

Monografia de Graduação

Desenvolvimento de sistemas à base de tensoativos para uso na recuperação avançada de petróleo

Juan Vinícius Azevedo Alves

Natal, fevereiro de 2010

Juan Vinícius Azevedo Alves – Desenvolvimento de sistemas à base de tensoativos para uso na recuperação avançada de petróleo. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Áreas de Concentração: Tecnologia dos tensoativos, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

RESUMO: A recuperação de petróleo pelos métodos convencionais geralmente extrai 30% desse petróleo, isso pode ser devido, basicamente, as altas tensões interfaciais entre os fluidos do reservatório que dificulta o escoamento do óleo. Percebe-se a importância econômica da utilização de tecnologias capazes de aumentar o fator de recuperação dos campos já descobertos. Esta tecnologia é denominada de recuperação avançada ou especial. Dentre os métodos existentes de recuperação avançada, pode-se apontar a injeção de tensoativos, pois os mesmos possuem características que propiciam uma atuação direta nas propriedades interfaciais do óleo, provocando um aumento da recuperação no reservatório. Este trabalho tem como objetivo estudar os efeitos de determinados parâmetros que influenciam na solução de tensoativo e desenvolver um sistema à base de tensoativo que maximize a recuperação do petróleo. Serão usados tensoativos derivados da indústria de petróleo e vegetais, capazes de diminuir as interações interfaciais entre os fluidos, para assim proporcionar um melhoramento do escoamento do óleo no reservatório, aumentando a produção de petróleo. Para simular o reservatório serão usadas rochas da formação Botucatu.

Palavras-chave: petróleo, recuperação avançada, tensoativo

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo.

Aos meus pais João Maria Alves e Veridiana Vasconcelos de Azevedo Alves, e aos meus irmãos que estiveram sempre ao meu lado em todos os momentos da minha vida.

Aos meus familiares Jeferson Fernandes Alves e Maria da Penha Casado Alves por todo o incentivo ao longo da minha vida.

Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto pela paciência, compreensão, dedicação, sabedoria e competência com que me orientou ao longo deste trabalho.

Aos amigos de graduação, em especial a aqueles que me ajudaram a atravessar as dificuldades encontradas durante o curso.

Agradecemos a ANP (Agencia Nacional do Petróleo) pelo apoio financeiro e ao NUPEG (Núcleo de Pesquisa de Petróleo e Gás Natural) pela estrutura física e suporte a este trabalho.

SUMÁRIO

1.Introdução	7
2. Objetivo... ..	9
3. Justificativa	11
4. Aspectos teóricos	13
4.1. Métodos Convencionais de Recuperação.....	13
4.2. Métodos Especiais de Recuperação.....	13
4.3. Métodos químicos.....	14
4.4. Tensoativos.....	15
4.4.1. Tensoativos catiônicos.....	16
4.4.2. Tensoativos aniônicos.....	16
4.4.3. Tensoativos anfóteros.....	16
4.4.4. Tensoativos não-iônicos.....	17
4.5. Propriedades dos tensoativos.....	17
4.5.1. Micelização.....	17
4.5.2. Ponto de turbidez.....	19
4.6. Arenito Botucatu.....	19
4.7. Perda por adsorção.....	20
4.7.1. Adsorção em leito fixo.....	22
4.7.2. Adsorção em superfícies sólidas.....	23
4.7.3. Fatores que afetam a extensão da adsorção em superfícies sólidas.....	23
4.7.3.1 Estrutura do tensoativo.....	23
4.7.3.2 Adição de eletrólitos.....	23
4.7.3.3 Efeito do pH.....	24
4.7.3.4 Temperatura.....	24
4.8. Medições de Sorção.....	24
4.9. Cálculo da área da cadeia polar do tensoativo.....	26
5. Metodologia.....	28
5.1. Equipamentos utilizados.....	28
5.2. Tensoativos aniônicos utilizados.....	28
5.2.1. Saponificação.....	29
5.2.2. Preparação dos óleos vegetais saponificados.....	30
5.3. Tensoativos não-iônicos utilizados.....	30
5.4. Determinação da concentração micelar crítica.....	31
5.5. Temperatura de turbidez	32
5.6. Tensão interfacial.....	33
5.7. Determinação da porosidade.....	34
5.7.1. Curva de calibração do porosímetro.....	34
5.7.2. Determinação da porosidade dos testemunhos.....	36
5.8. Preparação dos testemunhos.....	36

