



PRH ANP-14
PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS ANP-14

UFRN
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

prh
Programa de Recursos Humanos da ANP

anp
Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BR PETROBRAS

Dissertação de Mestrado

Influência de sistemas microemulsionados na molhabilidade de arenito e na recuperação avançada de petróleo

Priscilla Cibelle Oliveira de Souza Firmino

Natal, Janeiro de 2016

Priscilla Cibelle Oliveira de Souza Firmino

INFLUÊNCIA DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS NA
MOLHABILIDADE DE ARENITO E NA RECUPERAÇÃO
AVANÇADA DE PETRÓLEO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do título de Mestre, na área de concentração de Tecnologia de tensoativos.

Orientador: Dr^a. Tereza Neuma de Castro Dantas.

Natal/RN

2016

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / DEQ
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolás Sólino".

Firmino, Priscilla Cibelle Oliveira de Souza.

Influência de sistemas microemulsionados na molhabilidade de arenito e na recuperação avançada de petróleo / Priscilla Cibelle Oliveira de Souza Firmino. - Natal, 2016.

112 f.: il.

Orientador: Tereza Neuma de Castro Dantas.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

1. Indústria petrolífera - Dissertação. 2. Microemulsão - Dissertação. 3. Arenito - Dissertação. 4. Molhabilidade - Dissertação. 5. Tensoativos - Dissertação. I. Dantas, Tereza Neuma de Castro. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 665.6/.7(043.3)

Priscilla Cibelle Oliveira de Souza Firmino

Influência de sistemas microemulsionados na molhabilidade de arenito e na recuperação avançada de petróleo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado (a) em 27 de janeiro de 2016



Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Orientadora – UFRN



Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Membro Interno – UFRN



Prof. Dr. Marcos Allyson Felipe Rodrigues

Membro Interno – UFRN



Prof. Dr. Alexandre Gurgel

Membro Externo – UFV

Dedico este trabalho, em especial, a minha mãe Edvania de Oliveira e ao meu esposo e grande amor Daniel da Costa Firmino, ambos pelo apoio, dedicação e confiança em todos os momentos da minha vida.

Agradeço ao Senhor Jesus, meu pai e amigo, por suas bênçãos e misericórdia. Por nos momentos mais difíceis mostrar-se ao meu lado, me dando força e perseverança para concluir esta dissertação.

Agradeço à minha mãe, Edvânia de Oliveira, pelo apoio em todos momentos, inclusive nos mais inusitados, como me acompanhar em feriados e finais de semana ao laboratório. Obrigada pelo encorajamento e amor incondicional sempre.

Agradeço ao meu esposo, Daniel da Costa Firmino, pelo carinho, apoio, confiança no meu trabalho e compreensão para os momentos em que era necessário me ausentar para realizar minhas atividades. Obrigada meu amor por ser um porto seguro em minha vida.

Agradeço a Professora Doutora Tereza Neuma de Castro Dantas pela orientação, conselhos e advertências, que me ajudaram a chegar ao fim deste trabalho e crescer profissionalmente aprendendo com ela a responsabilidade do trabalho que desempenhamos.

Agradeço ainda aos demais colaboradores que contribuíram com este trabalho: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto, Profa. Dra. Vanessa Cristina Santanna, Dra. Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura, Prof. Dr. Marcos Allyson Felipe Rodrigues Prof. Dr. Alexandre Gurgel.

Um agradecimento especial à doutoranda e amiga Ana Paula Justino Soares, pela colaboração para o desenvolvimento desta dissertação. Agradeço pelos conselhos, ideias, apoio nos momentos mais críticos e, principalmente, pela amizade desde antes da elaboração deste trabalho e com certeza para toda vida.

Um agradecimento especial à doutoranda e amiga Tamyris Thaise Costa de Souza, pela colaboração em diversos momentos no decorrer deste trabalho. Agradeço pela ajuda nos experimentos, pelos conselhos e correções, e por ter sempre conhecimento a compartilhar comigo. Agradeço de maneira especial pela amizade.

Um agradecimento especial à doutoranda e amiga Zildiane Meneses, pela generosidade em acompanhar e auxiliar nos ensaios de recuperação.

Aos estudantes Andrey Costa de Oliveira, pelo auxílio no ensaio de diâmetro de partícula, George Leandro Ramos Ferreira e Raynersson Alex Bezerril, pela ajuda nos ensaios de recuperação.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Tecnologia de Tensoativos, pelo apoio e troca de conhecimentos e momentos de descontração, em especial aos amigos: Yasmine Isis, Ewerton Richard, Jussara Câmara, Yuri Kamosaki, Manoel Carneiro, e o amigo Samuel Ebenézer do Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás – Nupeg, deixo meu agradecimento.

Agradeço a Agência Nacional de Petróleo – ANP, em especial a Petrobras e ao PRH-14, como também ao Centro Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico – CNPq, pelo apoio financeiro e por incentivar os estudos na área de petróleo e gás.

Ao PPGEQ, LTT e ao NUPEG, pela estrutura e suporte.

RESUMO

FIRMINO, Priscilla Cibelle Oliveira de Souza – Estudo da influência de sistemas microemulsionados na molhabilidade de arenitos e na recuperação avançada de petróleo. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia Química, Linha de Pesquisa: Ciência e Tecnologia de Tenssoativos, Natal-RN, Brasil.

Orientadora: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

As rochas do tipo arenito são comumente responsáveis por acumulação de petróleo. A molhabilidade é um parâmetro importante nas propriedades físicas do reservatório, uma vez que interfere em características como a permeabilidade relativa à fase aquosa, a distribuição de óleo residual no reservatório, as características de exploração com produção excessiva de água e a recuperação do petróleo bruto. Este estudo consistiu em aplicar diferentes tipos de sistemas microemulsionados – SME – nos reservatórios de arenito e avaliar as suas influências na molhabilidade e na recuperação do petróleo residual. Para tanto, foram obtidos quatro sistemas microemulsionados, diferindo quanto à natureza iônica dos tensoativos (iônicos e não iônico). Os sistemas obtidos revelaram microemulsões que foram caracterizadas através de análises de tensão superficial, massa específica, diâmetro de partícula e viscosidade numa faixa de temperatura de 30 a 70°C. O petróleo estudado foi caracterizado como do tipo leve e a rocha arenito era proveniente da formação Botucatu. O estudo da influência dos sistemas microemulsionados na molhabilidade do arenito foi realizado através de medidas de ângulos de contato utilizando como parâmetros o tempo de tratamento da rocha com os SME e o tempo após o contato salmoura-superfície, verificando o comportamento da variação de ângulo. Os resultados desse estudo mostraram que a rocha, inicialmente molhável ao óleo, após tratamento com os SME, teve sua molhabilidade modificada para molhabilidade mista, adquirindo preferência pela água. Em relação ao tempo de contato rocha-SME, foi evidenciado que a molhabilidade da rocha teve mais alteração quando houve maior tempo de contato entre sua superfície e os sistemas microemulsionados, como também que só houve uma redução significativa para os primeiros 5 minutos de interação entre a superfície já tratada e a salmoura. Os melhores resultados foram para o sistema microemulsionado aniônico de tensoativo sintetizado, o catiônico comercial, o aniônico comercial e não iônico comercial, respectivamente. Para a atuação dos sistemas na recuperação avançada de petróleo, todos apresentaram um percentual significativo de óleo recuperado, com os melhores resultados para os sistemas aniônicos, que atingiram um percentual de 80% de recuperação, comprovando os resultados do estudo da molhabilidade, que mostrou a influência desta propriedade sobre a interação entre os fluidos e a rocha reservatório e a capacidade de aplicação dos sistemas microemulsionados para a recuperação avançada de petróleo em reservatórios de arenito.

Palavras-Chave: Microemulsão. Arenito. Molhabilidade. Recuperação Avançada de Petróleo.

ABSTRACT

Sandstone-type reservoir rocks are commonly responsible for oil accumulation. The wettability is an important parameter for the physical properties of the container, since it interferes in characteristics such as relative permeability to the aqueous phase, residual oil distribution in the reservoir, operating characteristics with waterflood and recovery of crude oil. This study applied different types of microemulsion systems - MES - in sandstone reservoirs and evaluated their influences on wettability and residual oil recovery. For this purpose, four microemulsion were prepared by changing the nature of ionic surfactants (ionic and nonionic). Microemulsions could then be characterized by surface tension analysis, density, particle diameter and viscosity in the temperature range 30° C to 70° C. The studied oil was described as light and the sandstone rock was derived from the Botucatu formation. The study of the influence of microemulsion systems on sandstone wettability was performed by contact angle measurements using as parameters the rock treatment time with the MES and the time after the brine surface contact by checking the angle variation behavior. In the study results, the rock was initially wettable to oil and had its wettability changed to mixed wettability after treatment with MES, obtaining preference for water. Regarding rock-MES contact time, it was observed that the rock wettability changed more when the contact time between the surface and the microemulsion systems was longer. It was also noted only a significant reduction for the first 5 minutes of interaction between the treated surface and brine. The synthesized anionic surfactant, commercial cationic, commercial anionic and commercial nonionic microemulsion systems presented the best results, respectively. With regard to enhanced oil recovery performance, all systems showed a significant percentage of recovered oil, with the anionic systems presenting the best results. A percentage of 80% recovery was reached, confirming the wettability study results, which pointed the influence of this property on the interaction of fluids and reservoir rock, and the ability of microemulsion systems to perform enhanced oil recovery in sandstone reservoirs.

Keywords: Microemulsion. Sandstone. Wettability. Enhanced oil recovery.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma esquemático das etapas constituintes do processo de produção de petróleo.	21
Figura 2 – Escala utilizada para o ângulo de contato na determinação da preferência de molhabilidade.	25
Figura 3 – Representação esquemática da molhabilidade mista (A) e molhabilidade fracionária (B).	26
Figura 4 – Distribuição de fluidos em um reservatório molhado pela água.	27
Figura 5 – Representação esquemática de uma molécula de tensoativo.	30
Figura 6 – Ilustração representativa da classificação dos tensoativos.	31
Figura 7 – Ilustração de organização das moléculas de tensoativo em uma micela.	34
Figura 8 – Representação de uma micela direta (a) e inversa (b).	34
Figura 9 – Distribuição de um tensoativo em solução aquosa.	35
Figura 10 – Representação da classificação de Winsor em diagramas pseudoternários.	37
Figura 11 – Fluxograma com a metodologia geral do trabalho.	48
Figura 12 – Sistema de refluxo para síntese de OCS.	50
Figura 13 – Processo de saponificação do óleo de coco. A figura da esquerda mostra o início do processo e a da direita o OCS cristalizado.	51
Figura 14 – Representação esquemática do tensiômetro: dois tubos capilares e um termostato.	53
Figura 15 – Reômetro Haack Maars.	54
Figura 16 – Plugue de arenito da formação Botucatu.	55
Figura 17 – Sistema para medição de porosidade.	56
Figura 18 – Pastilha de rocha arenito utilizada no ensaio de molhabilidade.	57
Figura 19 – Pastilhas de arenito após o tratamento final com microemulsão.	58
Figura 20 – Tensiômetro Kruss	59
Figura 21 – Equipamento de recuperação <i>core flooding system</i> .	60
Figura 22 – Diagrama pseudoternário do sistema composto por tensoativo não iônico Alkonat L90, butanol, querosene e água destilada.	65
Figura 23 – Diagrama pseudoternário do sistema composto por tensoativo catiônico C16TAB, butanol, querosene e água destilada.	65
Figura 24 – Diagrama pseudoternário com sistema composto por tensoativo aniônico comercial SDS, butanol, querosene e água destilada.	66
Figura 25 – Diagrama pseudoternário com sistema composto por tensoativo aniônico sintetizado OCS, butanol, querosene e água destilada.	66
Figura 26 – Variação da tensão superficial dos sistemas microemulsionados com a temperatura.	68
Figura 27 – Comportamento da tensão de cisalhamento (Pa) com a taxa de cisalhamento (s^{-1}) para o petróleo de Ubarana a 30 °C, 50 °C e 70 °C.	72
Figura 28 – Comportamento reológico dos SME na temperatura de 30°C.	73
Figura 29 – Comportamento reológico dos SME na temperatura de 50°C.	73

Figura 30 – Comportamento reológico dos SME na temperaturas de 70°C.	74
Figura 31 – Amostras de arenito sem tratamento molhadas com uma gota de a) KCl 2% e b) petróleo de Ubarana.	77
Figura 32 – Esquema de uma rocha com molhabilidade ao óleo.	78
Figura 33 – Medidas de ângulo de contato para o arenito sem e com tratamento ao ser molhado pelo KCl 2% e pelo óleo de Ubarana.	79
Figura 34 – Variação do ângulo de contato com o tempo de tratamento da rocha pelos sistemas microemulsionados ao receber a gota de KCl 2%.	81
Figura 35 – Variação do ângulo de contato com o tempo de tratamento da rocha pelos sistemas microemulsionados ao receber a gota de KCl 2%.	82
Figura 36 – Evolução da molhagem do arenito Botucatu em contato com óleo após ser molhado por uma gota de KCl 2% sem e após tratamento pelos sistemas microemulsionados durante os 5 primeiros minutos de contato.	85
Figura 37 – Evolução do ângulo de contato com o tempo gerando ângulos aparente e verdadeiro sob a influência da rugosidade do poro.	86
Figura 38 – Curva de calibração do porosímetro.	88
Figura 39 – Fator de recuperação de óleo pelos métodos convencional e avançado para o SME-ALK e o plugue P1.	90
Figura 40 – Fator de recuperação de óleo pelos métodos convencional e avançada para o SME-CTAB e o plugue P2.	91
Figura 41 – Fator de recuperação de óleo pelos métodos convencional e avançada para o SME-SDS e o plugue P3.	91
Figura 42 – Fator de recuperação de óleo pelos métodos convencional e avançada para o SME-OCS e o plugue P4.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação da molhabilidade de acordo com o ângulo de contato (θ).	26
Tabela 2 – Classificação de Winsor para os equilíbrios de sistemas microemulsionados.	37
Tabela 3 – Característica dos ácidos graxos que compõem o óleo de coco e sua composição percentual média.	49
Tabela 4 – Características físico-químicas dos tensoativos.	64
Tabela 5 – Valores de tensão superficial a 30 °C.	67
Tabela 6 – Massa específica dos sistemas SME-ALK, SME-CTAB, SME-SDS e SME-OCS a 30 °C.	69
Tabela 7 – Valores de massa específica e °API para o petróleo de Ubarana/RN a diferentes temperaturas.	70
Tabela 8 – Diâmetro de partícula (DE) e índice de polidispersão (IPD) para os sistemas microemulsionados.	71
Tabela 9 – Parâmetro reológico do modelo Newtoniano para o petróleo e sistemas microemulsionados a 30 °C, 50 °C e 70 °C.	75
Tabela 10 – Medidas de ângulo de contato entre o arenito e a solução de KCl 2% após tratamento com os SME em diferentes tempos e percentual de redução em relação à rocha sem tratamento.	83
Tabela 11 – Dimensões e porosidade dos plugues de arenito Botucatu.	88
Tabela 12 – Propriedades dos plugues utilizados nos ensaios de recuperação.	89
Tabela 13 – Dados da recuperação obtidos para os plugues P1 (SME-ALK), P2 (SME-CTAB), P3 (SME-SDS) e P4 (SME-OCS).	93

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	ASPECTOS TEÓRICOS	20
2.1	Formação e produção de petróleo	20
2.1.1	Origem, migração e armazenamento do petróleo	20
2.1.2	Processo de produção de petróleo	20
2.2	Propriedades das rochas	22
2.2.1	Porosidade	22
2.2.2	Permeabilidade	22
2.2.2.1	<i>Permeabilidade efetiva</i>	23
2.2.2.2	<i>Permeabilidade relativa</i>	23
2.2.3	Saturação de fluidos	24
2.2.4	Molhabilidade	24
2.3	Métodos de recuperação de petróleo	27
2.3.1	Métodos convencionais de recuperação	28
2.3.2	Métodos especiais de recuperação	28
2.3.2.1	<i>Métodos térmicos</i>	28
2.3.2.2	<i>Métodos miscíveis</i>	29
2.3.2.3	<i>Métodos químicos</i>	29
2.3.2.3.1	<i><u>Injeção de polímeros</u></i>	29
2.3.2.3.2	<i><u>Injeção de tensoativos</u></i>	29
2.3.2.3.3	<i><u>Injeção de microemulsão</u></i>	30
2.4	Tensoativos	30
2.4.1	Classificação	31
2.4.1.1	<i>Tensoativos aniônicos</i>	31
2.4.1.2	<i>Tensoativos catiônicos</i>	32
2.4.1.3	<i>Tensoativos não iônicos</i>	32
2.4.1.4	<i>Tensoativos anfóteros ou zwitteriônicos</i>	32
2.4.2	Balanço hidrofílico-lipofílico (BHL)	32
2.4.3	Propriedades dos tensoativos	33
2.4.3.1	<i>Formação de Micelas</i>	33
2.4.3.2	<i>Concentração micelar crítica</i>	34
2.5	Microemulsão	35

2.5.1	Definição	35
2.5.2	Formação de microemulsões	36
2.5.3	Classificação de Winsor	36
3	ESTADO DA ARTE	39
3.1	Estudo de molhabilidade	39
3.2	Estudos sobre recuperação avançada de petróleo em reservatórios de arenito	42
3.3	Utilização de tensoativos na recuperação avançada de petróleo	43
3.4	Estudo de Sistemas microemulsionados	45
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	47
4.1	Reagentes	47
4.2	Equipamentos	48
4.3	Escopo geral da metodologia desenvolvida	48
4.4	Tensoativos comerciais	49
4.5	Síntese do tensoativo aniônico	49
4.5.1	Obtenção do óleo de coco saponificado (OCS)	50
4.6	Seleção de sistemas microemulsionados	51
4.6.1	Determinação das regiões de microemulsão	52
4.7	Tensão Superficial	52
4.8	Massa específica	53
4.9	Determinação do diâmetro de partícula	53
4.10	Viscosidade	54
4.11	Análise das rochas	55
4.11.1	Obtenção de plugues de arenito	55
4.11.2	Porosidade	55
4.12	Medidas de ângulo de contato	57
4.13	Ensaio de recuperação	59
4.13.1	Saturação com salmoura	60
4.13.2	Saturação com petróleo	60
4.13.3	Recuperação convencional	61
4.13.4	Recuperação avançada	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
5.1	Características físico-químicas dos tensoativos	64
5.2	Escolha dos sistemas de microemulsão	64

5.3	Tensão superficial	67
5.4	Massa específica	69
5.5	Diâmetro de partícula dos sistemas microemulsionados	70
5.6	Estudo reológico dos fluidos	72
5.7	Estudo da molhabilidade do arenito Botucatu	76
5.7.1	Molhabilidade da rocha arenito	76
5.7.2	Influência da natureza iônica do tensoativo na molhabilidade	78
5.7.3	Influência do tempo de tratamento com os SME	81
5.7.4	Influência do tempo sobre o ângulo de contato na molhabilidade	84
5.8	Propriedades da rocha	87
5.8.1	Porosidade	87
5.9	Ensaio de recuperação de petróleo	89
6	CONCLUSÕES	97
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
	ANEXOS	107
	ANEXO A – Obtenção do índice de saponificação	109
	ANEXO B – Ajuste reológico	111

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é definido como uma mistura de hidrocarbonetos encontrada nos estados sólido, líquido ou gasoso de acordo com condições específicas de temperatura e pressão a que estejam submetidos (ROSA *et al.*, 2006).

No processo de produção de petróleo, uma quantidade de óleo significativa fica retida no reservatório devido à diminuição de sua energia natural ao longo do tempo e também pela alteração gradual das propriedades físico-químicas do óleo, por exemplo, viscosidade e densidade. Esta alteração dificulta o escoamento de óleo através do reservatório até o poço, dificultando a produção e elevando os custos da operação. Por isto, em alguns casos, o reservatório pode até ser considerado inviável, sob o ponto de vista econômico, mesmo que contenha 70% do óleo original (SANTOS, 2009).

Devido à crescente demanda de energia no cenário global e sendo o petróleo a fonte energética mais utilizada no mundo, há um vasto interesse em que haja sempre uma grande oferta disponível deste recurso. Logo, é de fundamental importância a utilização de métodos que permitam uma maior produção.

Muitos esforços são realizados com o objetivo de ampliar a recuperação de óleo dos reservatórios. O processo de recuperação de óleo pode ser dividido em três fases, basicamente, como a recuperação primária, a secundária e a recuperação terciária (GURGEL *et al.*, 2008).

Na recuperação primária de petróleo, o óleo escoava para fora do reservatório através de uma manutenção de pressão, produzido por forças naturais e pela gravidade atuante no reservatório. Todavia, restrições como a redução da pressão no reservatório minimizam a produção de óleo, causando mudanças em sua composição e afetando a molhabilidade do reservatório (YANGMING *et al.*, 2003). Atualmente os termos: “primária, secundária e terciária” estão em desuso, sendo mais utilizadas as nomenclaturas convencionais e especiais.

Os reservatórios de arenito são conhecidos por possuírem um óleo mais viscoso, quando comparados aos reservatórios carbonáticos, e serem molháveis à água - facilitando o escoamento do óleo (SOARES, 2012).

Apesar da expectativa de que reservatórios de arenito sejam molháveis a água, muitos estudos têm sugerido que eles variem sua molhabilidade de molhável à água para molhável ao óleo (WANG *et al.*, 2011). Além disso, em ambientes de alta salinidade, é

possível que as partículas de argila que revestem os poros destes reservatórios possam torná-lo hidrofóbico.

Tiab e Donaldson, 1996, sugeriram que aproximadamente 50% dos reservatórios de arenito são molháveis ao óleo, o que desmitifica o pensamento de que os reservatórios de arenito são apenas molháveis a água.

Devido a esta alternância de molhabilidade, a mobilização do óleo nos reservatórios de arenitos pode ser dificultada, a depender do tipo de formação, e uma alternativa viável para mobilizá-lo é por meio da injeção de microemulsões, buscando modificar a molhabilidade da superfície do reservatório, facilitar a retirada de óleo e, por fim, aumentar os índices de produção.

Para tanto, injeção de microemulsões apresenta grande importância na indústria de petróleo como técnica de recuperação avançada (SANTANNA *et al.* 2009). Geralmente, estes sistemas atuam na redução da tensão interfacial para facilitar a mobilidade do óleo que está preso nos poros da rocha, na solubilização do óleo e na formação de emulsões óleo em água. (CURBELO, 2006).

A alternância de molhabilidade ao óleo e à água dos reservatórios de arenito estimula o estudo da aplicação de sistemas microemulsionados tanto na recuperação avançada como no estudo da variação da molhabilidade desse tipo de reservatório.

Baseado nos aspectos aqui expostos, este trabalho estudou diferentes sistemas microemulsionados com classes distintas de tensoativos, para verificar a influência que exercem na modificação da molhabilidade da rocha e o impacto que apresentam sobre o fator de recuperação de petróleo. Para tanto, foi feita a seleção dos tensoativos iônicos e não iônico. Em seguida, foram obtidos os sistemas microemulsionados. Depois, procedeu-se a caracterização dos sistemas, da rocha arenito e do óleo. E após, foi realizado o estudo de molhabilidade da rocha sem e com o tratamento pelos sistemas e por fim, houve a aplicação dos sistemas na recuperação avançada de petróleo.

Esta dissertação está dividida em seis capítulos. Esta introdução refere-se ao Capítulo 1. O Capítulo 2 engloba os aspectos teóricos que norteiam a pesquisa. No Capítulo 3 são abordados trabalhos encontrados na literatura que mostram resultados importantes obtidos por outros autores referentes à recuperação avançada e à capacidade de alguns tensoativos em modificarem a molhabilidade da rocha arenito. O Capítulo 4 apresenta a metodologia experimental que consiste nos materiais e técnicas utilizadas para o desenvolvimento deste

trabalho. No Capítulo 5 são mostrados os resultados obtidos experimentalmente bem como suas discussões e o Capítulo 6 apresenta as conclusões e considerações finais do estudo.

CAPÍTULO 2 – ASPECTOS TEÓRICOS

2 ASPECTOS TEÓRICOS

Este capítulo apresenta uma abordagem dos principais aspectos teóricos envolvidos no desenvolvimento deste trabalho.

2.1 Formação e produção de petróleo

Petróleo (do latim, *petra* = rocha e *oleum* = óleo) é o nome fornecido a misturas naturais de hidrocarbonetos que podem estar em estado sólido, líquido e gasoso, variando de acordo com as condições de temperatura e pressão em que se encontrem. Pode ocorrer em uma única fase ou em mais de uma fase em equilíbrio (ROSA *et al.*, 2006). A seguir, serão apontados os aspectos mais relevantes referentes à formação e à produção de petróleo.

