



## 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

### **AVALIACÃO DA MOLHABILIDADE DE OLEODUTOS ATRAVÉS DE MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO. EFEITOS DE ASFALTENOS E ÁCIDOS NAFTÊNICOS DO PETRÓLEO.**

Ronaldo G. dos Santos<sup>1</sup>, Rahoma S. Mohamed<sup>1</sup> e Watson Loh<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, Cidade Universitária Zeferino Vaz  
Caixa Postal 6066 - CEP 13081-970 - Campinas - SP – Brasil

<sup>2</sup> Instituto de Química da UNICAMP, Cidade Universitária Zeferino Vaz  
Caixa Postal 6154 - CEP 13083-970 - Campinas, SP – Brasil

**Resumo** – O recente interesse das companhias de petróleo por reservas de óleos pesados vem apresentando crescente aumento durante as últimas décadas. Propriedades reológicas destes óleos impedem o seu transporte em sistemas convencionais de fluxo. Tecnologias baseadas no fluxo do óleo lubrificado por um filme aquoso (Core Flows) representam uma alternativa viável para melhoramento da capacidade de escoamento. Nestes sistemas, as perdas de carga geradas pela alta viscosidade dos óleos pesados podem ser reduzidas a valores comparáveis ao fluxo monofásico aquoso. O acúmulo progressivo do óleo sobre as paredes do duto é a principal limitação para a implantação do core-flow. Diante disso, um estudo da molhabilidade de superfícies de oleodutos por óleo cru na presença de uma fase aquosa é conduzido. O efeito dos asfaltenos e da fração ácida do óleo cru é avaliado através de medidas de ângulo de contato. Superfícies de aço carbono, aço galvanizado e aço inoxidável são testadas. Os resultados mostram que a molhabilidade das superfícies é dependente da composição do óleo e das propriedades superficiais do sólido. Além do mais, é mostrado que soluções diluídas de metassilicato de sódio podem atuar como eficiente inibidor do acúmulo de óleo em sistemas de fluxo de óleo lubrificado.

Palavras-Chave: Asfaltenos, ácidos naftênicos, molhabilidade, oleodutos, transporte de óleos pesados.

**Abstract** – The recent interest of the petroleum companies for heavy crude oils reserves have been increased in the last decades. Rheologic properties of these oils interferes with their economical production and transportation. Technologies based on the flow of lubricated oil through an aqueous film (Core Flows) represent an alternative way to improve of the flow efficiency and viability of the recovery of these heavy oils. In the systems, the pressure drop caused from the high values of viscosity can be reduced to values similar to those encounter in single aqueous flow. The progressive accumulation oil on the pipeline walls is, however, the major problem for the implementation of core flow. For oil accumulation to take place, pipeline surface would need to be oil-wet. This work examines the wettability of pipeline surfaces and the effect of oil phase polar constitute such as asphaltenes and naphthenic acids in the possible alteration of these surfaces from water-wet to oil-wet. The effect of crude oil fractions on the wettability is shown by measurements of contact angle. Commercial and carbon steel are tested. The results show that the wettability of the surfaces depend on oil composition and can be rectified by components in aqueous phase.

Keywords: Asphaltenes, naphthenic acids, wettability, pipeline, heavy oil transport.

## 1. Introdução

A progressiva redução de reservas de óleos leves e as estimativas de abundância de óleos pesados têm provocado recentemente o aumento da importância de poços caracterizados por material com alta viscosidade. Há previsões de que o óleo pesado alcance em breve posição de destaque no mercado petrolífero e consolide-se como a principal fonte de energia fóssil no mundo em poucas décadas.

A identificação de novas reservas de petróleo em território brasileiro mostra que boa parte destas contém óleos pesados. Dentre essas reservas 90% ocorre em bacias *offshore*, sendo 80% do total em profundidades acima de 400 m (Horta Nogueira, 2002). Merece destaque em termos de capacidade de produção a Bacia de Campos, onde encontram-se campos gigantes (Albacora, Marlim e Roncador) que simbolizam a expectativa de auto-suficiência do mercado interno com relação à demanda de petróleo. Nos últimos anos ficou comprovado que as estruturas geológicas compreendidas na região de águas profundas (> 400 m) da bacia de Campos abrigam grandes reservas de óleos pesados (Oliveira e Carvalho, 1993). Além do mais, a deposição de asfaltenos e/ou parafinas nas linhas de produção tem se tornado um problema grave para a produção de óleo do Campo de Marlim e áreas adjacentes (Iamashita et al., 1993).

