

MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES PARA OBTENÇÃO DE FILME LUBRIFICANTE ESTÁVEL DURANTE A PRODUÇÃO E TRANSPORTE DE ÓLEOS PESADOS PELO MÉTODO CORE-FLOW.

Silva, R.C.R.¹, Mohamed, R.S.²

¹Unicamp/FEM/DEP, caixa postal 6122, cep:13.083-970,
Campinas/SP/Brasil, Renata@dep.fem.unicamp.br

²Unicamp/FEQ/DTF, caixa postal 6066, cep:13.083-970,
Campinas/SP/Brasil Mohamed@feq.unicamp.br

Resumo – Esse trabalho estuda a utilização de um método para resolver o problema de aderência do óleo pesado na tubulação durante seu transporte pelo método do core-flow. O método escolhido foi o de oxidação da superfície para torná-la hidrofílica, impedindo a aderência do óleo na parede. Os materiais escolhidos para representar as tubulações foram polímeros PVC (policloreto de vinila), PP (polipropileno) e aço inox. Os processos de oxidação utilizados foram os que utilizam KMnO_4 1%, H_2O_2 1% e H_2O_2 8 mM e Fe^{2+} 2,5 mM (o processo conhecido como Fenton). Para quantificar a modificação de superfície, utilizou-se medidas de ângulo de contato, no sistema óleo cru/meio aquoso / superfície sólida. Os resultados revelaram a diminuição dos ângulos de contato (medidos na fase aquosa) com a oxidação de superfície indicando a tendência de superfícies para que sejam molhável pela água. Considerando valores de ângulos de contato abaixo de 20° como referência para garantir a molhabilidade pela água, pode-se dizer que as superfícies podem ser oxidadas tanto por KMnO_4 1% por 3 horas, como pode também ser utilizado o processo fenton por uma hora.

Palavras-Chave: ângulo de contato, oxidação, core-flow, molhabilidade, filme lubrificante de água.

Abstract – This paper investigates the effectiveness of the use of surface oxidation as a method to change the wetting behavior of solid surfaces to water-wet and thereby avoid oil adherence to the tubing wall during heavy oil transportation by the method of core-flow. The solid surfaces considered for the tubing walls included the polymers PVC (polyvinylchloride), PP (polypropilene) and stainless steel. The oxidation processes used KMnO_4 1%, H_2O_2 1% or H_2O_2 8 mM + Fe^{2+} 2,5 mM (Fenton process). The effect of the oxidation on the wetting behavior was evaluated through the measurement of contact angles in the water phase for the oil/brine/surface systems. The results obtained revealed the decrease of contact angles upon the formation of the oxide on the surfaces investigated indicating the alteration of the tubing wall to a surface with water-wet characteristics. Contact angles lower than 20° (which can be considered as a measure for water-wet behavior) can be obtained with oxidization treatment using KMnO_4 1% for 3 hours or with H_2O_2 8 mM + Fe^{2+} 2,5 mM (fenton process) for one hour.

Keywords: contact angle, oxidation, core-flow, wetting behavior, lubricating water-film.

1. Introdução

A importância de se recuperar o óleo pesado vem aumentando cada vez mais, em função das necessidades para suprir a queda na produção do óleo leve. Os óleos pesados são viscosos e portanto não fluem facilmente, e possuem uma alta razão carbono/hidrogenio, grandes quantidades de resíduo de carbono, asfaltenos, enxofre, nitrogênio, metais pesados, aromáticos e/ou parafinas.

Uma vez que o óleo pesado chega ao tubo de produção, existe o problema de viabilizar o seu transporte até a superfície sem que se deposite na parede do tubo. Os métodos propostos para facilitar a produção e transporte de óleo pesado procuram a redução de sua viscosidade a níveis que permitam o seu bombeamento. Entre os métodos promissores é o escoamento anular de óleo via a técnica de core-flow..

1.1. O Método Core-Flow

O método core flow consiste em pequenas injeções de água na tubulação de óleo, estabelecendo um padrão de fluxo anular, no qual um fino anel de água lubrifica o núcleo central onde se localiza o óleo. Isso é possível porque existe uma forte tendência no escoamento de dois líquidos imiscíveis a arranjar-se de tal forma que o líquido de menor viscosidade se localize na região de maior deformação (nas paredes da tubulação) lubrificando, portanto o escoamento do óleo (Prada, 1999).