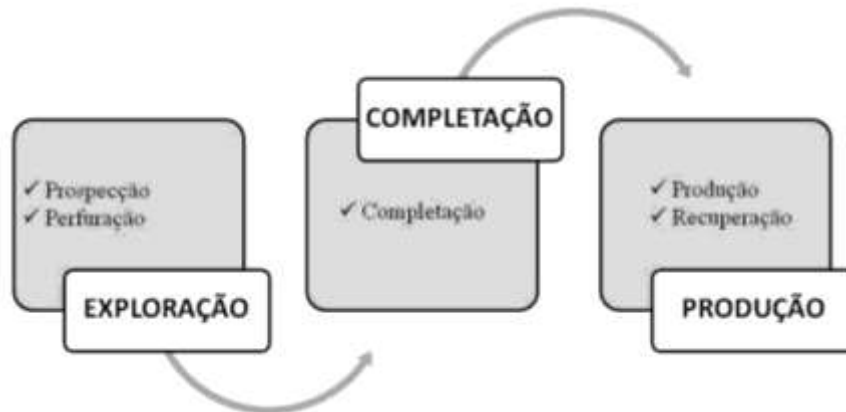
2.1.1 Origem, migração e armazenamento do petróleo

O petróleo é originado a partir da deposição da matéria orgânica junto a sedimentos, que em condições termoquímicas apropriadas levam a sua formação. O tipo de hidrocarboneto a ser gerado (óleo ou gás) depende da matéria orgânica pela qual é constituído e da intensidade do processo térmico envolvido. Após ter sido gerado, ocorre então a fase de migração do petróleo, que acontece devido a algum tipo de armadilha geológica, como uma fratura, por exemplo. Em seguida, o petróleo é acumulado em uma rocha dita “rocha reservatório”, que para ser assim chamada deve conter espaços vazios em seu interior (porosidade) que permitam esta acumulação e que estejam conectados garantindo a rocha a característica da permeabilidade. Como requisito para a formação de uma jazida de petróleo é necessário a existência de armadilhas ou trapas, que podem ter origens, características e dimensões distintas. O termo “armadilha” conota todas as variantes de situações em que haja concentração de hidrocarbonetos (THOMAS *et al.*, 2001).

2.1.2 Processo de produção de petróleo

O processo de produção de petróleo é constituído basicamente por quatro etapas: a exploração, a completação, a produção e o refino. A Figura 1 apresenta um esquema das subetapas incluídas em cada faixa do processo de produção de petróleo.

Figura 1 – Fluxograma esquemático das etapas constituintes do processo de produção de petróleo.



Fonte: o autor.

a) Exploração

A etapa de exploração é constituída pelas sub-etapas: (1) sísmica (ou prospecção), em que é realizado um estudo geológico a fim de reconstituir as condições de formação e acumulação dos hidrocarbonetos em uma determinada região. Ao fim do processo, é elaborado um mapa geológico de superfície que contém os dados do poço; (2) perfuração, em que através da rotação e peso de uma broca é feita a abertura do poço (THOMAS *et al.*, 2001).

b) Completação

Ao término da perfuração de um poço, há necessidade de deixá-lo em plenas condições de operação, que ofereçam viabilidade econômica e segurança às operações. A completção é a principal atividade dentro da etapa de terminação, que é definida como o conjunto de operações necessárias para tornar possível a produção de óleo ou gás de forma segura e econômica (THOMAS *et al.*, 2001).

c) Produção

Para que os fluidos contidos em um reservatório cheguem à superfície, estes devem conter uma determinada quantidade de energia, denominada energia natural ou primária. Esta energia é necessária para que o fluido consiga vencer todas as resistências oferecidas pela

formação, como os canais porosos, os estrangulamentos e tortuosidades. Para que haja produção de fluidos, deve haver duas atividades básicas: a descompressão, que irá expandir o fluido e contrair o volume poroso e o deslocamento de um fluido por outro. A estas atividades denomina-se “mecanismo de produção de reservatório” (ROSA *et al.*, 2006).

2.2 Propriedades das rochas

2.2.1 Porosidade

A porosidade de uma rocha representa a capacidade de armazenamento de fluidos em seus poros. Tal propriedade depende de alguns parâmetros tais como: o tamanho, forma, arranjo e homogeneidade dos grãos. A porosidade dita absoluta, ou simplesmente porosidade (ϕ), pode ser expressa como uma relação entre o volume de (espaços) vazios presentes na rocha (V_P) e o volume total desta (V_T):

$$\phi = \frac{V_P}{V_T} \quad (1)$$

Os valores de porosidade mais comuns das rochas-reservatório variam de 5 a 35% concentrando-se na faixa de 15 a 30% (SANTOS, 2009).

2.2.2 Permeabilidade

Para uma rocha que contenha uma quantidade considerável de poros espera-se que uma grande quantidade de óleo possa ser extraída. Entretanto, não há como garantir que isso ocorra. Para que haja extração de hidrocarbonetos, é necessário que a rocha permita a passagem de fluidos através dela. Com isso, define-se permeabilidade como sendo o inverso da resistência que a rocha oferece à passagem de um fluxo de fluido (ROSA *et al.*, 2006).

2.2.2.1 Permeabilidade efetiva

A permeabilidade efetiva é a permeabilidade referente a um dado meio em relação a um fluido, quando este meio está submetido à presença de outros fluidos. A permeabilidade efetiva de um determinado fluido é função da saturação (ROSA *et. al*, 2005).

A permeabilidade efetiva pode ser definida segundo a Lei de Darcy como sendo:

$$k_f = \frac{\mu_f \cdot L \cdot q_f}{A_f \cdot \Delta p} \quad (2)$$

Em que, K_f é a permeabilidade efetiva do fluido (água, óleo ou gás); μ_f é a viscosidade do fluido; L é o comprimento da seção; q_f representa a vazão do fluido deslocado A_f é a área da seção transversal do fluxo; e por fim, Δp , a variação de pressão.

2.2.2.2 Permeabilidade relativa

A permeabilidade relativa de uma fase pode ser expressa matematicamente como a razão entre a permeabilidade efetiva da referida fase, a uma saturação qualquer, e a permeabilidade absoluta. A seguir são apresentadas as equações da permeabilidade relativa à água (K_{rw}), ao óleo (K_{ro}) e ao gás (K_{rg}).

- Permeabilidade relativa à água:

$$K_{rw} = \frac{K_w}{K} \quad (3)$$

- Permeabilidade relativa ao óleo:

$$K_{ro} = \frac{K_o}{K} \quad (4)$$

- Permeabilidade relativa ao gás:

$$K_{rg} = \frac{K_g}{K} \quad (5)$$

Onde, K_w , K_o e K_g , são as permeabilidades efetivas à água, ao óleo e ao gás, respectivamente, e K é a permeabilidade absoluta.

2.2.3 Saturação de fluidos

Em um sistema poroso, a saturação de um fluido (S_F) pode ser expressa como a fração ou percentual de volume de poros (V_P) em relação ao volume ocupado pelo fluido saturante (V_F) (ROSA, *et. al*, 2005).

$$S_F = \frac{V_F}{V_P} \quad (6)$$

Os espaços vazios da rocha podem estar parcialmente preenchidos por um determinado líquido (ou mais líquidos imiscíveis entre si) e os espaços remanescentes por um determinado gás. No caso de mais de um fluido, é fundamental o conhecimento do conteúdo de cada fluido no meio poroso, pois as quantidades dos diferentes fluidos definem o valor econômico do reservatório.

2.2.4 Molhabilidade

A natureza dos fluidos em contato com a rocha nos reservatórios de petróleo influencia de maneira significativa o modo de deslocamento através do meio poroso. A molhabilidade é definida como a tendência de um fluido espalhar-se sobre uma superfície sólida, ou aderir-se a ela, na presença de um segundo fluido (SANABRIA, 2013).

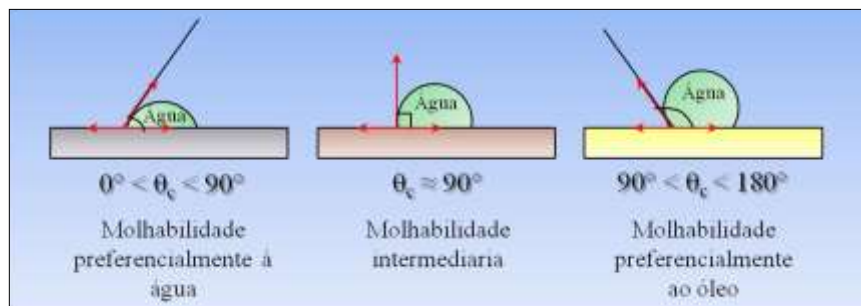
Compostos que apresentam elevada tensão superficial apresentam comportamento de gotas esféricas sobre a superfície em que são depositadas, molhando-a pouco. Outrossim, moléculas que possuem maior atração entre si permanecem unidas. Para baixos valores de tensão superficial, o líquido se espalha mais sobre a superfície, apresentando um aspecto de

lente. Esta lente produz um ângulo de contato com a superfície que depende da tensão superficial do líquido (DALTIM, 2011).

O ângulo de contato é a medida mais concreta para a determinação da molhabilidade em condições ideais de fluido e superfície. Todavia, devido à complexidade dos fluidos e à geometria dos poros, ainda se encontram dificuldades na aplicação desta medida (FAERSTEIN, 2010).

Craig (1971) estabeleceu um critério para preferência de molhabilidade das rochas. Para ângulos de contato inferiores a 90° , há preferência de molhabilidade à fase aquosa, enquanto os ângulos de contato maiores do que 90° referenciam preferência de molhabilidade à fase oleosa. A Figura 2 apresenta exemplos de diferentes tipos de molhabilidade e o ângulo formado entre o líquido e a superfície molhável.

Figura 2 – Escala utilizada para o ângulo de contato na determinação da preferência de molhabilidade.



Fonte: SANABRIA, 2013.

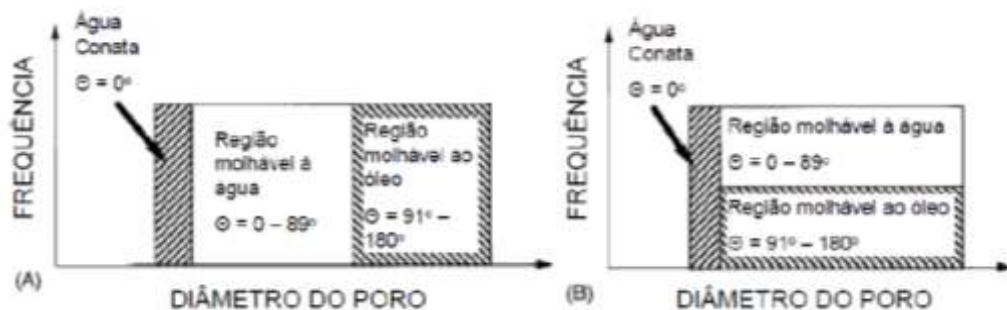
Estudos iniciais sobre o impacto da molhabilidade na produção de petróleo eram baseados em uma premissa simplificada de que a molhabilidade seria uniforme no reservatório.

Entretanto, a premissa de que a molhabilidade seria uniforme no reservatório foi questionada por Brown e Fatt (1956) que apresentaram possibilidade de distribuições não uniformes para a molhabilidade no reservatório onde surgiram novas classificações para esta propriedade, com os termos molhabilidade fracionária e mista. Definiram como molhabilidade fracionária o termo para classificar rochas onde parte do espaço poroso seria molhável à água e parte do espaço poroso seria molhável ao óleo.

A molhabilidade mista, por sua vez, é diferente da molhabilidade fracionária na distribuição dos fluidos no sistema poroso. Em sistemas de molhabilidade fracionária, as superfícies molháveis ao óleo e à água não são definidas pelo tamanho dos poros.

Para os sistemas de molhabilidade mista, por sua vez, o óleo forma um meio contínuo preferencialmente nos poros maiores e a água nos poros menores. A Figura 3 apresentara um possível esquema para os casos de molhabilidade mista e fracionária proposto por Dixit *et al.* (1999) apud Faerstein (2010).

Figura 3 – Representação esquemática da molhabilidade mista (A) e molhabilidade fracionária (B).



Fonte: (FAERSTEIN, 2010).

Anderson (1986) classificou a molhabilidade de acordo com o ângulo de contato, afirmando que o ângulo é voltado para a região com água. Esta classificação encontra-se na Tabela 1, a seguir.

Tabela 1 – Classificação da molhabilidade de acordo com o ângulo de contato (θ).

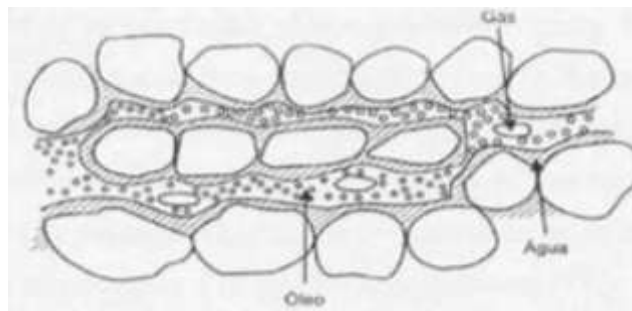
Tensoativo	Molhável à água	Molhabilidade neutra	Molhável ao óleo
Ângulo de contato (θ) mínimo	0°	$60^\circ - 75^\circ$	$105^\circ - 120^\circ$
Ângulo de contato (θ) máximo	$60^\circ - 75^\circ$	$105^\circ - 120^\circ$	180°

Fonte: ANDERSON, 1986.

A molhabilidade é um parâmetro fundamental nas propriedades físicas do reservatório. Ela afeta a permeabilidade relativa da fase aquosa, a distribuição de óleo residual no reservatório, as características de exploração com inundações de água e a recuperação do petróleo bruto (MORROW, 1990; GOLABI *et. al.*, 2012).

Em reservatórios de petróleo, a rocha é, na maioria dos casos, molhada preferencialmente à água quando na presença de óleo, e nunca pelo gás. Sendo assim, para um reservatório de petróleo onde estejam contidos água, óleo e gás natural, a água estaria junto aos grãos pertencentes à rocha (isto é, na parede dos poros) e o gás na porção central dos poros, uma vez que ele é o fluido que apresenta menor tendência a molhar a rocha. O óleo, por sua vez, sendo um fluido de preferência intermediária a molhar a rocha, estaria entre a água e o gás. Isso pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 – Distribuição de fluidos em um reservatório molhado pela água.



Fonte: (ROSA *et al.*,2006).

2.3 Métodos de recuperação de petróleo

Os métodos de recuperação foram desenvolvidos objetivando-se uma produção mais eficiente do que aquela obtida caso apenas a energia natural do reservatório fosse utilizada.

A recuperação primária é a produção resultante da atuação da energia natural do reservatório (surgência do poço). O termo usual para representar os esforços de produção além da obtida pela energia natural do reservatório denomina-se recuperação avançada de petróleo.

Os métodos de recuperação são classificados em dois grandes grupos: os métodos convencionais e os especiais. A seguir, são descritos os principais métodos de recuperação de petróleo.

2.3.1 Métodos convencionais de recuperação

A injeção de fluidos em um reservatório tem como objetivo deslocar o óleo para fora dos poros da rocha, ou seja, quando este fluido tiver um comportamento exclusivamente mecânico, o processo é classificado como recuperação convencional de petróleo (RIBEIRO NETO, 2007).

Usualmente classifica-se como recuperação convencional aquela devida à energia primária do reservatório e à injeção de fluidos (água e o gás natural) (THOMAS *et al.*, 2001).

A prática de injetar água e gás no poço é conhecida como “manutenção de pressão” e ocorre logo no início da vida produtiva do reservatório. A manutenção de pressão tem como objetivo manter a pressão em níveis elevados de maneira a preservar as características dos fluidos e dos fluxos.

2.3.2 Métodos especiais de recuperação

Um método de recuperação é dito especial quando é empregado nos casos onde o método de recuperação convencional não obteve, ou não obteria, sucesso, caso fosse empregado.

Os métodos especiais de recuperação são distribuídos em três categorias: métodos térmicos, métodos miscíveis e métodos químicos, de acordo com a natureza geral dos processos e o ponto principal a ser atingido (ROSA *et al.*, 2006).

2.3.2.1 Métodos térmicos

Em reservatórios cujo óleo é muito viscoso, a recuperação por processos convencionais normalmente não resulta em sucesso. A alta viscosidade do óleo dificulta o seu movimento dentro do meio poroso, enquanto que o fluido injetado, água ou gás, tem uma mobilidade muito maior, resultando em baixas eficiências de varrido e, conseqüentemente, em uma recuperação geralmente baixa.

Constatou-se que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, ou seja, aumento da eficiência de varrido. Dentre os métodos térmicos, há a injeção de vapor cíclico ou contínuo e a combustão *in situ* (THOMAS *et al.*, 2001).

- Injeção de vapor cíclico ou contínuo: método indicado para óleos viscosos e reservatórios rasos. O calor é gerado na superfície e em seguida transmitido para o interior da formação, utilizando-se um fluido.
- Combustão *in situ*: método indicado para óleos viscosos que apresentam como obstáculo o controle da combustão como medida de segurança. O calor é gerado no interior do próprio reservatório a partir da combustão de parte do óleo ali existente.

2.3.2.2 *Métodos miscíveis*

São aqueles em que se procura reduzir substancialmente, e se possível eliminar, as tensões interfaciais. Os métodos miscíveis referem-se a injeção de fluidos que venham a se tornar, ou que sejam, miscíveis com o óleo do reservatório, de tal modo que as tensões interfaciais sejam mínimas (VALE, 2009). É um método indicado para reservatórios de óleo leve.

2.3.2.3 *Métodos químicos*

Estão agrupados como métodos químicos alguns processos em que se pressupõe uma certa interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório. São eles: a injeção de solução de polímeros, injeção de solução de tensoativos, injeção de microemulsão, dentre outros.

2.3.2.3.1 *Injeção de polímeros*

Quando o óleo do reservatório tem mobilidade desfavorável, pode-se adicionar polímeros à água de injeção para transformá-la em um fluido que se desloca dentro do meio poroso com a mesma mobilidade que o óleo.

2.3.2.3.2 *Injeção de tensoativos*

O tensoativo tem a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, ampliando a eficiência de deslocamento.

2.3.2.3.3 Injeção de microemulsão

A injeção de microemulsão é uma tentativa de se obter um deslocamento miscível com boas eficiências de varrido. É uma mistura em que se deve atentar para a viscosidade e a miscibilidade.

2.4 Tensoativos

Tensoativos são moléculas anfifílicas, ou seja, que apresentam uma parte polar na sua estrutura (hidrofílica) e uma outra apolar (hidrofóbica). Tais grupos apresentam maneiras distintas de se comportarem em um meio. A parte hidrofílica deve ser formada por átomos que apresentem concentração de carga, podendo ser não-iônica, iônica ou zwitteriônica, enquanto a parte hidrofóbica normalmente tem origem em uma cadeia carbônica. A Figura 5 mostra uma representação de molécula de tensoativo (TADROS, 2005).

Figura 5 – Representação esquemática de uma molécula de tensoativo.



Fonte: O autor.

Os tensoativos apresentam vasta aplicação industrial e podem ser utilizados como agentes emulsificantes, molhantes, solubilizantes, anti-espumantes e desemulsificantes, por exemplo.

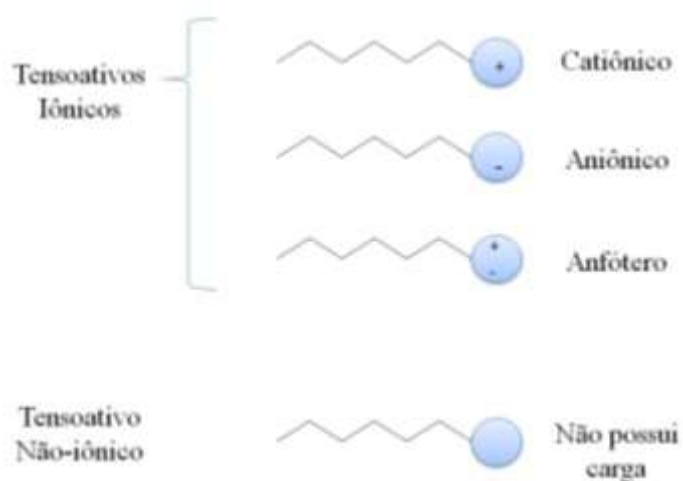
Uma das principais características das moléculas tensoativas é a capacidade de emulsionar dois líquidos imiscíveis entre si. Os tensoativos que apresentam este potencial são ditos agentes emulsificantes e agem facilitando a emulsificação e estabilizando a emulsão resultante (VALE, 2009).

Os tensoativos podem ser classificados de diferentes formas, entretanto a principal característica a ser avaliada é relativa à parte polar do tensoativo.

2.4.1 Classificação

A classificação de acordo com as características do grupo polar da molécula subdivide os tensoativos em quatro classes distintas: aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfóteros. A Figura 6 mostra a classificação dos tensoativos quanto ao grupo polar.

Figura 6 – Ilustração representativa da classificação dos tensoativos.



Fonte: o autor.

2.4.1.1 Tensoativos aniônicos

Constituem a maior classe de tensoativos e, sobretudo, a mais utilizada pela indústria, pois nesta classificação encontram-se os tensoativos principais usados em sabões, sabonetes, xampus e detergentes. Geralmente não são compatíveis com tensoativos catiônicos, em virtude da neutralização de cargas (DALTIM, 2011).

Os tensoativos aniônicos, quando em solução aquosa, liberam carga negativa.

2.4.1.2 *Tensoativos catiônicos*

Possuem um ou mais grupamentos capazes de se ionizar em fase aquosa, fornecendo íons com cargas positivas. Esta classe é representada por poucos tensoativos e os de maior interesse prático e de disponibilidade no mercado são os sais de amônio quaternário (VALE, 2009).

2.4.1.3 *Tensoativos não iônicos*

Enquadram-se nesta classificação aqueles tensoativos que, quando em solução aquosa, não apresentam íons e sua solubilidade em água deve-se aos grupos funcionais de forte afinidade pela água presentes em suas moléculas. Uma característica interessante dos tensoativos não iônicos é a relação inversa que possuem entre temperatura e solubilidade; isto é, com o aumento da temperatura da solução, a sua solubilidade em água diminui (MYERS, 2006).

2.4.1.4 *Tensoativos anfóteros ou zwitteriônicos*

São caracterizados devido ao fato de possuírem duplo caráter iônico. Apresentam, portanto, propriedades de tensoativos aniônicos, quando submetidos a altos valores de pH, e de tensoativos catiônicos, a baixos valores de pH.

Os tensoativos anfotéros são materiais que detêm o potencial para formar ambos os grupos funcionais positivos e negativos em condições específicas. Esta classe de tensoativo, apesar de ser eletricamente neutra, em algumas condições têm suas propriedades semelhantes à classe dos não iônicos. Para fins de discussões relacionadas com as estruturas químicas, no entanto, eles foram separados em uma família distinta (MYERS, 2006).

2.4.2 *Balanço hidrofílico-lipofílico (BHL)*

A escolha do tensoativo que irá constituir uma determinada emulsão não é algo trivial. Sendo assim, procura-se explicar os comportamentos macroscópicos desses componentes de diversas formas. Um desses comportamentos é o fato de tensoativos com maior solubilidade em água favorecerem a formação de emulsões O/A mais estáveis e, em

contrapartida, tensoativos mais solúveis em óleo serem mais indicados para emulsões A/O. Este conceito empírico fora então modificado por Griffin, em 1949, a fim de propiciar uma avaliação não apenas qualitativa, mas quantitativa e funcional, introduzindo o conceito de *HLB* (*Hidrophilic Lipophilic Balance*) ou BHL – Balanço Hidrofílico Lipofílico (DALTIM, 2011).

Os tensoativos caracterizam-se pelo BHL. Um baixo BHL implica que o material é menos hidrofílico e esta baixa hidrofília acaba relacionando propriedades físico-químicas das soluções aquosas dos tensoativos como: solubilidade, energia de adsorção interfacial e concentração micelar crítica (SILVA, 2011).

Uma possível forma de calcular o BHL para cada tensoativo é baseando-se em suas fórmulas químicas. Para tanto, utiliza-se a contribuição dos grupos lipofílicos e hidrofílicos, cujos valores são tabelados. O cálculo do BHL encontra-se apresentado na Equação 7 (SOUZA, 2013 *apud* DAVIES, 1957).

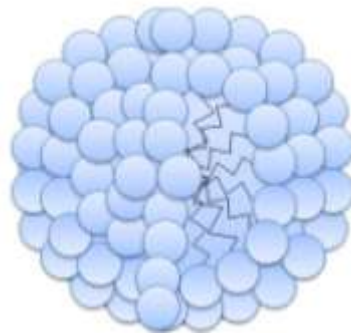
$$BHL = 7 + \sum(n^{\circ} \text{ de grupos hidrofílicos}) - \sum(n^{\circ} \text{ de grupos lipofílicos}) \quad (7)$$

2.4.3 Propriedades dos tensoativos

2.4.3.1 Formação de Micelas

A formação de micelas ocorre a partir de uma determinada concentração, dita concentração micelar crítica (c.m.c.). Nas soluções aquosas, os monômeros que constituem o tensoativo orientam-se de maneira tal que as cabeças polares ficam posicionadas para a solução e as caudas apolares se orientam para o interior da micela, de forma a reduzir a tensão interfacial. A ilustração das moléculas tensoativas organizadas numa estrutura esférica é chamada de micela e pode ser vista na Figura 7.