O custo inerente à recuperação e ao transporte dos óleos pesados é a principal barreira para a ampla exploração das suas abundantes reservas no mundo. A baixa mobilidade e a alta viscosidade desses óleos tornam seu transporte extremamente dispendioso, e muitas vezes impossível.

O transporte de óleos crus através da tecnologia Core Flow é uma alternativa que vem sendo estudada atualmente por diversas companhias de petróleo. A princípio, nada impede pensar-se na aplicação desta tecnologia à elevação de óleos pesados e ultraviscosos, mesmo em situações *offshore*, sendo possível utilizar a água do mar ou mesmo a água produzida no processo como fluido lubrificante (Vanegas Prada, 1999). Beretta et al. (1997) mostram que uma significativa redução na perda de carga pode ser obtida em tubulações de pequenos diâmetros devido ao efeito do filme aquoso lubrificante, em comparação com perdas geradas em fluxo viscoso monofásico. O principal entrave à vasta aplicação desta tecnologia em processos de produção comercial de petróleo é a progressiva acumulação de óleo na parede da tubulação, causando diversos problemas operacionais e onerando o custo de limpeza e manutenção. Joseph (1997) observou que ainda quando o escoamento anular é hidrodinamicamente estável, sendo capaz de manter sua estrutura mesmo através dos diversos acidentes da linha, o óleo tende a incrustar-se nas paredes da tubulação por meio de efeitos de caráter termodinâmico e que não constam no estudo de estabilidade hidrodinâmica.

O contato direto do óleo com a superfície possibilita a adsorção de espécies polares do óleo sobre a superfície e este deve ser um dos fatores determinantes na inversão da molhabilidade de água para óleo. Especificamente, asfaltenos, grupo de componentes do óleo definido por sua solubilidade, são vistos como os responsáveis pela alteração da molhabilidade devido a seus grupos funcionais polares, quais devem interagir com superfícies minerais óxidas (Kaminsky e Radke, 1997).

Asfaltenos tendem a formar depósitos devido a sua tendência a associação. Variações nas condições de temperatura, pressão e composição durante o processo de produção e operações de transporte e refino podem comprometer a estabilidade dos asfaltenos no óleo (Ramos, 2001), ocasionando sua precipitação. A deposição de asfaltenos durante o transporte de óleo cru pode ocasionar redução do diâmetro útil de fluxo, produzindo diminuição da produtividade do processo e gastos posteriores com a remoção dos depósitos. Interações ácido-base representam um dos mecanismos propostos através do qual componentes do óleo cru podem alterar propriedades de molhabilidade de superfícies (Buckley et al, 1998). Compostos polares ácidos podem estar contidos nas frações asfálticas e desasfaltenizadas do óleo. Os ácidos alicíclicos (naftênicos) são os mais abundantes no óleo cru, havendo, entretanto, ácidos alifáticos e compostos fenólicos (Hoeiland et al, 2001).

O presente trabalho consiste na investigação experimental da molhabilidade de superfícies de oleodutos por frações polares do petróleo - asfaltenos e ácidos carboxílicos - na presença de uma fase aquosa para avaliar o comprometimento destes constituintes sobre a viabilidade de implementação de tecnologias de elevação e transporte de óleos crus em fluxo multifásico, visando o aproveitamento das reservas de óleos pesados e ultraviscosos.

Um estudo comparativo baseado em medidas de ângulo de contato é apresentada para o óleo cru e suas frações desasfaltenizada e desacidificada. A molhabilidade de superfícies de aço carbono, aço galvanizado, aço inoxidável e vidro borosilicato frente as frações citadas na presença de uma fase aquosa é considerada. A presença de metasilicato de sódio na fase aquosa é avaliada como solução inibidora do espalhamento do óleo sobre a superfície.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais

