OTIMIZAÇÃO DOS VOLUMES DOS SOLVENTES NA DETERMINAÇÃO DE COEFICIENTES DE PARTIÇÃO

Rubens M. Moreira, Polyana F. F. Martins, Amenônia M. F. Pinto

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CNEN, Rua Mário Werneck S/N,
Campus da UFMG- Pampulha, CEP: 30123-970, Belo Horizonte, M.G.
rubens@cdtn.br, pffm@cdtn.br, amfp@cdtn,br

Resumo – Em experimentos para a determinação de coeficientes de partição de um soluto entre dois solventes líquidos imiscíveis é comum usar volumes diferentes destas fases, principalmente o soluto for muito mais solúvel em uma das fases do que na outra. Este trabalho indica um método para se otimizar a razão volumétrica entre as duas fases nos testes em batelada. È empregado um critério estatístico para minimizar as incertezas no valor do coeficiente de partição medido. Mas, nem sempre a razão volumétrica ótima é praticável; dependendo da magnitude do coeficiente de partição um dos volumes calculados pelo método pode ser muito maior do que o outro, o que coloca dificuldades práticas para a condução do teste. O trabalho faz também uma avaliação das conseqüências de se usar uma razão volumétrica não otimizada.

Palavras-Chave: partição, coeficiente de partição; traçadores, otimização.

Abstract – Different volumes of immiscible liquid solvents are usually employed in partition tests between these two phases, especially when the solute is much more soluble in one of the solvents. This paper presents a method for the optimization of the volume ration between the two solvents in batch tests. The optimization is based on statistical criteria in such a way that the uncertainties in the measured value of the partition coefficient are minimized. However, it is not always feasible to use the optimal volumetric ratio; depending on the magnitude of the partition coefficient one of the volumes estimated by the method can be much higher than the other, and this places serious experimental difficulties to the execution of the partition test. The paper also evaluates the consequences of employing a experimentally feasible non-optimized volumetric ratio.

Keywords: partition partition coefficient, tracers, optimization.

1. Introdução

A partição de um soluto entre duas fases ou dois solventes imiscíveis é um processo muito antigo, desde tempos remotos é usada com diversas variantes técnicas para extrair, por exemplo, essências de flores. Há mais de um século já vem sendo amplamente utilizada em diversos ramos das ciências e das tecnologias. Nas diversas situações de interesse tanto o soluto como os solventes aparecem em diferentes estados físicos. Destarte a partição abarca uma gama de fenômenos que se estende da extração de contaminantes metálicos por solventes em plantas de tratamento de efluentes industriais à correlação do caráter lipofílico com as propriedades biológicas de um conjunto de congêneres.

Não obstante são raras compilações minimamente extensas de valores deste parâmetro, de forma que comumente tem-se que recorrer aos testes de laboratório quando, entre as praticamente infinitas combinações possíveis, se depara com uma nova combinação dos três componentes (soluto, solvente 1 e solvente 2) de um sistema onde se tem o contacto de soluções imiscíveis de um mesmo soluto.

Uma compreensão mais aprofundada dos princípios e mecanismos básicos envolvidos no fenômeno da distribuição dos solutos entre fases, expresso na forma de relações termodinâmicas, representaria uma base ideal para a estimativa, ou pelo menos para a correlação, de coeficientes de partição. Contudo, mesmo em anos recentes a vasta maioria de medições de coeficientes de partição estão relacionadas com a demanda imediata de dados para o tratamento problemas correntes e não para a compreensão da natureza do fenômeno (Leo et al., 1971).

A abordagem teórica mais geral estabelece para a partição uma lei análoga à lei de Henry para a dissolução de gases em líquidos:

$$m/p = K \tag{1}$$

onde m = massa do gás dissolvido por unidade de volume do líquido, p = pressão à temperatura constante e K é o coeficiente de partição. Sendo a concentração das moléculas na fase gasosa proporcional à pressão, pode-se substituir p por C_G. Assim, designando por C_L a razão (massa)/(volume unitário de gás em solução), a Equação 1 pode ser reescrita:

$$C_L/C_G = K \tag{2}$$

Ou seja: mesmo que as quantidades totais variassem, as concentrações de quaisquer espécies moleculares em duas fases em equilíbrio manter-se-iam em uma proporção constante (pelo menos enquanto os coeficientes de atividade se mantiverem constantes). A limitação da lei de Henry é não prever interações solvente-soluto ou solvente-solvente, que na prática introduzem desvios de difícil previsão neste tão singelo comportamento. No entanto a Equação 2 continua a valer como uma definição do coeficiente de partição, que pode por ela ser quantificado com base em medidas experimentais das concentrações nas respectivas fases.

