

	<p><i>UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE</i> <i>CENTRO DE TECNOLOGIA</i> DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO</p>	
--	---	---

**MONOGRAFIA REFERENTE AO TRABALHO:**  
*ESTUDO DO EFEITO DA SALINIDADE EM  
SISTEMAS MICROEMULSIONADOS APLICADOS À  
RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO*

**Bolsista: Auberan Varela de Souza (GRADUAÇÃO)**

**Orientadores: Eduardo Lins de Barros Neto**

**Afonso Avelino Dantas Neto**

**Fevereiro/2007**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ANP – PRH 14 – Programa de Recursos Humanos**

*Estudo do Efeito da Salinidade Em  
Sistemas Microemulsionados Aplicados  
à Recuperação Avançada de Petróleo*

*Auberan Varela de Souza*

**Natal, Fevereiro de 2007**

**UFRN - CT - NUPEG - Campus Universitário - CEP: 59070-970 - Natal-RN - Brasil  
Fone-Fax: (84) 215-3773 - [www.nupeg.ufrn.br](http://www.nupeg.ufrn.br) - [nupeg@eq.ufrn.br](mailto:nupeg@eq.ufrn.br)**

# *Monografia de Graduação*

---

*Título do trabalho:*

Estudo do Efeito da Salinidade em Sistemas Microemulsionados Aplicados à  
Recuperação Avançada de Petróleo.

*Aluno:*

Auberan Varela de Souza

*Orientadores:*

Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

*Co-Orientadora:*

Luisa Cimatti Paulino

*Colaborador:*

Hermano Fernandes

*Período:*

Fevereiro de 2005 a Fevereiro de 2007

**Auberan Varela de Souza** – Estudo do Efeito da Salinidade Em Sistemas Microemulsionados Aplicado à Recuperação Avançada de Petróleo. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Áreas de Concentração: Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural, Natal/RN, Brasil.

---

## **RESUMO**

Este trabalho visa estudar as mudanças na região de microemulsão em diagramas ternários e pseudoternários, frente à variação da salinidade e do tensoativo utilizado. Buscando, como alternativa, tensoativos oriundos de óleos vegetais regionais e óleo bruto de baixo valor comercial, a fim de se obter um produto de baixo valor comercial e eficiente para a recuperação avançada de petróleo. Para isso busca-se uma região de microemulsão que seja rica na fase aquosa, e que contenha pouca quantidade de tensoativos e fase oleosa a ser aplicado no estudo de injeção de microemulsão para recuperação de óleo residual em rocha.

---

### **Palavras Chaves:**

- Diagramas Ternários e Pseudoternários; Tensoativo, Salinidade, Sistemas Microemulsionados.

## **ABSTRACT**

This work aims at to study the changes in the microemulsion region in ternary and pseudoternary diagrams, face to the variation of the salinity and of the surfactant used. Searching, as alternative, surfactants of oils of regional vegetation and rude oil of low commercial value deriving, in order to get a product of low commercial value and efficient for the advanced recovery of oil. For this searches a microemulsion region that is rich in the watery phase, and contains little amount of surfactants and oily phase to be applied in the study of microemulsion injection for residual oil recovery in rock.

“A lei do SENHOR é perfeita e restaura a alma; o testemunho do SENHOR é fiel e dá  
sabedoria aos símplices.”  
(Salmo 19.7)

*Esta monografia é dedicada:*

Aos meus pais, *José Varela e Geralda Ambrosio*, por todo o esforço e dedicação que fizeram para que fosse possível eu trilhar esse caminho. E pela orientação e ensinamentos me ajudaram a ter o caráter que possuo hoje.

Aos meus irmãos *Áurea, Aurinete, Aracildo e Alberi*. Pela amizade e dedicação.

## Agradecimentos

A **Deus** por ter me ajudado em todos os momentos, me dando Proteção, Força e Sabedoria para superar todas as dificuldades, que se apresentaram durante esta caminhada.

À **minha família**, pelo amor, carinho, compreensão, incentivo, cumplicidade e ensinamentos, que me ajudaram a ter o caráter que possuo hoje.

Aos **amigos da universidade**, Antonio, Diego, Gabriela, Gerson, Gledson, Indira, José Hilton, Julianna e Rodrigo, pelo companheirismo e por todos os momentos que passamos juntos ajudando uns aos outros na conquista dos nossos objetivos. E pela amizade que tenho certeza será eterna.

Aos meus orientadores, **Prof. Eduardo Lins de Barros Neto e Prof. Afonso Avelino**, por todo o ensinamento e dedicação.

À **Luisa Cimatti Paulino** por sempre está disposta a compartilhar seus conhecimentos, esclarecendo minhas dúvidas e também pela sua amizade, esta a qual irei levar para o resto da vida.

Ao **PRH-14 da ANP** pelo auxílio financeiro e pela concessão da bolsa, possibilitando a realização deste trabalho.

Ao **NUPEG** e toda a comissão gestora do PRH-14, pelo apoio e estrutura física que possibilitaram a finalização do trabalho.

Aos colegas do laboratório, **Érika Adriana, Flávia Melo, Hermano Fernandes e Roberta Pegado**, pela ajuda no decorrer da realização desse trabalho e em especial **Douglas e Geraldine**, por toda confiança, amizade e paciência.

E a **Todos que fazem o laboratório NUPEG**, por suas amizades e companheirismo fizeram o ambiente de trabalho ser um lugar prazeroso de se trabalhar.

## Sumário

<i>1- Introdução.....</i>	<i>11</i>
<i>2- Objetivos.....</i>	<i>14</i>
<i>2.1- Objetivos específicos.....</i>	<i>14</i>
<i>3- Relevância do trabalho.....</i>	<i>16</i>
<i>4- Aspectos teóricos.....</i>	<i>18</i>
<i>4.1- O petróleo.....</i>	<i>18</i>
<i>4.2- Métodos de Recuperação de Petróleo.....</i>	<i>20</i>
<i>4.2.1- Métodos Convencionais de Recuperação.....</i>	<i>20</i>
<i>4.2.2- Métodos Avançados de Recuperação (EOR).....</i>	<i>21</i>
<i>4.3- Sistemas microemulsionados.....</i>	<i>22</i>
<i>4.4- Microemulsões.....</i>	<i>22</i>
<i>4.4.1- Estutura das microemulsões .....</i>	<i>22</i>
<i>4.4.2- Fatores que influenciam no comportamento das</i>	<i>23</i>
<i>regiões de microemulsão.....</i>	
<i>4.4.2.1- Influência do tensoativo.....</i>	<i>23</i>
<i>4.4.2.2- Influência do cotensoativo.....</i>	<i>24</i>
<i>4.4.2.3- Influência da razão C/T.....</i>	<i>24</i>
<i>4.4.2.4- Influencia da temperatura.....</i>	<i>24</i>
<i>4.4.2.5- Influência da Salinidade.....</i>	<i>25</i>
<i>4.5- Tensoativos.....</i>	<i>25</i>
<i>4.5.1- Classificação dos tensoativos.....</i>	<i>25</i>
<i>4.5.1.1- Tensoativos catiônicos .....</i>	<i>26</i>
<i>4.5.1.2- Tensoativos aniônicos.....</i>	<i>26</i>
<i>4.5.1.3- Tensoativos anfóteros.....</i>	<i>26</i>

4.5.1.4- <i>Tensoativos não-iônicos</i> .....	27
4.6- <i>Cotensoativo</i> .....	27
4.7- <i>Processo de Micelização</i> .....	27
4.8- <i>Concentração micelar crítica (CMC)</i> .....	28
4.9- <i>Balanço Hidrófilo-Lipófilo (HBL)</i> .....	28
4.10- <i>Diagramas de fases</i> .....	29
4.10.1- <i>Diagramas Ternários</i> .....	30
4.10.2- <i>Diagramas Quaternários e Pseudoternário</i> .....	30
4.11- <i>Classificação de Winsor</i> .....	31
5- <i>Metodologia experimental</i> .....	34
5.1- <i>Materiais e Métodos</i> .....	34
6- <i>Estado da Arte</i> .....	40
7- <i>Resultados e discussões</i> .....	44
7.1- <i>Diagrama de fases</i> .....	44
7.1.1- <i>Escolha dos Tensoativos</i> .....	44
7.1.2. <i>Escolha do cotensoativo</i> .....	47
7.1.3- <i>Escolha da razão C/T</i> .....	49
7.1.4- <i>Influência da salinidade</i> .....	53
8- <i>Conclusão</i> .....	58
9 – <i>Referências Bibliográficas</i> .....	60

## Lista de Figuras

**Figura 1:** Estruturas das microemulsões O/ A e A/ O.

**Figura 2:** Molécula de tensoativo.

**Figura 3:** Representação gráfica dos tipos de Tensoativos.

**Figura 4:** Esquema gráfico do processo de micelização.

**Figura 5:** Escala de Griffin.

**Figura 6:** Representação de um diagrama ternário

**Figura 7.** Representação dos diagramas ternário e pseudoternário.

**Figura 8.** Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados.

**Figura 9:** Procedimento de construção de diagramas de fases

**Figura 10:** Planilha de tratamento dos dados.

**Figura 11.** Influência do tensoativo não-iônico na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, com os tensoativos: Amida 60 (a), Renex 50 (b), Renex 70 (c), Renex 95 (d) e Renex 110 (e).

**Figura 12.** Influência do tensoativo não-iônico na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, n-butanol (C/T=2) com os tensoativos: SSuO (a), SCO (b), SMO (c), SSO (d) e BS (e).

**Figura 13.** Influência do cotensoativo na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, SCO e C/T=2 para os cotensoativos: (a)álcool isoamílico, (b) álcool n-butílico e (c) álcool isopropílico.

**Figura 14.** Influência do cotensoativo na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, BS e C/T=2 para os cotensoativos: (a)álcool isoamílico, (b) álcool n-butílico e (c) álcool isopropílico.

**Figura 15.** Influência da razão C/T na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, n-butanol e SCO para as razões C/T: 10 (a), 5 (b), 2 (c), 1 (d) e ½ (e).

**Figura 16.** Influência da razão C/T na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, n-butanol e BS para as razões C/T: 10 (a), 5 (b), 2 (c), 1 (d) e ½ (e).

**Figura 17.** Influência da salinidade para o sistema: SCO, querosene e butanol, com razão C/T=2.

**Figura 18.** Influência da salinidade para o sistema: BS, querosene e butanol, com razão  $C/T=2$ .

---

---

Capítulo I

***INTRODUÇÃO***

---

---

## 1- Introdução

Várias mudanças vêm acontecendo no cenário mundial do petróleo, e isso depende de uma série de fatores que incluem os países exportadores, os interesses dos países desenvolvidos e questões ligadas à oferta de petróleo. O preço do barril é de suma importância, já que influencia tanto políticas nacionais como a própria decisão de se explorar ou não um campo de petróleo.

As reservas de óleos pesados são significativamente grandes: mundialmente temos a cifra de três trilhões de barris de óleo *in place*.

Para países em desenvolvimento é muito importante manter uma produção de óleo capaz de sustentar sua demanda interna, evitando a importação que geralmente impõe preços mais elevados. Analisando a situação deste ponto de vista, é importante não só explorar e encontrar mais reservatórios de óleos, mas também explorar aqueles que já foram descobertos, mas não foram desenvolvidos, devido à falta de tecnologias para torná-los economicamente viáveis. Esta tem sido a situação dos campos de óleos pesados, especialmente na área *offshore*.

A produção nacional de petróleo vem crescendo fortemente, principalmente no sudeste e nordeste, *onshore* e *offshore*. Aproximadamente 80% do petróleo brasileiro é do tipo pesado, principalmente o encontrado nas Bacias de Campos e de Santos. (Obregón, 2001)

Considerando-se apenas processos convencionais de recuperação, estima-se que cerca de 30% de todo o petróleo já descoberto pôde ser recuperado. A aplicação de métodos de recuperação avançada surgiu para atender a necessidade de melhorar as taxas de recuperação das jazidas, quando os métodos convencionais começarem a perder sua eficácia.

O declínio da descoberta de novos campos de grandes extensões, que vem sendo observado nos últimos tempos, conduz à conclusão de que a mais provável fonte para ampliação da produção está no desenvolvimento e aplicações de tecnologias capazes de aumentar o fator de recuperação dos campos já descobertos. Ou seja, a aplicação mais ampla dos métodos especiais de recuperação se apresenta como uma possível resposta para as necessidades de suprimento de energia quando as reservas pelos métodos convencionais começarem a se esgotar. Assim, o alvo dos processos especiais de recuperação é a parcela

correspondente a 70% do volume de óleo original provado, que é o volume percentual médio restante nos reservatórios após a recuperação convencional.

As baixas recuperações resultantes de um processo convencional de injeção de fluidos podem ser atribuídas, basicamente, a dois aspectos principais: alta viscosidade do óleo do reservatório e elevadas tensões interfaciais entre os fluidos no reservatório.

(Bannwart, 2001)

Quando a viscosidade do fluido injetado é muito menor que a do fluido a ser deslocado, o primeiro se move muito mais facilmente no meio poroso. Para recuperação desse tipo de óleo, que é o caso do óleo pesado, após as recuperações primária e secundária, utilizam-se métodos especiais de recuperação, chamados de recuperação terciária. (Thomas, 2001)

Dentre os métodos de recuperação terciária, está a injeção de sistemas microemulsionados, do qual o estudo desenvolvido neste trabalho faz parte.

---

---

Capítulo II

***OBJETIVOS***

---

---

## **2- Objetivos**

O objetivo desse trabalho é estudar o efeito da salinidade em sistemas microemulsionados, através da construção de diagramas ternários e pseudoternários por titulação volumétrica, afim de se determinar uma região de microemulsão que apresente como características grande quantidade de fase aquosa ( preferencialmente com alto valor de salinidade), pouca quantidade de tensoativo, e cotensoativo quando necessário, além de baixo percentual de fase oleosa.