N-Pentano P.A. (99,0%) e n-Heptano P.A. (99,8%) adquiridos da Merck S/A e da Carlo Erba Reagent, respectivamente, foram utilizados como floculante. Tolueno P.A. com 99,5% de pureza foi obtido da Merck S/A e utilizado na solubilização da fração asfáltica extraída do óleo cru. No fracionamento ácido foi utilizado hidróxido de sódio P.A. obtido da Merck S/A, álcool etílico absoluto P.A. (99,5%) obtido da LAFAN Química Fina LTDA. e n-Hexano P.A. (99,0%) obtido da Carlo Erba Reagent. Na recuperação dos ácidos fez-se uso de ácido clorídrico P.A. (Synth) e de diclorometano P.A. (99,5%) obtido da Merck S/A. Neste estudo foi utilizado amostra de petróleo oriundo do Campo de Marlim Sul (Bacia de Campos). A caracterização do óleo consta na Tabela 1.

Tabela 1. Características físico-químicas do óleo cru

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| Densidade (kg/m <sup>3</sup> ) | 925,5  |
| Viscosidade (mPa.s)            | 741,94 |
| Tensão Superficial (mN/m)      | 29,05  |

## 2.2. Métodos

### 2.2.1. Extração de Asfaltenos do Óleo Cru

A extração das frações asfálticas C5I e C7I seguiu o procedimento descrito pelo método IP 143/89 – Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products/1989. Neste procedimento, os asfaltenos são precipitados com uma quantidade de 40 volumes de diluente (n-pentano ou n-heptano) por massa de óleo cru.

Neste trabalho, o óleo desasfaltenizado utilizado nas medidas de ângulo de contato foi obtido a partir do processo de extração com solvente que consistiu no aquecimento sob refluxo de cerca de 20 g de óleo cru, juntamente com 800 mL de diluente, durante aproximadamente 4 horas. O sólido precipitado após este período foi filtrado sob vácuo em papel de filtro Whatman 42 e a fase solúvel (óleo desasfaltenizado) foi recolhida. Os asfaltenos foram extraídos do sólido com tolueno através de aparelhagem Soxhlet durante período de tempo suficiente para alcançar a total limpidez da solução extratora. N-pentano (n-C5) ou n-heptano (n-C7) foram eliminados das frações solúveis através de evaporador rotativo. Essas frações são identificadas como C5S ou C7S, conforme o floculante tenha sido n-C5 ou n-C7. Asfaltenos foram extraídos obedecendo as razões 30:1, 40:1 e 50:1 (relação floculante/óleo cru), porém apenas a fração desasfaltenizada obtida com n-C5 na razão 40:1 foi utilizada nas medidas de ângulo de contato.

### 2.2.2. Extração de Ácidos Naftênicos

O processo de extração da fração ácida consistiu na mistura de cerca de 200 g de óleo cru com cerca de 200 ml de n-hexano e posterior extração dos ácidos com 5 x 100 mL de solução de NaOH 1M em mistura 1:1 EtOH/H<sub>2</sub>O. A extração dividiu o sistema em duas fases. As fases foram separadas em um funil de separação e a solução alcalina foi tratada com 3 x 100 mL de n-hexano. A recuperação dos ácidos naftênicos é feita pela acidificação da fase alcalina, contendo os sais dos ácidos carboxílicos, com solução concentrada de HCl até que se alcance pH 2. Os ácidos recuperados são extraídos da solução com 5 x 100 mL de diclorometano.

### 2.2.3. Medidas de Ângulo de Contato

Inicialmente, a fase aquosa e a fase óleo foram postas em equilíbrio na razão de 1:4 (óleo/água) a temperatura ambiente por cinco dias. Concluído o período estipulado para a saturação, as fases foram separadas em um funil de decantação. Placas de aço carbono, aço galvanizado, aço inox e vidro borossilicato com dimensões de 1,5 x 3,0 (cm<sup>2</sup>) foram utilizadas após tratamento com tolueno por 24 horas para eliminação dos resíduos oleosos e, em seguida, com n-hexano para remoção do tolueno. A superfície limpa foi equilibrada com a fase aquosa por 24 horas antes dos testes de ângulo de contato. As medidas foram feitas pela deposição de uma gota de volume determinado (20µL) da fase óleo sobre a superfície circundada pela fase aquosa. As gotas foram depositadas de forma invertida devido a menor densidade do óleo em relação à fase aquosa. Os resultados das medidas de ângulo de contato foram obtidos pela análise das imagens obtidas por projeção da gota sobre um anteparo fixo. As imagens foram geradas por fotografia da projeção utilizando-se uma câmera fotográfica digital. O ângulo de contato foi determinado utilizando o programa Imagem Tool 3.0.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Quantidade de Asfaltenos

A quantidade de asfalteno obtida depende da razão volume de floculante (mL) / massa de óleo cru (g) (Speight, 1991). Para o óleo cru em questão, ensaios prévios mostram que a razão 40:1 (floculante/óleo cru) remove a quantidade máxima possível de asfalteno pelo método adotado, conforme os dados presentes na Tabela 2.