2. Coeficiente de Partição Água-óleo

Nos processos de produção assistida do petróleo são injetados fluidos a diferentes temperaturas no reservatório com a função de "empurrar" o óleo residual para fora dos poros em que estão alojados. O mais comum destes fluidos é a água. Para observar e quantificar a eficiências destas operações é comum adicionar traçadores aos fluidos injetados. Estes traçadores devem permanecer na fase aquosa se o objetivo é avaliar o desempenho da mesma (IAEA, 2004), ou repartir-se entre a fase aquosa e a oleosa em uma proporção definida se o objetivo está relacionado com a determinação da saturação de óleo residual (IAEA, 2003).

Definiremos o coeficiente de partição entre as fases oleosa e aquosa como

$$K_{oa} = \frac{\text{Concentração do soluto na fase oleosa}}{\text{Concentração do soluto na fase aquosa}} = \frac{C_o}{C_a} \tag{3}$$

Para um traçador usado para a avaliação do desempenho do fluido injetado deve se comportar tal e qual o dito fluido; sendo este a água o ideal é ser o coeficiente de partição água-óleo $K_{oa} \approx 0$. Para a determinação da saturação de óleo residual (S_{or}) usa-se a relação (Zemel, 1995; Thomas, 2001)

$$S_{or} = \frac{\beta}{K_{oa} + \beta} \tag{4}$$

onde β é a razão entre os tempos que o traçador passa nas fases estacionária (óleo) e móvel (fluido deslocante). É patente a necessidade de se ter o coeficiente de partição K_{oa} = constante. Em ambos os caso é imprescindível conhecer o valor do coeficiente K_{oa} nas condições reinantes no reservatório.

Do que foi rapidamente apresentado, fica clara a importância de se ter um valor o mais representativo possível para K_{oa}. Obviamente estes valores não estarão disponíveis na literatura e torna-se forçoso medi-los por alguma técnica experimental confiável.

3. Métodos Experimentais, seus Percalços e Superações

O método experimental majoritariamente utilizado para a determinação dos coeficientes de partição consiste em tão simplesmente em agitar, sacudir ou bascular um soluto junto com os dois solventes imiscíveis em algum tipo de recipiente e medir as concentrações em uma ou em ambas as fases após a separação das mesmas. Esta aparentemente radical simplicidade do método prova ser ilusória em muitas situações que envolvem óleos crus. Freqüentemente é muito difícil, beirando a impossibilidade, promover e obter um eficiente contacto entre as duas fases. O traçador, por definição, é utilizado em baixíssimas concentrações e pode ser adsorvido nas paredes do recipiente utilizado no teste.

A quantificação dos traçadores nas duas fases pelas mesmas técnicas analíticas é freqüentemente impossível no caso da água e do óleo. Os traçadores radioativos comumente empregados nos testes de eficiência da recuperação assistida de óleo padecem deste constrangimento, posto ser normalmente impossível reproduzir as mesmas condições de geometria em relação aos detectores, bem como evitar ou corrigir diferenças na auto-absorção das radiações pelas próprias amostras. Nestes casos podem-se medir as concentrações antes e depois do contacto apenas na fase aquosa e inferir por diferença a concentração do soluto migrado para a fase oleosa.

Uma das mais vexatórias dificuldades está relacionada com as grandes diferenças nas solubilidades do soluto em cada fase, que é justamente o que se deseja quando se usam traçadores lipofóbicos para avaliar o desempenho do fluido injetado na recuperação assistida. Sendo o volume da fase oleosa bem menor que o da fase aquosa, pequenos erros na medição da concentração do traçador nesta última ampliam os erros nas concentrações calculadas da fase oleosa.

Por exemplo, suponhamos um soluto com $K_{oa} = 0{,}005$, ambos solventes com volumes iguais a 100 mL, uma atividade específica de radiotraçador igual 10 Bq/mL (1 Bq = 1 desintegração/segundo) e uma eficiência de detecção igual a 100 %. Após o contacto a fase aquosa ainda reterá 995 Bq do radiotraçador. Supondo o erro inerente à contagem do traçador de 1 Bq/100 mL, o valor de K_{oa} variará entre 0,00402 e 0,00604. Porém, se os volumes usados fossem 200 mL de óleo e 5 mL de água, a fase aquosa conteria inicialmente 2000 Bq e, com o mesmo nível de incerteza nas contagens, o valor do coeficiente de partição ficaria limitado à faixa $0{,}004644 < K_{oa} < 0{,}005364$ (para um traçador não radioativo, o mesmo raciocínio se aplica, tocando a unidade Bq por mL).