5.9. Sistema de injeção de fluido a vazão constante.....	37
5.10. Ângulo de contato a partir das medidas de sorção.....	38
5.11. Cálculo da quantidade de tensoativo adsorvido na rocha reservatório.....	38
5.12. Cálculo do coeficiente de transferência de massa.....	40
5.13. Fluidos da rocha reservatório.....	40
5.14. Recuperação de Petróleo.....	41
6. Resultados e discussões.....	43
6.1. Concentração Micelar Crítica.....	43
6.2. Temperatura de turbidez.....	48
6.3. Tensão interfacial.....	50
6.4. Adsorção.....	50
6.5 Determinação do ângulo de contato através das medidas de sorção.....	52
6.6 Recuperação avançada de petróleo.....	54
7. Conclusão.....	57
8. Referências bibliográficas.....	60

Lista de figura

Figura 1. Representação esquemática de micelas diretas e inversas. (Ribeiro Neto, 2007).....	18
Figura 2. Influência da formação de micelas nas propriedades físicas de soluções de tensoativos iônicos (Gurgel, 2000).....	18
Figura 3. Representação esquemática de um diagrama de fases do $C_{14}H_{29}-(OC_2H_4)_7OH$ em água (Ribeiro Neto, 2007).....	19
Figura 4. Representação esquemática do crescimento de agregados para várias regiões em isotermas de adsorção (Somasundaran e Zhang, 2006).....	21
Figura 5. Esquema do comportamento do tensoativo entre as fases fluida e superficial, em função da tensão superficial, indicando a <i>CMC</i>	32
Figura 6. Mettler–Banho termostato.....	33
Figura 7. Tensiômetro Spinning Drop – KRUSS.....	34
Figura 8. Sistema do porosímetro.....	35
Figura 9. Esquema do plugue.....	36
Figura 10. Sistema de injeção de fluido a vazão constante.....	27
Figura 11. Curvas de ruptura para os tensoativos estudados.....	52
Figura 12. Resultado da recuperação avançada de petróleo utilizando o Tensoativo A.....	54

Lista de tabela

Tabela 1. Equipamentos utilizados.....	28
Tabela 2. Fórmulas moleculares dos ácidos graxos mais comuns.....	28
Tabela 3. Composição percentual média de ácidos graxos.....	29
Tabela 4. Tensoativos do grupo nonilfenol etoxilado.....	30
Tabela 5. Tensão interfacial entre as fases oleosa e aquosa das amostras utilizadas.....	50
Tabela 6. Propriedades dos testemunhos nos testes de adsorção.....	51
Tabela 7. Resultados dos coeficientes de transferência de massa e a quantidade de tensoativo adsorvido por quantidade de rocha.....	52

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

No mundo, o petróleo é a principal fonte de energia. Com isso, a indústria do petróleo cresce, a cada dia mais surgem novos poços a serem explorados, assim como poços em produção são vistos como inviáveis economicamente mesmo contendo ainda 70% do óleo original. Essa inviabilidade é devida basicamente pela alta viscosidade e tensões interfaciais elevadas dificultando o óleo escoar pelo reservatório até o poço e sua produção.

Para países em desenvolvimento é muito importante manter uma produção de óleo capaz de sustentar sua demanda interna, evitando a importação, que geralmente impõe custos mais elevados. Analisando a situação deste ponto de vista, é importante não só explorar e encontrar mais reservatórios de petróleo, mas também, explorar aqueles já descobertos e que não foram desenvolvidos, devido à falta de tecnologias para torná-los economicamente viáveis. Esta tem sido a situação dos campos de óleos pesados, especialmente em situações *offshore* (Obregón, 2001).

A produção de petróleo pelos métodos convencionais, geralmente com baixos fatores de recuperação requer custos elevados e estudos demorados. Esses motivos, leva-nos a crer que a utilização de tecnologias capazes de aumentar o fator de recuperação dos campos já descobertos é de grande importância para a economia petrolífera.

Esta tecnologia é denominada de recuperação avançada ou especial. Dentre os métodos existentes de recuperação avançada pode-se apontar a injeção de tensoativos, pois os mesmos possuem características que propiciam uma atuação direta nas propriedades interfaciais do óleo, provocando um aumento da recuperação no reservatório.

Este trabalho tem como objetivo estudar os efeitos de determinados parâmetros que influenciam na solução de tensoativo e desenvolver um sistema à base de tensoativo que maximize a recuperação do petróleo. Serão usados tensoativos derivados da indústria de petróleo e vegetais, capazes de diminuir as interações interfaciais entre os fluidos, para assim proporcionar um melhoramento do escoamento do óleo no reservatório, aumentando a produção de petróleo. Para simular o reservatório serão usadas rochas da formação Botucatu.

Capítulo 2

Objetivo

2. Objetivo

Desenvolver sistemas à base de tensoativos derivados da indústria petroquímica e vegetal, capaz de melhorar o escoamento do óleo, aumentando a produção de petróleo.