A primeira menção à lubrificação por água aparece no início deste século com o pedido de patente de Isaacs & Speed (1904), onde o padrão anular era obtido por meio da rotação do tubo. Mas é no final dos anos 50 que um grupo de pesquisadores canadenses (Russel & Charles, 1959; Russel *et al*, 1959; Charles *et al*, 1961) deu início aos estudos, tanto teóricos quanto experimentais, constatando a estabilidade desse padrão de fluxo, propondo os primeiros modelos relativos para a perda de carga e a fração volumétrica das fases. Desde então, estudos de core-flow vem sendo realizados visando aplicar a tecnologia ao transporte de óleos pesados.

1.2. Problema de adesão de óleo na parede de tubulação

Um dos problemas encontrados nesse método tem a ver com a tendência do óleo de aderir às paredes da tubulação. À medida que o óleo se acumula em pontos nas paredes do duto, existe uma tendência de aumento da perda de carga, chegando algumas vezes até o bloqueio total da seção de fluxo da tubulação. Este problema tem sido motivo de diferentes trabalhos nos quais se propõem soluções para minimizá-lo.

O grau de aderência do óleo às paredes metálicas do duto, depende da composição tanto do óleo como do material interno da tubulação. Normalmente, os óleos crus que contêm maior quantidade de grupos carboxílicos (R-COO), são mais suscetíveis a contaminar as paredes metálicas do tubo (Prada, 1999).

O óleo cru, ao entrar em contato com a água, perde prótons e sua interface fica com carga elétrica negativa, enquanto que a parede contém ions ferro (Fe^{2+}). Estas diferentes cargas elétricas ajudam na contaminação das paredes pelo óleo.

Os asfaltenos também são considerados responsáveis pela alteração na molhabilidade, devido a presença de seus grupos polares que podem interagir com a superfície sólida.

Para evitar problemas de emulsificação da água no óleo e mesmo problemas de desidratação do óleo (problemas ambientais), é ideal utilizar a menor quantidade de água possível para viabilizar o core-flow. Por outro lado, quanto mais fino o filme da água, mais provável se torna que o óleo contamine as paredes do duto. De forma geral, quanto maiores as frações de água injetadas, menor é o grau de aderência, mas uma quantidade excessiva de água pode gerar outros problemas no tratamento da mistura (Prada, 1999).

Alguns problemas estão envolvidos no método core-flow, sendo esse trabalho centrado na necessidade de evitar a aderência do óleo nas paredes da tubulação.

1.3. A Solução do Problema

As estratégias utilizadas para minimizar o problema de adsorção do óleo se dividem em duas linhas principais:

- A utilização de aditivos químicos para alterar as propriedades adesivas dos fluidos
- A utilização de materiais hidrofílicos e/ou oleofóbicos como revestimento interno das tubulações.

Esses assuntos encontram-se discutidos nos trabalhos de Arney (1993) e Ribeiro et.al. (1996).

Esse trabalho tem como enfoque a segunda alternativa de solução apresentada acima, ou seja, obter superfícies hidrofílicas e/ou oleofóbicas para revestir o interior das tubulações. Para obter tal superfície foi utilizado o artifício de oxidar algumas superfícies, como polímeros e aço inox. Essas superfícies apresentam uma característica hidrofóbica inicialmente, ao serem oxidados passam a ter características hidrofílicas, provavelmente devido a formação de grupos ácidos em sua superfície, pois com a presença da carbonila, a superfície fica com a densidade de carga superficial muito alta, ou seja, um potencial zeta bem elevado, deixando então a superfície totalmente hidrofílica. Portanto, quanto maior o número de carbonilas geradas na oxidação mais hidrofílica será a superfície.

Existem vários métodos de oxidação, como por exemplo os processos envolvendo $KMnO_4$ e fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$), esses processos ocorrem por via radicalar, como mostra os trabalhos de Adams (1970), Mallakpour (2000), Huang (1993), Fenton (1894), Walling (1975).

1.4. Molhabilidade de superfície

Molhabilidade é usualmente definida como uma tendência do fluido se espalhar ou aderir sobre a superfície sólida na presença de outro fluido imiscível, sendo os dois fluidos, por exemplo, óleo e água (Craig, 1971).

Informação sobre molhabilidade é fundamental para se entender os problemas com fluxo multifásico desde a migração de óleo na rocha de origem até os mecanismos de produção primária e os processos de recuperação de óleo pesado.

O estudo desejado neste trabalho é exatamente observar a molhabilidade de superfície por água ou óleo, sendo isso feito através de medidas de ângulo de contato.

Ângulo de contato:

As medidas de ângulo de contato serão feitas para estudar as interações água e óleo com a superfície sólida.