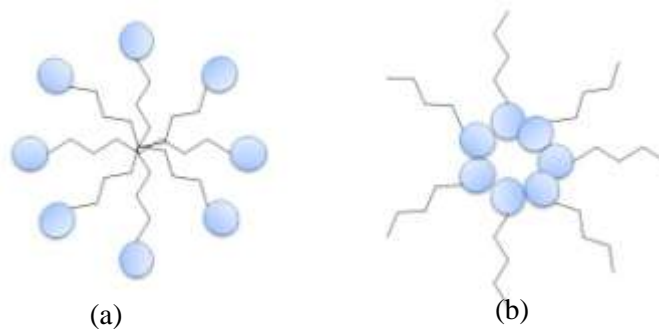
Figura 7 – Ilustração de organização das moléculas de tensoativo em uma micela.



Fonte: O autor.

Com o aumento da concentração de tensoativos na solução, ocorre uma saturação da interface, promovendo então a formação espontânea das micelas, as quais se encontram em permanente equilíbrio dinâmico. As micelas inversas formam-se em solventes apolares, quando os monômeros se organizam de forma que as cabeças hidrofílicas voltam-se para o centro, e as caudas voltam-se para a solução (SOARES, 2012). A Figura 8 apresenta imagens de micela direta e inversa.

Figura 8 – Representação de uma micela direta (a) e inversa (b).



Fonte: O autor.

2.4.3.2 Concentração micelar crítica

A concentração micelar crítica (c.m.c.) é uma das mais importantes características físico-químicas de um tensoativo, pois representa a concentração em que ocorrerá um arranjo

distinto entre as moléculas, formando micelas. Cada tipo de tensoativo tem uma c.m.c. característica a uma dada temperatura e concentração de eletrólito.

Assim, a c.m.c. pode ser medida através de uma propriedade físico-química que venha a ser alterada pelo arranjo molecular. A técnica mais comum para medir a c.m.c. é através da determinação da tensão superficial, a qual mostra uma mudança brusca das medidas, que permanecem praticamente constantes com novos aumentos da tensão em função da concentração (TADROS, 2005).

Em soluções com concentração inferior à c.m.c., os tensoativos encontram-se sob a forma de monômeros dispersos na solução. No instante em que a concentração micelar crítica é atingida, estes monômeros se aglomeram de maneira tal a formar as micelas onde estes monômeros encontram-se em equilíbrio (Figura 9).

Figura 9 – Distribuição de um tensoativo em solução aquosa.



Fonte: O autor

2.5 Microemulsão

2.5.1 Definição

Microemulsões são dispersões isotrópicas, termodinamicamente estáveis, transparentes e que tipicamente são constituídas por três ou quatro componentes, incluindo duas fases líquidas mutuamente não miscíveis (composto polar e composto apolar) além do tensoativo e eventualmente um cotensoativo (MYERS, 2006).

2.5.2 Formação de microemulsões

Schulman e Montegue (1961) apontaram que as microemulsões se formam quando o tensoativo e o cotensoativo, em proporções corretas, produzem um filme misto adsorvido que minimiza a tensão interfacial (γ_i) a valores muito baixos. Implicando que γ_i deveria ter um valor metaestável inferior a zero, fornecendo uma variação negativa de energia livre ($-\gamma_i dA$), onde dA é a variação da área interfacial responsável pela dispersão espontânea. A tensão interfacial (γ_i) na presença de um filme misto pode ser obtida pela equação 8:

$$\gamma_i = (\gamma_{O/A})_A - \pi \quad (8)$$

Em que: $(\gamma_{O/A})_A$ é tensão interfacial O/A (dyna/cm) na ausência do filme e após o potencial químico do tensoativo em cada fase ter sido equalizado por partição, o π é a pressão interfacial bidimensional do filme que diminui a pressão interfacial. No equilíbrio, admite-se γ_i igual a zero. Se o conceito de tensão interfacial zero for aceito, a estabilização da microemulsão é concluída (HOU *et al.*, 1996; ROSANO *et al.*, 1987).

2.5.3 Classificação de Winsor

Em meados da década de 1950, Winsor propôs uma classificação de sistemas em que as microemulsões estejam presentes e se encontrem em equilíbrio com outras fases, que podem ser aquosas ou orgânicas.

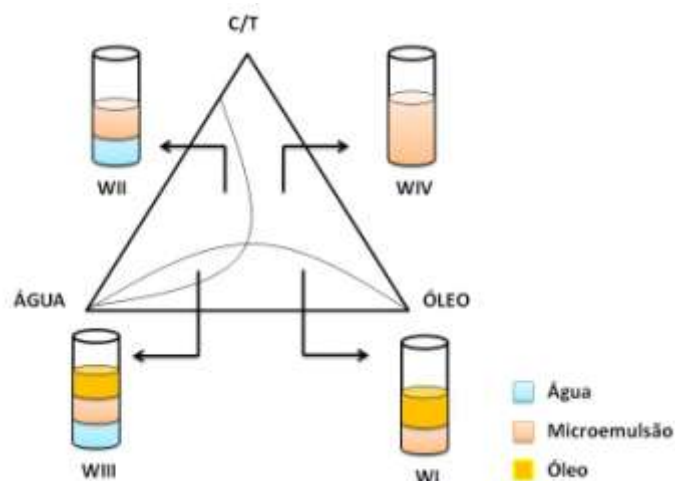
Em função do equilíbrio existente e da natureza das fases envolvidas, foram estabelecidos os equilíbrios descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação de Winsor para os equilíbrios de sistemas microemulsionados.

Classificação	Representação	Descrição
Winsor I	WI	A fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase orgânica em excesso
Winsor II	WII	A fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso
Winsor III	WIII	O sistema presente é trifásico, e a microemulsão está em equilíbrio com as fases aquosa e orgânica simultaneamente.
Winsor IV	WIV	O sistema presente é monofásico em escala macroscópica

Fonte: WINSOR, 1950.

A Figura 10 apresenta os equilíbrios de Winsor em função da composição do sistema.

Figura 10 – Representação da classificação de Winsor em diagramas pseudoternários.

Fonte: Adaptado de SOARES, 2012.

CAPÍTULO 3 – ESTADO DA ARTE

3 ESTADO DA ARTE

A partir de um determinado momento da produção, a energia do próprio reservatório é insuficiente para a extração de petróleo e, devido a isso, uma grande quantidade de óleo continua retida, o que viabiliza a aplicação de métodos que possibilitem uma recuperação adicional.

A utilização de métodos de recuperação data de longo tempo, em consonância com a própria indústria do petróleo. Os primeiros métodos foram aplicados visando à injeção de fluidos que fornecessem pressão ao reservatório a fim de deslocar o fluido retido. Entretanto, esta prática por vezes mostrava-se ineficiente devido às características inerentes ao fluido, tais como: elevada viscosidade do óleo ou grandes tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo. Mediante essas características do fluido, que implicavam em baixo índice de óleo recuperado, foram desenvolvidos os métodos especiais de recuperação (THOMAS *et al.*, 2001).

A eficiência da recuperação irá depender de propriedades que influenciam de maneira direta nas condições do reservatório de petróleo, tais como permeabilidade, viscosidade, tensão superficial, interfacial e molhabilidade. A seguir são apresentados alguns trabalhos desenvolvidos nesta temática.

3.1 Estudo de molhabilidade

Uma das propriedades de grande relevância no estudo de escoamento em reservatórios é a molhabilidade, a qual permite a compreensão de problemas de fluxos multifásicos, que caracterizam o escoamento de óleo das rochas, desde o processo de produção primária até o processo de recuperação avançada de petróleo.

Em 1941, Benner e Bartel mediram o ângulo de contato formado entre água e vários líquidos orgânicos e as superfícies de sílica e de calcita. Os autores mostraram a ocorrência de adsorção de certas substâncias presentes no líquido orgânico sobre o material sólido, em que tanto a sílica quanto a calcita (hidrofílicos) apresentam o mesmo comportamento quando líquidos orgânicos não polares (isooctano e tolueno) e água entram em contato com a superfície sólida. Todavia, quando a calcita era exposta ao ácido naftênico, o ácido era adsorvido pela superfície básica da calcita, tornando-a hidrofóbica. Dessa maneira, os autores

foram uns dos primeiros a usar o ângulo de contato gerado num sistema óleo/água/rocha como medida referente à molhabilidade dos reservatórios.

Brown e Fatt (1956) definiram um novo tipo de molhabilidade, a molhabilidade fracionária, de acordo com a qual certas áreas da rocha são molháveis pelo óleo devido à adsorção de componentes do óleo, enquanto que o resto da rocha permanece molhável à água, bem como definiram uma nova metodologia para verificar a molhabilidade através de Ressonância Magnética Nuclear. Este método foi utilizado para medir a molhabilidade de cinco amostras sintéticas, com diferentes porcentagens de superfície tratadas a fim de simular a molhabilidade fracionária.

Em 1973, Salathiel introduziu o termo de molhabilidade mista como sendo um tipo de molhabilidade fracionaria em que as superfícies molhadas ao óleo formariam caminhos contínuos através dos poros maiores. Tal condição apenas seria válida quando as superfícies molhadas por óleo estivessem em contato direto com o óleo e não em contato com superfícies cobertas por água, mantendo os poros pequenos molhados por água. Quando o óleo migrou para o reservatório, ele deslocou a água dos poros grandes enquanto os pequenos ficaram cheios de água devido às forças capilares. No entanto, o autor não define como o óleo entrou em contato direto com a superfície sólida dos poros, sendo que esta estava inicialmente em contato com água. Por meio deste novo conceito, foi possível explicar as baixas saturações residuais de óleo e a produção de óleo pela injeção de água muito depois da interrupção de água.

Cuiec (1984) estudou a molhabilidade de 22 reservatórios: seis carbonatos e quatro arenitos provenientes da Europa, três arenitos e três carbonatos do norte da África, e seis carbonatos do Oriente Médio. Todas as amostras foram limpas e tiveram sua molhabilidade inicial restaurada. Foi medido o índice de molhabilidade usando o método de Amott que apontou os seguintes resultados: 50% dos carbonatos eram molhados ao óleo, 42% apresentaram molhabilidade neutra, e 8% eram molhados por água. Com relação aos arenitos, 71% eram molhados por água e 29% apresentaram molhabilidade neutra.

Em 2000, Maitland definiu a molhabilidade como uma das características mais importantes de uma formação rochosa petrolífera, uma vez que determinava a eficiência da produção de hidrocarbonetos. De maneira que as formações molháveis à água favoreceriam a produção de óleo acima da de água ainda que as condições até então tidas como ótimas fossem as de molhabilidade mista.

Tweheyo *et al.* (1999) realizaram um estudo com testes de molhabilidade em dois diferentes tipos de arenitos do Mar do Norte, para três sistemas distintos de fluidos: uma solução salina de NaCl, n-decano puro, ou n-decano com aditivos. Os autores demonstraram que é possível modificar as características de molhabilidade dos dois arenitos de “molhável à água” para “molhabilidade neutra” e posteriormente para “molhável ao óleo”, através da adição de pequenas quantidades de um ácido ou uma base orgânica ao óleo. Foi obtido um maior fator de recuperação para o reservatório com molhabilidade neutra e recuperação mais baixa para o molhável ao óleo.

Bi *et al.* (2004) utilizaram um tensoativo catiônico – brometo de cetil trimetilamônio- CTAB, para estudar a inversão da molhabilidade, objetivando uma maior recuperação de óleo. Com o estudo, os autores concluíram que a mudança da molhabilidade da rocha (representada pela sílica gel) para molhável à água gerou uma alta eficiência de recuperação de óleo para as soluções de CTAB próximas à concentração micelar crítica, sem ocorrer emulsificação.

Em 2006, Somasundaran e Zhang estudaram como a interação entre tensoativos injetados e agentes minerais dispersos na rocha afetam a molhabilidade de rochas reservatórios devido às perdas por adsorção. Apesar de a injeção de tensoativo ser considerada um método de recuperação bastante promissor, estas perdas a tornam muitas vezes inviável, principalmente pela possibilidade de interações entre o tensoativo e alguns agentes minerais solúveis que se encontram presentes nas rochas. O estudo apontou para uma alteração na molhabilidade afetada por diversos fatores, incluindo: adsorção de tensoativo, composição mineralógica e as condições da solução, tais como o pH e a salinidade. Eles concluíram que estas alterações podem modificar a molhabilidade drasticamente.

Faerstein (2010) constatou o forte impacto da molhabilidade na produção e recuperação de petróleo. A maior quantidade de óleo produzido e acumulado, bem como os maiores fatores de recuperação, foram observados em reservatórios de molhabilidade mista, levemente molháveis à água. Isso ocorreu devido às baixas saturações de óleo e de água, à alta permeabilidade relativa ao óleo e alta embebição espontânea de água.

Soares (2012) utilizou três tensoativos de classes distintas (aniônico, catiônico e não iônico) para investigar a inversão da molhabilidade em reservatórios carbonáticos. O autor concluiu que o sistema microemulsionado com tensoativo catiônico apresentou o maior potencial de inversão da molhabilidade, transformando a rocha de molhabilidade neutra para fortemente molhável à água.

Em 2013, Giraldo estudou a alteração na molhabilidade de núcleos de arenito por nanofluidos preparados por nanopartículas dispersas de alumina em uma solução de tensoativo aniônico comercial ou em água. Houve uma indução para modificar a molhabilidade do arenito para molhável à água e, por fim, aplicar a solução com alumina. Ele concluiu que a eficácia dos tensoativos aniônicos, como modificadores de molhabilidade, pode ser melhorada pela adição de nanopartículas de alumina em concentrações relativamente baixas (100 ppm) e, por fim, a molhabilidade do arenito foi restaurada, passando de fortemente molhável ao óleo para fortemente molhável à água.

Hou *et al.* (2015), estudaram a alteração da molhabilidade de arenito molhável a óleo a partir da injeção de soluções micelares distintas pela natureza iônica dos tensoativos, explicando, para tanto, os efeitos de interação que ocorrem entre os tensoativos e a rocha. Para o tensoativo catiônico CTAB, eles mostraram que os grupos da cabeça das moléculas com carga positiva e os grupos de ácido carboxílico do petróleo bruto poderiam interagir para formar pares de íons e, posteriormente, serem desorvidos da superfície sólida e solubilizados em micelas formadas pelo CTAB, melhorando a molhabilidade da superfície à água. Para o tensoativo não iônico TX100, este poderia ser adsorvido na superfície da rocha molhada ao óleo por meio de ligações de hidrogênio e interação hidrofóbica, alterando a molhabilidade da superfície molhada ao óleo. Para o tensoativo aniônico POE, o que ocorreu foi uma interação hidrofóbica, devido à repulsão eletrostática entre o tensoativo aniônico e a superfície carregada negativamente.

3.2 Estudos sobre recuperação avançada de petróleo em reservatórios de arenito

Mezzomo (2001) estudou a reestruturação de estratégias de recuperação para campos já em fase de produção aplicando a simulação numérica. Este estudo constatou que a localização de um mesmo reservatório no mar ou em terra acarretará na escolha de diferentes estratégias de recuperação devido aos investimentos a serem realizados. Em relação a um campo marítimo, foi observado que os custos envolvidos em seu desenvolvimento eram bem maiores e, conseqüentemente, seriam utilizados menos poços com vazões mais elevadas.

O fator de recuperação de reservatórios areníticos pode chegar a 30% com a utilização de métodos convencionais. A recuperação torna-se dificultada nesses reservatórios, pois contêm óleo médio e pesado, apesar de serem facilmente molháveis à água (SOARES, 2012).

Muitos reservatórios de arenito apresentam baixo índice de recuperação utilizando água como fluido de injeção para deslocar o óleo do reservatório. A utilização de métodos químicos é considerada como alternativa para deslocar o petróleo retido no arenito. Para este processo, é possível utilizar solução de polímero como fluido de injeção, que tem demonstrado ser eficaz na melhoria da razão de mobilidade, diminuindo a produção de água e crescendo a produção acumulada de óleo (SOUZA, 2013).

3.3 Utilização de tensoativos na recuperação avançada de petróleo

Os estudos iniciais realizados em laboratório com tensoativos aconteceram com simulações em reservatório, objetivando recuperar petróleo por injeção de vapor (DILGREN *et al.*, 1983).

Em 2003, Babadagli, apresentou critérios de seleção para os métodos de recuperação de petróleo baseados nas propriedades da rocha e do fluido. Ele concluiu que para rochas molháveis à água, com produções de óleos leves, não se recomenda a injeção de tensoativos e de polímeros. Já para produção de óleo pesado, as injeções de vapor e de soluções de polímeros são os métodos mais indicados e que apresentam maiores recuperações de petróleo, frente à injeção de tensoativos. Para rochas molháveis ao óleo, a melhor indicação é a injeção de tensoativos.

Ainda em 2003, Babadagli estudou reservatórios fraturados com quatro tipos de rochas diferentes e tensoativos iônicos e não iônicos. Ele constatou que, a depender do tipo de rocha e óleo, a tensão interfacial diminuía quando os tensoativos estavam diluídos em salmouras. Concluiu, ainda, que maiores percentuais de recuperação são obtidos para os tensoativos não iônicos.

Zhang *et al.* (2006) estudaram tensoativos aniônicos, tais como Dodecil sulfato de sódio (SDS), e apontaram que, apesar de por natureza serem carregados negativamente, possuíam um pequeno cátion de sódio. Eles afirmaram, ainda, que os tensoativos aniônicos são os mais utilizados no processo de recuperação avançada de petróleo e seus fenômenos de adsorção nas rochas arenito e carbonato são distintos, sendo no arenito mais baixa do que a adsorção no carbonato.

Em 2006, Curbelo estudou o comportamento da adsorção de quatro tensoativos não iônicos e três iônicos e seus efeitos sobre a recuperação avançada de petróleo. Todos os tensoativos apresentaram resultados satisfatórios para a recuperação de petróleo, frente ao

processo de injeção de salmoura (método convencional). Foi constatado que os tensoativos aniônicos obtiveram os melhores resultados na recuperação de petróleo em arenito, com uma máxima de 71% de recuperação do óleo original para soluções de tensoativos a 30% acima da concentração micelar crítica.

Curbelo *et al.* (2007) estudaram a importância do processo de adsorção de soluções aquosas de tensoativos em meios porosos na recuperação avançada de petróleo. Foram estudados dois tensoativos não iônicos com diferentes graus de etoxilação. As soluções injetadas tinham concentração de 30% acima da concentração micelar crítica. O resultado obtido sugeriu uma influência do grau de etoxilação na adsorção dos tensoativos na rocha. Tensoativos de menor grau de etoxilação (ou seja, uma pequena parte polar) apresentavam uma maior adsorção. Este é um fator importante na recuperação avançada de petróleo, porque uma maior quantidade de tensoativo adsorvido tem interações mais fortes com a rocha que com o petróleo, possibilitando um melhor fator de recuperação de petróleo.

Vale (2009) avaliou a escolha de tensoativos para sistemas microemulsionados visando à recuperação de petróleo, determinando suas estabilidades térmicas e avaliando suas eficiências de recuperação. Para escolha do sistema foram avaliados os percentuais de tensoativo, cotensoativo, querosene e água. O melhor percentual de recuperação (94%) foi obtido com um sistema constituído de 70% C/T, 2% de querosene e 28% de água.

Em 2009, Gomes estudou o comportamento de fluidos micelares na recuperação avançada de petróleo utilizando um tensoativo aniônico para recuperação em arenito. O estudo apontou para uma recuperação de 81% para um volume poroso injetado de 82,85% e concluiu ainda que para este tensoativo aniônico foi obtida a menor tensão superficial.

Iglauer *et al.* (2010) avaliaram a eficiência de quatro diferentes tipos de tensoativos na recuperação avançada de petróleo. Os melhores resultados foram obtidos com os seguintes tensoativos: éster de ácido sulfossuccínico, uma dietanolamida de coco e sais de sulfato de sódio, alcançando valores de recuperação avançada iguais a 15 %, 75 % e 35-50 %, respectivamente.

Silva (2011) estudou a caracterização e aplicação dos sistemas microemulsionados, compostos por UNITOL90 (tensoativo não iônico)/ xileno/butanol/água. Os pontos de microemulsão C/T = 40%, 30% e 25% mostraram-se eficientes na solubilização da borra de petróleo, com recuperação superior a 90%, e para a razão C/T de 40% obteve-se o maior índice de recuperação avançada, que foi de 90,22%.

3.4 Estudo de Sistemas microemulsionados

A formação de sistemas microemulsionados geralmente engloba de três a quatro componentes, sendo eles, tensoativo, fase aquosa, fase oleosa e, quando necessário, um cotensoativo. A principal característica desses sistemas é de formarem espontaneamente uma fase interna por homogeneização suave dos componentes da fórmula. As microemulsões oferecem ainda estabilidade termodinâmica, o que representa uma vantagem sobre as dispersões instáveis, tais como as suspensões e emulsões, como também podem ser utilizadas por um tempo muito mais amplo (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Em 2007, Paulino estudou os parâmetros que influenciavam na formação de um sistema microemulsionado e a eficiência da aplicação desse sistema no deslocamento de petróleo no arenito Botucatu. O sistema microemulsionado estudado era composto de 25% de água, 5% de querosene, 46,7% de butanol (co-tensoativo) e 23,3% de BS, um tensoativo iônico. Como resultado, foi obtido, uma eficiência deslocamento de óleo de 26,88%.

Albuquerque (2008) avaliou a eficiência de diferentes sistemas microemulsionados no deslocamento de óleos em testemunhos das formações Açú e Botucatu. O estudo concluiu que um sistema composto por uma tensoativo aniônico de cadeia curta, álcool iso-amílico, óleo de pinho e água destilada apontou para uma eficiência superior a 80% em deslocamento de óleo.

Santanna *et al.* (2009) afirmara que o uso de sistemas microemulsionados é de crescente interesse em muitos aspectos da recuperação de petróleo, particularmente devido aos baixos valores de tensão interfacial obtidos entre o contato das fases óleo e água e, por isso, esses sistemas podem ser aplicados sob diversas condições de reservatório.

Em 2014, Bera *et al.* estudaram as características físico-químicas de microemulsões aniônicas (SLS) e catiônicas (HTAB) de água em óleo, dentre elas a tensão superficial e o tamanho de gotícula. Através de uma comparação entre as microemulsões e as soluções micelares, as tensões superficiais foram reduzidas de maneira considerável para os sistemas microemulsionados em detrimento as soluções aquosas dos tensoativos, a uma mesma concentração. Para o tamanho de partícula, determinou-se que as microemulsões sofriam influência do tamanho da cadeia de óleo e da cadeia alquil dos tensoativos.

CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Esta seção apresenta de maneira sucinta as técnicas utilizadas no trabalho proposto, na qual estão contidos os materiais e a metodologia prevista para o desenvolvimento dos procedimentos experimentais.

4.1 Reagentes

Neste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes listados abaixo com seus respectivos fabricantes:

- Brometo de hexadeciltrimetilamônio – C16TAB (Cromato Produtos Químicos)
- Dodecil sulfato de sódio – SDS (Sigma- Aldrich)
- Alkonat L 90 – Unitol (Oxiteno)
- NaCl 99% (Vetec)
- KCl 99,5% (Synth)
- KOH (Vetec)
- HCl 37% (Vetec)
- NaOH (CRQ)
- Álcool etílico 95% (Anidrol)
- Óleo de Coco Saponificado – OCS
- Água destilada – AD
- Querosene (Marca Líder)
- Butan-1-ol 99,4% (Vetec)
- Tolueno 99,5% (Synth)
- n-heptano 99,5% (Vetec)
- Petróleo de Ubarana/RN fornecido pela Petrobrás©

4.2 Equipamentos

Para o desenvolvimento das técnicas necessárias neste trabalho, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Agitador magnético (EduLab)
- Balança analítica (Precisa – 240A precisão - 0,0001)
- Centrífuga (Quimis – Q222TM216)
- Densímetro (Anton Paar – DMA 4500 M)
- Mufla (EDG – EDGCON 3P)
- Reômetro (Haake Mars – Thermo Cientific)
- Simulador de reservatório *core flooding system* (Labcont)
- Tensiômetro (Sensadyne – Inst. Div)
- Equipamento medidor de tamanho de partícula ZetaPlus (Instrutécnica)

4.3 Escopo geral da metodologia desenvolvida

De maneira simplificada, este item mostra através da figura 11, as etapas que foram desenvolvidas neste trabalho de forma sequencial.