Evidentemente a razão volumétrica óleo/água neste último caso seria dificilmente manejável em um procedimento de agitação. Trata-se pois de, em cada situação:

- Definir qual seria a razão volumétrica ótima.
- Estimar as incertezas que desvios deste *optimum* acarretariam.

4. Otimização da Razão Volumétrica

Suporemos um teste de determinação de K_{oa} em que todo o soluto esteja inicialmente na fase aquosa. Seja m_a a sua massa e sejam m_{af} e m_o as massas de soluto em cada fase após o teste. Sejam V_a e V_o os volumes das fases. Pela definição do coeficiente de partição

$$K_{oa} = \frac{m_o / V_o}{m_{af} / V_a} = \frac{V_a}{V_o}\left(\frac{m_a - m_{af}}{m_{af}}\right) \tag{5}$$

de onde se deduz que

$$m_o = \frac{m_a K_{oa}}{1 + \left(V_a / V_o\right)} \tag{6}$$

$$m_{af} = \frac{m_a}{1 + \left(V_o / V_a\right) K_{oa}} \tag{7}$$

Supondo uma incerteza ΔK_{oa} no coeficiente de partição experimentalmente medido, isto é que o valor exato esteja dentro de 1/2 ΔK_{oa} a cada lado do valor experimental K_{oa} , com um determinado grau de confiança de 95 %, e sendo ε o erro experimental nas determinações analíticas das massas m_a , m_{af} e m_o , tem-se:

$$K_{oa} \pm 1/2\ \Delta K_{oa} = \frac{V_a}{V_o}\left(\frac{m_a - m_{af} \pm \varepsilon}{m_{af} \mp \varepsilon}\right) \tag{8}$$

que, após alguma manipulação, fornece:

$$\Delta K_{oa} = \left(\frac{2\ m_a \varepsilon}{m_{af}^2 - \varepsilon^2}\right) R_v \tag{9}$$

onde $R_v = V_a/V_o$ é a razão volumétrica que justamente se deseja otimizar. Assim, retomando o exemplo que ilustrou a Seção 3, onde ε = 2 Bq/2000 mL e m_{af} = 1666,67 pela Equação 7

$$\Delta K_{oa} = \left(\frac{2 \times 2000 \times 20}{1666{,}67^2 - 400}\right) \times \frac{5}{200} = 0{,}0007201$$

que se iguala à faixa de incerteza obtida na Seção 3:

$$\Delta K_{oa} = \left(K_{oa} + 1/2\ \Delta K_{oa}\right) - \left(K_{oa} - 1/2\ \Delta K_{oa}\right) = 0{,}005364 - 0{,}004644 = 0{,}00072$$

A Equação 7 permite que a variável não independente m_{af} seja eliminada na Equação 9, que se transforma em

$$\Delta K_{oa} = \frac{2\ m_a\ \varepsilon\ R_v \left(1 + K_{oa}/R_v\right)^2}{m_a^2 - \varepsilon^2 \left(1 + K_{oa}/R_v\right)^2} \tag{10}$$

O *optimum* de R_v é aquele valor para o qual a incerteza ΔK_{oa} é a menor possível:

$$\frac{d\,\Delta K_{oa}}{d\,R_v} = 0 \tag{11}$$

e derivando a expressão para ΔK_{oa} obtém,-se uma expressão bastante simples para o valor ótimo da razão volumétrica:

$$R_{v,min} = \left(\frac{m^2 - 6\,\varepsilon^2}{m^2}\right) K_{oa} \tag{12}$$

5. Aplicação do Método

Dada a facilidade de utilização de planilhas eletrônicas, esta ferramenta pode ser eficiente, especialmente ao facultar uma pesquisa da variação da incerteza nas imediações do valor ótimo de R_v. As magnitudes das incertezas podem ser melhor avaliadas pela incerteza relativa $\Delta K_{oa}/ K_{oa}$.