### **2.1- Objetivos específicos**

- Construir diagramas ternário para os tensoativos não iônicos: A60, R50, R70, R95, R110 e pseudoternário para os tensoativos iônicos:SSuO, SCO, SMO, SSO e BS.;
- Variar a salinidade da fase aquosa em cada diagrama;
- Variar o cotensoativo usado;
- Variar a razão Cotensoativo / Tensoativo (C/T);
- Tratar os dados, obtidos durante os experimentos, em planilha do Excel para obter os diagramas;
- Determinar a região de microemulsionada em cada diagrama.

---

---

Capítulo III

***RELEVÂNCIA DO TRABALHO***

---

---

### ***3- Relevância do trabalho***

Os reservatórios, cujos mecanismos de produção natural são pouco eficientes e que por conseqüência retém grandes quantidades de hidrocarbonetos após a exaustão de sua energia natural, necessitam de métodos de recuperação. Esses métodos se dividem em convencionais e avançados. De todo o óleo descoberto apenas cerca de 20 a 30 % podem ser recuperados por métodos convencionais. Esse baixo fator de recuperação tem sido, ao mesmo tempo, fonte de motivação e oportunidade no desenvolvimento de novas tecnologias que visam o aumento da eficiência dos processos de recuperação e conseqüentemente da produção e reservas de petróleo. Nesses casos são aplicados então os métodos de recuperação avançados, que por serem mais sofisticados atuam onde os métodos convencionais não são suficientes para uma boa recuperação. Esses métodos utilizam, entre outros, sistemas microemulsionados a base de tensoativos que há anos são usados na redução das pressões exigidas para um fluido de tratamento penetrar na matriz da formação, diminuindo a tensão interfacial. Um dos componentes que constitui esses sistemas é a água. Por uma questão de disponibilidade e economia, seria interessante que essa água utilizada fosse do mar, porém os sais nela presentes provocam alterações nas características dos sistemas microemulsionados, e é justamente por isso que se faz necessário um estudo do comportamento desses sistemas frente a variação de salinidade na fase aquosa.

---

---

Capítulo IV

***ASPECTOS TEÓRICOS***

---

---

## **4- Aspectos teóricos**

### **4.1- O petróleo**

O petróleo (do latim petrus, pedra e oleum, óleo)(ou do português pedra + óleo), no sentido de petróleo bruto, é uma substância oleosa, inflamável, geralmente menos densa que a água, com cheiro característico e coloração que pode variar desde o incolor ou castanho claro até o preto, passando por verde e marrom (castanho).

É uma mistura de compostos, cujos principais constituintes são os hidrocarbonetos. Os outros constituintes são compostos contendo elementos químicos como nitrogênio, enxofre, oxigênio (chamados genericamente de compostos NSO) e metais, principalmente níquel e vanádio.

Embora objeto de muitas discussões no passado, hoje tem-se como certa a sua origem orgânica, sendo uma combinação de moléculas de carbono e hidrogênio. Admite-se que esta origem esteja ligada à decomposição dos seres que compõem o plâncton - organismos em suspensão nas águas doces ou salgadas tais como protozoários, celenterados e outros - causada pela pouca oxigenação e pela ação de bactérias.

Estes seres decompostos foram, ao longo de milhões de anos, se acumulando no fundo dos mares e dos lagos, sendo pressionados pelos movimentos da crosta terrestre e com o incremento de temperatura, suas moléculas começaram a ser quebradas, gerando compostos orgânicos líquidos e gasosos, em um processo denominado catagênese.

Para se ter uma acumulação de petróleo seria necessário que, após o processo de geração (rocha matriz) e expulsão, ocorresse a migração do óleo e/ou gás através das camadas de rochas porosas e permeáveis, até encontrar uma rocha uma estrutura geológica que detenha a migração, propiciando a acumulação do óleo e/ou gás em uma rocha porosa e permeável chamada rocha reservatório.

#### **Definição de óleos pesados**

Os óleos pesados contêm proporções maiores de materiais residuais não destiláveis que os óleos convencionais. Esses resíduos contêm altas proporções de asfaltenos tornando-os, particularmente, viscosos. Para os óleos pesados, os mesmos fatores que determinam a

viscosidade, também afetam fortemente a conversão em derivados convencionais. O alto conteúdo de resíduos asfálticos torna os óleos pesados apropriados para a manufatura de asfalto, no entanto reduz fortemente a sua aplicabilidade para a maioria dos outros propósitos. Serve para a obtenção de subprodutos mais pesados no craqueamento dos hidrocarbonetos, tais como, graxas, naftas, querosene, diesel, etc (Prats, 1982). O desafio da produção de óleos pesados é a recuperação e conversão do óleo do reservatório em derivados úteis.

De uma forma geral, pode-se considerar óleo pesado, como sendo o óleo de alta viscosidade em condições de reservatório que não flui com facilidade. Alguns órgãos sugerem uma classificação baseada no °API :

Para a UNITAR, óleo pesado  $\longrightarrow$   $10 <^{\circ}\text{API} < 20$ ;

Para o Governo do Canadá, óleo pesado  $\longrightarrow$   $< 27,5^{\circ}\text{API}$ ;

Para ANP, óleo pesado  $\longrightarrow$   $< 22^{\circ}\text{API}$ ;

    óleo extra pesado  $\longrightarrow$   $< 10^{\circ}\text{API}$ ;

Para a Petrobras *offshore* óleo pesado  $\longrightarrow$   $< 19^{\circ}\text{API}$ ,  $\mu\text{res} > 10$  cP;

    óleo extra pesado  $\longrightarrow$   $< 14^{\circ}\text{API}$ ,  $\mu\text{res} > 100$  cP;

*onshore*, normalmente óleo pesado  $\longrightarrow$   $< 18^{\circ}\text{API}$  e  $\mu\text{res} > 500$  cP

### **Grau API (°API)**

Na indústria do petróleo, é muito comum o uso da expressão °API (grau API), do American Petroleum Institute, como referência para densidade do óleo medida em relação à água a fim de identificar se o óleo é leve, pesado ou extra pesado. Quanto maior o grau API mais leve será o petróleo e maior valor terá no mercado. O °API relaciona-se com a densidade do óleo pela seguinte expressão, como mostra a Equação 2.1.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\gamma} - 131.5 \quad (2.1)$$

onde “ $\gamma$ ” é a densidade específica do óleo (densidade do óleo/ densidade da água) nas condições padrão (20°C e 1 atm).

O °API do óleo é medido nas chamadas ‘condições STANDARD’ ou condições padrão de Pressão (1 atm) e Temperatura (20°C).

#### **4.2- Métodos de Recuperação de Petróleo**

Os métodos de recuperação de petróleo são processos que visam a recuperação petróleo e gás, seja utilizando a própria energia do poço, seja utilizando injeção de fluidos ou energia eletromagnética. Tradicionalmente os métodos de recuperação são divididos em três: primários, secundários e terciários. Durante a vida produtiva dos reservatórios, os métodos de recuperação são geralmente empregados nessa seqüência. A recuperação primária é normalmente o estágio inicial da produção, utiliza a própria energia naturalmente existente no reservatório para deslocar o petróleo.

A recuperação secundária se faz necessária quando há um declínio na produção do petróleo enquanto são utilizados apenas métodos primários de recuperação. Normalmente a recuperação secundária é feita pela injeção de água ou gás natural para elevar a pressão do reservatório.

A recuperação terciária, também denominada recuperação avançada de petróleo (EOR) é feita através da injeção de fluidos que não estão presentes originalmente no reservatório.

##### **4.2.1- Métodos Convencionais de Recuperação**

Ao se injetar um fluido em um reservatório com a finalidade única de deslocar o óleo para fora dos poros da rocha, isto é, buscando-se um comportamento puramente mecânico, tem-se um processo classificado como método convencional de recuperação. (Thomas, 2001)

Esse comportamento mecânico, sem qualquer interação de natureza química ou termodinâmica entre os fluidos ou entre os fluidos e a rocha, é o que se espera obter ao se injetar água ou ao se submeter o reservatório a um processo não miscível de injeção de gás.

Em outras palavras, não se espera que os fluidos se misturem entre si ou interfiram na rocha-reservatório.

O fluido injetado, que também recebe o nome de fluido deslocante, deve empurrar o óleo, chamado de fluido deslocado, para fora dos poros da rocha e ao mesmo tempo ir ocupando o espaço deixado à medida que este vai sendo expulso. Mesmo na porção do reservatório invadida pelo fluido deslocante (água, por exemplo), nem todo o óleo lá contido é deslocado. O óleo retido nos poros da zona invadida pela água, denominado óleo residual, é consequência do efeito da capilaridade.

Além dos processos acima mencionados, a recuperação devido à energia primária do reservatório também classifica-se como Recuperação Convencional.

#### **4.2.2- Métodos Avançados de Recuperação (EOR)**

Os métodos de recuperação avançada são processos que visam uma recuperação adicional dos reservatórios, cujos mecanismos são poucos eficientes e que, como consequência, retêm grande quantidade de hidrocarbonetos depois de esgotada a sua energia natural.

Esses métodos visam o deslocamento do óleo para fora dos poros da rocha, ao mesmo tempo que o fluido ocupa o espaço deixado à medida que o óleo vai sendo expulso. Para isso utiliza-se a injeção de um fluido ou de uma mistura de fluidos em um reservatório afim de recuperar uma quantidade de petróleo que não se conseguiu recuperar por métodos primários e secundários.

Entre esses fluidos, pode-se citar gases e produtos químicos líquidos e o uso de energia térmica. Entre os gases mais utilizados podem ser citados os hidrocarbonetos, gás carbônico e nitrogênio; entre os produtos químicos são citados polímeros, álcalis, tensoativos e solventes a base de hidrocarbonetos. Processos térmicos utilizam tipicamente vapor ou água quente como fonte de calor, ou ainda geração *in-situ* de energia térmica através da combustão de parte do óleo do reservatório.

Os métodos de recuperação avançada de petróleo divide-se basicamente em: métodos químicos (injeção de tensoativos, injeção de polímeros, injeção de alcalinos),

métodos térmicos (combustão *in situ*, injeção de vapor, aquecimento eletromagnético) e métodos de deslocamento miscível (injeção de gás carbônico, injeção de hidrocarbonetos leves).

A injeção de solução de tensoativo, consiste de um método químico que visa reduzir as tensões interfaciais entre o óleo e a água, aumentando a eficiência de deslocamento. Neste trabalho foi utilizado como solução de tensoativo uma microemulsão.

### **4.3- Sistemas microemulsionados**

São definidos como sistemas microemulsionados misturas altamente interdispersas de dois líquidos (usualmente referidos como fase aquosa e fase oleosa, pois nenhum dos dois necessitam ser espécies puras) que não formam soluções no nível molecular e cuja a extensa e convoluta fronteira entre os domínios dessas duas fases é estabilizada por um terceiro componente, um tensoativo, no caso deste ser não iônico, ou de uma razão tensoativo/cotensoativo, quando se trata de um tensoativo iônico.

### **4.4- Microemulsões**

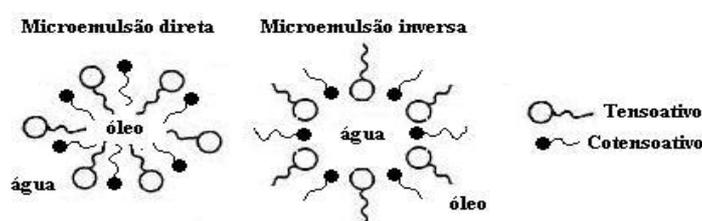
Uma microemulsão pode ser definida como sendo uma dispersão transparente, fluida, opticamente isotrópica e termodinamicamente estável de dois líquidos imiscíveis, contendo quantidades apropriadas de tensoativos e, em alguns casos, também um cotensoativo (SCHULMAN, 1943). As microemulsões são opticamente transparentes em decorrência do pequeno tamanho das misturas de água e óleo (10-200 nm) que não espalham luz visível. (EZRAHI, 1998)

Hoar e Schulman (1943) descreveram o sistema identificado por microemulsão como sendo uma mistura adequada de água, um hidrocarboneto hidrofóbico (óleo) e compostos anfífilos apropriados, formando assim fluidos macroscopicamente homogêneos sem precisar adicionar qualquer trabalho (Schulman, 1982).

#### **4.4.1- Estrutura das microemulsões**

As estruturas das microemulsões se encaixam em três grandes categorias:

- Óleo em água (o / a) - domínios de óleo são envolvidos por uma região contínua de água.
- Água em óleo (a / o) - domínios aquosos são envolvidos por óleo; e, quando as frações volumétricas de óleo e água são comparáveis.
- Bicontínua - uma estrutura na qual ambos os componentes formam domínios contínuos interpenetrantes, com nenhum dos dois rodeando o outro. (MISHRA, 1991)



**Figura 1:** Estruturas das microemulsões O/ A e A/ O

As dimensões características de uma gotícula de óleo ou água, bem como de um domínio bicontínuo, é da ordem de 10-100 nm, pequenas para padrões macroscópicos, mas grandes em escala molecular.

#### **4.4.2- Fatores que influenciam no comportamento das regiões de microemulsão**

##### **4.4.2.1- Influência do tensoativo**

O Tensoativo (surfactante), para que seja suficientemente efetivo, deve induzir a formação da microemulsão estando presente, quase que exclusivamente, na superfície interna entre os domínios de água e óleo, formando filmes monomoleculares. Esta localização das moléculas do surfactante em superfícies internas é geralmente também verificada em sistemas com concentrações consideravelmente altas de surfactante. Assim, a quantidade disponível de surfactante controla a área de contato entre as regiões de água e óleo e, conseqüentemente, a escala da estrutura da microemulsão.

Dependendo do tipo de microemulsão que se deseja obter, escolhe-se um tensoativo mais hidrofílico ou mais hidrofóbico.

Para obtenção de sistemas microemulsionados do tipo água em óleo (A/O), utiliza-se um tensoativo com características mais hidrofóbicas ao passo que para a obtenção de uma microemulsão do tipo óleo em água (O/A), utiliza-se um tensoativo mais hidrofílico.