Figura 11 – Fluxograma com a metodologia geral do trabalho.



Fonte: O autor.

4.4 Tensoativos comerciais

Inicialmente, foram selecionados três tensoativos distintos pela carga iônica que apresentavam, visando estudar a influência do caráter iônico dos sistemas na molhabilidade da rocha (arenito) e na recuperação avançada de petróleo.

Os três tensoativos comerciais foram: o Alkonat L90, não iônico; o Brometo de Hexadecil Trimetil Amônio – C16TAB, catiônico; e o Dodecil Sulfato de Sódio, SDS, aniônico.

4.5 Síntese do tensoativo aniônico

Como alternativa aos tensoativos comerciais já consolidados em aplicações de sistemas microemulsionados para a recuperação avançada de petróleo, foi feita a aplicação de um tensoativo sintetizado em laboratório para avaliar seu comportamento tanto na molhabilidade do arenito como método de recuperação avançada. O tensoativo foi oriundo do óleo de coco e denominado Óleo de Coco Saponificado – OCS. A Tabela 3 apresenta a composição do óleo de coco bem como a representação dos ácidos graxos que o originam.

Tabela 3 – Característica dos ácidos graxos que compõem o óleo de coco e sua composição percentual média.

Ácido	Fórmula molecular	Percentual
Cáprico	$H_3C - (CH_2)_8 - COOH$	6%
Láurico	$H_3C - (CH_2)_{10} - COOH$	47%
Mirístico	$H_3C - (CH_2)_{12} - COOH$	18%
Palmítico	$H_3C - (CH_2)_{14} - COOH$	9%
Esteárico	$H_3C - (CH_2)_{16} - COOH$	3%
Oléico	$H_3C - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$	6%
Linoléico	$H_3C - (CH_2)_4 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$	2%
Outros	-	9%

Fonte: Adaptado de SANTOS, 2009.

Para que haja a perfeita síntese do tensoativo através da saponificação de todo o óleo de coco, é necessário o cálculo do índice de saponificação de Kosttstorfer, que é definido como o valor de álcali, expresso em mg de KOH, necessário para neutralizar um grama de ácido graxo (NASCIMENTO, 2014). Após este cálculo, é possível então determinar a

quantidade de hidróxido de sódio que deve ser utilizada para saponificar completamente a quantidade definida de óleo. O procedimento utilizado nos cálculos está descrito no Anexo A1.

4.5.1 Obtenção do óleo de coco saponificado (OCS)

Em um balão de fundo redondo de 1000 mL, foram adicionados 100 g de óleo de coco. Em um becker pesou-se 25,37 g de NaOH e mais um excesso de 20% (para garantir a saponificação total do óleo) totalizando 30,44 g, que foram dissolvidos em uma quantidade mínima, em torno de 50 mL, de água destilada até dissolução completa do NaOH. Transferiu-se para o balão e adicionaram-se 300 mL de álcool etílico. O balão foi conectado a um condensador de refluxo, mantendo o sistema sob aquecimento em uma manta por 2 h, conforme ilustrado na Figura 12.

Figura 12 – Sistema de refluxo para síntese de OCS.



Fonte: O autor

Transferiu-se o conteúdo da reação para um béquer de 300 mL e este foi aquecido a 180 °C em uma placa aquecedora, sob agitação manual e constante, com a finalidade de evaporar o álcool em excesso e promover a cristalização do sabão, de acordo com a Figura 13.

Figura 13 – Processo de saponificação do óleo de coco. A figura da esquerda mostra o início do processo e a da direita o OCS cristalizado.



Fonte: O autor

O sabão foi transferido para uma bandeja de alumínio e deixado secar ao sol por dois dias. Com o sabão seco, este foi macerado com o auxílio de um almofaris e pistilo e peneirado ao ponto de obter um pó fino, de granulometria não definida.

4.6 Seleção de sistemas microemulsionados

De posse dos quatro tensoativos, foi realizada uma extensa pesquisa bibliográfica para consultar os sistemas microemulsionados em que estes tensoativos já haviam sido aplicados, porém ainda não avaliados no estudo em rocha reservatório de arenito.

Os sistemas foram definidos da seguinte maneira:

Fase óleo – FO: querosene

Fase aquosa – FA: (água destilada - AD)

Cotensoativo: butanol

Para os tensoativos iônicos, utilizou-se a razão cotensoativo/tensoativo igual a dois, visando utilizar a menor quantidade de tensoativo possível para formação da microemulsão. Para o tensoativo não iônico, por sua vez, utilizou-se uma razão de 0,5, tendo em vista que para os tensoativos não iônicos não é necessária a presença de um cotensoativo, uma vez que

não há repulsão SUBSTANCIAL entre as cargas existentes no tensoativo. O cotensoativo foi então utilizado apenas para uma melhor solubilização do tensoativo.

4.6.1 Determinação das regiões de microemulsão

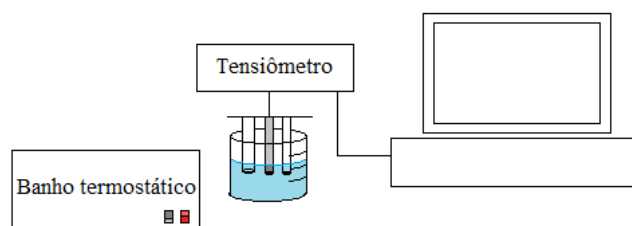
Para quaisquer estudos que envolvam sistemas microemulsionados, é essencial a construção do diagrama de fases, uma vez que este representa uma ferramenta fundamental na determinação das regiões de microemulsão (Winsor IV), alvo deste trabalho. Na elaboração de um diagrama pseudoternário, inicialmente escolhe-se um percentual da razão C/T, complementa-se o percentual restante com outra fase (fase óleo ou água) e titula-se com a fase distinta, até em que haja transição de fases. Segundo Winsor, as transições possíveis são $WIV+S \rightarrow WIV \rightarrow WII \rightarrow WIII \rightarrow WI$, havendo ainda a possibilidade de mudança de $WII \rightarrow WI$.

Todavia, a elevação de temperatura promove a seguinte transição $WII \rightarrow WIII \rightarrow WI$ ou $WIV \rightarrow WI$, isso ocorre pois o aumento da temperatura promove um aumento da hidrofília do tensoativo solubilizando cada vez mais água e menos o óleo, aumentando o volume da fase óleo e diminuindo o volume da fase água (ESCUADERO, 1987; LUCENA NETO, 2005).

4.7 Tensão Superficial

Utilizou-se o tensiômetro (Sensadyne – Inst. – Div.) para a análise de tensão superficial dos sistemas microemulsionados. O método utilizado é conhecido como método da pressão máxima da bolha. Neste são utilizados dois capilares com orifício e diâmetros distintos, em que o capilar maior mede o efeito da profundidade de imersão e o capilar menor mede o valor de pressão máxima da bolha, que é convertido em tensão superficial. A Figura 14 apresenta de forma esquemática a representação do tensiômetro. As medidas foram realizadas a 30° C, 40° C, 50° C, 60° C e 70° C, utilizando-se um banho termostático.

Figura 14 – Representação esquemática do tensiômetro: dois tubos capilares e um termostato.



Fonte: O autor

4.8 Massa específica

Os dados de massa específica foram obtidos utilizando o densímetro Anton Paar, modelo DMA 4500 M. Para tanto, uma alíquota de aproximadamente 3 mL do sistema microemulsionado era injetada no equipamento, até que, por meio da imagem do orifício fornecida pelo equipamento, não fossem visualizadas bolhas de ar. Por fim, eram fornecidos os valores. As medidas foram realizadas a 30 °C.

4.9 Determinação do diâmetro de partícula

Para a caracterização dos sistemas de microemulsões, foi realizada a determinação do diâmetro de partícula. Esta medida foi realizada 5 horas após o preparo das soluções e 15 dias após a primeira análise objetivando avaliar uma possível aglutinação e, conseqüentemente, o aumento do tamanho das gotículas.

Para a determinação desse parâmetro utilizou-se o equipamento ZetaPlus, da Instrutécnica.

Este equipamento utiliza a técnica de espectroscopia de correlação de fóton (PCS) para fazer as medidas de diâmetro de partícula. Essa técnica, também conhecida por espalhamento dinâmico de luz (DLS), baseia-se no princípio de que quando a luz atinge pequenas partículas, ela se dispersa em todas as direções sem haver perda ou ganho de energia, o que causa interferências construtivas ou destrutivas. Por meio matemático, é possível associar essa variação de intensidade de espalhamento de luz em função do tempo ao tamanho das partículas dispersas em solução. A faixa de análise desse equipamento varia de 2 nm a 3µm.

Para realização das medidas, gotas de microemulsão foram introduzidas em uma cubeta até que atingisse um volume ótimo, observado pela interface do líquido. Fechava-se o compartimento de leitura evitando, assim, a entrada de qualquer luz externa. Ao final da leitura, o programa do próprio equipamento fornecia os valores de tamanho de gotículas. Durante o procedimento a temperatura manteve-se constante em 30°C.

4.10 Viscosidade

As medidas de viscosidade foram realizadas no reômetro Haake Mars, da Thermo Cientific. Este equipamento opera fornecendo medidas de cisalhamento estacionário e dinâmico, que são captadas por um sensor que rotaciona ao ser imerso em um fluido. A Figura 15 apresenta a imagem do equipamento.

Figura 15 – Reômetro Haack Maars.



Fonte: SOARES, 2012.

Para as análises de viscosidade utilizou-se 11 mL da amostra por medida. O volume é inserido em um cilindro coaxial (Z41) e, então, o sensor é imerso na amostra para ser aplicada a taxa de cisalhamento, que variou até 1000 s⁻¹.

Adaptou-se um banho termostático ao reômetro, com variação de temperatura entre 0°C a 100°C, e um computador para aquisição de dados. As análises, tanto dos SME como do petróleo, foram realizadas em três temperaturas distintas: 30 °C, 50 °C e 70 °C.

4.11 Análise das rochas

4.11.1 Obtenção de plugues de arenito

Os plugues para os ensaios de recuperação foram retirados de amostras de rocha do tipo arenito, da formação Botucatu. A amostra da rocha é perfurada utilizando uma perfuratriz com uma broca diamantada de 190 mm de comprimento e 44 mm de diâmetro. Após a perfuração dos plugues, é feito o corte a fim de deixar as extremidades planas. Foram obtidos plugues de aproximadamente 4,5 cm de altura e 3,8 cm de diâmetro. A Figura 16 apresenta um plugue de arenito Botucatu similar aos utilizados.

Figura 16 – Plugue de arenito da formação Botucatu.



Fonte: O autor.

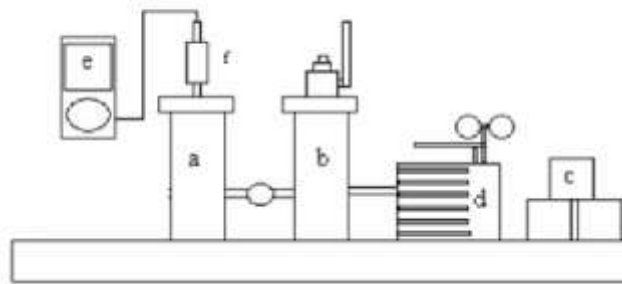
Os plugues foram calcinados a fim de remover a umidade e matéria orgânica contida nos poros da rocha. Para tanto, os plugues foram colocados em uma mufla, a uma temperatura de 700 °C, por um período de 6 h, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min.

4.11.2 Porosidade

Para a análise da porosidade, os plugues da rocha arenito foram submetidos ao porosímetro de acordo com a metodologia definida por Paulino (2007). Inicialmente obteve-

se a curva de calibração do equipamento. Esta curva é obtida mediante os dados de volume de cilindros maciços conhecidos (c_1 , c_2 e c_3) e os dados de pressão. Com esses valores, plota-se uma curva que permite obter a porosidade dos plugues quando fornecidos os valores de pressão. A Figura 17 apresenta o esquema do aparato experimental utilizado na medição da porosidade.

Figura 17 – Sistema para medição de porosidade.



Fonte: SOARES, 2012.

- 1º Observar se a célula “a” está fechada e não possui vazamentos;
- 2º Colocar um plugue padrão C dentro da célula “b” e fechar;
- 3º Ligar o manômetro (e) que está conectado ao transdutor de pressão (f);
- 4º Verificar se a célula “a” está totalmente fechada e a célula “b” aberta;
- 5º Efetuar o vácuo nas células “a” e “b”;
- 6º Fechar as válvulas;
- 7º Abrir a válvula da célula “a” até que o gás nitrogênio ocupe o espaço da célula “a” e alcance a pressão inicial estabelecida;
- 8º Fechar a válvula da célula “a”, abrir a válvula da célula “b” e aguardar até que a pressão se estabilize. Anotar o valor desta pressão.
- 9º Repete-se este procedimento para os demais padrões, assim como para todas as combinações de padrões possíveis.

Na determinação da porosidade dos plugues, o procedimento utilizado é o mesmo, diferindo apenas que ao invés de inserir um padrão na célula “b”, insere-se o plugue cuja medida se deseja determinar, e utiliza-se a curva de calibração para obter o valor da pressão.

As medidas dos volumes porosos (V_P) são obtidas por meio da subtração do volume total do sólido (V_S), calculados com os valores de altura e diâmetro medidos através de um

paquímetro digital, e o volume ocupado pelo plugue, de acordo com o fornecido pelo porosímetro. Por fim, calcula-se a porosidade utilizando a Equação 8.

$$\phi = \frac{V_P}{V_S} \times 100\% \quad (9)$$

4.12 Medidas de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato representam a maneira mais consistente de avaliar a molhabilidade das superfícies sólidas, ainda que a estrutura física das rochas e a química dos fluidos utilizados sejam complexas.

Os procedimentos realizados na determinação do ângulo de contato para a rocha arenito baseiam-se na metodologia utilizada por Standnes e Austed (2000).

Após a obtenção dos plugues de arenito, conforme descrito no item 4.10.1, estes foram seccionados em pequenos discos com aproximadamente 0,4 cm de espessura, dando forma às pastilhas de arenito utilizadas no ensaio (Figura 18).

Figura 18 – Pastilha de rocha arenito utilizada no ensaio de molhabilidade.



Fonte: O autor.

Uma vez que no processo de corte as pastilhas ficam molhadas, estas foram levadas à estufa a 80° C por cerca de 1 hora, até que fosse observada a total evaporação de água. Em seguida, esperava-se que as pastilhas atingissem a temperatura ambiente para que então fossem embebidas no petróleo de Ubarana/RN e, por conseguinte, retornassem a estufa a 50 °C por 48 horas. Ao término das 48 horas, as pastilhas seguiam para a capela onde era feita uma rápida lavagem com tolueno e n-heptano, respectivamente, a fim de retirar o excesso do

óleo que as envolvia, e em seguida deixá-las secar a temperatura ambiente. Após a secagem, as pastilhas foram então imersas nas soluções de microemulsão. Esta etapa de imersão foi realizada para três intervalos de tempo distintos, sendo de 15, 30 e 60 minutos.

Finalmente, as pastilhas secavam a temperatura ambiente até que visualmente não houvesse aspecto de superfície molhada. Esta secagem levou 3 dias. A Figura 19 mostra as pastilhas após a secagem.

Figura 19 – Pastilhas de arenito após o tratamento final com microemulsão.



Fonte: O autor.

A análise foi realizada em duplicata a fim de assegurar os resultados obtidos (STANDNES; AUSTAD, 2000).

De posse das pastilhas secas, foram feitas as medidas de ângulo de contato no tensiômetro Kruss (apresentado na Figura 20). Para tanto, com uma seringa injetava-se uma gota do fluido sobre a superfície da pastilha, cuja molhabilidade se pretendia analisar, e com o auxílio do computador, os dados das medidas dos ângulos eram coletados. Foram injetados o KCl 2% para verificar a molhabilidade à água e o petróleo de Ubarana/RN para verificar a molhabilidade ao óleo.

Figura 20 – Tensiomêtro Kruss

Fonte: SOARES, 2012.

4.13 Ensaios de recuperação

Os ensaios de recuperação avaliaram a eficiência de recuperação do óleo do arenito Botucatu, através dos métodos convencional e avançado (químico), por meio de um sistema de confinamento para testes hidrostáticos em meios porosos.

Para tanto, foram utilizados plugues de arenito com o objetivo de simular um reservatório real. Os ensaios foram realizados em um equipamento simulador de reservatório, a uma temperatura de 30°C e pressão de confinamento de 1000 psi. A Figura 21 ilustra o equipamento utilizado para a simulação de recuperação de petróleo em meios porosos.

Figura 21 – Equipamento de recuperação *core flooding system*.



Fonte: O autor.

O ensaio de recuperação consiste basicamente em quatro etapas, sendo elas: saturação do plugue com salmoura; saturação com petróleo; recuperação convencional com salmoura; recuperação avançada com os sistemas microemulsionados.

4.13.1 Saturação com salmoura

Nesta etapa foi injetada uma salmoura que consistia em uma solução de KCl 2% (em massa), para simular a salinidade do reservatório, a uma vazão constante de 1 mL/min. A quantidade de salmoura injetada correspondia a um padrão de três volumes porosos, a fim de garantir o preenchimento máximo do plugue pelos fluidos.

4.13.2 Saturação com petróleo

Após a passagem da salmoura, injetou-se o petróleo de Ubarana também a uma vazão constante de 1 mL/min.

O volume de água irreduzível é calculado através da diferença entre o volume de água que ficou retido no plugue no término da primeira etapa e o volume de água coletado ao final da segunda etapa. Dessa maneira, a saturação da água irreduzível (S_{wi}) é determinada pelo quociente entre o volume de água irreduzível (V_{wi}) e o volume poroso (V_p), como descrito na Equação 10.

$$S_{wi} = \frac{V_{wi}}{V_p} \quad (10)$$

Ainda é possível calcular a saturação de óleo inicial (S_{oi}), que é determinada através da diferença entre o volume de óleo que restou na célula (ou seja, que não entrou no sistema - V_{oi}) e o volume de óleo coletado ao final da quarta etapa. Para tanto, utiliza-se a Equação 11:

$$S_{oi} = \frac{V_{oi}}{V_p} \quad (11)$$

Com o término das saturações, consegue-se obter o valor da saturação da água irreduzível e a saturação do óleo inicial (VALE, 2009).

4.13.3 Recuperação convencional

Após a saturação do plugue com salmoura e óleo, inicia-se a etapa de recuperação. Foram coletadas 10 provetas de 10 mL (correspondente a três vezes o volume poroso do plugue) do fluido que saía do reservatório contendo naturalmente a salmoura e o petróleo. A recuperação convencional descrita nesta etapa consiste em injetar novamente a solução aquosa de KCl 2%, todavia em uma quantidade correspondente a três vezes o valor de volume poroso do plugue, objetivando a retirada de óleo.

O percentual de eficiência de deslocamento convencional é determinado nesta etapa através da Equação 12.

$$E_{dc} = \frac{S_{oi} - S_{OR_c}}{S_{oi}} \quad (12)$$

Em que S_{OR_c} corresponde à saturação de óleo residual da etapa de recuperação convencional.

4.13.4 Recuperação avançada

Realizada a recuperação convencional, inicia-se a recuperação avançada. Nesta etapa são injetados os sistemas microemulsionados a uma vazão de 1mL/m. Recuperou-se uma

quantidade equivalente a três volumes porosos contendo o óleo e o excesso de microemulsão injetada.

Terminada a Recuperação avançada, calculou-se a eficiência de deslocamento devido aos sistemas microemulsionados, E_{d_SME} , bem como a eficiência de deslocamento total, E_{d_T} .

$$E_{d_SME} = \frac{S_{OR_c} - S_{OR_SME}}{S_{OR_c}} \quad (13)$$

$$E_{d_T} = \frac{S_{Oi} - S_{OR_SME}}{S_{Oi}} \quad (14)$$

Em que S_{OR_SME} representa a saturação de óleo residual após a injeção dos sistemas microemulsionados.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos e suas discussões.

5.1 Características físico-químicas dos tensoativos

A Tabela 4 apresenta as propriedades físico-químicas dos tensoativos utilizados neste trabalho.

Tabela 4 – Características físico-químicas dos tensoativos.

Tensoativo	Classificação	BHL	Massa molar (g/mol)
Álcool láurico com 9 EO (Alkonat L90)	Não iônico	13,4	582,81
Brometo de hexadeciltrimetilamônio (C16TAB)	Catiônico	10,0	364,45
Dodecil Sulfato de sódio (SDS)	Aniônico	40,0	288,38
Óleo de coco saponificado (OCS)	Aniônico	20,3	226,00

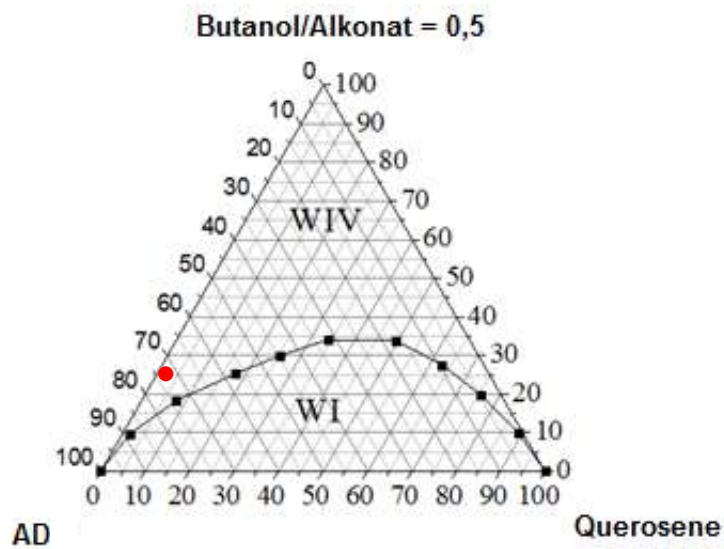
Fonte: O autor.

Para o tensoativo OCS, a massa molar foi obtida, como uma média ponderada, utilizando os percentuais de cada ácido graxo formado, conforme consta na Tabela 3, e o BHL calculado de acordo com a Equação 6, considerando a contribuição dos grupos hidrofílicos e lipofílicos.

5.2 Escolha dos sistemas de microemulsão

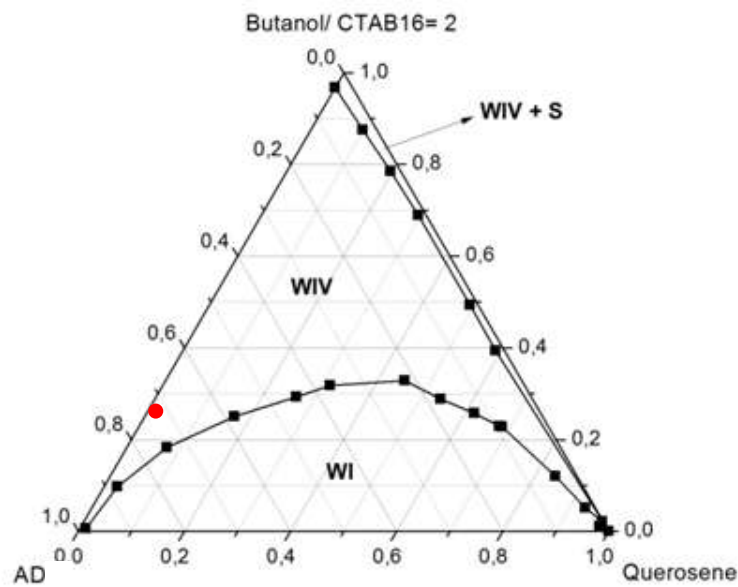
As Figuras 22, 23, 24, 25 apresentam os diagramas de fases pseudoternários utilizados para a seleção dos sistemas microemulsionados. Os diagramas para o C16TAB (Figura 23) e SDS (Figura 24) foram obtidos neste trabalho. Os diagramas para o Alkonat L90 (Figura 22) e OCS (Figura 25) foram obtidos por outros autores e estão apresentados nesta seção para demonstrar que a localização do ponto escolhido encontra-se na região de Winsor IV. Todos estes foram obtidos a temperatura ambiente, variando entre 26 °C e 28 °C.

Figura 22 – Diagrama pseudoternário do sistema composto por tensoativo não iônico Alkonat L90, butanol, querosene e água destilada.