Tabela 2. Quantidade de Asfalteno no Óleo Cru

| Quantidade de floculante<br>(mL/g de óleo) | Quantidade de Asfalteno Obtida (% peso) |      |
|--|---|------|
|  | C5I                                     | C7I  |
| 30   | 9,17                                    | 3,84 |
| 40   | 8,47                                    | 3,29 |
| 50   | 9,31                                    | 3,11 |

### 3.2. Quantidade de Ácidos Naftênicos

A extração ácida produziu 0,94 g de ácidos naftênicos. Esta quantidade representa 4,82 miligramas de ácido por grama de óleo cru, o que equivale a 0,48% (peso) de ácido no óleo.

Standal et al. (1999) apresenta dados referentes à quantidade de ácidos naftênicos extraídos de três diferentes óleos crus. Os seus resultados mostram quantidades de ácidos de 1,7 a 8,7 miligramas de ácido por grama de óleo cru. Segundo os autores, há fortes indícios que a habilidade de um óleo cru em alterar a molhabilidade de uma superfície está relacionada com o seu conteúdo de ácidos.

### 3.3. Ângulo de Contato

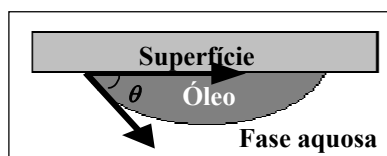


Figura 1. Ângulo de Contato.

O ângulo de contato é medido internamente à gota da fase óleo, como indica a Figura 1. Desta forma, o aumento do ângulo de contato medido implica em menor molhabilidade da superfície pelo óleo ou, de outra forma, maior molhabilidade da superfície pela fase aquosa.

#### 3.3.1. Óleo Cru Original

Como indicado na Figura 2, o óleo cru mostra baixos valores de ângulo de contato (entre 24° e 31°) sobre as superfícies dos aços carbono, galvanizado e inox, para medidas em água, o que induz à grande molhabilidade destas superfícies por óleo. Sobre as mesmas condições, a superfície de vidro borosilicato mostrou um ângulo consideravelmente maior (~75°). Medidas realizadas em solução aquosa de metasilicato de sódio 1% apresentam valores maiores que 120°, exceto para o aço inox, que mostra ângulo em torno de 70°. As superfícies de aço carbono e aço galvanizado apresentam molhabilidades semelhantes, tanto na água quanto na solução de metasilicato de sódio. A superfície de aço inox apresenta ângulo de contato na água da mesma ordem de grandeza das superfícies de aço carbono e aço galvanizado, porém, em solução de metasilicato, o óleo produz ângulo de contato muito menor que os outros aços. A superfície de vidro, por sua vez, apresenta em água ângulo maior que os dos aços, mas, em solução, os ângulos são semelhantes aos para os aços carbono e galvanizado.