#### **4.4.2.2- Influência do cotensoativo**

O cotensoativo é uma molécula não iônica utilizada em presença de tensoativos iônicos com a função de estabilizar o sistema.

Estas moléculas são geralmente álcoois e se adsorvem paralelamente aos tensoativos reduzindo as tensões interfaciais a níveis muito baixos e melhorando a fluidez do filme.

O cotensoativo deve ser pouco solúvel no óleo, muito pouco solúvel na água e dissolver apenas pequenas quantidades de tensoativo. Os álcoois do butanol ao octanol preenchem estas condições.

#### **4.4.2.3- Influência da razão C/T**

A razão Cotensoativo / Tensoativo (C/T) é um parâmetro muito importante na determinação da solubilidade do sistema. Isto é observado no caso de tensoativos sólidos ou altamente viscosos que, para baixos valores da razão C/T, não são capazes de se solubilizar totalmente.

#### **4.4.2.4- Influência da temperatura**

A temperatura modifica as propriedades dos tensoativos. Para os tensoativos iônicos, com o aumento da temperatura o tensoativo tem sua capacidade hidrofóbica reduzida enquanto que a hidrofílica torna-se elevada.

Devido a esse aumento da capacidade hidrofílica, os tensoativos irão solubilizar mais facilmente a água.

#### 4.4.2.5- Influência da Salinidade

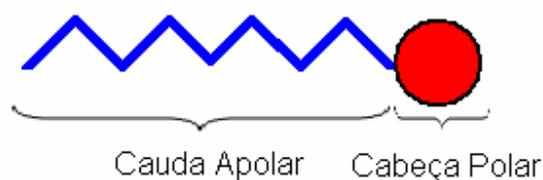
No caso dos tensoativos iônicos, o aumento da salinidade no sistema evidencia uma redução da afinidade das cabeças polares dos tensoativos por água.

Com isso, observa-se que aumentando a salinidade do meio ocorre uma maior solubilização da fase óleo.

#### 4.5- Tensoativos

Os tensoativos, também chamados de surfactantes, são substâncias que, pela sua estrutura química e propriedades, se adsorvem nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo a tensão interfacial. Apresentam-se como moléculas anfifílicas, ou seja, moléculas que possuem em sua estrutura duas solubilidades diferentes associadas (Mittal, 1979), uma cabeça polar, chamado grupo hidrofílico, e uma calda apolar, chamada grupo hidrofóbico.

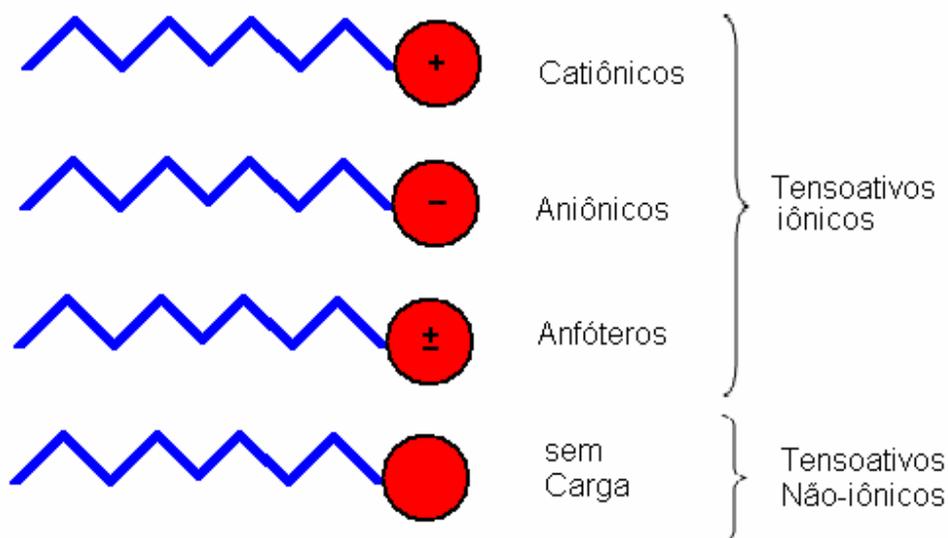
Os tensoativos são frequentemente empregados para modificar o meio reacional permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e em alguns casos a estereoquímica destas dependendo da natureza da reação, do tipo de reativo (eletrofílico, nucleofílico, etc.) e do tipo e forma (catiônica, aniônica, etc.) da micela.



**Figura 2:** Molécula de tensoativo

#### 4.5.1- Classificação dos tensoativos

Os surfactantes podem ser classificados de acordo com as características do seu grupo polar após dissolução aquosa, em: iônicas (catiônicas, aniônicas, anfóteras) e não-iônicas.



**Figura 3:** Representação gráfica dos tipos de Tensoativos

#### ***4.5.1.1- Tensoativos catiônicos***

São substâncias que, em solução aquosa, apresentam um ou mais grupamentos ionizáveis, formando na superfície ativa íons carregados positivamente.

#### ***4.5.1.2- Tensoativos aniônicos***

Estes tensoativos, quando estão dissociados em água, originam íons carregados negativamente na superfície ativa (Viana, 1982). Os principais exemplos destes tensoativos são os sabões, os aminas, compostos sulfatados e compostos sulfonados e fosfatados.

#### ***4.5.1.3- Tensoativos anfóteros***

Os tensoativos anfóteros possuem duplo caráter iônico, possuindo propriedades dos tensoativos aniônicos a altos valores de pH e dos tensoativos catiônicos a baixos valores de pH. No ponto isoelétrico apresentam-se como espécies zwitteriônicas, com baixa solubilidade, detergência e poder molhante (Rosen, 1978). Os aminoácidos e as betainas são os principais representantes desta classe.

#### ***4.5.1.4- Tensoativos não-iônicos***

São tensoativos que não apresentam a formação de íons quanto em solução aquosa (ATTWOOD, 1971). Seu poder hidrófilo provém da presença, em sua molécula, de grupos polares do tipo éter R-OH, ou carbonila R-CO-R, ou mesmo amina R-NH-R.

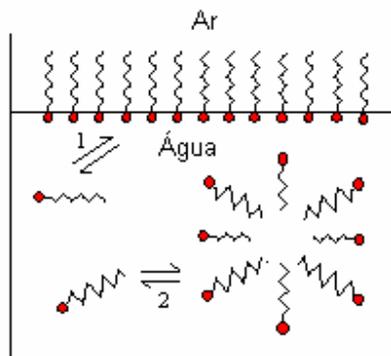
#### ***4.6- Cotensoativo***

O cotensoativo é uma molécula iônica, associada ao tensoativo iônico, cuja função é ajudar na estabilização do sistema. Na maioria dos casos pode-se utilizar um álcool, amina ou ácidos orgânicos.

#### ***4.7- Processo de Micelização***

Em solução aquosa, os tensoativos encontram-se de tal forma que suas cabeças polares estejam voltadas para a água enquanto que suas caudas apolares estejam voltadas para o ar, reduzindo a tensão superficial. Aumentando-se a concentração de tensoativos no meio, a interface ar/água tende a saturar fazendo com que tensoativos se desloquem para o seio do líquido sob forma de monômeros. Neste momento dá-se início à formação de micelas, ou seja, os tensoativos tendem a se agrupar no seio do líquido formando estruturas nas quais minimizem a repulsão entre suas cabeças polares e caudas apolares.

Dependendo da natureza da fase dispersa, existem dois tipos de micelas: as micelas diretas, que se adsorvem em solventes polares, e as micelas inversas, que se formam em solventes apolares.



**Figura 4:** Esquema gráfico do processo de micelização

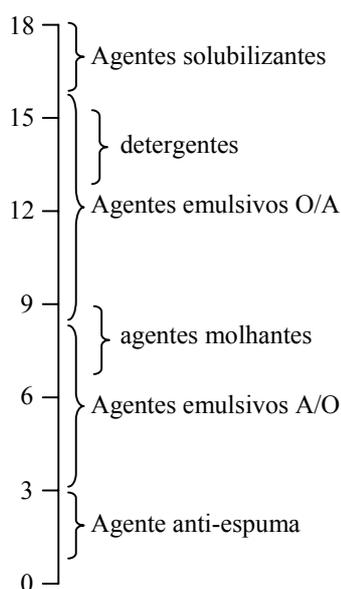
#### **4.8- Concentração micelar crítica (CMC)**

A concentração a partir da qual ocorre a micelização é chamada concentração micelar crítica, ou simplesmente CMC, que é característica de cada tensoativo a uma dada temperatura. Vários fatores, tais como, a estrutura do tensoativo, a presença de eletrólitos, a temperatura e a presença de aditivos, influenciaram o equilíbrio monômero-micela e conseqüentemente a CMC (ROSEN, 1978).

#### **4.9- Balanço Hidrófilo-Lipófilo (HBL)**

Os tensoativos podem ser adsorvidos à superfície de duas fases. Entretanto, a hidrofília e a lipofília dos tensoativos terá que ser equilibrada, pois, de outro modo, eles serão totalmente adsorvidos no interior de uma das fases. Na prática, porém, nunca se obtém tensoativos em que a parte hidrófila e lipófila se contrabalanceia perfeitamente, motivo pelo qual uma substância será sempre mais solúvel na fase aquosa ou na fase óleos. Daí, Griffin (1948) determinou um sistema, denominado de escala de Griffin, para classificar, numericamente, um composto segundo as suas características de hidrofília e lipofília. Nesse sistema, são atribuídos às substâncias tensoativas valores de HBL que variam de 1 a 18, aumentando estes à

medida que a substância se torna mais hidrófila. De acordo com a Figura 14, as substâncias de HBL muito baixo, portanto acentuadamente lipófilas, são agentes antiespuma. Aquelas cujo valor de HBL encontra-se entre 3 e 9, possuindo características de lipofilia, constituem os agentes emulsivos A/O, mas a partir de 8 os tensoativos começam a apresentar propriedades hidrófilas, as quais se acentuam com a subida do respectivo valor de HBL.



**Figura 5:** Escala de Griffin.

#### ***4.10- Diagramas de fases***

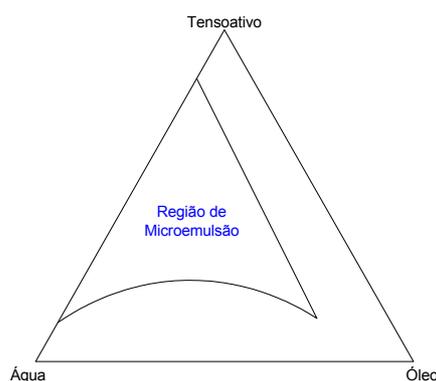
Os diagramas de fases são utilizados para representar sistemas formados por três constituintes de modo que as regiões de miscibilidade possam ser delimitadas e visualizadas. Sua representação é feita em forma de um diagrama triangular e é utilizados

para representar graficamente os sistemas ternários micromulsionados, formados sob temperatura e pressão definidas com a variação da composição.

#### **4.10.1- Diagramas Ternários**

Nos diagramas ternários sua representação é feita em um triângulo equilátero, em que cada vértice do triângulo representa um constituinte puro, cada lado representa uma mistura binária e um ponto no interior do triângulo representa uma mistura ternária em proporções específicas de cada um dos componentes.

Esse tipo de representação é utilizado para sistemas formados por três constituintes: fase aquosa, fase oleosa e tensoativo. São utilizados principalmente quando se tem tensoativos não iônicos, pois não se faz necessário o uso de um contensoativo.



**Figura 6:** Representação de um diagrama ternário

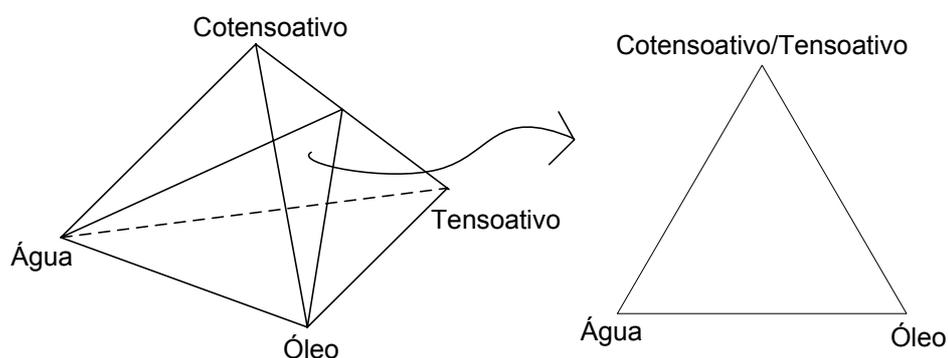
#### **4.10.2- Diagramas Quaternários e Pseudoternário**

Esses tipos de diagramas são utilizados para representar um sistema com quatro constituintes: fase aquosa, fase oleosa, tensoativo e contensoativo. A região de microemulsão é visualizada em um tetraedro regular onde cada vértice representa um componente puro.

Devido sua representação tridimensional ser de difícil visualização, construção e interpretação, geralmente, recorre-se ao seguinte artifício: dois constituintes são agrupados

em um só e chamado de pseudoconstituente. Dando origem assim a diagramas pseudoternários, podendo então ser representado também sob a forma de um triângulo equilátero.

Normalmente, utilizam-se dois tipos de relações constantes: relação água/tensoativo ou cotensoativo/tensoativo. A primeira relação é mais empregada em estudos de difusão de luz e, a segunda, no estudo do comportamento de fases da microemulsão.