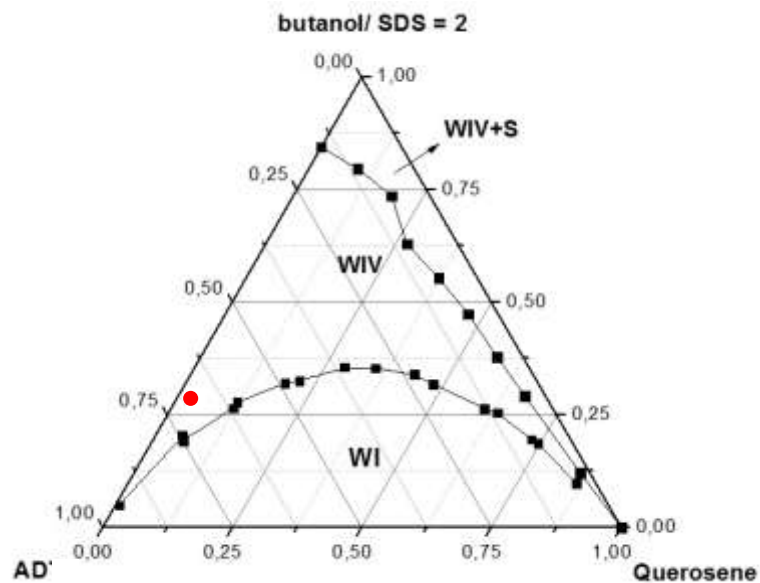
Fonte: Adaptado de VIANA, 2013.

Figura 23 – Diagrama pseudoternário do sistema composto por tensoativo catiônico C16TAB, butanol, querosene e água destilada.



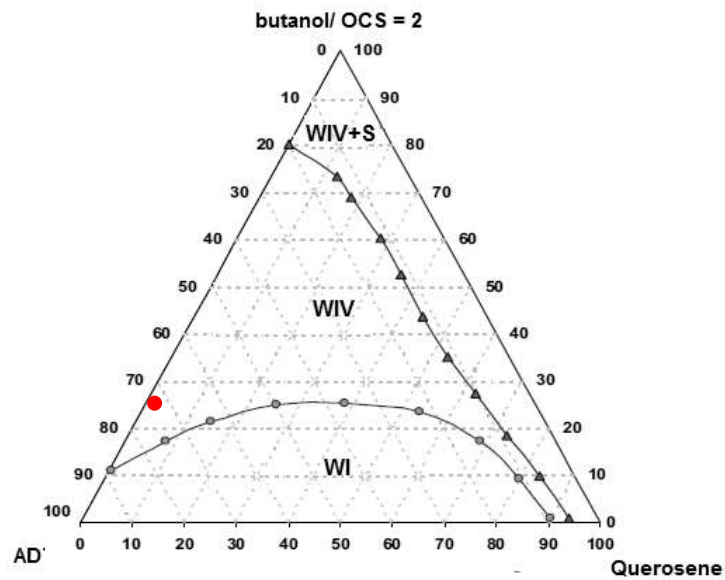
Fonte: O autor.

Figura 24 – Diagrama pseudoternário com sistema composto por tensoativo aniônico comercial SDS, butanol, querosene e água destilada.



Fonte: O autor.

Figura 25 – Diagrama pseudoternário com sistema composto por tensoativo aniônico sintetizado OCS, butanol, querosene e água destilada.



Fonte: PAULINO, 2007.

Alguns dos sistemas microemulsionados escolhidos já foram utilizados em recuperação avançada de petróleo, todavia em rochas calcárias. O desafio posto consiste na aplicação destes sistemas em rochas de arenito para avaliar seus comportamentos frente à molhabilidade dessa rocha.

De posse dos diagramas apresentados, foi escolhido um ponto de microemulsão (WIV) em comum para todos os sistemas (destacado em vermelho nas Figuras 22, 23, 24 e 25), visando ao término realizar o estudo comparativo. O ponto escolhido apresentou a seguinte composição:

- 72% FA
- 25% C/T
- 3% FO

Este ponto foi escolhido por apresentar uma composição rica em fase aquosa, com baixos percentuais de tensoativo e de fase óleo, objetivando a produção de microemulsões com baixo custo.

5.3 Tensão superficial

Considerando a temperatura ambiente de 30 °C, todos os sistemas apresentaram tensão superficial bem inferior à da água nessa temperatura, como se observa na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de tensão superficial a 30 °C.

Amostra	γ (mN/m)
Água	71,40
SME-Alkonat	29,59
SME-CTAB16	24,56
SME-SDS	24,94
SME-OCS	24,32

Fonte: O autor.

Estes resultados são satisfatórios pois, mesmo possuindo grande teor de água em sua composição, os sistemas microemulsionados produzem baixa tensão em comparação à água

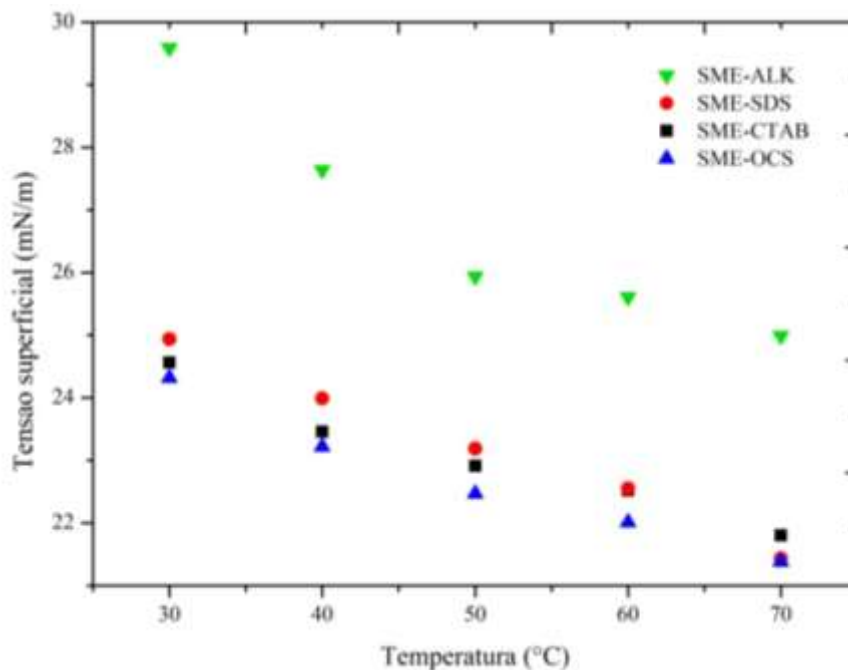
na mesma temperatura, de acordo com o previsto pela literatura (JEIRANI *et. al.*, 2013; BERA *et. al.*, 2014).

Uma vez que o principal mecanismo para melhorar a eficiência do deslocamento de óleo nos métodos químicos de recuperação avançada é a redução da tensão superficial do fluido ou a redução da tensão interfacial entre o fluido deslocado e o injetado, considera-se que estes SME, ao serem injetados no reservatório, irão promover a redução da tensão superficial entre as superfícies rocha-óleo e a água, melhorando a eficiência de recuperação de óleo (SANTANNA *et al.*, 2013; BERA *et al.*, 2014).

O emprego de tensoativos e microemulsões às vezes torna-se impraticável, devido à estabilidade térmica, pois nem sempre o gradiente térmico dos reservatórios, que varia entre 40 °C e 80 °C, possibilita a utilização destes aditivos.

Para avaliar este comportamento, realizou-se um estudo da influência da temperatura na tensão superficial dos sistemas microemulsionados utilizados. A Figura 26 mostra os valores obtidos para as diferentes temperaturas. Como a temperatura é um fator crítico na aplicação de SME, obteve-se valores de tensão superficial em uma faixa de 30 °C a 70 °C, que engloba desde a temperatura próxima à do meio ambiente até temperaturas mais elevadas, como pode acontecer em reservatórios de petróleo.

Figura 26 – Variação da tensão superficial dos sistemas microemulsionados com a temperatura.



Fonte: O autor.

Analisando o gráfico apresentado na Figura 26, percebe-se que todos os sistemas apresentaram comportamento similar, decrescendo os valores de tensão com o aumento da temperatura. Com o aumento da temperatura, as ligações de hidrogênio, principal fator de associação entre as moléculas do líquido, são facilmente enfraquecidas conduzindo à diminuição da tensão superficial.

Para o sistema não iônico os valores de tensão registrados foram maiores em toda a faixa de temperatura. Este sistema (SME-ALK) apresentou uma mudança no aspecto da coloração a 60 °C com aparente turbidez, o que indica o início de uma baixa estabilidade do sistema a partir desta temperatura, caracterizando o ponto de turbidez do tensoativo. Este fato pode ser um entrave a sua aplicação na recuperação de óleo a partir desta temperatura, embora apresente baixos valores de tensão.

Para os SME iônicos, obteve-se uma faixa estreita de variação, com valores entre 24,94 e 21,38 mN/m. A menor tensão observada foi para o SME-OCS, que a 70 °C mostrou uma tensão de 21,38 mN/m. Todos estes sistemas mantiveram a mesma aparência característica das microemulsões (límpida) nas temperaturas estudadas, indicando estabilidade em larga faixa de temperatura. Isto ocorre devido aos tensoativos iônicos presentes nestes sistemas, com o aumento da temperatura, aumentarem sua capacidade hidrofílica. Resultados semelhantes quanto à característica de turbidez de tensoativos também foi levantada por Fernandes (2005).

5.4 Massa específica

A densidade da microemulsão é uma importante variável, pois afeta a eficiência volumétrica do deslocamento do fluido.

Os valores de massa específica (ρ) obtidos para os sistemas em estudo encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 – Massa específica dos sistemas SME-ALK, SME-CTAB, SME-SDS e SME-OCS a 30 °C.

Sistema	ρ (g/cm ³)
SME – Alkonat L90	0,97675
SME – CTAB16	0,95536
SME – SDS	0,96382
SME – OCS	0,96145

Fonte: O autor.

Observa-se que os valores obtidos estão muito próximos à massa específica da água, à mesma temperatura, que é de 0,995 g/cm³, fato já esperado devido aos sistemas possuírem grande quantidade de água em sua composição.

Em relação ao óleo utilizado, de origem da Bacia Potiguar, campo de Ubarana no Rio Grande do Norte – Brasil, como fator de caracterização utilizou-se o °API, que é uma das medidas mais utilizadas para caracterizar o petróleo e calculada a partir do valor de massa específica conforme definido pelo *American Petroleum Institute*. A Tabela 7 apresenta os valores obtidos para o petróleo estudado em diferentes temperaturas.

Tabela 7 – Valores de massa específica e °API para o petróleo de Ubarana/RN a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Massa específica (g/cm ³)	° API
30	0,864700	32,14
50	0,850129	34,94
70	0,830964	38,78

Fonte: O autor.

A classificação expressa pelo °API define que para valores inferiores a 22, o petróleo é dito pesado, para valores compreendidos entre 22 e 30, médio e para valores acima de 30, o petróleo é classificado como leve. Logo, de acordo com esta classificação, o petróleo estudado é dito leve.

5.5 Diâmetro de partícula dos sistemas microemulsionados

O tamanho das partículas dispersas representa uma propriedade importante para os sistemas microemulsionados (SME) aplicados na recuperação avançada de petróleo. Quanto menor o diâmetro de gotícula, maior será a interação entre as partículas coloidais dispersas e, consequentemente, a estabilidade da microemulsão e a capacidade dos SME migrarem por entre os poros das rochas.

Para que fossem assegurados os valores obtidos, os diâmetros efetivos (DE) para os SME foram determinados em duplicata. A Tabela 8 apresenta os valores médios obtidos com o procedimento.

Tabela 8 – Diâmetro de partícula (DE) e índice de polidispersão (IPD) para os sistemas microemulsionados.

Sistema	Medida inicial		Após 15 dias da medida inicial	
	DE (nm)	IPD	DE (nm)	IPD
SME – ALK	120,2	0,467	122,5	0,453
SME – CTAB	151,3	0,364	154,3	0,348
SME – SDS	82,8	0,675	76,1	0,689
SME – OCS	383,0	0,005	348,0	0,005

Fonte: O autor.

Apenas o critério do tamanho das gotículas não é suficiente para caracterizar um sistema como microemulsionado, sendo a estabilidade termodinâmica o principal fator. Conforme já observado, os sistemas são termodinamicamente estáveis e os resultados obtidos reforçam o conceito de que se trata de microemulsões, pois, além da estabilidade, estão inseridos na faixa de tamanho esperada (100 a 600 nm), esse comportamento também foi observado por Hoar e Schulman (1943).

Os valores apresentados na Tabela 8 comprovam que praticamente não houve grandes variações na medida entre a primeira análise (5 horas após a obtenção dos sistemas) e quando decorridos 15 dias de estocagem, o que indica estabilidade dos sistemas.

Ainda referente à avaliação de tamanho de gotícula, utilizou-se o parâmetro do Índice de Polidispersão (IPD) para verificar a homogeneidade das medidas realizadas. Valores para o IPD inferiores a 0,3 indicam que o sistema é monodisperso; valores entre 0,3 e 0,4, baixa dispersão; e valores superiores 0,5 que o sistema apresenta ampla distribuição de tamanho. Ao observar a Tabela 8, é possível caracterizar os SME-ALK e SME-CTAB como sistemas de baixa dispersão. Para o SME-SDS este fora caracterizado como amplamente disperso, ou seja, há uma grande faixa de tamanhos distintos e a distribuição não é homogênea.

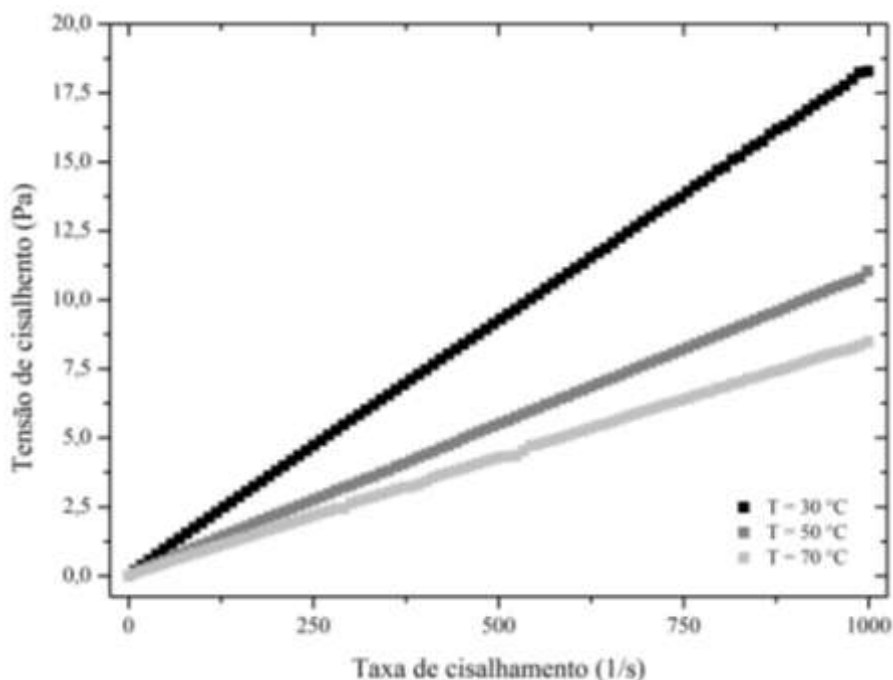
Já o SME-OCS, é do tipo monodisperso, e cujo IPD não variou com o tempo, o que indica que a distribuição da medida de tamanho de partícula foi homogênea e que representa bem todo o SME. Em comparação aos demais, o SME-OCS apresentou um diâmetro, além de mais representativo, bem mais expressivo, devido a possivelmente não ter havido uma completa solubilização do OCS, e assim partículas maiores do tensoativo, podem ter sido registradas durante o processo de obtenção das medidas.

5.6 Estudo reológico dos fluidos

A análise reológica dos fluidos estudados consistiu na obtenção de medidas de viscosidade para o óleo e para os sistemas microemulsionados. Estas medidas são importantes para avaliar a eficiência da recuperação de petróleo.

A Figura 27 apresenta a relação entre a taxa de cisalhamento e a tensão de deformação para o petróleo de Ubarana nas temperaturas de 30 °C, 50 °C e 70 °C.

Figura 27 – Comportamento da tensão de cisalhamento (Pa) com a taxa de cisalhamento (s^{-1}) para o petróleo de Ubarana a 30 °C, 50 °C e 70 °C.



Fonte: O autor.

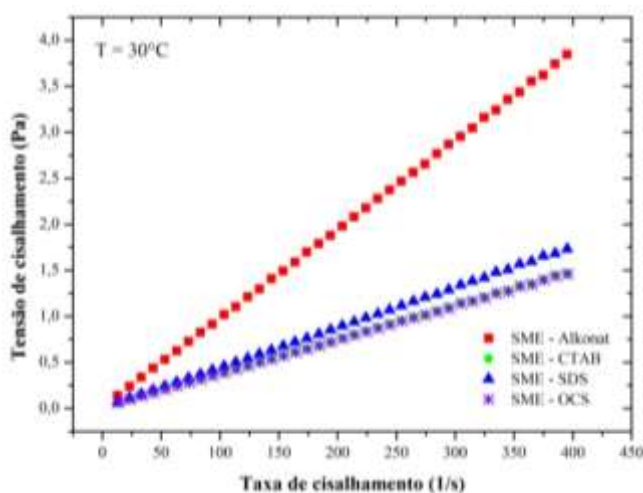
De acordo com o comportamento apresentado no gráfico da Figura 26, o petróleo comporta-se como um fluido newtoniano, pois a taxa de deformação varia de maneira linear com a taxa de cisalhamento. Como tal, o petróleo estudado é influenciado unicamente pela temperatura e pressão. A viscosidade é absoluta devido à variação constante entre tensão e taxa de cisalhamento.

Para os sistemas microemulsionados, o cisalhamento está relacionado à quebra ou à deformação das microestruturas locais, o que finda em uma viscosidade que varia em função da distribuição óleo-água na dispersão.

Inicialmente, assim como o óleo, os sistemas microemulsionados foram submetidos a uma taxa de cisalhamento que variava entre 0 e 1000 s^{-1} . Entretanto, observou-se que alguns destes só se encontravam em regime laminar, o qual permite a aplicação dos modelos, até uma taxa máxima de 400 s^{-1} . Logo, para efeito comparativo entre os sistemas, adotou-se a análise da taxa de cisalhamento entre 0 e 400 s^{-1} .

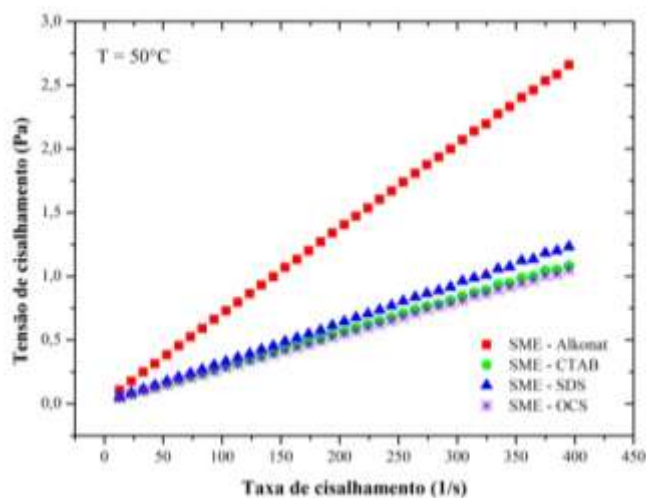
A representação do comportamento reológico dos sistemas na faixa de tensão de cisalhamento e temperaturas estudadas está apresentada nas Figuras 28, 29 e 30.

Figura 28 – Comportamento reológico dos SME na temperatura de 30°C .

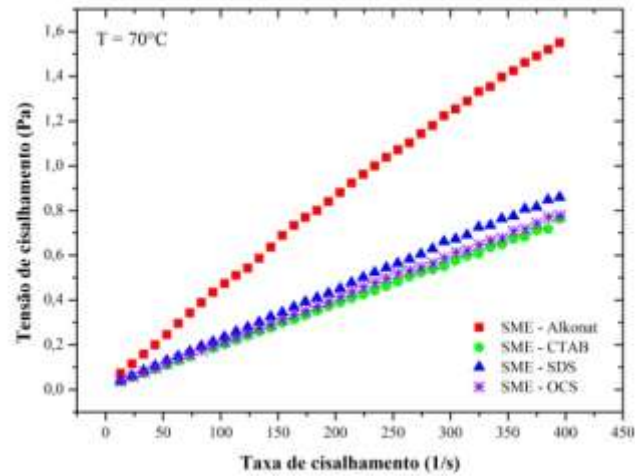


Fonte: O autor.

Figura 29 – Comportamento reológico dos SME na temperatura de 50°C .



Fonte: O autor.

Figura 30 – Comportamento reológico dos SME na temperaturas de 70°C.

Fonte: O autor.

Como é possível observar, o comportamento gráfico mostra uma variação linear entre a deformação e a taxa de cisalhamento, o que tende em classificar os sistemas como fluidos Newtonianos; todavia, esta caracterização foi confirmada através do ajuste individual, conforme pode ser visto no Anexo B.

Tendo-se feito a adequação ao modelo, foi possível obter os valores das viscosidades absolutas (mediana dos dados obtidos) para todos os sistemas e petróleo, conforme a Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetro reológico do modelo Newtoniano para o petróleo e sistemas microemulsionados a 30 °C, 50 °C e 70 °C.

Sistema	Temperatura (°C)	n	Newtoniano $\tau = \mu\dot{\gamma}$; R ²	Viscosidade (cP)
Petróleo	30	0,9999	$\tau = 0,0188\dot{\gamma}$; 0,9997	19,020
	50	1,0000	$\tau = 0,01180\dot{\gamma}$; 1,0000	11,114
	70	0,9996	$\tau = 0,00790\dot{\gamma}$; 0,9998	8,744
SME - Alkonat	30	1,0000	$\tau = 0,00970\dot{\gamma}$; 1,0000	9,735
	50	0,9999	$\tau = 0,00680\dot{\gamma}$; 0,9999	6,896
	70	0,9973	$\tau = 0,00410\dot{\gamma}$; 0,9986	4,319
SME - CTAB	30	0,9998	$\tau = 0,00365\dot{\gamma}$; 0,9999	3,745
	50	0,9998	$\tau = 0,00280\dot{\gamma}$; 0,9999	2,790
	70	0,9996	$\tau = 0,00190\dot{\gamma}$; 0,8951	1,915
SME - SDS	30	0,9999	$\tau = 0,00440\dot{\gamma}$; 1,0000	4,406
	50	0,9998	$\tau = 0,00310\dot{\gamma}$; 0,9999	3,166
	70	0,9998	$\tau = 0,00220\dot{\gamma}$; 0,9999	2,240
SME - OCS	30	0,9999	$\tau = 0,00370\dot{\gamma}$; 0,9999	3,717
	50	0,9999	$\tau = 0,00270\dot{\gamma}$; 0,9999	2,688
	70	0,9997	$\tau = 0,00200\dot{\gamma}$; 0,9998	2,033

Fonte: O autor.

Em todos os sistemas o índice de consistência (n) atingiu valores próximos a 1, o que os classifica, não apenas visual mas também matematicamente, como fluido newtoniano. Estes valores foram obtidos a partir da linearização dos dados de tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento.

Observando os valores de viscosidade absoluta apresentados, nota-se que todos os sistemas microemulsionados apresentaram valores inferiores aos do petróleo nas temperaturas de referência e estes valores diminuem com o aumento da temperatura. Este resultado deve ser monitorado quando o sistema for aplicado à recuperação avançada, uma vez que quando o fluido injetado tem viscosidade menor que a do fluido a ser deslocado, o injetado move-se mais facilmente no meio poroso, podendo criar caminhos preferenciais (*fingers*), não varrendo todo o reservatório. Logo, uma grande quantidade de óleo pode ficar retida na rocha onde o fluido injetado não tenha se deslocado.

Como a viscosidade dos sistemas microemulsionados é função de sua composição e aumenta à medida que o conteúdo de água aumenta, criando micelas dilatadas (inchadas) (BERA; MANDAL, 2015), comparando-se os resultados, os maiores valores foram obtidos para o sistema composto pelo tensoativo não iônico (líquido).

É possível explicar este comportamento para o SME- ALK, avaliando a quantidade de tensoativo presente na composição do sistema. Para os SME iônicos, a razão C/T é 2, enquanto para o SME-ALK é de 0,5, ou seja há mais tensoativo na microemulsão não iônica. O Alkonat L90 isoladamente já apresenta uma viscosidade mais alta em relação aos demais e esta propriedade individual acaba por interferir no sistema por completo. Uma alternativa para aumentar a viscosidade das microemulsões é fazer uso de polímeros ou de outros aditivos.