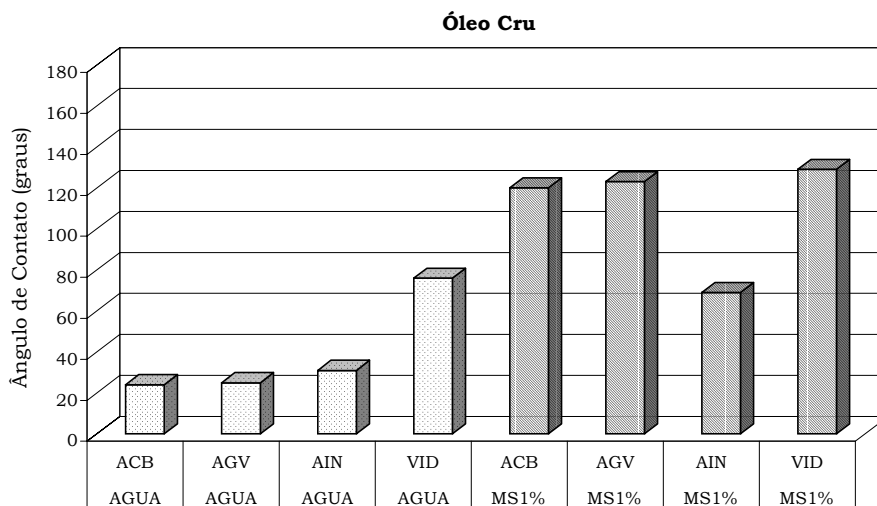


Figura 2. Ângulo de Contato – Óleo Cru

A modificação no ângulo de contato provocado pela adição de 1% de metasilicato de sódio no sentido de diminuir a molhabilidade da superfície pelo óleo é notada em maior grau para o aço carbono e galvanizado, onde se pode verificar variações de cerca de 100° no ângulo de contato com a modificação da fase aquosa. Esse efeito é muito menor para a superfície de vidro, onde a variação gira em torno de 50°. A superfície de aço inox é onde se verifica menor efeito do metasilicato de sódio na desanexação da gota de óleo da superfície – a mudança no ângulo de contato é de apenas 38°.

#### 3.3.1. Óleo Desasfaltenizado (DAO)

O DAO referido neste ensaio representa a fração do óleo cru livre de asfaltenos C5I, ou seja, equivale a fração solúvel C5S. O óleo desasfaltenizado exibe comportamento de molhabilidade semelhante para todas as superfícies estudadas. Na água e na solução de metasilicato de sódio, os ângulos de contato são elevados (em torno de 150°) e a

diferença entre os ângulos medidos nas duas fases aquosas é apenas levemente notada. Os ângulos variam entre 136 ° (no aço inox) e 149 ° (no vidro), enquanto que na solução metasilicato de sódio a amplitude da variação é de 151 ° (no aço galvanizado) a 165 ° (no vidro). O óleo desasfaltizado exibe comportamento de molhabilidade semelhante para todas as superfícies estudadas. Na água e na solução de metasilicato de sódio, os ângulos de contato são elevados (em torno de 150 °) e a diferença entre os ângulos medidos nas duas fases aquosas é apenas levemente notada. Os ângulos variam entre 136 ° (no aço inox) e 149 ° (no vidro), enquanto que na solução metasilicato de sódio a amplitude da variação é de 151 ° (no aço galvanizado) a 165 ° (no vidro).

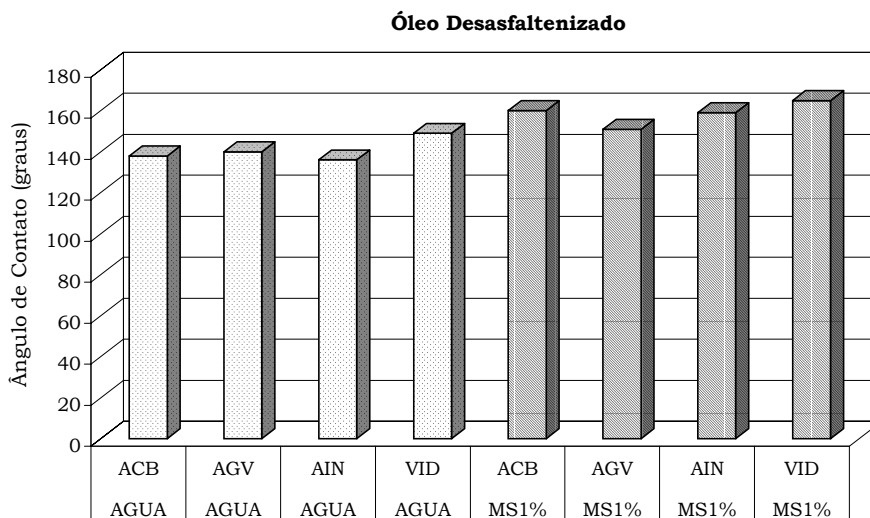


Figura 3. Ângulo de Contato – Óleo Desasfaltizado

A modificação no ângulo de contato pela ação do metasilicato é bastante tímida. Os valores dos ângulos de contato medidos em metasilicato seguem a tendência apresentada pelo óleo cru original, mas o acréscimo provocado é bem menos acentuado. De fato, os ângulos de contato que são apresentados na Figura 3 mostram que mesmo na água os ângulos são já bastante elevados (em torno de 140 °) para se esperar que a solução de metasilicato possa gerar grandes modificações.