**Figura 7.** Representação dos diagramas ternário e pseudoternário.

#### **4.11- Classificação de Winsor**

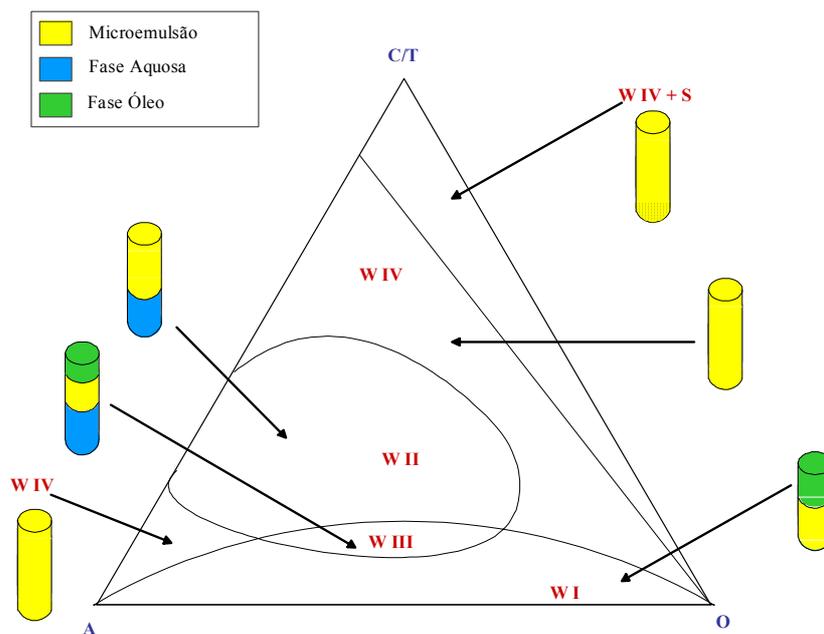
As microemulsões podem existir em equilíbrio com outras fases, aquosas ou orgânicas, formando sistemas multifásicos. Winsor, em 1948, descreveu sistemas multifásicos contendo microemulsões, que no equilíbrio, apresentam três configurações dependendo da composição, temperatura e salinidade. E propôs uma classificação baseada na natureza das fases envolvidas, em que as microemulsões podem permanecer em equilíbrio com uma fase aquosa e/ou oleosa em excesso, formando compostos multifásicos. Esta classificação estabelece quatro tipos de sistemas:

WINSOR I (WI): Quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase orgânica em excesso.

WINSOR II (WII): Quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso.

WINSOR III (WIII): É caracterizado por ser um sistema trifásico, onde a microemulsão está em equilíbrio com uma fase aquosa e outra fase orgânica ao mesmo tempo.

WINSOR IV (WIV): É um sistema monofásico, em escala macroscópica, constituído por uma única fase microemulsionada.



**Figura 8.** Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados.

---

---

Capítulo V

***METODOLOGIA EXPERIMENTAL***

---

---

## **5- Metodologia experimental**

### **5.1- Materiais e Métodos**

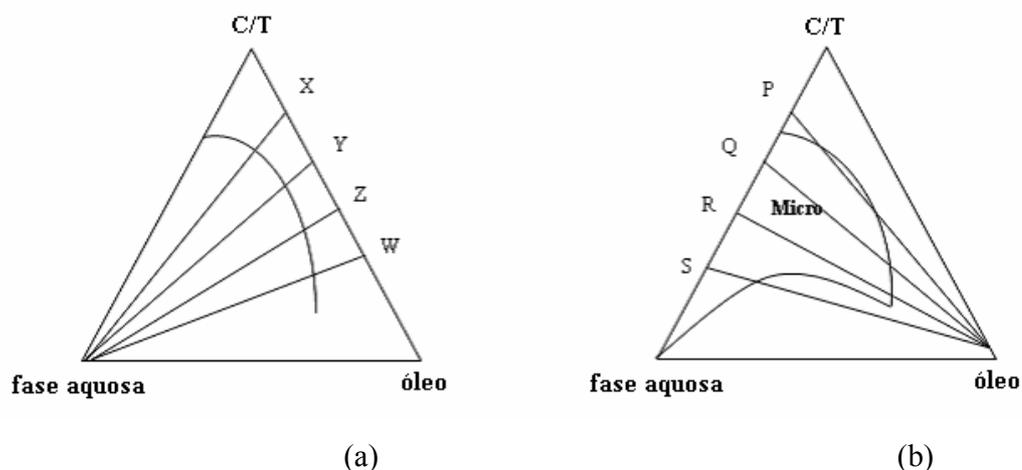
O método utilizado baseia-se na titulação volumétrica com pesagem analítica das proporções volumétricas, a fim de se obter as frações mássicas.

O diagrama de fases é definido para cada tensoativo, no caso de tensoativos não-iônicos e para cada relação tensoativo/cotensoativo, no caso de tensoativos iônicos. Para construção dos diagramas preparam-se misturas binárias dos componentes, correspondentes a cada lado do triângulo, como segue:

Inicialmente preparam-se pontos do binário C/T e óleo, ou tensoativo e óleo, (X, Y, Z, W), (Figura 9), e titula-os com a fase aquosa (A), com o objetivo de determinar o ponto em que o sistema entra na região de microemulsão (facilmente perceptível pela transformação da solução turva em solução transparentes, macroscopicamente homogênea. Ou de uma solução transparente em uma solução turva) Essas titulações são representadas, no diagrama da Figura 9, pelas linhas traçadas direcionadas ao infinito de fase aquosa, isto é, convergentes ao vértice do triângulo que representa 100% da fase aquosa (Figura 9a).

Após a conclusão desta etapa, preparam-se pontos no binário C/T e fase aquosa ou Tensoativo e fase aquosa (P, Q, R, S), (Figura 9), e titula-os com óleo, com o objetivo de se determinar o limite inferior da região de microemulsão (Figura 9b).

Geralmente esses dois procedimentos são suficientes para se definir o diagrama de fases. Os pontos das titulações referem-se às modificações verificadas no sistema, tais como, separação de fases, sistema transparente líquido, sistema transparente gel, sistema opaco, etc. Esses pontos são calculados a partir das novas proporções entre os componentes da microemulsão depois da titulação.



**Figura 9:** Procedimento de construção de diagramas de fases

Os sistemas utilizados para a construção dos diagramas possuem a seguinte composição básica:

Fase oleosa: querosene

Fase aquosa: mistura de água do mar : água destilada em diferentes proporções ( de 0 a 100 % de água do mar). Para a fase aquosa foi adotada a seguinte nomenclatura: quando esta não era pura, sua nomenclatura foi feita da seguinte forma: dava-se o nome fase aquosa seguido da porcentagem de água do mar na mistura, seguido da porcentagem de água destilada na mistura. (Por exemplo: fase aquosa 1090, significa que essa mistura é composta de 10% de água do mar e 90% de água destilada). Quando a fase aquosa era pura a nomenclatura utilizada foi o próprio nome da substância pura (água do mar ou água destilada).

Cotensoiativo: álcool isoamílico, álcool n-butílico e álcool isopropílico.

Tensoativos: A60, R50, R70, R95, R110( não-iônico) e SSuO, SCO, SMO, SSO e BS (iônicos).

Para cada tensoativo foram construídos vários diagramas variando-se a salinidade da fase aquosa. A fase aquosa foi composta por uma mistura de água do mar/água destilada em diferentes proporções ( de 0 a 100 %).

Cada diagrama foi construído determinando-se o tensoativo (ou a razão C/T), a fase oleosa e a salinidade da fase aquosa. Em seguida preparava-se 10 misturas de 1g(denominada ponto) desses constituintes variando as proporções de cada mistura, tendo

como base de cálculo a concentração de tensoativo ou da razão C/T, esta definida em 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 %. Para preparar cada ponto pesava-se a massa de tensoativo, a massa de fase aquosa, ou da fase oleosa, e a massa do conjunto: massa do tubo de ensaio mais as massas dos constituintes. Em seguida titulava-se com fase aquosa ou fase oleosa mediante agitação em um agitador de tubos PHOENIX AP56 e quando se notava alguma alteração na aparência do sistema anotava-se a massa total. Após isso continuava-se a titular e agitar até verificar nova mudança na aparência do sistema, quando esta ocorria anotava-se novamente a massa total. Isso foi feito até que se determinasse a região de microemulsão. Quando surgia alguma dúvida na determinação do sistema se o mesmo era Wisor I, II, III ou IV. A mistura era levada a centrífuga CIENTEC CT-5000R a uma agitação de 4900 rpm mantida a temperatura ambiente por 10 minutos.

O tratamento desses dados foi realizado em uma planilha do Excel em que se anotava as massas de tensoativo, e cotensoativo quando necessário, da fase oleosa ou fase aquosa, do conjunto, e as massas finais depois da titulação. A planilha calculava então a massa de titulante e plotava o diagrama ternário.

Veja abaixo exemplo da planilha de tratamento dos dados.

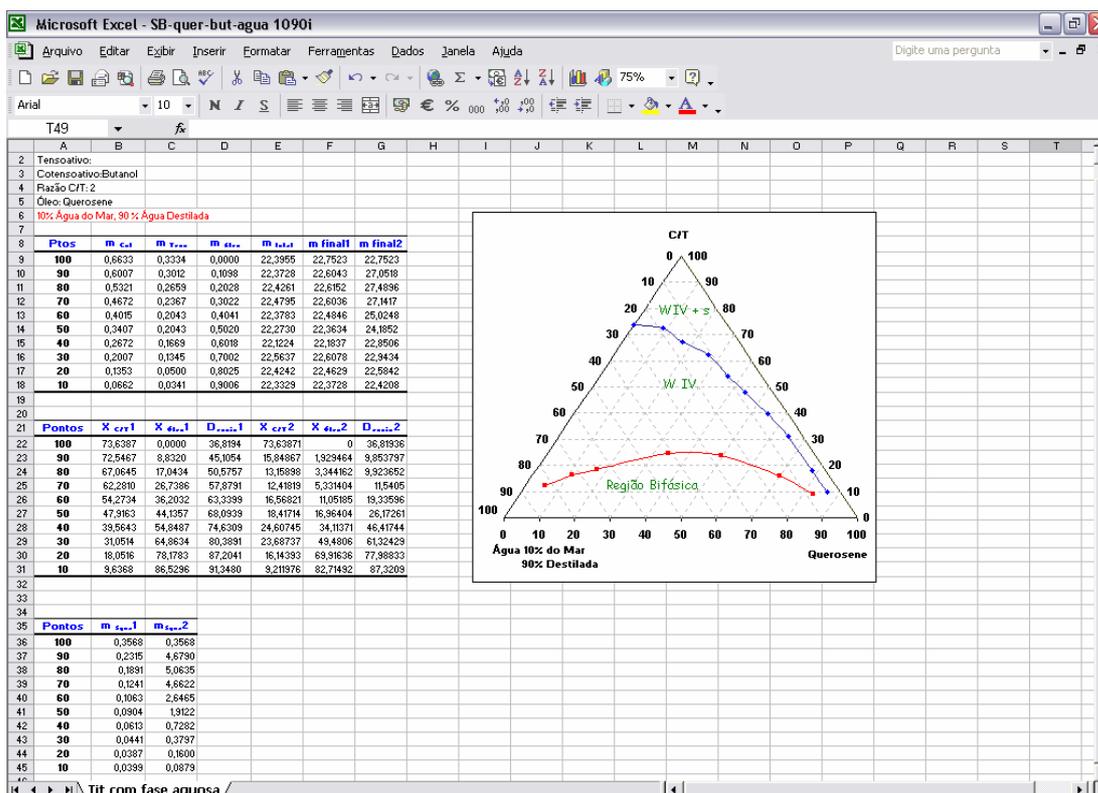


Figura 10: Planilha de tratamento dos dados.

Este trabalho se desenvolveu segundo as etapas apresentadas abaixo, e melhor descrita nos Resultados e discussões:

- Primeiro foram realizados experimentos para determinação dos melhores tensoativos.
- De posse desses resultados, realizou-se experimentos para determinação do melhor cotensoativo. Esses experimentos foram realizados com razão C/T igual a 2, pois esse valor foi encontrado na literatura como sendo uma razão ótima.
- Sabendo-se quais os melhores tensoativos e o melhor cotensoativo, foi realizado um estudo da influência da razão C/T para os tensoativos e contensoativos escolhidos, afim de se comprovar que o C/T ótimo é realmente 2, como encontrado na literatua.
- Tendo-se feito a escolha dos parâmetros mencionados acima, foi realizado então o estudo do efeito da salinidade para os tensoativos selecionados.

Para se realizar os experimentos foram utilizados os seguintes materiais:

- Tubos de ensaios;
- Espátulas;
- Seringas e agulhas;
- Balança analítica, 4 casas decimais, GEHAKA AG200;
- Agitador de tubos PHOENIX AP56 e
- Centrífuga CIENTEC CT-5000R.

---

---

Capítulo VI

***ESTADO DA ARTE***

---

---

## 6- *Estado da Arte*

A primeira tentativa de se deslocar petróleo de rochas reservatório pela injeção de microemulsões foi realizada em 1963 pela Marathon Oil Company em um processo conhecido por Maraflood.RTM. A microemulsão era composta de salmoura, hidrocarbonetos, cotensoativo e alta concentração de tensoativo.

Healy e Reed (1973) estudaram, por meio de diagramas ternários, os efeitos da salinidade e do uso do cotensoativo. Também avaliaram a viscosidade, resistividade, birrefringência óptica e tensão interfacial para três diferentes tipos de sistemas microemulsionados. Assim, puderam mapear regiões em três configurações micelares e mostraram que os resultados foram consistentes com os conceitos de Winsor.

Meyers e Salter (1981) mediram a adsorção do petróleo em testemunhos da formação Berea e Bell Creek, usando a mesma concentração de tensoativo, variando apenas a razão entre a fase oleosa e a salinidade da fase aquosa. Assim, verificaram que a taxa de adsorção de tensoativo nas duas formações aumenta com a diminuição da concentração do tensoativo; mas a retenção do tensoativo é independente da razão óleo/salmoura. A formação Bell Creek apresenta uma maior retenção de tensoativo do que a Berea.