Quando dois fluidos estão em contato com a superfície sólida, a configuração de equilíbrio das duas fases fluidas depende dos valores relativos da tensão superficial entre cada par das três fases, como na Figura 1, tensão essa que existe entre o fluido e o sólido e na interface entre os fluidos imiscíveis.

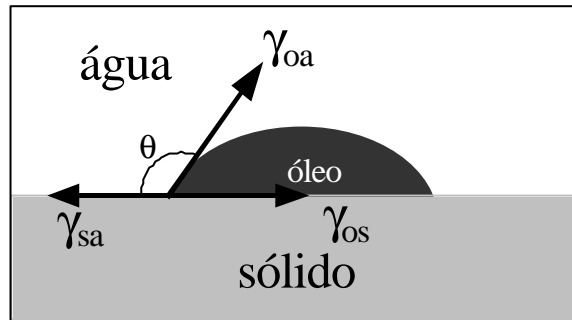


Figura 1. Ângulo de contato entre óleo/água/ sólido/

A equação que relaciona o ângulo de contato e essas tensões é a equação de Young (Kwok, 2000):

$$\gamma_{oa} \cos \theta = \gamma_{sa} - \gamma_{os} \quad (1)$$

A finalidade desse estudo será descobrir qual sistema deixa o sólido com características mais molhável pela água, ou seja, evitando que o óleo grude no sólido. Propriedades de molhabilidade dizem que superfície molhável pela água apresenta ângulo de contato menor que 90°, as de molhabilidade neutra possuem ângulo igual a 90° e as molhável pelo óleo maior do que 90°.

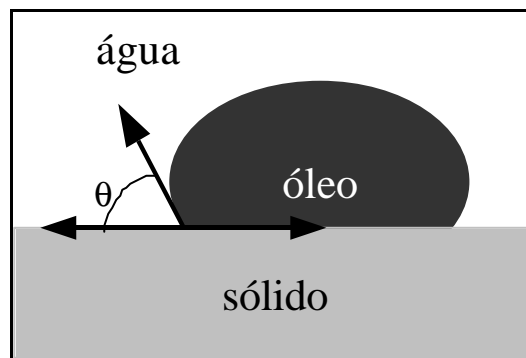


Figura 2. Superfície "water wet"
Ângulo de contato < 90°

Sendo o caso desejado para esse trabalho o da Figura 2, ou seja, quanto menor for o ângulo de contato mais molhável pela água será a superfície sólida, evitando então a aderência do óleo na superfície.

2. Objetivo

O objetivo principal deste trabalho é o estudo da oxidação de superfícies de aço e poliméricas, para se obter uma superfície hidrofílica que seja capaz de evitar a adsorção do óleo. Contribuindo assim para a eficiência do método core-flow no transporte do óleo pesado.

3. Metodologia

3.1. Medidas de Ângulo de Contato

Para fazer as medidas de ângulo de contato, foi utilizado um aquário com suporte para a placa, imerso em solução aquosa, onde o óleo era injetado na parte inferior da placa, devido a menor densidade do óleo (Figura 3).

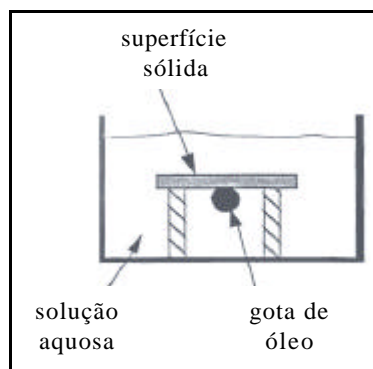


Figura 3. Esquema experimental para medidas de ângulo de contato (Ribeiro, 1994)

3.2. Materiais Utilizados

Os polímeros escolhidos foram policloreto de vinila (PVC) e polipropileno (PP). O aço escolhido foi o aço inox. Foram utilizadas placas com dimensões de 4 cm x 5 cm.

Os processos oxidativos utilizados foram os que usam KMnO_4 1%, H_2O_2 1% e Fenton.

A reação de fenton com um bom rendimento de oxidação ocorre com concentrações de H_2O_2 8 mM e Fe^{2+} 2,5 mM (Herrera-Melián, 2000).

3.3. Processo oxidativo

Após preparadas as soluções, cada placa (de cada material) ficou imersa nas respectivas soluções por diferentes tempos. Esse tempo é chamado de tempo de oxidação, onde será descoberto qual o tempo necessário para a placa oxidar a tal ponto de gerar um ângulo de contato que seja eficiente para o sistema estudado. Em todos os casos, as placas após serem oxidadas, foram hidratadas em água por 24 horas.