### 3.3.1. Óleo Desacidificado (DAC)

As superfícies em estudos apresentam comportamento de molhabilidade bastante distinto frente ao óleo desacidificado.

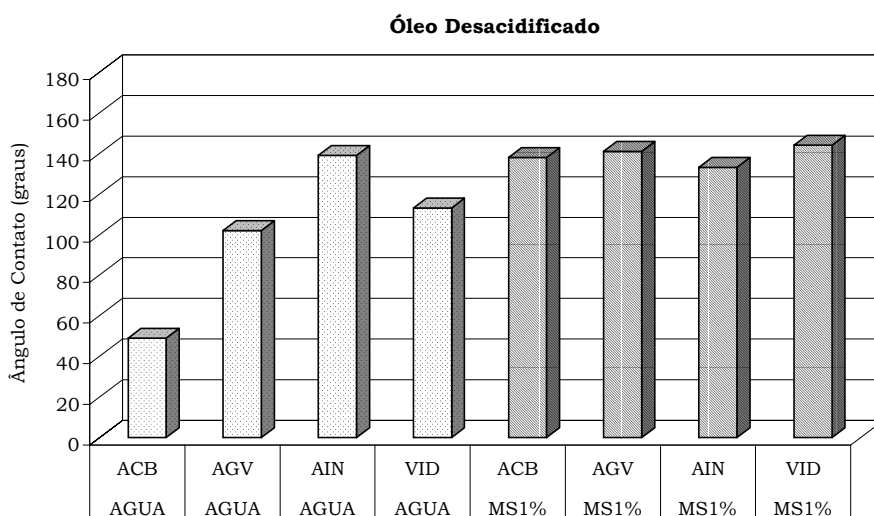


Figura 4. Ângulo de Contato – Óleo Desacidificado

O óleo desacidificado produz ângulos de contato em diversas ordens de magnitude em água. O ângulo em água é baixo para o aço carbono (em torno de 50 °), intermediário para o aço galvanizado (cerca de 100 °) e para o vidro

(cerca de 110 °) e alto para o aço inox (em torno de 140 °). Na solução de metassilicato de sódio, o comportamento de molhabilidade é bastante semelhante para todas as superfícies e se caracteriza por altos ângulos (> 130 °), o que representa baixa molhabilidade pelo óleo. O ângulo de contato na superfície de aço carbono passa de baixo valor (~50 °) a valores elevados acima de 135 °.

#### 4. Considerações Finais

O óleo cru em estudo apresenta o problema de acúmulo quando transportado através do sistema Core flow. Dados do fracionamento do petróleo são apresentados e mostram que a quantidade de material caracterizado por atividade superficial encontram-se presente em proporções consideravelmente alta neste óleo. De fato, a presença de asfaltenos e ácidos naftênicos relaciona-se com suas propriedades físico-químicas e reológicas. A extração de frações do petróleo com base em propriedades que não sejam a temperatura de ebulição ainda está por ser revista e parametrizada através de variáveis objetivas naturais do óleo. A fração ácida extraída mostra que ácidos naftênicos estão presentes no óleo em percentual menor que o dos asfaltenos. Com a extração de asfaltenos, o óleo livre desta fração possui uma série de compostos, mas espera-se apenas das resinas uma atividade interfacial mensurável.

Os dados de ângulo de contato mostram que a composição do óleo, a adição de metassilicato na fase aquosa e as características superficiais do sólido são parâmetros importantes na molhabilidade de superfícies. A complexa interação entre essas variáveis impede a elaboração de uma correlação direta entre elas. Os valores de ângulo de contato medidos estão intimamente ligados a molhabilidade da superfície. Pequenos valores de ângulo de contato estão associados com o comportamento de molhabilidade por óleo, de forma que quanto maior o ângulo de contato medido, menor será o espalhamento do óleo sobre a superfície, ou seja, maior será a tendência do óleo em desanexar-se da superfície.