Holm (1986) conduziu um estudo para determinar quanto de óleo remanescente após a recuperação com água ainda poderia ser mobilizado por fluidos de baixa tensão interfacial, como solventes. Concluiu que a mobilização de óleo residual pela injeção de um solvente miscível envolve o estado não-estacionário do óleo que está à frente do solvente. Também que a injeção simultânea de água e solvente, contudo, causa um aumento na dispersão solvente-óleo residual e diminui a eficiência de deslocamento quando o solvente é injetado sozinho.

Skauge e Palmgren (1989) avaliaram a influência de mudanças na estrutura lipofílica, o comportamento de fases e as propriedades das soluções de tensoativos etoxilados. Esta foi feita por medidas de solubilidade em salmoura. Foram utilizados alquil- e alquibezeno- etoxi sulfonados com diferentes comprimentos de cadeia, ramificações e graus de etoxilação.

Austad *et al* (1995) conduziram um estudo para avaliar o comportamento do sistema água-óleo-salmoura em relação a variações de temperatura, pressão e composição do óleo.

Assim puderam avaliar a mudança de fase WII  $\rightarrow$  W III na mudança de pressão para todos os tipos de óleo e WI  $\rightarrow$  W III  $\rightarrow$  W II aumentando a temperatura para o óleo cru e a transição W II  $\rightarrow$  W III  $\rightarrow$  W I para o óleo de fundo (corte) de destilação.

Filoco e Sharma (1998) realizaram estudos para avaliar a salinidade e as propriedades de permeabilidade relativa e saturação residual nas fases de escoamento e de embebição (saturação) em sistemas de duas e três fases. Para tanto, utilizaram testemunhos de formação Berea e dois tipos diferentes de óleo cru. Nos experimentos de embebição o óleo recuperado aumentou significativamente com a salinidade da água conata. As curvas de permeabilidade obtidas durante a fase de escoamento mostraram-se insensíveis à salinidade da água. Contudo as curvas de permeabilidade relativa para a saturação apresentaram uma forte dependência com a salinidade. A dependência da salinidade das saturações residuais e das permeabilidades relativas indicou claramente que as propriedades de molhabilidade na superfície da rocha durante o processo de escoamento é um fator importante.

Aara *et al* (1999) estudaram a divisão do sal entre uma fase aquosa em excesso e uma fase microemulsionada para dois tipos de tensoativos iônicos. Considerou-se a existência dos seguintes sais: NaCl, CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. Pelo método da adsorção atômica foi encontrado que os íons Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> possuem forte preferência pela fase aquosa, o que pode ser explicado pela repulsão dos íons cloreto próximos à camada do tensoativo carregada negativamente. A preferência dos íons Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> parece depender da razão molar entre o cátion e o tensoativo.

Babadagli, em 2003 verificou que, dependendo do tipo de rocha e óleo, a tensão interfacial entre estes diminui pela adição de um tensoativo diluído em salmoura, podendo contribuir para a recuperação por inibição capilar com auxílio do escoamento gravitacional em reservatórios naturalmente fraturados. Para os testes de laboratório utilizou-se quatro tipos diferentes de rocha (arenito, folhelho, folhelho dolomítico e chalk); diferentes tipos de fase orgânica (óleo cru, querosene, óleo de motor), tensoativos iônicos e não-iônicos de concentrações variadas e salmoura como fase aquosa. Assim, foi encontrado que o tensoativo não iônico alcançou uma maior recuperação de óleo residual, com uma alta taxa de recuperação.

Martel *et al* (2004) estudaram a eficiência de varrido e de deslocamento em um teste de recuperação DNAPL utilizando soluções poliméricas e micelares injetados em modo *five spot*. Entrou-se que a solução polimérica foi eficiente para aumentar a eficiência de varrido volumétrico e de controle de mobilidade. Mais de 95% da área apresentou-se contaminada após 100 horas de injeção. Assim, a redução da velocidade de injeção leva a um aumento no tempo de contato entre a solução de arraste com o DNAPL *in situ*, aumentando a dissolução.

Levitt *et al* (2006) avaliaram um número de tensoativos baseados em critérios como baixo custo e alta eficiência para ser usado em diferentes tipos de óleo cru. A salinidade foi variada para se observar o tempo de estabilização, a viscosidade da microemulsão, a razão de solubilização óleo-água e a tensão interfacial. Foi observado que a utilização do carbonato de sódio aumentou o tempo de coalescência para microemulsões em equilíbrio e também reduziu a adsorção do tensoativo nas formações rochosas.

---

---

Capítulo VII

***RESULTADOS E DISCUSSÕES***

---

---

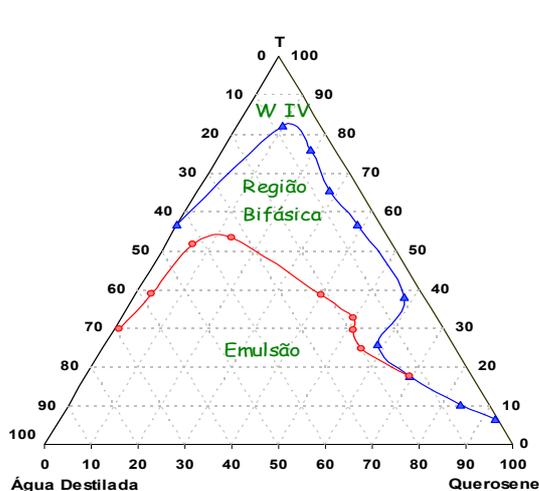
## 7- Resultados e discussões

### 7.1- Diagrama de fases

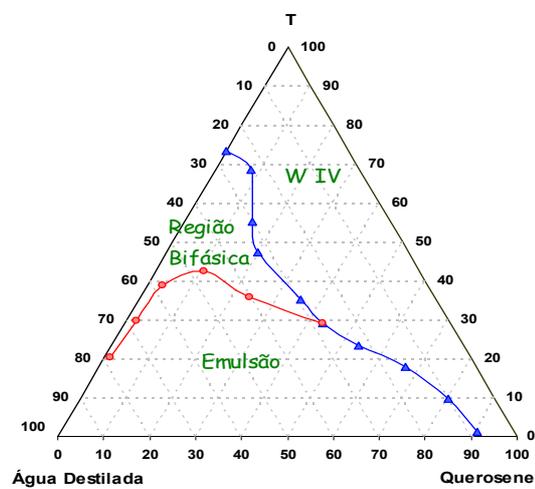
Os diagramas de fases devem apresentar região microemulsionada do tipo O/A, correspondendo à região rica em água, de interesse para a recuperação de petróleo. Esta região deve permanecer estável frente ao aumento da quantidade de água, situação ocorrida em uma rocha-reservatório, ou seja, o encontro da microemulsão com a água preexistente no local.

#### 7.1.1- Escolha dos Tenssoativos

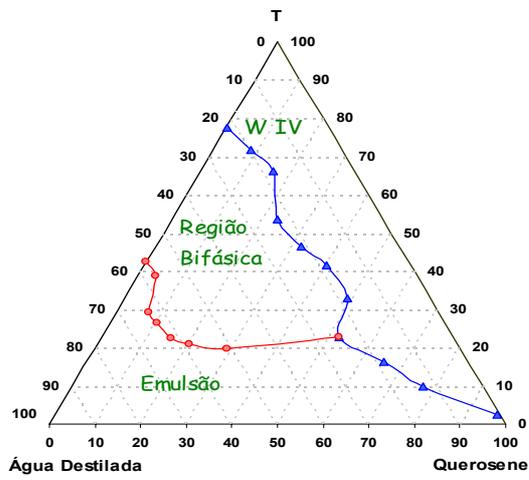
A escolha partiu, essencialmente, da necessidade de obtenção de um sistema microemulsionado do tipo O/A, apresentando grande área microemulsionada mesmo com aumento quantidade da fase aquosa. O uso de tensoativos não-iônicos polietoxilados (Figura 11) deu-se à variação do HBL (balanço hidrófilo-lipófilo) destes, alterando assim, a solubilidade e a molhabilidade.



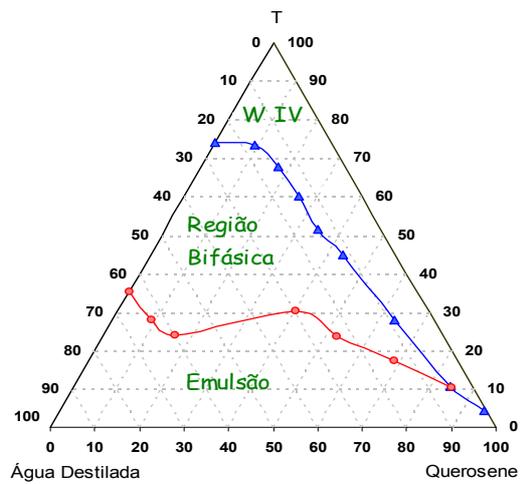
(a)



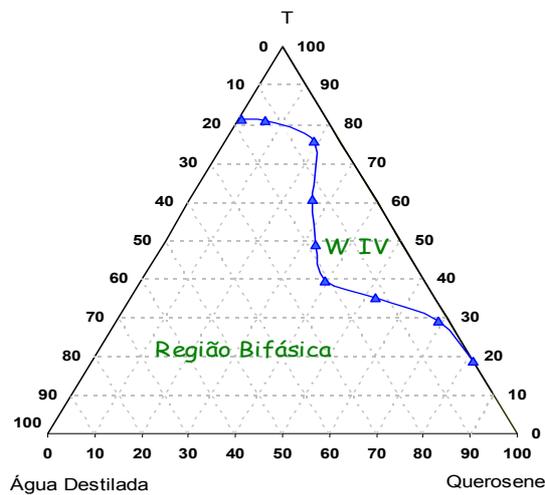
(b)



(c)



(d)

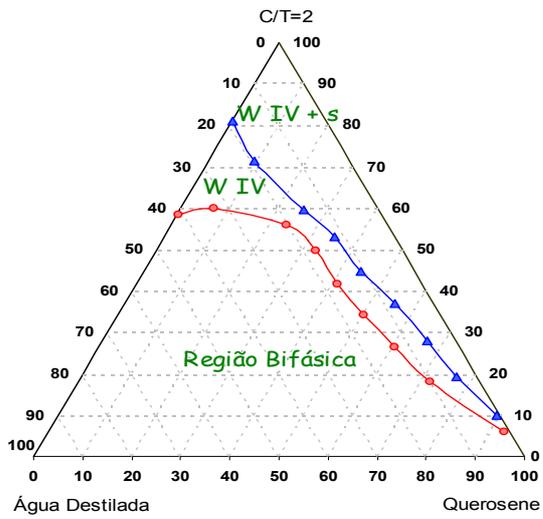


(e)

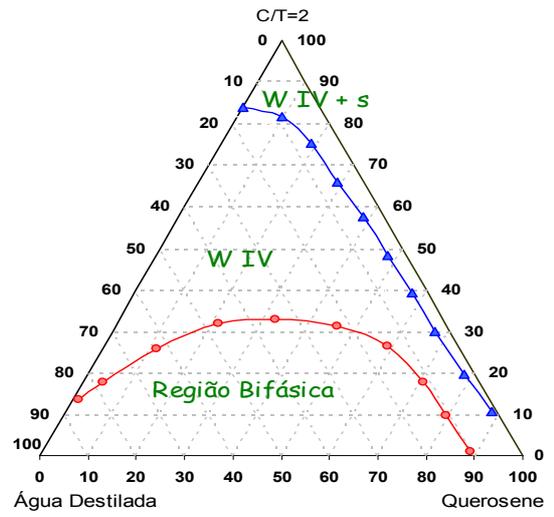
**Figura 11.** Influência do tensoativo não-iônico na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, com os tensoativos: Amida 60 (a), Renex 50 (b), Renex 70 (c), Renex 95 (d) e Renex 110 (e).

Os diagrams da Figura 11 foram construídos com tensoativos não-iônicos. Neles pode-se observar que nenhum dos sistemas apresenta grande região microemulsionada na área rica em água, tornando-os ineficazes para o processo de recuperação do petróleo.

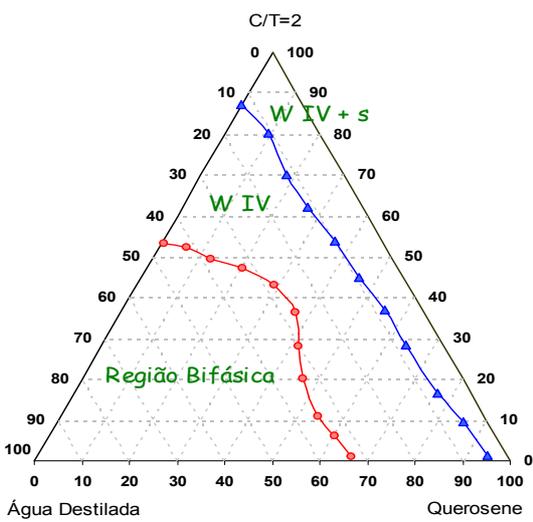
O uso dos tensoativos iônicos (Figura 12) deu-se à necessidade da utilização de um tensoativo sintetizado de óleos vegetais regionais, diminuindo o seu valor agregado.