Como ilustração, trabalhando com base na Equação 10, arbitrando os seguintes valores para as variáveis experimentais:

Caso 1: Soluto hidrofóbico	Caso 2: Soluto hidrofílico
m_a = 20 mL	m_a = 20 mL
ε = 0,05 Bq/mL	ε = 0,05 Bq/mL
K_{or} = 200	K_{or} = 0,005

Para auxiliar a visualização são mostrados na Tabela 1 alguns dos valores da incerteza relativa do coeficiente de partição, $\Delta K_{oa}/ K_{oa}$, em função da razão volumétrica, R_v , calculados pela Equação 10. Com o erro analítico ε = 0,05 Bq/mL obteve-se para o soluto hidrofóbico uma razão volumétrica ótima $V_{óleo}/V_{água}$ = 200 e para o soluto hidrofílico obteve-se $V_{óleo}/V_{água}$ = 0,005 = 1/200. Seqüências mais numerosas de valores calculados pela planilha eletrônica são plotados nas Figuras 1 e 2. Note que os eixos das abscissas nestas figuras estão em escala logarítmica; isto porque as variações notáveis na função $\Delta K_{oa}/ K_{oa} = f(R_v)$ somente ocorrem para da razão volumétrica próximos da unidade. Sendo

assim afastamentos relativamente grandes dos *optima* das razões volumétricas nos exemplos acima não redundariam em grandes acréscimos da incerteza em K_{oa}. Esta só se torna sensível à razão volumétrica na faixa $0,1 < R_v < 10$.

Tabela 1. Variação da incerteza relativa em função da razão volumétrica

Soluto hidrofóbico		Soluto hidrofílico	
R_v	$\Delta K_{oa}/ K_{oa}$	R_v	$\Delta K_{oa}/ K_{oa}$
1	1,35	1	1,01
2	0,545	0,5	0,510
10	0,111	0,1	0,110
50	0.0313	0,05	0,0605
100	0,0225	0,01	0,0225
200	0,0200	0,005	0,0200
500	0,0245	0,001	0,0360
750	0,0301	0,0005	0,0605
1000	0,036	0,00013	0,2044

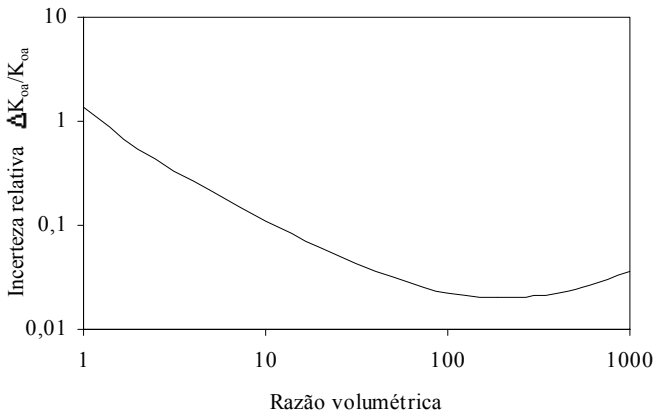

Figura 1. Variação da incerteza com a razão volumétrica - Soluto hidrofóbico.

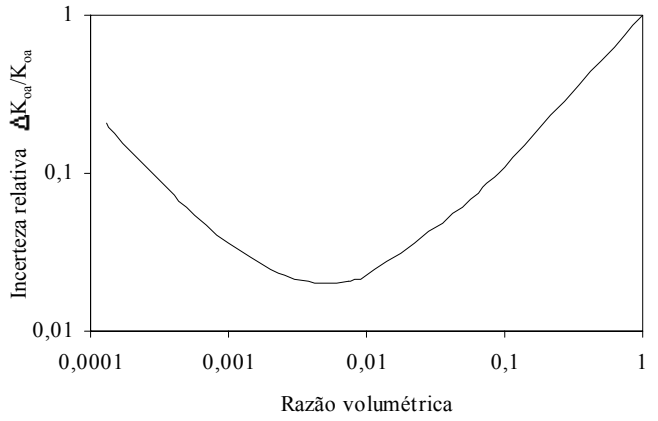

Figura 2. Variação da incerteza com a razão volumétrica - Soluto hidrofílico.

Trabalhando com a Equação 12 pode-se observar como a razão volumétrica ótima varia com o erro analítico, para vários níveis de grandeza do coeficiente de partição. A Figura 3 ilustra esta influência.