As figuras 2 e 3 mostram que asfaltenos possuem grande influência na molhabilidade das superfícies dos aços e do vidro pelo óleo. Para estas superfícies a presença de asfaltenos no óleo pode causar inversão da molhabilidade de água para óleo. O efeito dos ácidos naftênicos é ilustrado na Figura 4. Nesta figura é mostrado que a ausência de ácidos não garante que a superfície será molhável pela fase aquosa. Em todas essas figuras está representado o efeito do metassilicato de sódio sobre a molhabilidade das superfícies. As superfícies de aço carbono e aço galvanizado são as que apresentam maior influência da solução salina, podendo sofrer inversão da molhabilidade de óleo para água.

As informações obtidas a partir dos resultados apresentados indicam que superfícies de aço carbono e aço galvanizado, utilizados na construção de dutos de transporte de petróleo estão sujeitas a alterações na molhabilidade devido ao efeito da presença de asfaltenos e ácidos naftênicos. É observado que a presença de metassilicato de sódio na fase aquosa pode produzir resultados satisfatórios no que se refere à eficiência de manutenção de uma molhabilidade da superfície pela fase aquosa. Isto indica que sistemas de fluxo de óleo lubrificado podem se tornar mais resistentes ao acúmulo do óleo nas suas paredes quando a fase aquosa é composta por uma solução diluída (~ 1%) de metassilicato de sódio.

#### 5. Referências

- BERETTA, A., FERRARI, P., GALBIATI, L. e ANDREINI, P.A. Horizontal Oil-Water Flow in Small Diameter Tubes. Pressure Drop. *Int. Comm. Heat Transfer*. v. 24, n. 2, p. 223-229, 1997.
- BUCKLEY, J.S., LIU, Y. e MONSTERLEET, S. Mechanisms of Wetting Alteration by Crude Oils. *Soc. Pet. Eng. J.* 54, 1998.
- FAINSTEIN, R., GREGORY-SLOAN, J. e CHRISTIE, P. *A Ocorrência de Petróleo na Costa Brasileira*. Searching for Oil and Gas in the Land of Giants, Rio de Janeiro, Brasil, 1998.
- HOEILAND, S., BARTH, T., BLOKHUS, A.M. e SKAUGE, A. The Effect of Crude Oil Acid Fractions on Wettability as Studied by Interfacial Tension and Contact Angles. *J. Petrol. Sci. Eng.* 30, p. 91-103, 2001.
- HORTA NOGUEIRA, L.A. Produção e Processamento de Petróleo e Gás Natural no Brasil: Perspectivas e Sustentabilidade nos Próximos 20 Anos. *Agência Nacional do Petróleo*, Rio de Janeiro, 2002.
- IAMASHITA, E.K., IONEMOTO, E.F., FINOCCHI, F.C., CASTRO, G.T. e PINHO, C.R.A. Análise da Produção de Marlim – Fase Piloto. *I Seminário de Tecnologia de Produção*, Salvador, 1993
- JOSEPH, D.D. Lubricated Pipelining. *Powder Technology*. 94, p. 211-215, 1997.
- KAMINSKY, R. e RADKE, C.J. Asphaltenes, Water Films and Wettability Reversal. *SPE J.* 2, p. 458-493, 1997.
- OLIVEIRA, R.C.G. e CARVALHO, C.H.M. Influência do Tipo de Emulsão sobre a Reologia do Petróleo de Marlim. *I Seminário de Tecnologia de Produção*, Salvador, 1993.
- RAMOS, A.C.S. *Asfaltenos em Petróleos Brasileiros: Agregação em Solventes Aromáticos, Desenvolvimento de Aditivos e Estabilização de Emulsões*. Campinas, SP. 2001.
- SPEIGHT, J.G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Marcel Dekker Inc. 2<sup>nd</sup> ed. 1991.
- STANDAL, S., HAAVIK, J., BLOKHUS, A.M. e SKAUGE, A. Effect of Polar Organic Components on Wettability as Studied by Adsorption and Contact Angles. *J. Petrol. Sci. Eng.* 24, p. 131-144, 1999.
- VANEGAS PRADA, J. W. *Estudo Experimental do Escoamento Anular Óleo-Água (“Core Flow”) na Elevação de Óleos Ultraviscosos*. Campinas, SP. 1999.