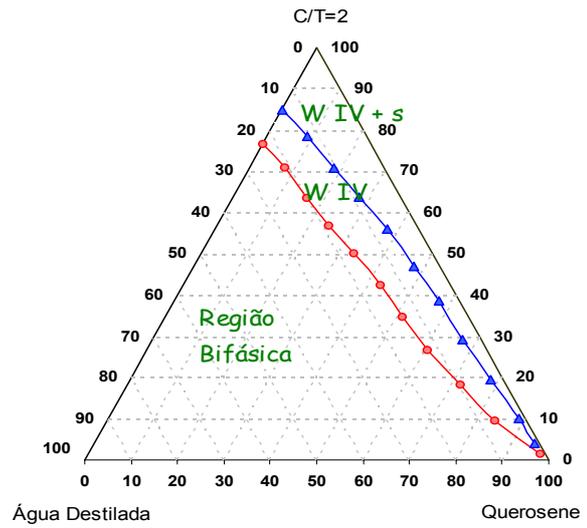
(a)



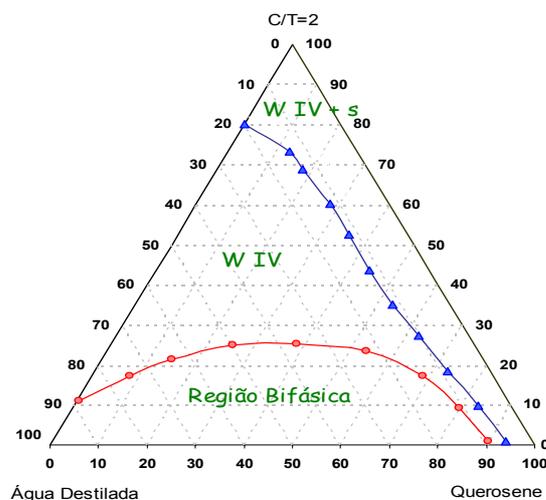
(b)



(c)



(d)



(e)

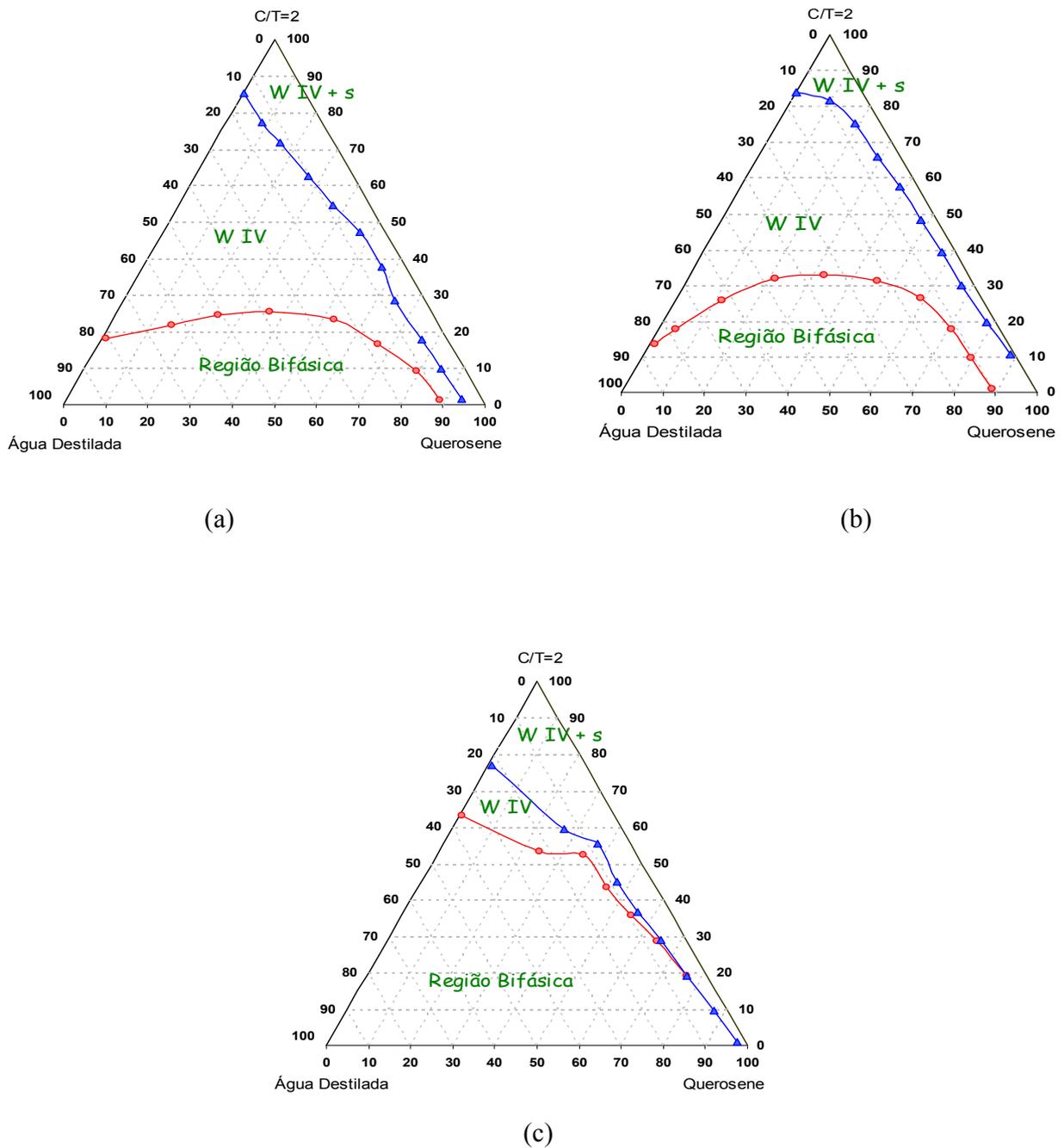
**Figura 12.** Influência do tensoativo não-iônico na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, n-butanol (C/T=2) com os tensoativos: SSuO (a), SCO (b), SMO (c), SSO (d) e BS (e).

Pela Figura 12 pôde-se avaliar que os tensoativos SSuO e SSO não apresentam grande área microemulsionada e o tensoativo SMO não apresenta esta na região rica em água. Assim, estes não satisfazem as condições necessárias para justificar a injeção da microemulsão. Já os sistemas com SCO e BS apresentam região microemulsionada até aproximadamente 85% de água, indicando que o comportamento da região microemulsionada não se alteraria ao encontrar água quando injetado em uma rocha-reservatório.

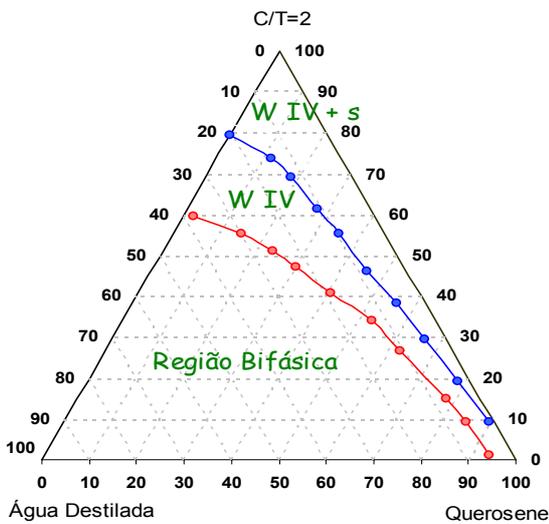
### 7.1.2. Escolha do cotensoativo

A presença do cotensoativo influencia principalmente na estabilidade e na solubilidade dos sistemas microemulsionados. Portanto, para um estudo mais completo, fez-se uso de álcoois de diferentes comprimentos de cadeias: isopropílico, isoamílico e n-butílico. O cotensoativo é um importante participante, pois interfere nas propriedades solubilizantes deste tipo de sistema. Ele auxilia na neutralização das interações eletrostáticas repulsivas entre a cabeça polar das moléculas tensoativas, localizadas na interface microgotículas/meio contínuo de uma microemulsão. Os diagramas obtidos para

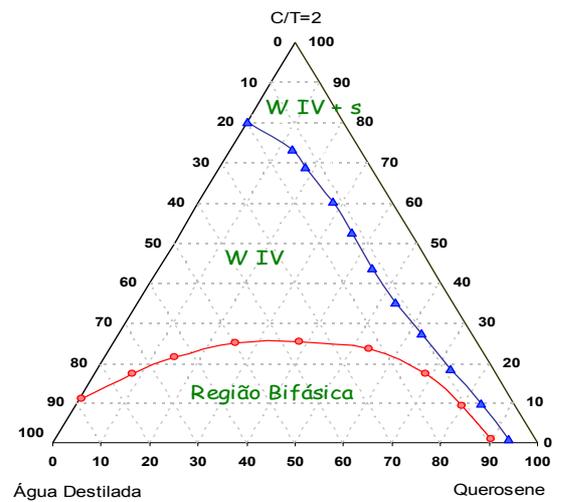
os três tipos de álcool estudados estão apresentados para dois tensoativos iônicos, o SCO (Figura 13) e o BS (Figura 14).



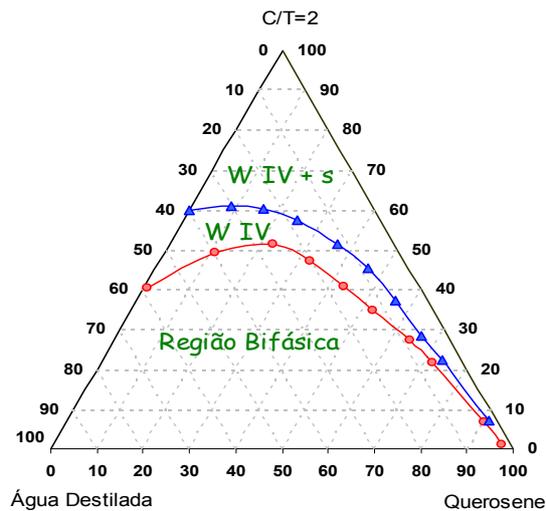
**Figura 13.** Influência do cotensoativo na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, SCO e  $C/T=2$  para os cotensoativos: (a) álcool isoamílico, (b) álcool n-butílico e (c) álcool isopropílico.



(a)



(b)



(c)

**Figura 14.** Influência do cotensoativo na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, BS e  $C/T=2$  para os cotensoativos: (a)álcool isoamílico, (b) álcool n-butílico e (c) álcool isopropílico.

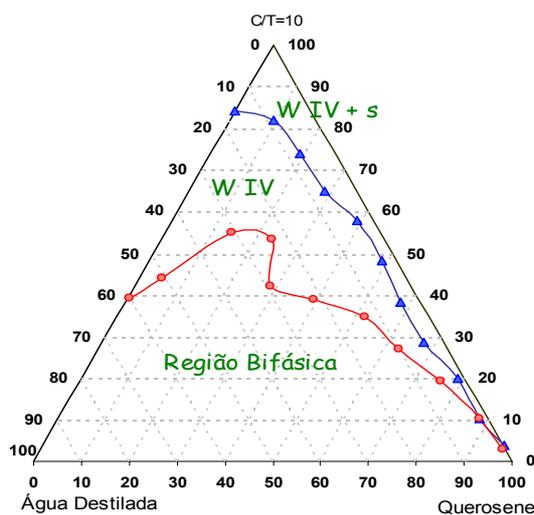
Como cotensoativo optou-se pelo uso de álcoois por serem pouco solúveis em querosene, muito pouco solúveis na água e dissolverem apenas pequenas quantidades de tensoativos.

O estudo do comportamento do cotensoativo foi realizado por análise das regiões de Winsor em função da cadeia do álcool. Quanto maior a cadeia do álcool, menor a região microemulsionada (Barros Neto, 1996). As Figuras 13 e 15 mostram que, mesmo para diferentes tensoativos, a região de W IV é predominante no sistema onde se utilizou o n-butanol. O comportamento do propanol, que apresentou uma região de microemulsão sensivelmente pequena pode ser explicado por este possuir uma pequena cadeia, não conseguindo uma total estabilização entre a micela, que é muito solúvel em água, e o tensoativo, que possui grande parte polar.

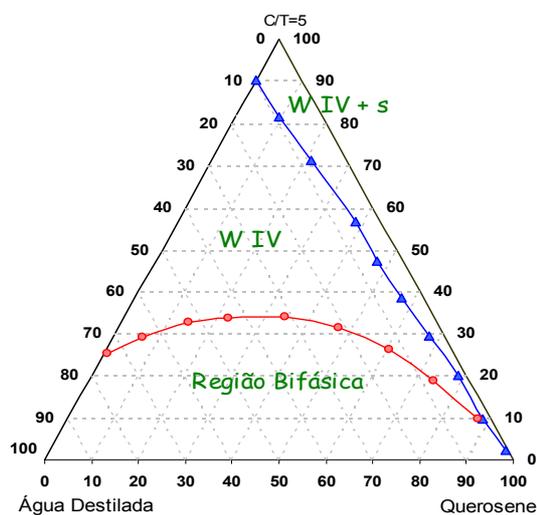
### 7.1.3- Escolha da razão C/T

A proporção entre a quantidade de cotensoativo/tensoativo influencia diretamente as regiões de Winsor.

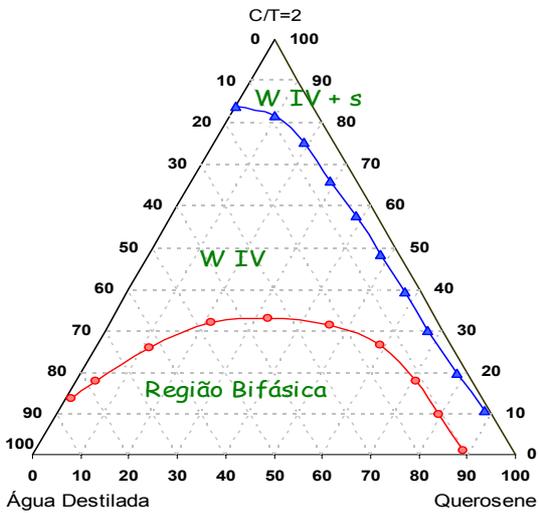
Baseado nas análises dos diagramas pseudoternários para a influência do cotensoativo, fez-se a escolha da razão C/T, estabelecendo-se os valores:  $\frac{1}{2}$ , 1, 2, 5 e 10. Para estas razões, são apresentados os diagramas pseudoternários para os sistemas: querosene, água destilada, n-butanol e SCO (Figura 15) e BS (Figura 16).



