bem evidente com a concentração de NaCl (2%, 5, 10 e 15%wt) em solução. Quanto maior a concentração de sal, menor foi a temperatura de turbidez.

Além disso, percebe-se que as temperaturas de turbidez dos tensoativos Tween 20 e Tween 80 se distanciaram com o aumento da concentração de NaCl; já as temperaturas de turbidez do Tween 20 e da mistura 1:1 de Tween 20 e Tween 80 se aproximaram com o aumento da concentração de NaCl.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Thomas, J. E. (2004). **Fundamentos de Engenharia de Petróleo, 2nd ed. Rio de Janeiro, Brazil.** Interciência, 2004.

Santos, F.K.G., Alves, J.V.A., Dantas, T.N.C., Neto, A.A.D., Junior, T.V.D., and Neto, E.L.B. **Seleção de tensoativos não iônicos para uso na recuperação avançada de petróleo.** 4o PDPETRO, Campinas, SP v.2, p.21-24, 2007.

Babadagli, T., and Boluk, Y. (2005). **Oil recovery performances of surfactant solutions by capillary imbibition.** J. Colloid Interface Sci. v.282, p.162–175, 2005.

Curbelo, F. D. S., Barros Neto, E. L., Dutra Junior, T. V., Castro Dantas, T. N., and Garnica, A. I. C. **Oil recovery performance of surfactant solutions and adsorption in sandstone.** Petrol. Sci. Technol. v.26, p. 77–90, 2008.

Curbelo, F. D. S., Santanna, V. C., Barros Neto, E. L., Dutra Junior, T. V., Castro Dantas, T. N., Dantas Neto, A. A., and Garnica, A. I. C. **Adsorption of nonionic surfactants in sandstone.** Colloid. Surface. Physicochem. Eng. Aspect, v.293, p. 1-4, 2007.

Daltin, **Tensoativos: química, propriedades e aplicações, 5nd Ed. São Paulo, Brasil.** Blucher, 2011.

Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., and Lindman, B. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, 2nd ed. New York.** Wiley, 2003.

Curbelo, F. D. S., Guarnica, A.I.C., and Barros Neto, E. L. (2013). **Salinity Effect in Cloud Point Phenomena by Nanionic Oil Recovery Tests.** Petrol. Sci. Technol. v.31:15, p. 1544-1552.

Ruiz, B.L.F. **Actividad Superficial de Mezclas de Soluciones de Surfactantes No- Iónicos Tween 20[®] y Tween 80[®] en Interfaz Líquido-Aire.** Valencia, ESP. Universidad de Carabobo, 2009.

**I Congresso Nacional de Engenharia de
Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**
III Workshop de Engenharia de Petróleo