5.7 Estudo da molhabilidade do arenito Botucatu

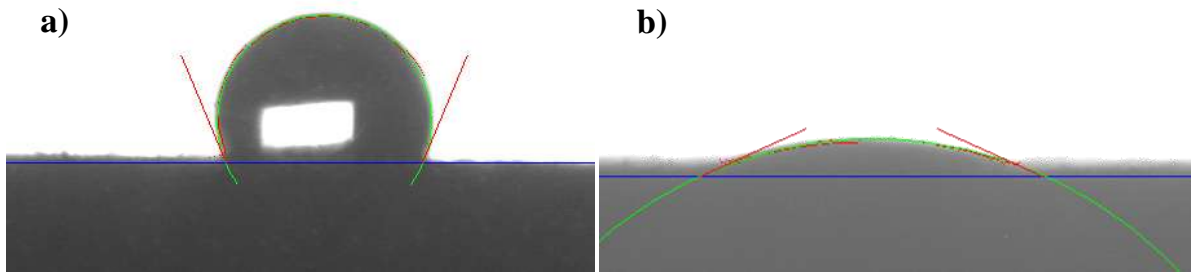
A molhabilidade é um parâmetro fundamental das propriedades físicas do reservatório, que afeta a permeabilidade relativa à fase aquosa, a distribuição de óleo residual no reservatório, as características do processo de exploração com injeção de água e, principalmente, a recuperação do petróleo bruto (MORROW, 1990; GOLABI, 2012). Esta seção mostra os resultados de molhabilidade obtidos mediante análises de ângulo de contato.

5.7.1 Molhabilidade da rocha arenito

A fim de avaliar a molhabilidade do arenito Botucatu e estudar a influência dos sistemas microemulsionados iônicos e não iônico sobre esta propriedade, foram utilizadas as medidas de ângulo de contato como principal parâmetro de avaliação.

Todas as análises foram realizadas a 30 °C e em triplicata. A Figura 31 apresenta as imagens dos ângulos captados no instante inicial para a rocha de arenito sem tratamento com os sistemas microemulsionados.

Figura 31 – Amostras de arenito sem tratamento molhadas com uma gota de a) KCl 2% e b) petróleo de Ubarana.

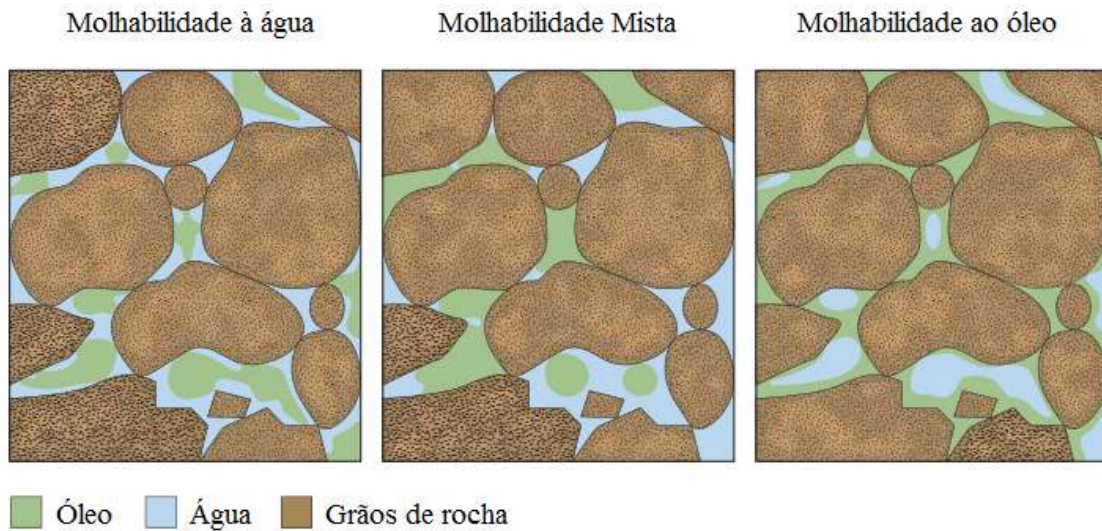


Fonte: O autor.

Conforme se observa na Figura 31, de início a rocha de arenito Botucatu, que tem a sua superfície envolvida em óleo, ao receber a gota de KCl 2% (a) apresentou um alto valor para o ângulo de contato, de $112,8^\circ$, já ao receber a gota de óleo (b), mostrou um ângulo de $23,9^\circ$, o que a caracteriza como molhável ao óleo, ou seja hidrofóbica.

A molhabilidade das rochas determina a maneira como o óleo e água se alojam dentro dos poros. Em rochas molhadas preferencialmente pelo óleo, a água se encontra no centro dos poros maiores e o óleo fica fixado às paredes dos poros, levando a altos valores de saturação de óleo residual, a um menor volume de óleo deslocável e por fim a baixos fatores de recuperação de óleo.

A Figura 32 esquematiza diferentes molhabilidades no interior de uma amostra hipotética de rocha, inclusive a molhabilidade ao óleo.

Figura 32 – Esquema de uma rocha com molhabilidade ao óleo.

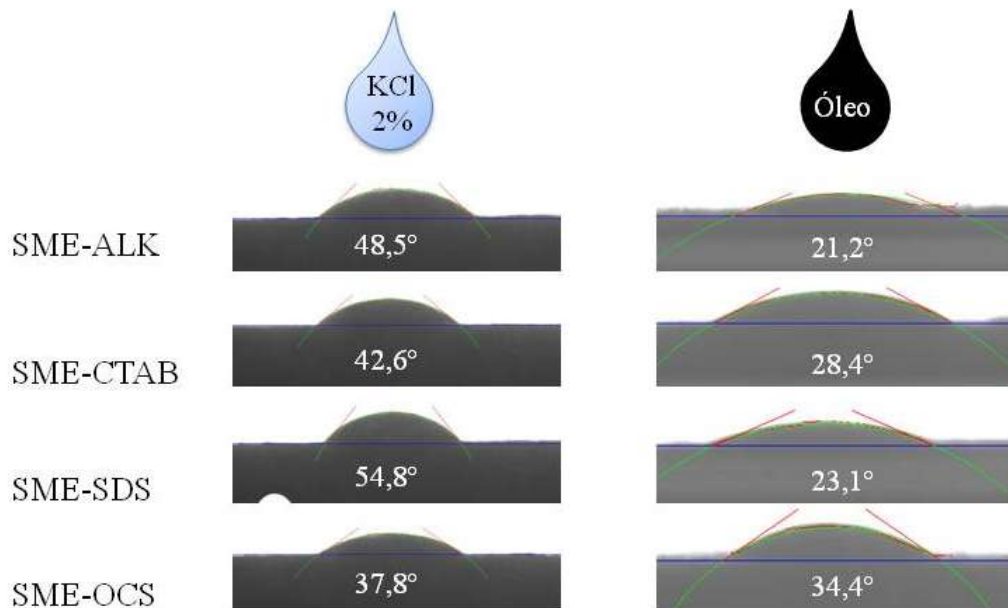
Fonte: adaptado de ABDALLAH *et al*, 2007.

5.7.2 Influência da natureza iônica do tensoativo na molhabilidade

Conforme apresentado na metodologia descrita no item 4.12, foram realizados três ensaios distintos, variando o tempo de tratamento das pastilhas pelos sistemas (15, 30 e 60 minutos), verificadas de 1 até 5 minutos, com intervalos de 1 minuto.

A fim de avaliar o comportamento da molhabilidade do arenito Botucatu frente à variação da natureza iônica, a rocha foi submetida ao tratamento com sistemas catiônicos, aniônicos e não iônico. A Figura 33 apresenta os valores de ângulos de contato obtidos para a rocha com tratamento de 30 minutos (tempo médio utilizado), no instante inicial em que entra em contato com a gota de KCl 2% e com o óleo, respectivamente.

Figura 33 – Medidas de ângulo de contato para o arenito sem e com tratamento ao ser molhado pelo KCl 2% e pelo óleo de Ubarana.



Fonte: O autor.

Observando o comportamento juntamente com os valores apresentados na Figura 33, nota-se que após o tratamento da rocha com os sistemas microemulsionados, ao entrar em contato com a salmoura de KCl 2%, todos os sistemas, independente do caráter iônico, foram capazes de reduzir de maneira significativa o ângulo de contato. Por conseguinte, os valores obtidos pela molhagem com óleo mostraram que os SME não geraram uma oposição definitiva entre a rocha já tratada e o óleo e isso também devido ao excesso de fase óleo que envolve as pastilhas, conforme apresentado no item 4.12, Figura 19. Após o tratamento com os sistemas microemulsionados, para ambos os casos em que houve o contato com a gota de KCl e com o óleo, não foi gerada uma condição de fortemente molhável ao óleo ou fortemente molhável à água, ou seja, os ângulos de contato produzidos entre os fluidos e a superfície sólida da rocha foram gerados em decorrência do equilíbrio de forças superficiais e interfaciais. Os valores desses ângulos obtidos indicam então que a molhabilidade inicial da rocha, que era molhável ao óleo, foi alterada para uma molhabilidade mista.

O tratamento por meio de microemulsões foi bastante satisfatório devido à capacidade para dissolver o óleo e a água e, principalmente, por propiciar significativa diminuição da tensão interfacial do sistema. O mecanismo de tratamento com microemulsão é

relatado como uma interação entre os monômeros do tensoativo envolvidos na micela e os carboxilatos orgânicos, carregados negativamente, do petróleo cru, sugerindo a formação de íons que removem o carboxilato e formam uma superfície molhada ao óleo (AUSTAD; STANDNES, 2003). Todavia, a molhabilidade da rocha também pode ser modificada devido às interações entre os agentes ativos presentes na superfície do sólido com a fase aquosa ou com a fase oleosa conforme também foi verificado por Arsalan *et al.* (2013). Assim, a compreensão do mecanismo de molhabilidade também está direcionada às interações entre os fluidos do reservatório e a superfície da rocha, pois ambos são responsáveis pelo fenômeno de adesão.

A pastilha de rocha arenito, que inicialmente era molhada ao óleo, após o tratamento com as microemulsões, teve sua molhabilidade alterada, pois os SME foram capazes de reduzir a tensão interfacial entre o óleo e a água. Pela avaliação do caráter iônico, nota-se que os sistemas compostos por tensoativos iônicos apresentaram melhores resultados, tanto de preferência pela água, como de oposição ao óleo, quando comparados à rocha sem tratamento. Isso ocorre, pois a interação entre as cargas dos tensoativo iônicos e a superfície da rocha promove uma maior adsorção dos sistemas micelares iônicos, criando uma espécie de filme micelar que diminui a tensão interfacial entre o óleo presente na rocha e o excesso de água em que se encontram as micelas diretas. Esse ambiente de baixa tensão interfacial possivelmente conduz as micelas a se fixarem na interface óleo/arenito e promoverem a maior adsorção dos SME iônicos, levando conseqüentemente a maiores reduções de ângulo ao serem submetidos a um fluido polar, e menores reduções ao manterem contato com o fluido apolar.

Dentre os sistemas iônicos, os resultados mais expressivos foram para o sistema aniônico, ocorrendo para tanto o efeito do contra-íon do tensoativo. Provavelmente, este contra-íon se instalou na superfície da rocha, devido às interações com as cargas presentes na rocha arenito, e por conseguinte permitiu a adsorção das micelas, sendo que esta interação foi mais efetiva do que a do tensoativo catiônico (SME-CTAB) que interagiu com os ânions presentes no carboxilato.

Em decorrência, destacou-se mais o sistema composto pelo tensoativo aniônico sintetizado, o SME-OCS em relação ao SME-SDS. Apesar de dispor da mesma carga iônica, o grupo carboxílico presente no OCS tem maior eficiência devido ao volume da cabeça do grupo ser menor que o sulfonado, presente no SDS. Por esse fato, as micelas do SME-OCS se acomodam melhor na superfície da rocha, gerando uma adsorção mais eficiente, diminuindo a

tensão interfacial e produzindo uma maior atração de superfícies polares, e transferindo a rocha de uma molhabilidade a óleo, para uma molhabilidade mista.

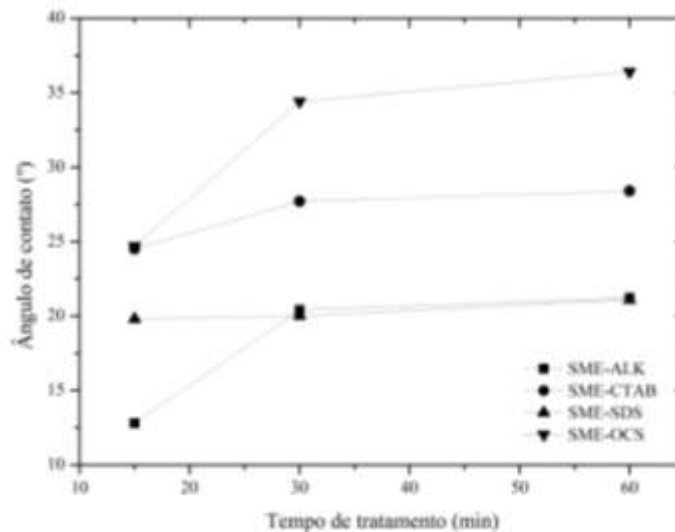
A seguinte ordem pode então ser estabelecida para definir o potencial de alteração de molhabilidade: SME-OCS > SME-CTAB > SME-ALK ~ SME-SDS.

5.7.3 Influência do tempo de tratamento com os SME

Uma das maneiras de observar a influência das microemulsões sobre a molhabilidade do arenito é avaliar como o tempo de tratamento da rocha pelos sistemas microemulsionados afeta tal propriedade. Para tanto, a metodologia já consolidada por Standnes e Austed (2000) utilizando um tempo de tratamento de 30 minutos foi adaptada para tempos de 15 e 60 minutos.

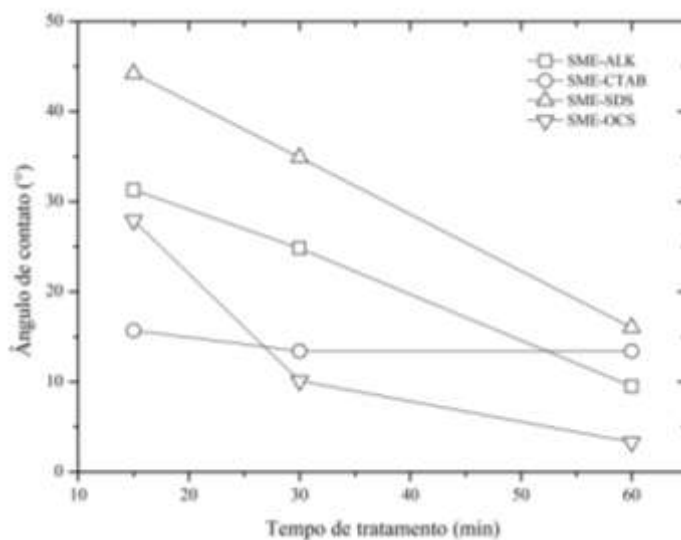
As Figuras 34 e 35 apresentam o comportamento do ângulo de contato do arenito Botucatu com a variação do tempo de tratamento com os SME estudados ao ser molhado por óleo por KCl 2%, respectivamente.

Figura 34 – Variação do ângulo de contato com o tempo de tratamento da rocha pelos sistemas microemulsionados ao receber a gota de KCl 2%.



Fonte: O autor.

Figura 35 – Variação do ângulo de contato com o tempo de tratamento da rocha pelos sistemas microemulsionados ao receber a gota de KCl 2%.



Fonte: O autor.

A Figura 34 mostra o comportamento dos sistemas em diferentes tempos de tratamento, ao serem molhados pelo óleo e aponta um comportamento de crescimento dos valores de ângulo de contato com o aumento do tempo de tratamento. Dessa forma, os sistemas criam uma barreira, ainda que pequena, ao espalhamento da gota de óleo, aumentando o ângulo conforme a maior exposição da rocha aos sistemas. Observando a figura, é possível constatar que para todos os sistemas geram um aumento do ângulo de contato entre a gota de óleo e a superfície da rocha, e esse aumento ocorre de forma linear. Entre os tempos de tratamento de 15 e 30 minutos, o aumento ocorre de maneira mais acentuada. Entre 30 e 60 minutos, a inclinação da reta diminui e mostra que o efeito do aumento do ângulo diminui e a oposição ao óleo torna-se pequena para o tempo que o sistema fica exposto além dos 30 minutos (tempo antecedente) em que o aumento foi mais expressivo.

Ao analisar o gráfico da Figura 35, é possível observar um comportamento contrário ao mostrado na figura 34, em que há um aumento dos valores de ângulo com a maior exposição da rocha aos sistemas. De um modo geral, o tempo de tratamento influencia de maneira positiva na redução do ângulo de contato e na modificação da molhabilidade da rocha, após tratamento com todos os sistemas microemulsionados.

Com o tratamento pelos SME-SDS e o SME-ALK, o ângulo formado entre a superfície da rocha e o KCl 2% apresentou um decréscimo linear durante 15 minutos (medida

de exposição inicial) até a faixa final, com 60 minutos de tratamento, os valores de ângulo de contato decrescem de maneira linear com o tempo de exposição.

Para o tratamento com o SME-CTAB, não houve variação significativa do ângulo para os diferentes tempos de tratamento, também mostrou um decréscimo linear dos valores do ângulo entre os tempos de 15 a 30 minutos e depois manteve-se constante até o tempo de 60 minutos de tratamento. Isto mostra que a adsorção máxima do SME-CTAB pela rocha já ocorreu e por isso um tempo maior de exposição seria desnecessário.

O tratamento da rocha pelo SME-OCS, por sua vez, apresentou um expressivo decréscimo, também linear, entre os tempos de tratamento de 15 a 30 minutos, revelando que para modificação da molhabilidade da rocha por este sistema, uma maior exposição (no caso de 15 minutos a mais) gerou uma diminuição bastante significativa do ângulo de contato, migrando o percentual de redução de 75% para 91%, respectivamente, conforme mostra a Tabela 11.

Tabela 10 – Medidas de ângulo de contato entre o arenito e a solução de KCl 2% após tratamento com os SME em diferentes tempos e percentual de redução em relação à rocha sem tratamento.

Sistema	15 min		30 min		60 min	
	Ângulo	(%)	Ângulo	(%)	Ângulo	(%)
SME – ALK	31,3	72,25	24,8	78,01	9,5	91,58
SME – CTAB	15,7	86,08	13,4	88,12	13,4	88,12
SME – SDS	44,2	60,82	34,9	69,06	16,0	85,82
SME – OCS	27,9	75,27	10,1	91,05	3,3	97,07

Fonte: O autor.

Para todos os sistemas a redução significativa do ângulo de contato certamente ocorreu devido ao fato de as interações já citadas aumentarem com o tempo, levando a uma inversão quase que completa da molhabilidade original verificada. Logo, o estudo comprovou que o tempo de tratamento do arenito Botucatu com os sistemas influencia a inversão da molhabilidade da rocha, apresentando uma redução significativa do ângulo e, por conseguinte, uma modificação de molhabilidade.

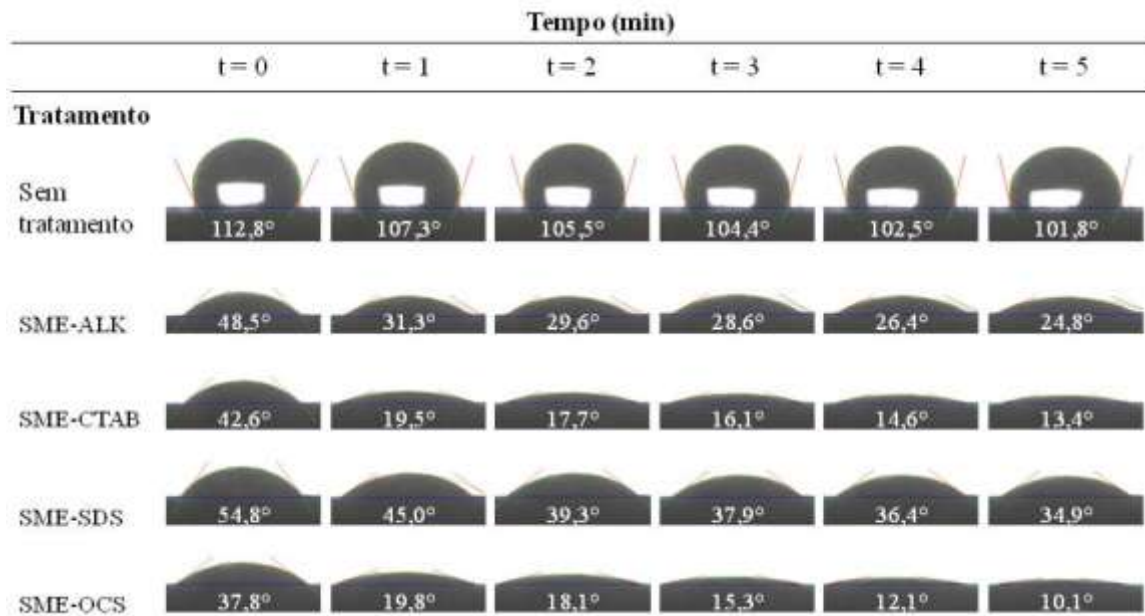
Para os valores obtidos com 15 minutos de tratamento foi visto que ocorre uma redução de até 86% do ângulo em comparação com a rocha sem tratamento, com destaque para o sistema de tensoativo catiônico. Apesar de ser metade do tempo utilizado na metodologia definida por Standnes e Austed (2000), mostrou-se com esse estudo que este

tempo é suficiente para alterar a molhabilidade da rocha e sua preferência pela água. Com 30 minutos, a redução foi mais acentuada e em termos proporcionais atingiu uma máxima de 91% para o SME-OCS. Por fim, para 60 minutos de tratamento, observou-se que, pelo fato de a redução do ângulo de contato ser tão expressiva, atingindo percentuais de até 97% a menos que a medida inicial, não há necessidade de aplicar um tratamento superior a 60 minutos. Um tempo de contato superior seria desnecessário, uma vez que a redução necessária para a rocha modificar a molhabilidade, atingindo preferência pela água e facilitando a retirada de óleo residual, já foi suficiente.

5.7.4 Influência do tempo sobre o ângulo de contato na molhabilidade

Usualmente as medidas de ângulo de contato para estudos de molhabilidade na recuperação de petróleo são realizadas de maneira estática, observando apenas o comportamento da rocha em relação a ser ou não molhada à água ou ao óleo, com ou sem tratamento químico. Todavia, ainda há dúvidas em relação ao comportamento da molhabilidade após o contato inicial (entenda-se por contato inicial o instante em que a gota toca a superfície sólida) entre a superfície já tratada e o novo sistema, em termos dinâmicos. Sendo assim, foi observado o comportamento da variação do ângulo de contato com o tempo, desde o contato inicial em que a gota de solução de KCl 2% atinge a superfície da rocha até 5 minutos após esse contato. A Figura 36 mostra o comportamento da rocha sem e com tratamento durante os 5 minutos de análise. Cada imagem reporta uma nova captura após 1 minuto da anterior, contando do contato inicial.

Figura 36 – Evolução da molhagem do arenito Botucatu em contato com óleo após ser molhado por uma gota de KCl 2% sem e após tratamento pelos sistemas microemulsionados durante os 5 primeiros minutos de contato.



Fonte: O autor.

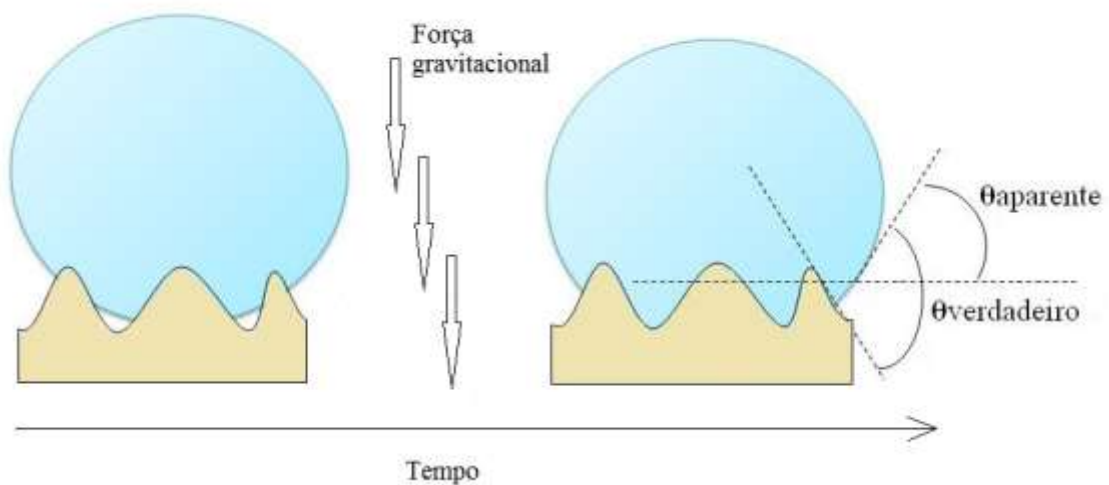
Como já reportado, a molhabilidade é resultante do balanço das forças intermoleculares existentes na interface líquido/sólido/vapor e o grau de molhabilidade, (determinado por meio do ângulo de contato) é caracterizado pela relação entre as forças de coesão e adesão existentes entre o líquido e a superfície. A Figura 36 ilustra a evolução da molhagem do arenito por meio da variação do ângulo de contato com o tempo decorrido.