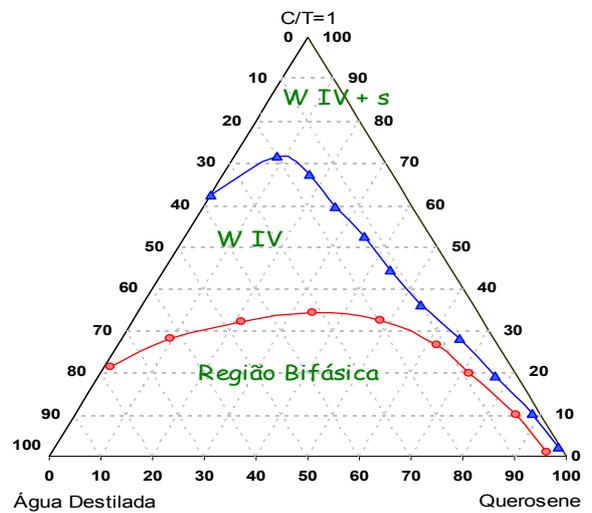
(a)



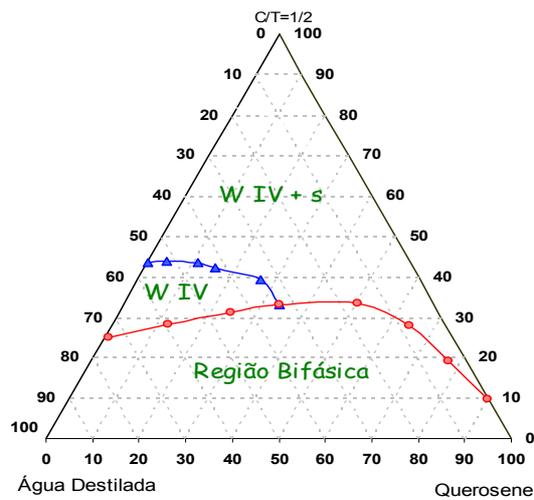
(b)



(c)

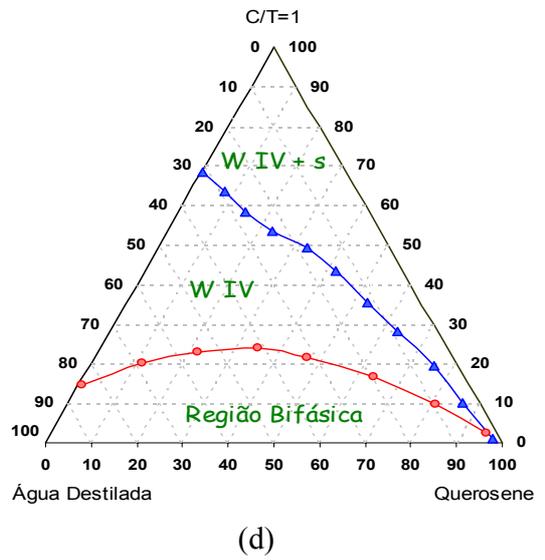
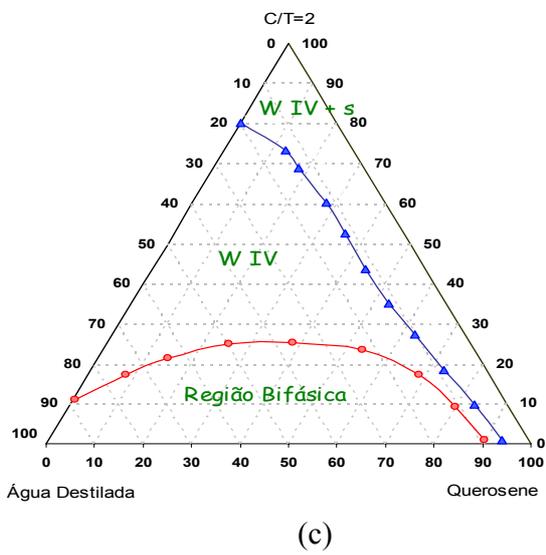
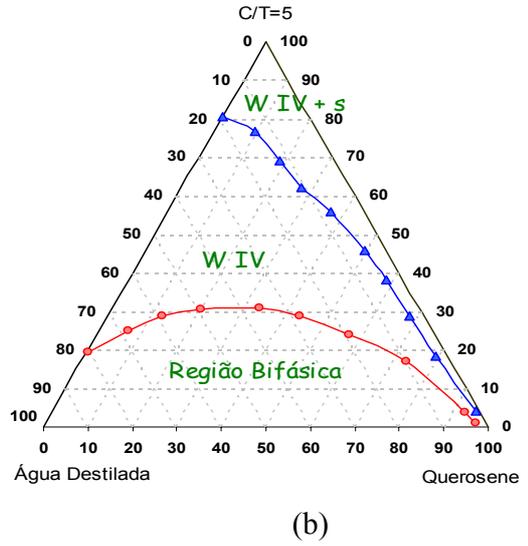
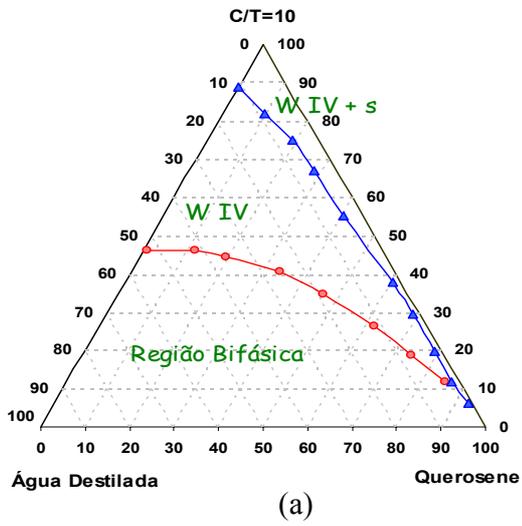


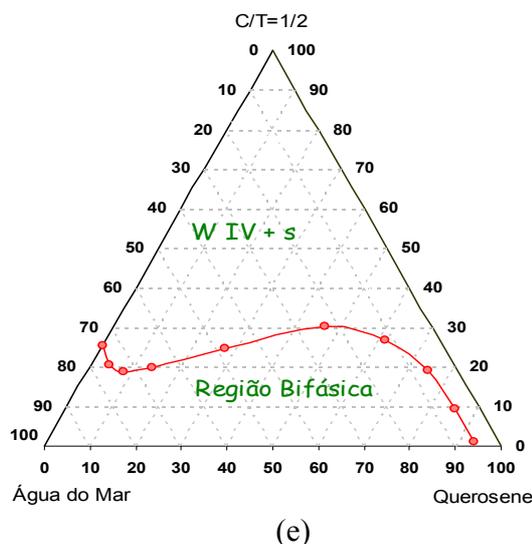
(d)



(e)

**Figura 15.** Influência da razão C/T na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, n-butanol e SCO para as razões C/T: 10 (a), 5 (b), 2 (c), 1 (d) e 1/2 (e).





**Figura 16.** Influência da razão C/T na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, n-butanol e BS para as razões C/T: 10 (a), 5 (b), 2 (c), 1 (d) e  $\frac{1}{2}$  (e).

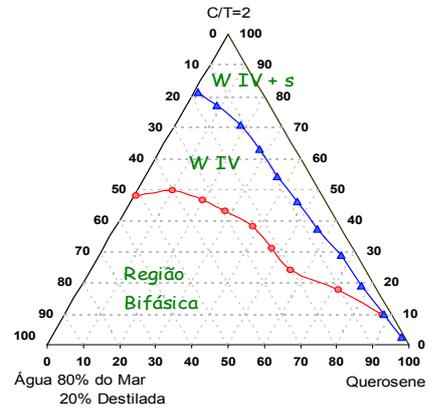
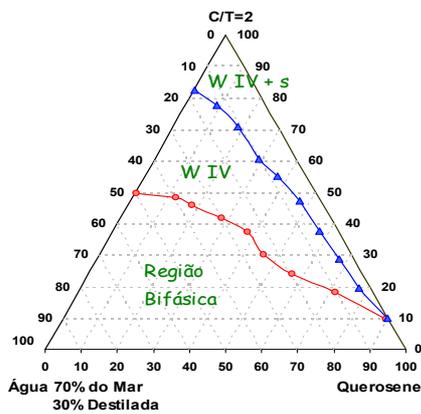
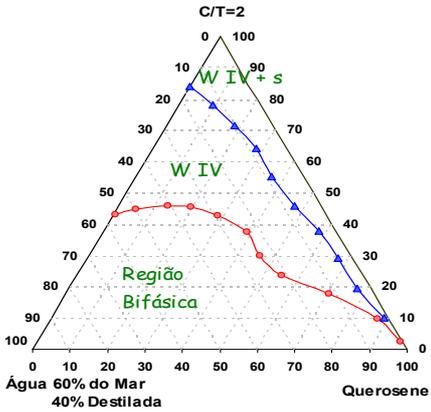
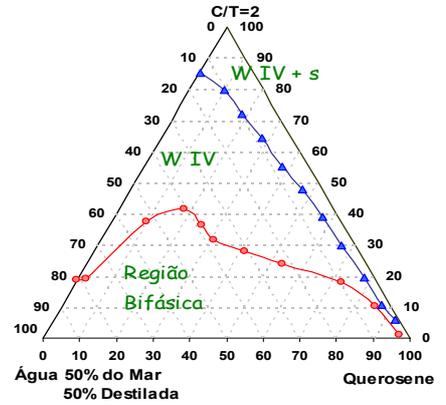
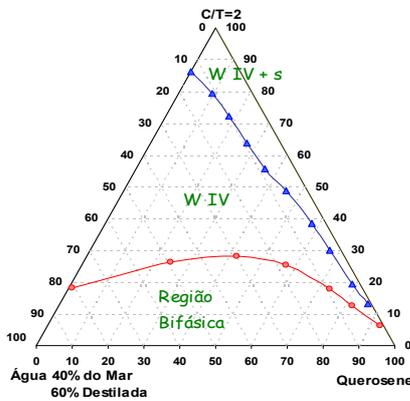
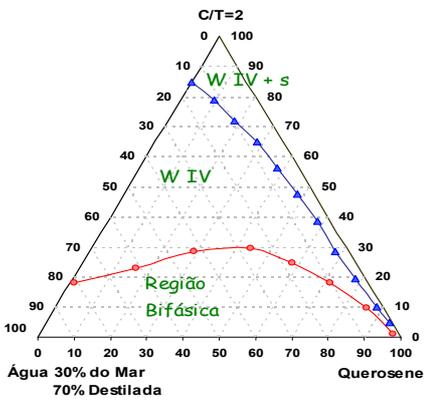
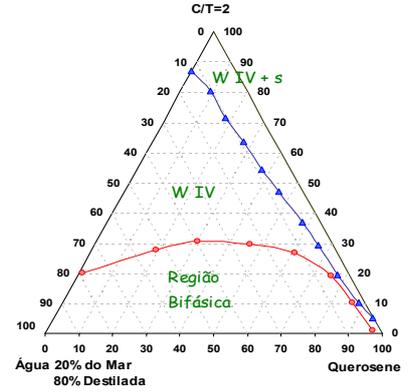
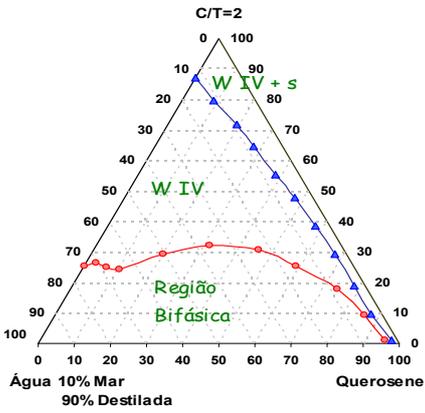
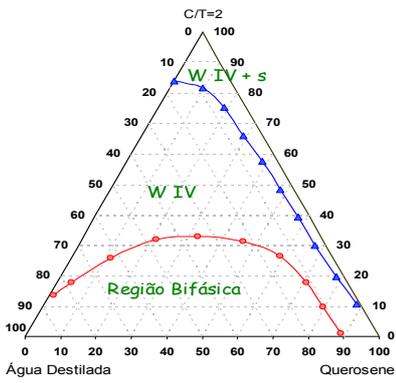
O aumento da razão C/T implica numa diminuição do tensoativo no meio. Analisando-se os diagramas apresentados nas Figuras 15 e 16, pôde-se observar que este aumento é desfavorável à região de W IV para as razões 5 e 10, e para valores de  $C/T=1$  e  $\frac{1}{2}$  ocorreu uma proeminente diminuição na região microemulsionada. Assim fez-se a escolha da razão  $C/T=2$ , por apresentar uma região na fase aquosa nítida e estável.

#### 7.1.4- Influência da salinidade

A avaliação da salinidade foi feita pela variação entre soluções de água do mar e água destilada. A água do mar foi coletada em Natal-RN, em quantidade suficiente para todas as etapas do trabalho. Esta água foi filtrada em papel de filtro de faixa azul para que fossem retiradas as impurezas.

Então fez-se soluções aquosas pela mistura de água do mar e água destilada, variando-se numa razão de 10%, ou seja, soluções de 0:100, 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10 e 100:0 (água do mar:água destilada).

O estudo da salinidade foi realizado em todos os tensoativos utilizando-se as razões 0:100, 50:50 e 100:0 e para os tensoativos que compuseram as microemulsões para injeção, fez-se o estudo mais detalhado (Figuras 17 e 18).