4. Resultados

4.1. Oxidação com KMnO_4

Na Figura 4 mostram-se os resultados de ângulos de contato obtidos com a oxidação do PVC, PP e aço inox, utilizando KMnO_4 1%:

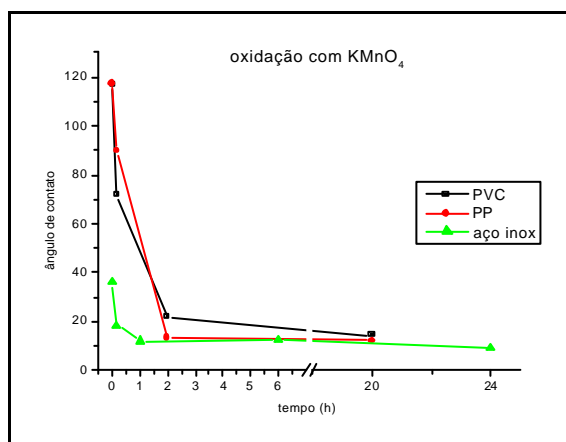


Figura 4. Ângulos de contato em função da oxidação de superfície com KMnO_4

Como pode ser observado no gráfico acima, o ângulo de contato do sistema água/óleo/superfície diminuiu de acordo com o tempo de oxidação, para todas as superfícies utilizadas. Como se pode observar na Figura 4, no ponto inicial (tempo zero, placas não tratadas com KMnO_4) as superfícies estavam hidrofóbicas (para PP e PVC), ou seja, o

óleo espalhava sobre as placas. No caso do aço inox a placa já ficou hidrofílica após a hidratação, sendo que não é uma superfície estável. Conforme foi oxidando as superfícies, elas foram se transformando, até que obteve-se superfícies totalmente hidrofílicas, com ângulos muito baixos, em torno de 15°-20°, evitando assim que o óleo adsorva na superfície.

4.2. Oxidação com H₂O₂ 1%

O gráfico da Figura 5 mostra os resultados obtidos com a oxidação do PVC, PP e aço inox, utilizando H₂O₂ 1%:

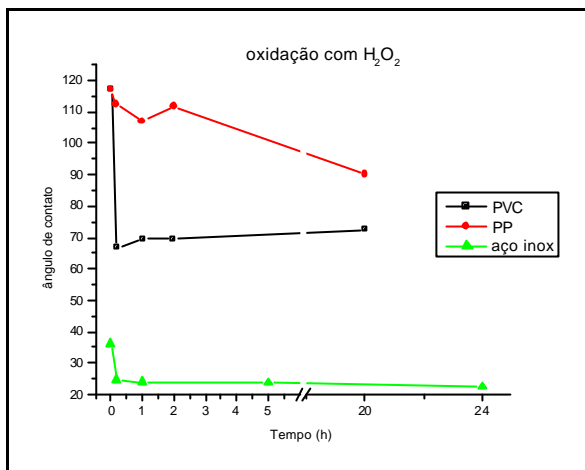


Figura 5. Ângulos de contato em função da oxidação de superfície com H₂O₂

Como pode ser observado no gráfico acima, o peróxido demora muito para oxidar os polímeros, não apresentando então resultados favoráveis. Com PP, o ângulo alcance valor de 90° somente após 20 horas,. O mesmo ocorre com o PVC, sendo que a oxidação máxima já acontece nos primeiros 10 minutos,. Para o caso do aço inox, o ângulo ficou mais baixo ainda com a oxidação, havendo também pouca variação.

4.3. Oxidação com fenton

A reação foi feita em pH = 3,0, isso foi necessário para evitar a precipitação do ferro. O gráfico da Figura 6 mostra os resultados obtidos com a oxidação do PVC, PP e aço inox utilizando o processo Fenton.

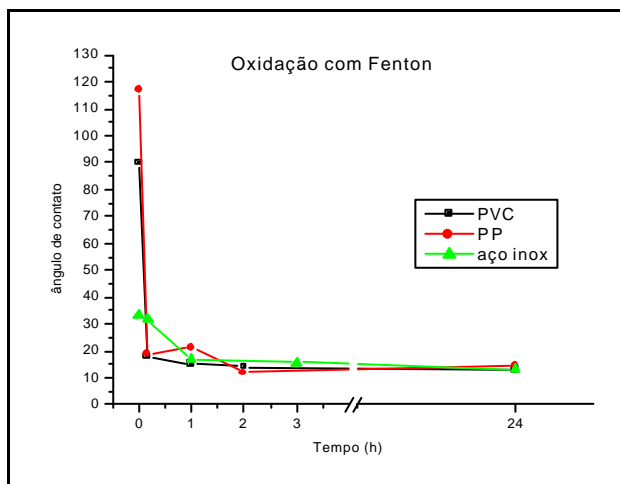


Figura 6. Ângulos de contato em função da oxidação de superfície com processo Fenton

Como pode ser observado no gráfico a cima, ao utilizar Fe²⁺ como catalisador, o processo com peróxido fica muito rápido, ou seja, em apenas 10 minutos os polímeros foram oxidados, o aço inox demorou um pouco mais, mas uma hora já foi suficiente.