Para a rocha de arenito Botucatu, sem tratamento pelos sistemas, a alta tensão superficial e hidrofobia da superfície rocha-óleo são responsáveis pelo alto valor do ângulo. Sendo a superfície da rocha molhada ao óleo, o óleo tende a ocupar preferencialmente pequenos poros e entrar em contato com a maioria da superfície da rocha, logo não há interação com a solução aquosa de KCl de 2%. A falta de afinidade entre as superfícies impede a solução de penetrar nos poros mais internos da rocha de maneira a alterar a preferência desta pela água. Em contrapartida, com o passar do tempo, as forças gravitacionais que atuam sobre a extremidade da gota empurram-na para baixo e levam a uma redução de ângulo de contato mínima.

Essa redução que gera um pseudoângulo ocorre devido às irregularidades topográficas da rocha. A geometria do poro associada à rugosidade da superfície da rocha

confunde a visualização e obtenção dos valores de ângulo de contato uma vez que a medida é fornecida com base em um plano médio da superfície. A Figura 37 ilustra como é determinado o ângulo de contato com base em uma linha de contato média e como deveria ser determinado o ângulo verdadeiro, que se baseia na orientação local da superfície.

Figura 37 – Evolução do ângulo de contato com o tempo gerando ângulos aparente e verdadeiro sob a influência da rugosidade do poro.



Fonte: O autor.

Essas irregularidades na superfície aliadas a ação da força gravitacional na gota de salmoura produziram então um pseudoângulo de contato reduzido em relação ao apontado no tempo inicial. Esta afirmação pode ainda ser comprovada uma vez que não ocorre mudança na estrutura da gota, ou seja, não há o espalhamento, e sim o achatamento de sua superfície, e que por fim não gera em uma mudança de molhabilidade.

Para as amostras de rocha com tratamento, os sistemas microemulsionados, por serem capazes de produzir baixas tensões interfaciais entre o óleo e água, se adsorveram à superfície sólida, melhorando o comportamento de molhagem. Isso pode ser percebido na medida inicial para todos os sistemas cujos valores dos ângulos já evidenciam uma alteração na molhabilidade.

Como se observa, ao longo do tempo, os valores de ângulo diminuem com o espalhamento da gota de KCl 2% sobre a superfície das amostras de rocha. Este espalhamento é devido ao aumento da energia de superfície do sólido que se contrapõe a diminuição da

tensão superficial do líquido que forma a gota, mostrando a nova preferência que a rocha demonstra pelo líquido polar.

O aumento da molhabilidade à água mostra de forma clara o aumento das forças de adesão do líquido ao sólido que promovem a propagação da gota pela superfície de forma radial até atingir o diâmetro máximo para o tempo máximo de espalhamento analisado, que foi de 5 minutos.

O tempo de espalhamento determina o período necessário para que ocorra a relaxação da gota. Sendo assim, analisando ainda a figura 36, no instante inicial a rocha já apresenta afinidade pela superfície da gota e mostra a preferência do arenito Botucatu pelo líquido polar. Com o passar do tempo, a preferência torna-se crescente e as gotas de KCl 2% sob as superfícies das amostras de rocha apresentam um espalhamento distinto. A fim de comparar os sistemas, fixando o ângulo de $24,8^\circ$, este é obtido ao final dos 5 minutos para a rocha tratada com SME-ALK; no primeiro minuto decorrido para as amostras com tratamento pelos SME-CTAB e SME-OCS; e mesmo decorridos os 5 minutos não chega a ser apresentado pelo arenito tratado pelo SME-SDS.

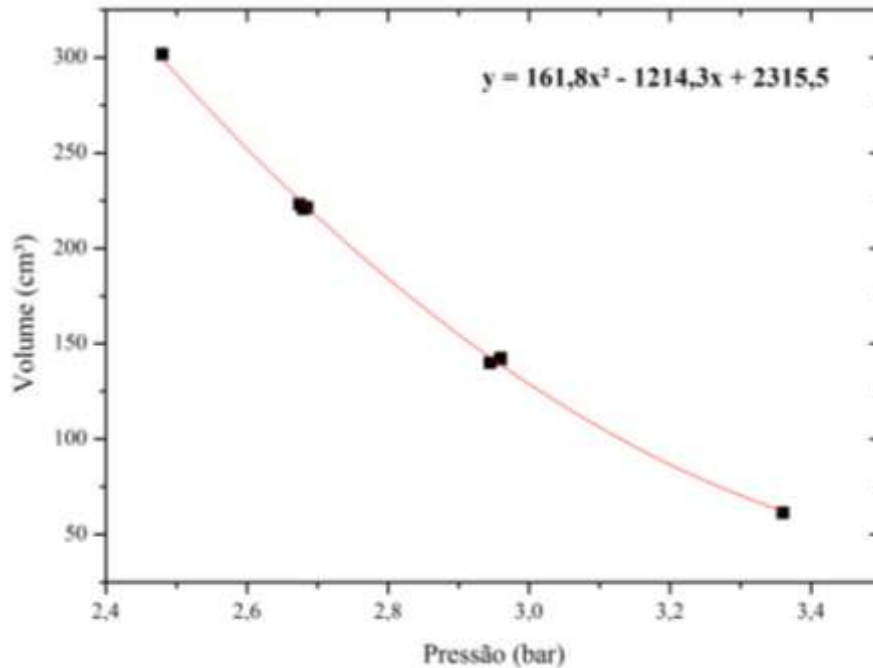
Isso significa dizer que o tempo de espalhamento para se obter o ângulo de $24,8^\circ$ foi mais breve para as rochas com tratamento pelos SME-CTAB e SME-OCS. Atingir o ângulo com uma brevidade de tempo implica que as interações entre a superfície e o fluido ocorrem mais efetivamente que em casos onde se demanda uma maior duração para o mesmo espalhamento. Decorridos os 5 minutos, a rocha tratada pelo SME-CTAB apresenta um ângulo de molhagem de $13,4^\circ$, valor este já obtido pelo arenito com tratamento pelo SME-OCS entre 3 e 4 minutos.

Portanto o tempo de espalhamento para o SME-CTAB é maior que para o SME-OCS implicando em uma maior alteração de molhabilidade do arenito para o tratamento com este último sistema, mostrando a preferência da rocha em tornar-se molhável à água.

5.8 Propriedades da rocha

5.8.1 Porosidade

A determinação da porosidade foi realizada em um porosímetro utilizando uma pressão inicial de 3,0 bar. A Figura 38 apresenta a curva de calibração obtida com os valores de pressão fornecidos pelo equipamento para os padrões de volume conhecido.

Figura 38 – Curva de calibração do porosímetro.

Fonte: O autor.

Com a equação obtida através do ajuste polinomial da curva, é possível calcular o volume de vazios, ou volume poroso, para os plugues de arenito, os quais serão utilizados nos ensaios de recuperação. A Tabela 12 mostra os dados de porosidade obtidos para os plugues de arenito.

Tabela 11 – Dimensões e porosidade dos plugues de arenito Botucatu.

Plugue	Diâmetro (cm)	Comprimento (cm)	Vol. Poroso (cm³)	Porosidade (%)
P1	3,91	4,90	24,61	52,02%
P2	3,87	4,58	24,37	51,78%
P3	3,90	4,97	25,75	47,39%
P4	3,90	3,70	25,64	47,28%
P5	3,89	3,98	23,79	45,41%
P6	3,90	3,94	23,07	46,42%
P7	3,85	3,19	18,09	37,19%
P8	3,90	3,56	23,79	45,41%
P9	3,91	3,78	20,41	54,96%
P10	3,95	4,57	18,09	37,19%

Fonte: O autor.

De posse dos dados de volume poroso, foram escolhidos plugues com valores próximos para fins de efeito comparativo nos ensaios de recuperação avançada de petróleo, sendo eles P1, P2, P3 e P4. Alguns plugues com valores mais próximos, como P5, P6 e P8, não foram utilizados, pois em sua estrutura geológica havia filtros que dificultariam as etapas de saturação no ensaio de recuperação.

5.9 Ensaios de recuperação de petróleo

Os Ensaios de recuperação de petróleo foram realizados com o objetivo de avaliar o potencial de recuperação de óleo pelos sistemas microemulsionados como também a influência da modificação da molhabilidade promovida pelos sistemas sobre a rocha, de molhável ao óleo, para molhável também à água, para a recuperação.

Para avaliar com um efeito comparativo, foram selecionados os plugues que representariam a rocha reservatório. Os plugues utilizados foram submetidos às etapas de saturação pela salmoura, simulando a saturação por água conata, e saturação pelo óleo conforme apresentado na Tabela 13 e que contêm volumes porosos similares e saturações iniciais.

Tabela 12 – Propriedades dos plugues utilizados nos ensaios de recuperação.

Plugue	Vol. Poroso (cm ³)	Porosidade (%)	Swi	Soi
P1	24,61	52,02%	0,294	0,686
P2	24,37	51,78%	0,339	0,634
P3	25,75	47,39%	0,202	0,691
P4	25,64	47,28%	0,221	0,695

Fonte: O autor.

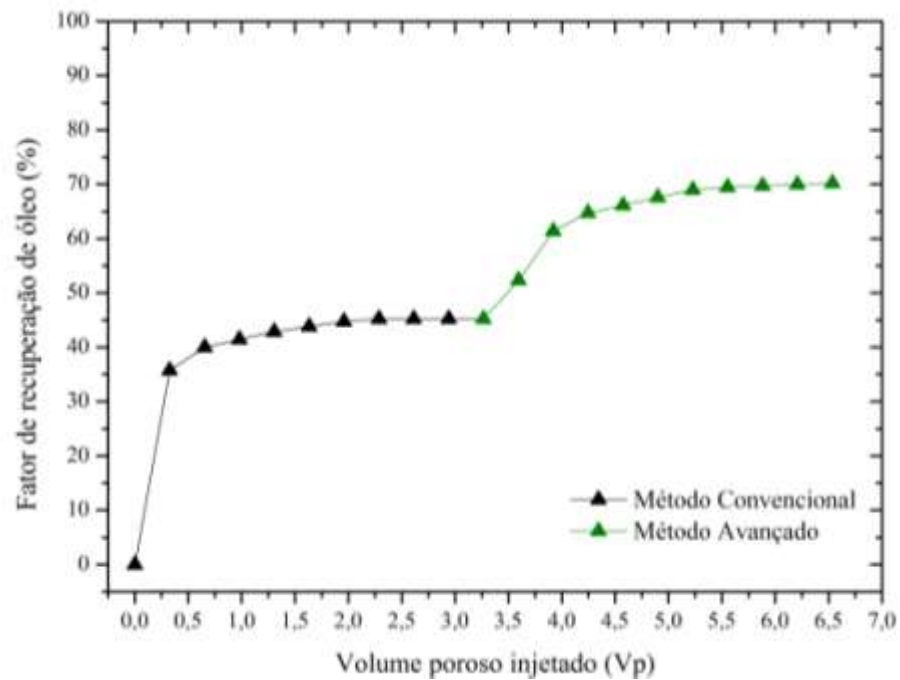
Vale destacar que a soma das saturações de água irreduzível e de óleo inicial são inferiores a um. Isto é devido ao fato de que no processo de análise de porosidade alguns poros foram ocupados pelo nitrogênio, o que é aceitável, pois certos poros só podem ser ocupados por fluidos na fase gasosa, o que foi constatado também por Souza (2013).

Em continuação ao ensaio, iniciaram-se as etapas de recuperação convencional e avançada, utilizando os SME como fluido de injeção. Para tanto, injetou-se uma quantidade correspondente a três volumes porosos dos plugues para a salmoura e também para os

sistemas microemulsionados. Para um maior volume injetado, apenas prevaleceria a produção do fluido deslocante, pois a quantidade de óleo recuperada não seria alterada.

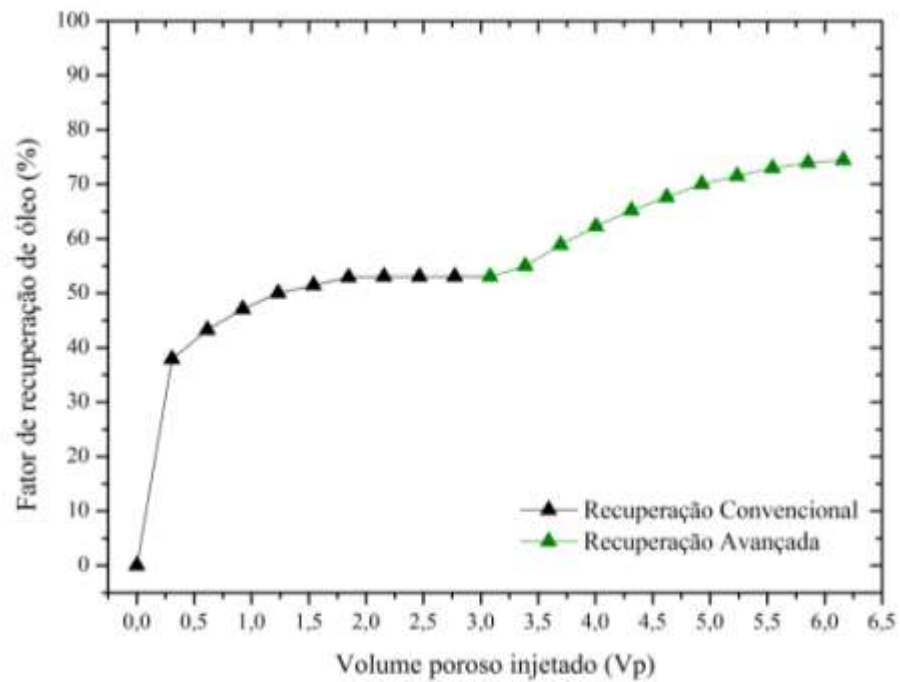
A análise da recuperação consistiu na observação do volume de petróleo retirado após a passagem tanto da salmoura como das microemulsões. Os resultados obtidos nos ensaios encontram-se ilustrados nas Figuras 39, 40, 41 e 42.

Figura 39 – Fator de recuperação de óleo pelos métodos convencional e avançado para o SME-ALK e o plugue P1.



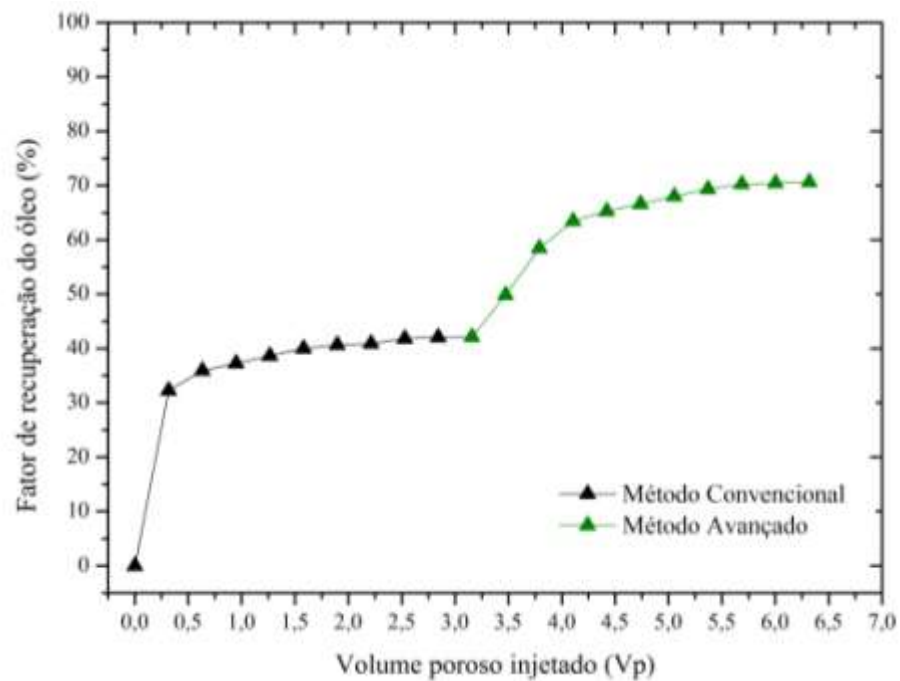
Fonte: O autor.

Figura 40 – Fator de recuperação de óleo pelos métodos convencional e avançada para o SME-CTAB e o plugue P2.



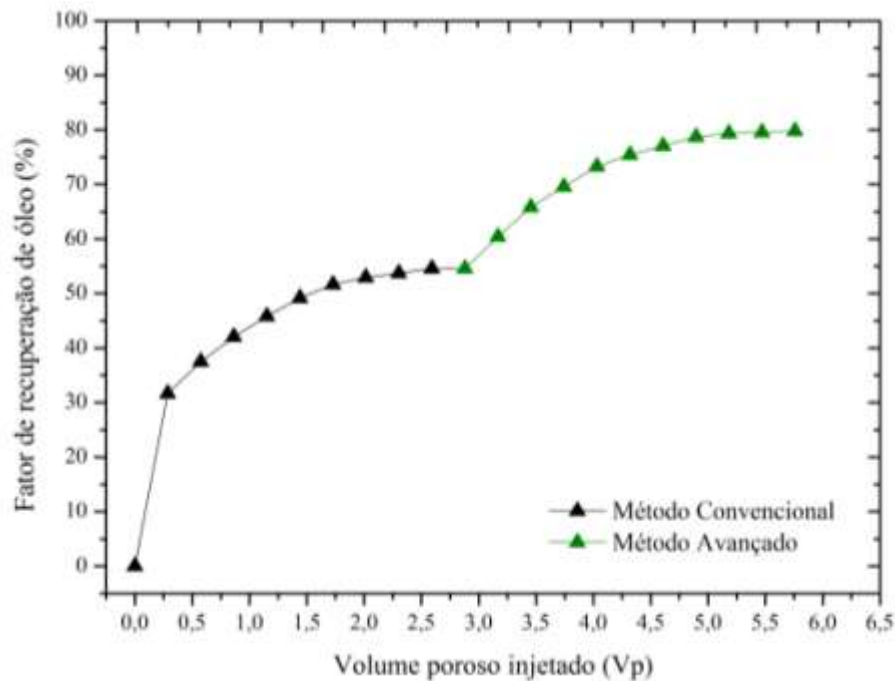
Fonte: O autor.

Figura 41 – Fator de recuperação de óleo pelos métodos convencional e avançada para o SME-SDS e o plugue P3.



Fonte: O autor.

Figura 42 – Fator de recuperação de óleo pelos métodos convencional e avançada para o SME-OCS e o plugue P4.



Fonte: O autor.

Observando as Figuras 39, 40, 41 e 42 nota-se que para todos os plugues utilizados na recuperação convencional com a salmoura, não houve produção de água (até aproximadamente 0,4 volume poroso). Tal fato é devido à acomodação do óleo injetado no plugue, em que uma grande quantidade da salmoura injetada ocupa o lugar do óleo deslocado. Todavia, em um instante conhecido como *breakthrough*, caracterizado pela inclinação da reta, inicia-se a produção de água.

Nesse momento, o fluido injetado desloca efetivamente o óleo, gerando uma produção acumulada de óleo. Entretanto, esta produção é decrescente, e leva a um valor máximo de produção acumulada de óleo, gerando um volume de óleo retirado praticamente constante. Logo, nesse momento não é possível produzir mais óleo pelo método convencional.

Considerando ainda esta etapa destacada como Método Convencional, nota-se que não é necessária a injeção de salmoura correspondente a três volumes porosos, pois na quantidade de dois volumes porosos já se tem a produção máxima de óleo pelo método convencional, sendo aquela utilizada apenas para garantir esta quantidade de óleo pode ser extraída. Em todos os sistemas, notou-se que realmente a recuperação convencional tende a se

estabilizar, demonstrando que a produção de óleo não é mais viável com a utilização da salmoura. A máxima quantidade de óleo retirada pela recuperação convencional atingiu o valor de 55%.

Prosseguindo a análise, para a recuperação avançada utilizando os sistemas microemulsionados foi possível observar que no instante inicial em que a microemulsão é injetada já ocorre a produção de óleo que progride e se estagna por volta da marcação na escala em 5,0 Vp. Em relação ao método avançado, o volume a ser injetado de microemulsão que nos ensaios corresponderam a três vezes o volume poroso (além dos três injetados na etapa convencional), poderia ter sido também reduzido a um valor de dois volumes poroso, implicando numa diminuição dos custos operacionais, quando se avalia esta operação em escala real. A Tabela 14 apresenta os dados de recuperação de petróleo em função das eficiências de deslocamento, obtidos conforme detalhamento da seção 4.13.

Tabela 13 – Dados da recuperação obtidos para os plugues P1 (SME-ALK), P2 (SME-CTAB), P3 (SME-SDS) e P4 (SME-OCS).

Fator	Plugues			
	P1	P2	P3	P4
Soi	0,686	0,634	0,691	0,695
S _{OR_c}	0,376	0,298	0,403	0,314
S _{OR_SME}	0,209	0,162	0,204	0,140
E _{d_C}	45%	53%	42%	55%
E _{d_SME}	44%	46%	49%	56%
E _{d_T}	69%	74%	71%	80%
% OIP _{Convencional}	45%	53%	42%	55%
% OIP _{SME}	24%	21%	29%	25%
% OIP _{TOTAL}	69%	74%	71%	80%

Fonte: O autor.

O incremento na recuperação de petróleo pela injeção dos sistemas microemulsionados é devido a estes atuarem justamente na saturação de óleo residual. As microemulsões fluem mais facilmente através de meios porosos, o que melhora o desempenho de extração de petróleo. Isso é devido aos SME homogeneizarem a frente do banco de fluidos injetados, diminuindo as interações entre os fluidos e destes com a rocha e por possuírem viscosidade normalmente maior que a da salmoura, minimizando a razão de mobilidades e impedindo a formação de caminhos preferenciais (BERA, 2014).

De acordo com os resultados obtidos e apresentados na Tabela 14, observou-se que todos os sistemas apresentaram resultados satisfatórios mostrando-se eficientes na recuperação do petróleo, sendo a menor recuperação total de 69%.

Os SME ao entrarem em contato com o reservatório podem interagir com as interfaces óleo/rocha e/ou óleo/água; esta última pode ser devido ao fenômeno do rearranjo micelar em que a micela esférica muda de estrutura ao se adsorver na interface, como uma espécie de achatamento da micela.

Relacionando os resultados obtidos com a recuperação com as análises realizadas para caracterização dos SME, pode-se afirmar que as propriedades que mais influenciaram a recuperação foram a tensão superficial e a alteração da molhabilidade.

Em relação à tensão superficial, os valores obtidos na recuperação avançada pelos sistemas mostraram-se seguir a ordem inversa aos obtidos para a tensão superficial, ou seja, os sistemas que mais recuperaram foram aqueles que apresentaram a menor tensão superficial. No ensaio de recuperação, o SME-OCS foi o que obteve maior percentual de recuperação, atingindo o percentual de 80%, seguido pelo SME-CTAB (74%), SME-SDS (71%) e SME-ALK (69%). O sistema aniônico composto pelo tensoativo OCS apresentou a mais baixa tensão superficial dentre os demais, o que comprova a interação do sistema com a interface óleo/rocha e ainda que houve uma diminuição da tensão interfacial entre óleo/água e justifica o alto percentual obtido.

O SME-OCS adsorve na interface com maior interação, pois o tensoativo OCS e o cotensoativo n-butanol formam provavelmente uma micela com maior poder de adsorção e uma maior superfície de contato superficial. A baixa tensão superficial e consequente adsorção dos sistemas gera um maior contato entre as interfaces abrangidas pela recuperação para deslocamento de óleo.

Em relação aos resultados obtidos na molhabilidade, o SME-OCS também mostrou resultados que se destacam dos demais sistemas, mesmo todos sendo eficientes na inversão da molhabilidade da rocha arenito. Há, portanto, uma relação coerente entre os resultados obtidos para a molhabilidade e o percentual de óleo recuperado, uma vez que segue a mesma tendência apresentada pelos sistemas: SME-OCS > SME-CTAB > SME-SDS > SME-ALK. De certa forma, já era esperado que houvesse um grande percentual para o sistema composto pelo tensoativo OCS, uma vez que este sistema foi capaz de modificar de maneira bastante expressiva a molhabilidade do arenito Botucatu, de molhável ao óleo para molhabilidade

mista, favorecendo, desta forma, a retirada do petróleo e conseqüentemente a recuperação avançada.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

Este trabalho foi proposto com o objetivo de estudar a influência de sistemas microemulsionados na molhabilidade da rocha arenito da formação Botucatu bem como na recuperação avançada de petróleo.

O desenvolvimento deste estudo apontou para as seguintes conclusões:

Os sistemas microemulsionados desenvolvidos utilizando os tensoativos Alkonat, C16TAB, SDS e OCS, n-butanol como cotensoativo, querosene como fase óleo e água como fase aquosa e a razão C/T de 2,0 apresentaram uma região de microemulsão bastante expressiva inclusive permitindo a aplicação de um ponto rico em fase aquosa e com pequena quantidade de óleo. Apenas para o tensoativo não iônico, Alkonat, utilizou-se uma razão C/T de 0,5 para a sua solubilização.