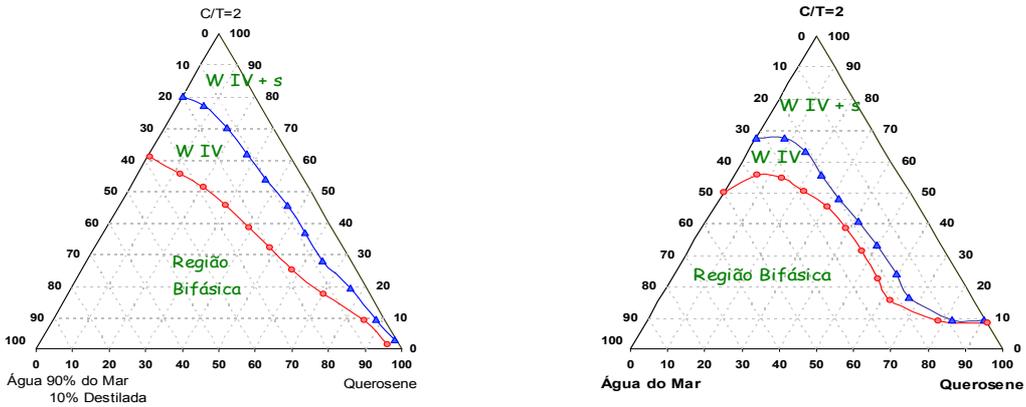
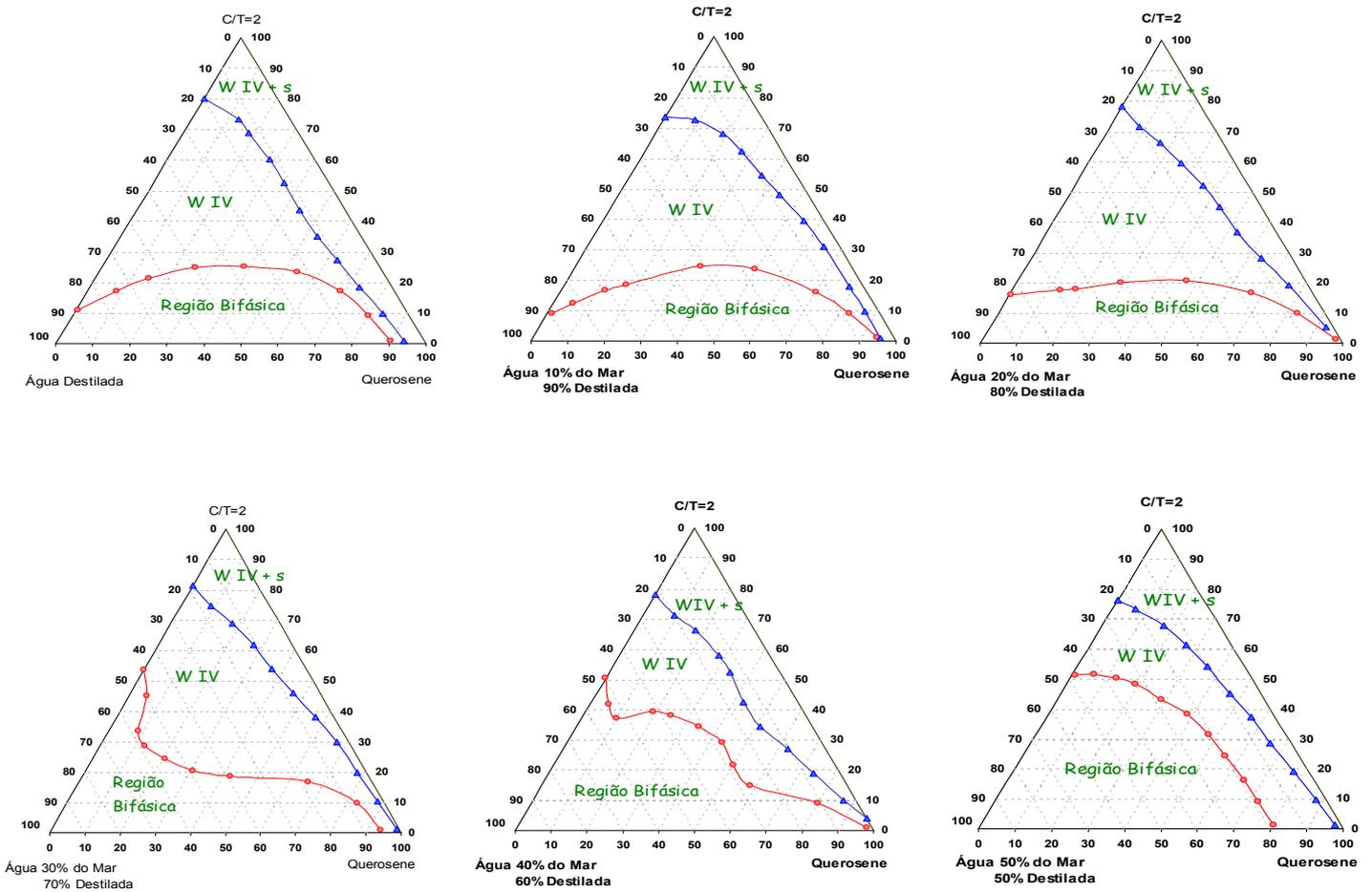
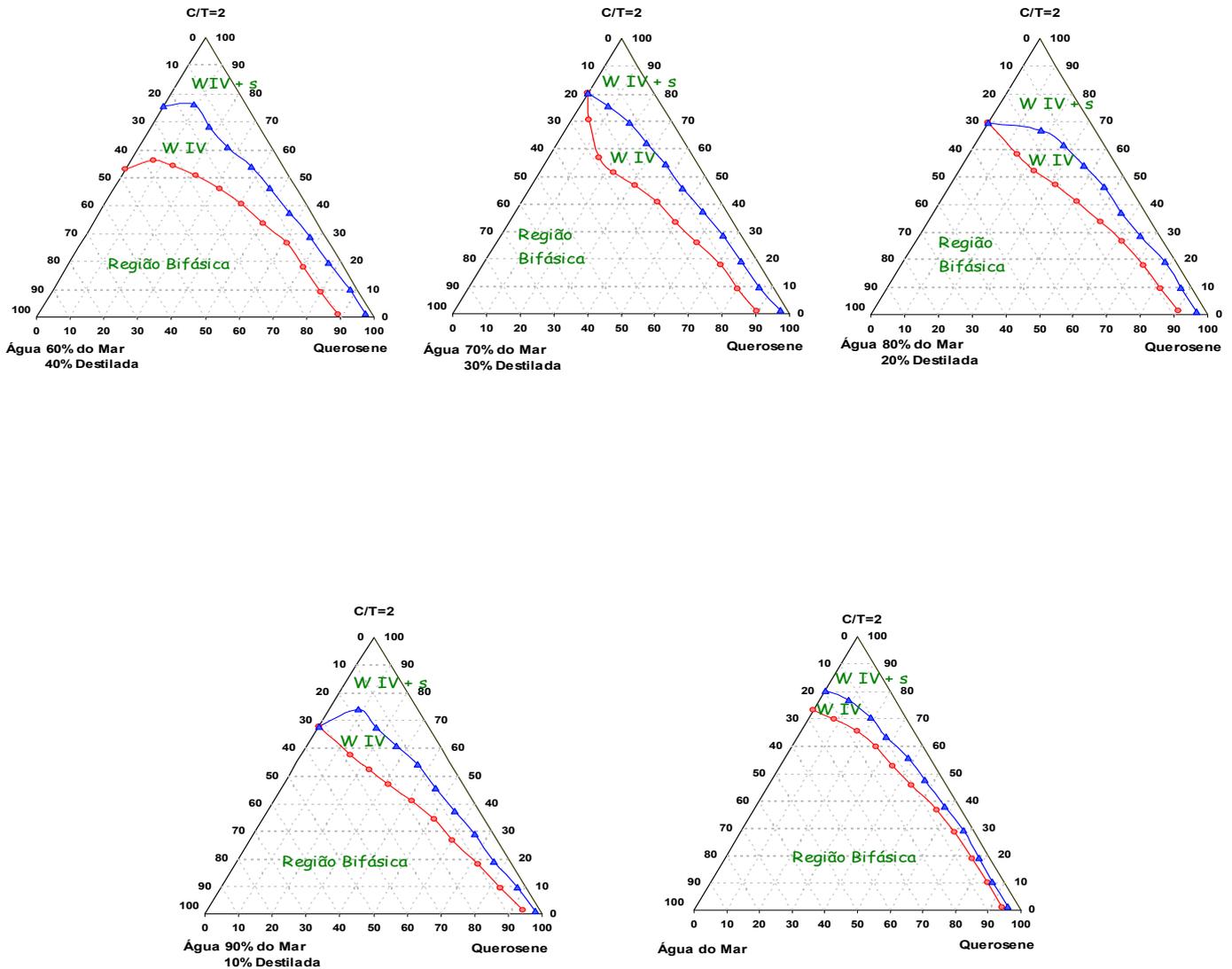


Figura 17. Influência da salinidade para o sistema: SCO, querosene e butanol, com razão C/T=2.





**Figura 18.** Influência da salinidade para o sistema: BS, querosene e butanol, com razão  $C/T=2$ .

Pôde-se observar que para o tensoativo SCO a estabilidade da microemulsão na região rica em água é maior quando comparada com a obtida para o BS. Sua região microemulsionada é em até 80% na fase aquosa em quantidade iguais de água do mar e destilada. Para o tensoativo BC esta região já começa a diminuir a partir da fase com 30% com água do mar.

---

---

Capítulo VIII

***CONCLUSÃO***

---

---

## **8- Conclusão**

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que os tensoativos iônicos apresentam uma região microemulsionada mais significativa que os tensoativos não-iônicos.

Assim, os tensoativos BS e SCO seriam mais indicados a serem utilizados em um estudo de injeção de microemulsão para recuperação do óleo residual na rocha reservatório, visto que o almejado é um sistema de baixa concentração de tensoativo e rico na fase aquosa, obtendo-se uma microemulsão de óleo em água, que teoricamente apresentaria maior eficiência em rochas do tipo molhada pela água, que são a maioria nos reservatórios existentes.

Pode-se observar também que a formação das regiões de microemulsão depende basicamente de seus constituintes. O cotensoativo é um importante participante, interferindo nas propriedades solubilizantes deste tipo de sistema. Ele auxilia na neutralização das interações eletrostáticas repulsivas entre a cabeça polar das moléculas tensoativas, localizadas na interface microgotículas/meio contínuo de uma microemulsão. O álcool n-butílico apresentou melhor resultado para o BS e o SCO por possuir tamanho da cadeia similar ao desses tensoativos, pois a estabilização do sistema promovida pelo cotensoativo depende diretamente do seu tamanho.

A razão C/T igual a 2 apresentou maior região de microemulsão por representar uma proporção ótima entre as quantidades de tensoativo e cotensoativo, visto que a quantidade desses dois constituintes influenciam diretamente na região de Winsor. E valores maiores ou menores que esse representam alterações entre as quantidade de tensoativo e cotensoativo, que provocam um desequilíbrio entre as forças que estabilizam o sistema.

Com relação ao efeito da salinidade na região de microemulsão pode-se observar que esta diminui a medida que aumenta-se a salinidade da fase aquosa.

Pode-se observar também que para o tensoativo SCO a estabilidade da microemulsão na região rica em água é maior quando comparada com a obtida para o BS, sendo portanto o SCO mais indicado a ser aplicado à recuperação avançada de petróleo.

---

---

Capítulo IX

***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

---

---

## **9 – Referências Bibliográficas**

OBREGÓN, R. M. “Hidrodinâmica do Escoamento Bifásico Óleo Pesado - Água em um Tubo Horizontal”. Dissertação de Mestrado, Unicamp: FEM. Campinas-SP, 2001.

BANNWART, A. C. Modeling aspects of oil-water-annular flows. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, v. 32, p. 127-143, 2001

**THOMAS, J. E., “Fundamentos de Engenharia de Petróleo”, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.**

SCHULMAN, J. H.; MONTAGUE, J. H. Formation of microemulsions by amino alkyl alcohols. *Academy Science*. v. 92, p. 366, 1958.

**EZRAHI, S., et al, J. Chem. Educ. 75 (12), 1648-1652, 1998.**

HOAR, T. P. e SCHULMAN, J. H. *Nature*, London:152, p.102, 1943.

**MISHRA, B. K., et al, Colloids and Surfaces 56, 229-238, 1991.**

**MITTAL, K. L., Solution Chemistry of Surfactants, v. 1, 1ª Ed., New York: Plenum Press, 1979.**

**VIANA, F. A. “Obtenção de Novos Tensoativos a Partir de Óleos Vegetais: Processo, Caracterização e Avaliação Econômica”. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 1994.**

ROSEN, M. J. “Surfactants and Interfacial Phenomena”. 1ª Ed., New York: Interscience Publication, 1978.

**ATTWOOD, D.; ELWORTHY, P. H.; KAYNE, S. B. “Membrane Osmometry of Solubilized Systems.” The Journal of Pharmacy and Pharmacology. v.23, p. 77-84, 1971.**

GRIFFIN, W. C. *Journal Society Cosmdic Chemical*. v. 1, p. 311, 1949. In: MOURA, M. C. P. A. *Otimização do processo de recuperação do cromo de efluentes d curtume por microemulsões no extrator Morris*. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –

Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

HEALY, R. N.; REED, R. L. Physicochemical aspects of microemulsion flooding. *SPE*, n° 4583, 1973.

MEYERS, K. O.; SALTER, S. J. The effect of oil/brine ratio on surfactant adsorption from microemulsion. *SPE* n° 8989, 1981.

HOLM, L. W. Mobilization of waterflood residual oil by miscible fluids. *SPE* n° 13216, 1986.

SKAUGE, A.; PALMGREN, O. Phase behavior and solution properties of ethoxylated anionic surfactants. *SPE* n°18499, 1989.

AUSTAD, T.; HODNE, H.; STRAND, S.; VEGGELAND, K. Chemical Flooding of oil reservoir – The multiphase behavior of oil/brine/ surfactant systems in relation to changes in pressure, temperature and oil composition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 108, p. 253-262, 1995.

FILOCO, P. R.; SHARMA, M. M. Effect of brine salinity and crude oil properties on relative permeabilities and residual saturations. *SPE* n° 49320, 1998.

AARA, M. G.; HOILAND, H.; SKAUGE, A. Phase behavior and salt partitioning in two and three-phase anionic surfactant microemulsion systems: part II, partitioning of salt. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999. v.215, p. 216-225.

BABADAGLI, T. Analysis of oil recovery by spontaneous imbibition of surfactant solution. *SPE* n° 84866, 2003.