5. Conclusão

Pelos resultados obtidos, pode-se dizer que tanto o método de oxidação utilizando permanganato quanto o processo fenton foram eficientes para transformar as superfícies para hidrofílicas. Considerando ângulos menores do que 20° como totalmente eficiente para o sistema em questão, pode-se dizer que 3 horas são suficientes para oxidar as superfícies estudadas quando se usa KMnO_4 ou 1 hora através do processo fenton. Os resultados mostram que as superfícies oxidadas são totalmente hidrofílicas, sendo favorável para o sistema desejado. Sendo importante ressaltar que para a total viabilidade do processo é necessário que essa superfície obtida seja tão estável a ponto de permanecer no interior da tubulação por muito tempo, uma condição que está sendo verificada.

6. Agradecimentos

Dr. Antônio C. Bannwart – DEP/FEM/UNICAMP, ANP e CNPq pelo apoio financeiro, MsC. Marcos Spitzer e Dr. Rodnei Bertazzoli – DEMA/FEM/UNICAMP pelo suporte dado com relação à superfícies estudadas.

7. Referências

- Adams, J.H., 1970. Analysis of the nonvolatile oxidation products of polypropylene I. Thermal oxidation. *J. Polym. Sci Part A-1*, 1077-1090.
- Arney, M.S., Bai, R., Guevara, E., Joseph, D.D., Liu, K., 1993. Friction factor and holdup studies for lubricated pipeline – I: experiments and correlations. *Int. J. Multiphase Flow*, 19, 1061-1076.
- Charles, M.E., Govier, G.W., Hodgson, G.W. The horizontal pipeline flow of equal density oil-water mixtures, *Can. J. Chem. Engng.* v.39, n.1, p.27-36, february 1961.
- Craig Jr., F.F., 1971. The reservoir engineering aspects on water-flooding. Monograph Series, SPE, Dallas.
- Fenton, H.J.J., 1894. *J. Chem. Soc.*, 65, 899-910.
- Herrera-Melián, J.A., Rendón, E.T., Rodríguez, J.M.D., Suárez, A.V., Campo, C.V., Peña, J.P., Mesa, J.A., 2000. Incidence of pretreatment by potassium permanganate on hazardous laboratory wastes photodegradability. *Wat. Res.*, 34(16), 3967-3976.
- Huang, C.P., Dong Ch., Tang Z., 1993. *Waste Management*, 13, 361-377.
- Isaacs, J.D., Speed, J.B., "Method of piping fluids" US Patent 759374, 1904.
- Kwok, D.Y., Neumann, A.W., 2000. Contact angle interpretation in terms of solid surface tension. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 161, 31-48.
- Mallakpour, S.E., Hajipour, A., Zadhoush, A., Mahdavian, A., 2000. Efficient and novel method for surface oxidation of polypropylene in the solid phase using microwave irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 1317-1323.
- Prada, J.W.V., 1999. Estudo experimental do escoamento anular óleo-água (core flow) na elevação de óleos ultraviscosos. Dissertação de Mestrado-UNICAMP.
- Ribeiro, G.S., Arney, M.S., Bai, R., Guevara, E., Joseph, D.D., 1996. Cemented lined pipes for water lubricated transport of heavy oil. *Int. J. Multiphase Flow*, 207-221.
- Ribeiro, Geraldo Afonso Spinelli Martins. Topics in the transport and rheology of heavy crude oils, Minneapolis; Graduate School, University of Minnesota, 1994. PhD Dissertation.
- Russel, T.W.F., Charles, M.E. The Effect of the less viscous liquid in the laminar flow of two-immiscible liquids, *Can. J. Chem. Engng.* v.37, n.1, p.18-24, february 1959.
- Russel, T.W.F., Hodgson, G.W., Govier, G.W. Horizontal pipeline flow of mixtures of oil and water, *Can. J. Chem. Engng.* v.37, n.1, p.9-17, february 1959.
- Walling, Ch., 1975. *Acc. Chem. Res.*, 8, 125-131.