As análises de tensão superficial mostraram que os sistemas microemulsionados possuem baixa tensão superficial em comparação com a da água, à mesma temperatura. E ainda, variando a temperatura, a tensão superficial decresceu com o aumento da temperatura. Os SME iônicos mantiveram-se límpidos e estáveis, pois aumentam sua capacidade hidrofílica com a temperatura, enquanto o não iônico turvou com o aumento da temperatura, para tanto uma faixa ótima de atuação dos sistemas foi determinada, descartando o SME não iônico para temperaturas a partir de 60° e os demais sistemas estáveis nas temperaturas de operação (40 °C a 80 °C).

Os sistemas microemulsionados apresentaram valores da massa específica próximos à massa específica da água nas mesmas temperaturas, evidenciando a sua estabilidade quanto à formação de micelas diretas com excesso de fase aquosa.

A análise dos sistemas frente ao tamanho de gotícula mostrou que se tratam de microemulsões estáveis, pois com o passar do tempo continuaram com tamanhos praticamente idênticos aos das medidas iniciais além da caracterização frente a distribuição dos sistemas que caracterizou o SME-OCS como monodisperso, o SME-ALK e o SME-CTAB como de baixa dispersão e o SME-SDS como amplamente disperso.

Através do estudo reológico, pode-se concluir que as microemulsões se caracterizam como fluidos newtonianos com comportamento no regime laminar até uma taxa de 400s⁻¹.

Para o estudo de molhabilidade, de forma geral, todos os sistemas microemulsionados estudados mostraram resultados satisfatórios na modificação da

molhabilidade da rocha arenito da formação Botucatu, invertendo a molhabilidade da rocha de molhável ao óleo para molhabilidade mista, adquirindo preferência à água.

Com relação à influência do caráter iônico dos tensoativos presentes nos SME, o tensoativo aniônico do SME-OCS modificou a molhabilidade de maneira mais acentuada devido ao fato de sua adsorção por parte da rocha haver sido maior que o tensoativo catiônico e não iônico. O sucesso de sua aplicação em relação ao outro sistema aniônico deve-se ao fato de a área de contato para adsorção entre as micelas e a rocha do SME-OCS ser maior e pelo grupo carboxílico ser menor que o grupo sulfonado do SDS. A ordem de inversão da molhabilidade após tratamento foi SME-OCS > SME-CTAB > SME-SDS > SME-ALK. A eficiência dos sistemas foi comprovada com a redução do ângulo de $112,8^\circ$ para um mínimo de $10,1^\circ$ para o SME-OCS, na metodologia convencional de 30 minutos de tratamento para a rocha em contato com o KCl 2%.

Frente ao estudo realizado sobre a influência do tempo de tratamento, atestou-se que o arenito Botucatu reage de maneira positiva à modificação da molhabilidade (de ao óleo para mista) quanto maior seja o tempo a que esteja exposto aos sistemas microemulsionados. Dessa maneira, amostras de rochas expostas durante 60 minutos (30 minutos além do tempo utilizado na metodologia convencional) apresentaram ângulos de contato bastante inferiores, apontando para a influência direta do tempo de tratamento com os SME na alteração da molhabilidade do arenito botucatu.

Para as análises do tempo de contato, o estudo realizado foi bastante satisfatório uma vez que mostrou o comportamento da gota de fluido polar sob uma superfície hidrófoba após tratamento com os sistemas microemulsionados. E além desse comportamento físico, ainda se estabeleceu uma relação entre o tempo de espalhamento e a alteração da molhabilidade, ao passo que sistemas com um menor tempo de espalhamento seriam mais eficientes na modificação da molhabilidade, como foi o caso do SME-OCS, o qual atingiu a marca de $10,4^\circ$ em apenas cinco minutos de contato.

Os resultados de recuperação de petróleo mostraram-se diretamente relacionados com a baixa tensão superficial dos sistemas microemulsionados, bem como com a influência dos sistemas sob a molhabilidade. A microemulsão de OCS possuía menor tensão superficial e foi a que produziu menores ângulos em contato com a superfície de arenito dentre as demais, obtendo-se o maior percentual de óleo deslocado (56%), resultando na maior recuperação de óleo (80,0%).

Este trabalho comprovou a importância das interações entre os sistemas micelares e da adsorção das microemulsões à superfície rocha-óleo, demonstrando a influência dos sistemas microemulsionados na molhabilidade do arenito e conseqüentemente na recuperação avançada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLAH, W.; JILL, S. B. ; CARNEGIE A.; EDWARDS, J.; , HEROLD, B.; FORDHAM, E.; GRAUE, A.; HABASHY, T.; SELEZNEV, N.; SIGNER, C. ; HUSSAIN, H.; MONTARON, B.; ZIAUDDIN, M. Fundamentals of Wettability. *Oilfield Review – Schlumberger company*, v. 19, p. 44-61, 2007.

ALBUQUERQUE, H. S. *Obtenção e aplicação de sistemas microemulsionados na recuperação avançada de petróleo*. 2008. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

ANDERSON, W G. Wettability literature survey - part 3: the effects of wettability on the electrical properties of porous media. *Journal of Petroleum Technology*, v. 38, p. 1371–1378, 1986.

ARSALAN, N.; PALAYANGODA, S. S.; BURNETT, D. J.; BUITING, J. J.; NGUYEN, Q. P. Surface energy characterization of sandstone rocks. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. v. 74, p. 1069–1077, 2013.

AUSTAD, T., AND STANDNES, D. C. Spontaneous imbibition of water into oil-wet carbonates *Journal of Petroleum Science and Engineering*. v.39, p. 363–376, 2003

BABADAGLI, T. Selection of proper enhanced oil recovery fluid for efficient matrix recovery in fractured oil reservoirs. *Colloids and Surfaces*, v. 223, p. 157–175, 2003.

BENNER, F. C.; BARTEL, F. E. The Effects of Polar Impurities upon Capillary and Surface Phenomena in Petroleum Production. *American Petroleum Institute*. 1941.

BERA, A.; KUMAR T.; OJHA, K.; MANDAL A. Screening of microemulsion properties for application in enhanced oil recovery. *Fuel*. v.121, p. 198-207, 2014.

BERA, A.; MANDAL, A.; GUHA, B. B. Effect of synergism of surfactant and salt mixture on interfacial tension reduction between crude oil and water in enhanced oil recovery. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 59, p. 89–96, 2014.

BERA, A.; MANDAL, A.; KUMAR,T. Physicochemical Characterization of Anionic and cationic Microemulsions: Water Solubilization, Particle Size Distribution, Surface Tension, and Structural Parameters. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 59, p. 2490–2498, 2014.

BERA, A.; MANDAL A. Microemulsions: a novel approach to enhanced oil recovery: a review. *Journal of Petroleum Exploration, Production and Technology*. v. 5, p. 255-268, 2015.

BI, Z.; LIAO, W. L.; Qi, L. Wettability alteration by CTAB Adsorption at surfaces of SiO₂ film or silica gel powder and mimic oil recovery. *Applied Surface Science*. v. 221, p. 25-31, 2004.

BROWN, R. J. S.; FATT, I. Measurements of fractional wettability of oilfield rocks by the nuclear magnetic relaxation method. *Petroleum Transactions*, p. 262-264, 1956.

CRAIG, F. The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding. Richardson, Texas, USA: SPE, 1971. (Monograph Series).

CUIEC, L. Rock/Crude/Oil Interactions and Wettability: An Attempt to Understand their Interrelation. *Society of Petroleum Engineers*, 1984.

CURBELO, F. D. S. *Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativo*. 2006. 188 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

CURBELO, F. D. S.; SANTANA, V.C.; NETO, E. L. B.; DUTRA, T. V.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; GARNICA, A. I. C. Adsorption of nonionic surfactants in sandstones. *Colloids and Surface*, v. 293, p. 1-4, 2007.

DALTIN, D. *Tensoativo: química, propriedades e aplicações*. 1.ed., São Paulo: Blucher, 2011.

DILGREN, R.E.; HIRAZAKI, G.J. AND WHITTEN, D.G. *Steam Channel Expanding Steam Foam Drive*. U. S. Patent 4.393.937, July 19, 1983.

ESCUADERO, F. J. O. *Extraction de cations métalliques avec des microémulsions: diagrammes de phases, modélisation des équilibres, simulation du procede*. Thèse (Docteur Ingénieur), INP, Toulouse: França, 1987.

FAERSTEIN, M. *Impactos da molhabilidade da rocha na produção e recuperação de petróleo*. 2010. 189 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

FERNANDES, M. R. *Desenvolvimento de um novo combustível microemulsionado base-diesel*. 2005. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

FREITAS, G. R. S. *Estudo teórico aplicado ao petróleo: Estabilidade dos alcenos e recuperação terciária*. 2005. 131 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

GIRALDO, J.; BEJUMEA, P.; LOPERA, S.; CORTÉS, F. B.; RUIZ, M. Wettability Alteration of Sandstone Cores by Alumina-Based Nanofluids. *Energy and Fuels*. v. 23, p. 3659–3665, 2013.

GOLABI, E.; SEYEDEYNAZAD, F.; AYATOLLAHI, S.; HOSSEINI, N.; AKHLAGHI, N. Experimental study of wettability alteration of limestone rock from oil wet to water wet by applying various surfactants. SPE Heavy Oil Conference Canada, *Society of Petroleum Engineers*, 2012.

- GOMES, D. A. A. *Aplicação de microemulsões na solubilização de frações pesadas de petróleo*. 2009. 181 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
- GURGEL, A.; MOURA, M. C. P. A.; DANTAS, T. N. C.; BARROS NETO, E. L.; DANTAS NETO, A. A. A review on chemical flooding methods applied in enhanced oil recovery. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. v. 2, p. 83–95, 2008.
- HO, H. O.; HSIAO, C. C.; SHEU, M. T.; Preparation of microemulsions using polyglycerol fatty acid esters as surfactant for the delivery of protein drugs. *Journal of of Pharmaceutical Sciences*. v. 85 p. 138–43, 1996.
- HOU, B. F.; WANG, Y. F.; HUANG, Y. Mechanistic study of wettability alteration of oil-wet sandstone surface using different surfactants. *Applied Surface Science*. v.330, p.56–64, 2015.
- HOAR, T. P., SCHULMAN J.H. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydromicelle. *Nature*. v.152, p.102-105, 1943.
- IGLAUER, S.; WU,, Y.; SHULER, P.; TANG,Y.; GODDARD, W. A. G. New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. v. 71, p. 23–29, 2010.
- JEIRANI, Z.; MOHAMED JAN, B.; ALI, SI B.; NOOR, I. M.; SEE, C. H.; SAPHANUCHART, W. Correlations between interfacial tension and cumulative tertiary oil recovery in a triglyceride microemulsion flooding. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. v. 19 (25), p. 1310–1314, 2013.
- LUCENA NETO, M. H. *Estudo da influência de tensoativos em Sistemas Microemulsionados na extração de gálio e alumínio*. 2005. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.
- MAITLAND, G. C. Oil and gas production. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 5, p. 301-311, 2000.
- MEZZOMO C. C. *Otimização de estratégias de recuperação de recuperação para poços de petróleo*. 2001. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- MORROW, N. R. Wettability and its effect on oil recovery. *Journal of Petroleum Technology*, v. 42, p. 1476–1484, 1990.
- MYERS, D. *Surfactant science and technology*. 3^a ed., Wiley, Hoboken, 2006.
- NASCIMENTO, Y. I. F. *Extração de metais (K, Mg, Ba, Ca, Cr, Mn, Li, Fe) de água produzida sintética utilizando sistema microemulsionado*. 2014. 97 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

OLIVEIRA, G. A. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. *Química Nova*, v. 27. N 1, p. 131-138, 2004.

PAULINO, L. C. *Estudo de Sistemas Microemulsionados utilizando água do mar na Recuperação Avançada de petróleo*. 2007. 127 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

PEREIRA, J. F.B.; COSTA, R.; FOIOS, N.; COUTINHO, J. A. P. Ionic liquid enhanced oil recovery in sand-pack columns. *Fuel*. v. 134, p. 196-200, 2014.

RIBEIRO NETO, V. C. *Desenvolvimento de sistemas à base de tensoativos para recuperação avançada de petróleo*. 2007. 14 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2007.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. *Engenharia de reservatórios de petróleo*. 1.ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006.

ROSANO, H. L.;CAVALLO, J. L.; LYONS, G. B. *Mechanism of Formation of Six Microemulsion Systems*. In: ROSANO, H. L.;CLAUSE, M. C. *Microemulsions Systems*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1987.

SALATHIEL, R. A. Recovery by Surface Film Drainage in Mixed-Wettability Rocks. *Journal of Petroleum Technology*, v. 25, p 1216-1224, 1973.

SANABRIA, F. C. B. *Avaliação da injeção de surfactantes como método de recuperação avançada em reservatórios de arenito*. 2013. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

SANTANNA, V. C.; CURBELO, F. D. S.; DANTAS T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; ALBUQUERQUE, H. S. C.; GARNICA, A. I. C. Microemulsion flooding for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 66, p. 117-120, 2009.

SANTANNA, V. C.; SILVA, A. C.M; LOPES, H. M.; SAMPAIO NETO, F. A. Microemulsion flow in porous medium for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 105, p. 116-120, 2013.

SANTOS, F. K. G. *Avaliação do comportamento de fluidos micelares na recuperação avançada de petróleo*. 2009. 135 f. (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SILVA, G. C. *Sistema microemulsionado: caracterização e aplicação na indústria de petróleo*. 2011. 157 f. Tese (Doutorado em Físico-Química; Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

SILVA R. C. *Alteração da molhabilidade de superfícies internas de tubulações utilizadas no transporte de óleos pesados via core-flow*. 2003. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SCHULMAN, J. H.; MONTAGUE, J. H. Formation of microemulsions by amino alkyl alcohols. *Academy Science*. v. 92, p. 366, 1961.

SOARES, A. P. J. *Aplicação de microemulsão na recuperação de petróleo de reservatórios carbonáticos*. 2012. 177f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

SOMASUNDARAN, P.; ZHANG, L. Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 52, p. 198-212, 2006.

SOUZA, T. T. C. *Nanoemulsões aplicadas à recuperação avançada de petróleo*. 2013. 155 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

STANDNES, D. C.; AUSTAD, T. Wettability alteration in chalk. 2. Mechanism for wettability alteration from oil-wet to water-wet using surfactants. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 28, p.123-143, 2000.

TADROS, T. F. *Applied Surfactants: Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.

THOMAS, A. J.; TROGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; FILHO, C. V.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; SOUZA FILHO, J. E.; PAULA, J. L.; DE ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V. *Fundamentos de engenharia de petróleo*. 1.ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

TIABE, D.; DONALSON, E. C. *Petrophysics: Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties*, Gulf Publishing Company, 1996. ISBN 0884156346, 9780884156345

TWEHEYO, M. T.; HOLT, T.; TORSÆTER, O. An Experimental study of the relationship between wettability and oil production characteristics. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 24, p. 179-188, 1999.

VALE, T. Y. F. *Desenvolvimento de tensoativos e sistemas microemulsionados para a recuperação de petróleo*. 2009. 276 f. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

VIANA, F. F. *Tratamento de borra de petróleo com sistemas microemulsionados*. 2013. 111 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química; Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

WANG, Y., XU, H., YU, W., BAI, B., SONG, X., & ZHANG, J. Surfactant induced reservoir wettability alteration: Recent theoretical and experimental advances in enhanced oil recovery. *Petroleum Science and Engineering*, v.4, p. 463-476, 2011.

YANGMING, Z.; HUANXIN, W.; ZULIN, C.; QI, C. Compositional modification of crude oil during oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 38, p.111, 2003.

ZHANG, D.L.; LUI, S.; YAN, W.; PUERTO, M.; HIRASAKI, J.; MILLER, C. A. Favorable attributes of alkali–surfactant–polymer flooding. Paper SPE 99744, apresentado no simpósio SPE para recuperação avançada de petróleo, Tulsa, OK, 2006.

ANEXOS

ANEXO A – Obtenção do índice de saponificação

Pesou-se no erlenmeyer de 250 mL 2 g da amostra do óleo de coco, adicionando com o auxílio da bureta 20 mL da solução alcoólica de KOH a 4%. Adaptou-se o erlenmeyer a um sistema de refluxo, aquecido à ebulição branda (130 °C) durante 30 minutos. Esperou-se resfriar à temperatura ambiente e foi então feita a titulação com HCl 0,5 M.

Preparou-se um branco com todos os reativos, exceto a amostra de óleo.

A diferença entre o volume médio gasto nas titulações das amostras e o volume gasto no branco é equivalente à quantidade de hidróxido de potássio gasto na saponificação.

$$\left. \begin{array}{l} m_{\text{óleo}} = 2,0100 \text{ g}; V_{\text{HCl}} = 5,3 \text{ mL} \\ m_{\text{óleo}} = 2,0061 \text{ g}; V_{\text{HCl}} = 5,3 \text{ mL} \end{array} \right\} V_m = 5,3 \text{ mL}; m_{\text{média}} = 2,00805 \text{ g}$$

$$m_{\text{branco}} = 2,0064 \text{ g}; V_{\text{branco}} = 28,5 \text{ mL}$$

Cálculo do índice de saponificação de Kosttorffer (ISK)

$$ISK = \frac{(V_B - V_M) \times F_{\text{HCl}} \times Eq_{\text{KOH}}}{P_A}$$

Onde,

V_B : Volume de HCl 0,5 M gasto na titulação do branco

V_M : volume médio de HCl 0,5 M gasto nas titulações das amostras

F_{HCl} : Fator de padronização do HCl (molaridade padronizada)

Eq_{KOH} : Eq. Grama do KOH = (massa molar/ n° de OH- que reage)

P_A : peso da amostra em gramas

$$V_B = 28,5 \text{ mL}; V_M = 5,3 \text{ mL}; F_{\text{HCl}} = 0,549; Eq_{\text{KOH}} = (56,11/1) = 56,11$$

$$ISK = \frac{(28,5 - 5,3) \times 0,549 \times 56,11}{2,00805} = 355,898$$

Com o valor do ISK, calcula-se a quantidade de hidróxido de sódio necessária para saponificação.

$$ISK_{NaOH} = \frac{ISK \times Eq_{NaOH} \times 100}{Eq_{KOH} \times 1000}$$

Em que,

ISK_{NaOH} : índice de saponificação do NaOH

Eq_{NaOH} : Equivalente grama do NaOH = 40/1

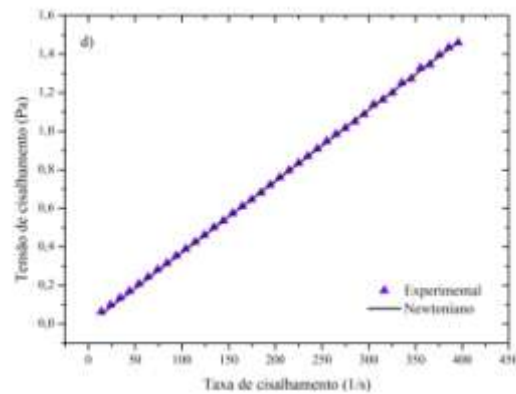
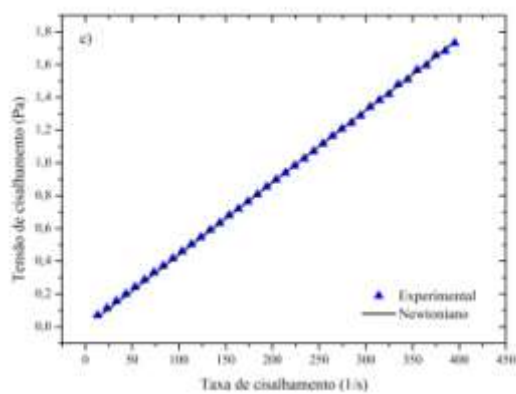
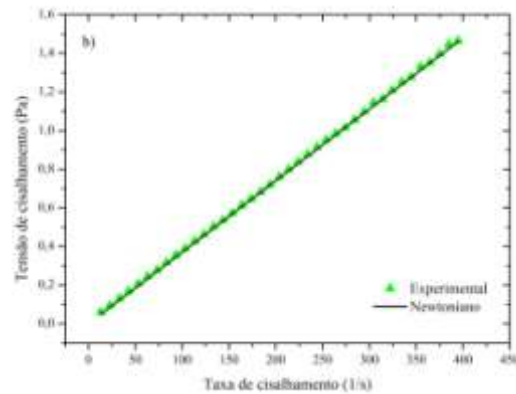
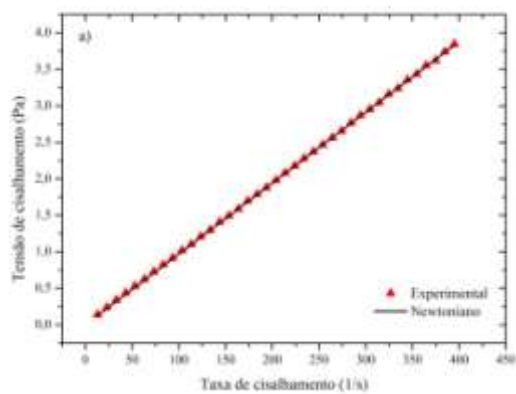
$$ISK_{NaOH} = \frac{355,898 \times 40 \times 100}{56,11 \times 1000}$$

$$ISK_{NaOH} = 25,37$$

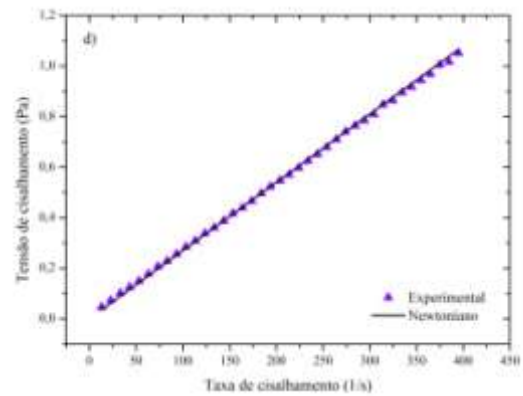
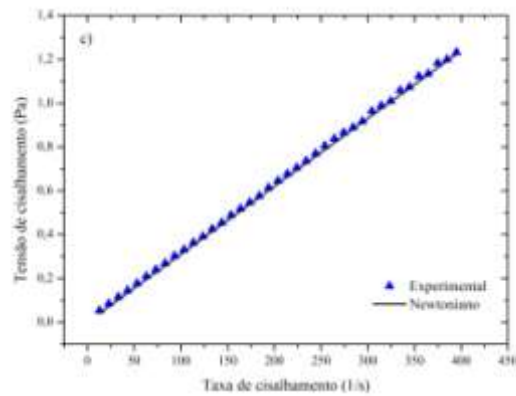
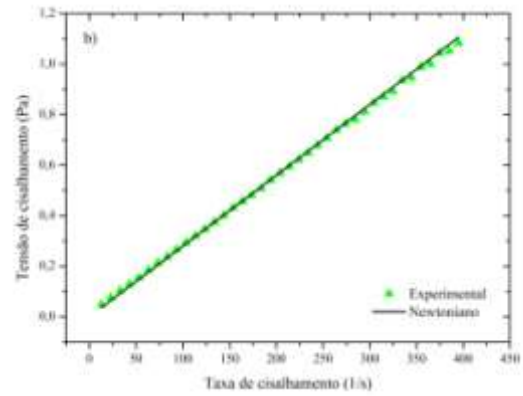
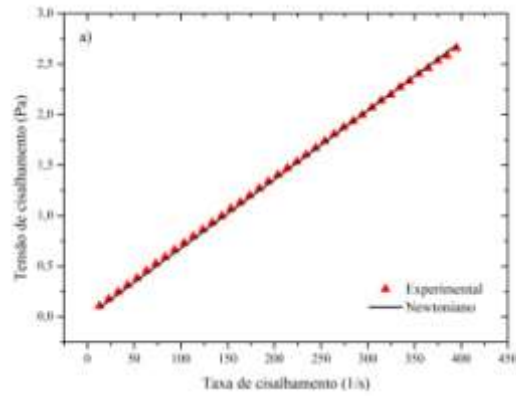
Portanto, a quantidade de NaOH utilizada na saponificação deve ser de 25,37 g. No processo, adiciona 20% dessa massa obtida em excesso.

ANEXO B – Ajuste reológico

- Ajuste reológico dos a) SME – Alkonat; b) SME – CTAB; c) SME – SDS d) SME – OCS ao modelo Newtoniano a 30° C.



- Ajuste reológico dos a) SME – Alkonat; b) SME – CTAB; c) SME – SDS d) SME – OCS ao modelo Newtoniano a 50° C.



- Ajuste reológico dos a) SME – Alkonat; b) SME – CTAB; c) SME – SDS; d) SME – OCS ao modelo Newtoniano a 70° C.