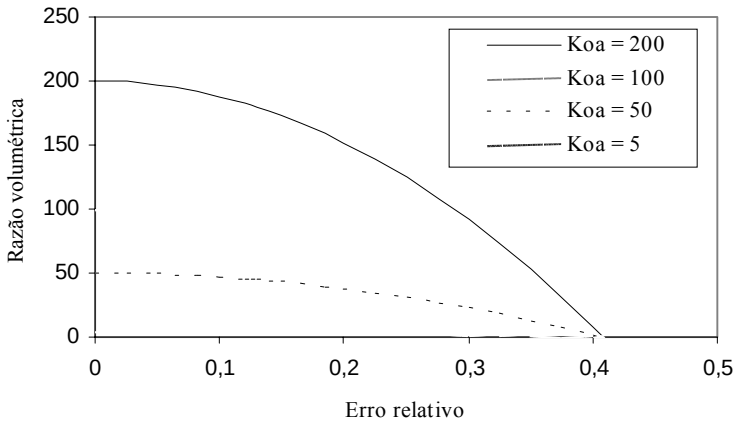

Figura 3. *Optima* da razão volumétrica, dados os erros analíticos e estimativas do coeficiente de partição.

6. Conclusões

As Figuras 1 e 2 são representativas de duas situações básicas encontradas na prática dos traçadores, tanto para a marcação dos fluidos deslocantes nos métodos de recuperação, quanto para a avaliação da S_{or}. É possível utilizar a metodologia aqui exposta e fundamentada, para guiar uma decisão ser tomada logo no início dos testes par a medição do coeficiente de partição e que diz respeito à razão volumétrica mais adequada, no sentido de minimizar a incerteza do procedimento analítico. Ou seja: que proporção entre os volumes de água e de óleo deve ser utilizada no teste?

A característica mais notável das curvas de incertezas são as tênues taxas de variação da incerteza em faixas bastante largas no entorno do ponto ótimo. No exemplo de soluto hidrofóbico ilustrado na Figura 1 tem-se a incerteza mínima quando $R_v = 200$, contudo a incerteza relativa não é muito maior que o valor $(\Delta K_{oa}/ K_{oa})_{ótimo}$ para valores de $R_v \sim 10$. Da mesma maneira, no exemplo dos solutos hidrofílicos na Figura 2, tem-se $(\Delta K_{oa}/ K_{oa})_{ótimo} = 0{,}005$, porém a incerteza não é muito maior para razões volumétricas de até aproximadamente 0,1 (ou seja: $V_{óleo} = 10\ V_{água}$).

Esta característica do teste de determinação do coeficiente de partição é benéfica na prática pois permite que composições de volumes não tão afastadas da razão volumétrica 1:1 possam ser empregadas sem maiores prejuízos enquanto às incertezas, mesmo quando os solutos são notavelmente hidrofóbicos ou hidrofílicos. É fácil compreender como isto evita, por exemplo, dificuldades práticas para lidar com proporções da ordem $V_{óleo} > 10\ V_{água}$.

O comportamento previsto pela Equação 12 permite ainda adendar algumas conclusões quanto ao efeito de alterações na quantidade de traçador e no erro analítico que se comete ao medi-lo. De uma maneira geral conclui-se que, quando a determinação de K_{oa} é feita medindo-se as alterações do soluto em apenas uma das fases:

- As variações nas incertezas em K_{oa} são pequenas em extensas faixas entorno da razão volumétrica ótima.
- As variações das incertezas em K_{oa} só são acentuadas no entorno da razão volumétrica $V_{óleo}$:$V_{água}$ :: 1:1.
- As razões volumétricas ótimas não são sensíveis às quantidades (massas ou atividades) de traçador, desde que estas não sejam excessivamente reduzidas.
- As razões volumétricas ótimas não são sensíveis ao erro analítico, desde que esteja dentro de limites aceitáveis (erro relativo < 0,25).

7. Agradecimentos

Os autores agradecem a FINEP- Financiadora de Estudos e Projetos do Ministério de Ciência e Tecnologia, que financiou o projeto de pesquisa do qual este trabalho derivou.

8. Referências

IAEA, *Radiotracer applications in industry – a guidebook*, Technical Report Series no. 423, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2004.

IAEA, *Tracer applications in oil field investigations*, Report of a Regional Cooperative Agreement, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2003.

LEO, A., CORWIN, H., ELKINS, D. Partition coefficients and their uses. *Chem. Reviews*, v. 71, n. 6, p. 525-616, 1971.

THOMAS, J. E. (Ed.) *Fundamentos de engenharia de petróleo*, Editora Interciência,Rio de Janeiro, 2001.

ZEMEL, B. *Tracers in the oil field.* Elsevier Science, Amsterdam, 1995.