Capítulo 3

Justificativa

3. Justificativa

Ao longo do tempo a produção de petróleo no reservatório vai diminuindo devido as alterações físico-químicas, a diminuição da pressão e tensões interfaciais elevadas dificultando o óleo escoar pelo reservatório até o poço e sua produção.

A recuperação de petróleo pelos métodos convencionais, geralmente, com baixos fatores de recuperação requer custos elevados e estudos demorados para chegar até a produção do óleo, portanto acredita-se que a utilização de tecnologias capazes de aumentar o fator de recuperação dos campos já descobertos é de grande importância para a economia petrolífera.

Capítulo 4

Aspectos teóricos

4. Aspectos teóricos

4.1. 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.

Classifica-se como Recuperação Convencional, além da obtida com os processos de injeção mencionados anteriormente, a recuperação devido à energia primária do reservatório.

4.2. Métodos Especiais de Recuperação

Pode-se dizer que um método especial de recuperação é empregado para atuar nos pontos onde o processo convencional falhou, ou falharia caso fosse empregado.

As baixas recuperações resultantes de um processo convencional de injeção de fluidos podem ser creditadas basicamente a dois aspectos principais: alta viscosidade do óleo do reservatório e elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo.

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, encontrando caminhos preferenciais e se dirigindo rapidamente para os poços de produção. O óleo fica retido porque o fluido injetado não se propaga adequadamente no reservatório, ficando grandes volumes de rocha no qual o deslocamento não se processou.

No caso de altas tensões interfaciais, a capacidade do fluido injetado de desalojar o óleo do reservatório para fora dos poros é bastante reduzida, deixando saturações residuais elevadas de óleo nas regiões já contatadas pelo fluido injetado.

As duas situações acima definem a forma de atuação dos métodos especiais de recuperação e é o ponto de partida para a sua distribuição em três categorias: Métodos Térmicos, Métodos Miscíveis e Métodos Químicos, de acordo com a natureza geral dos processos e o ponto principal a ser atacado.

A classificação acima não é única e existem alguns processos que poderiam estar incluídos em uma ou outra categoria.

4.3. Métodos químicos

Estão agrupados como métodos químicos alguns processos em que se pressupõe certa interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório. São eles: a injeção de solução de tensoativos, injeção de microemulsão, injeção de solução alcalina, injeção de polímeros, etc. Não existe um ponto único de ataque como nas outras categorias, sendo que alguns processos poderiam ser enquadrados dentro dos métodos miscíveis.

Quando o óleo do reservatório tem viscosidade um pouco elevada, podem-se adicionar polímeros à água de injeção para transformá-la em um fluido que se desloca no meio poroso com a mesma mobilidade que o óleo. Devido a essa semelhança, o fluido injetado em vez de escolher caminhos preferenciais e se dirigir rapidamente para os poços de produção, se difunde mais no meio poroso, aumentando as eficiências de varrido. Porém, uma vez injetado o material polimérico na rocha-reservatório, os poros da mesma ficam definitivamente obstruídos pelo polímero.

Ao se adicionar uma substância tensoativa à água de injeção, na verdade está se fazendo um deslocamento miscível com água. O tensoativo tem a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, ampliando a eficiência de deslocamento.

De uma maneira geral os métodos miscíveis são pobres em relação a eficiências de varrido. Isto acontece porque essas soluções normalmente têm viscosidades bem menores que a do óleo, deixando a maior parte do reservatório sem ser varrida. No entanto, existem substâncias tensoativas que propiciam altas recuperações com boas eficiências de varrido.

A injeção de microemulsão, também chamada de solução micelar, é uma tentativa de se obter um deslocamento miscível com boas eficiências de varrido. É uma mistura com a qual se tem a preocupação com a miscibilidade e com o controle da viscosidade.

No processo de injeção de fluidos alcalinos, a substância alcalina que se adiciona à água, em geral soda cáustica, tem a finalidade de reagir com certos ácidos orgânicos presentes em alguns óleos, produzindo dentro do próprio reservatório certa quantidade de substância tensoativa. Este tensoativo assim formado vai produzir uma série de efeitos dentro do reservatório, os quais concorrem para um ganho na produção de óleo (Thomas, 2001).

4.4. Tensoativos

Os tensoativos, também chamados de surfactantes, são compostos anfifílicos, orgânicos ou organometálicos que formam colóides ou micelas em solução.

A definição da palavra surfactante é baseada na contração da frase em inglês que descreve “*surface-active agents*”. Estes possuem uma superfície ativa, devido à concentração de determinadas espécies em uma região interfásica: ar-água, óleo-água ou sólido líquido (Maniasso, 2001).

Substâncias anfifílicas ou anfílicas são moléculas possuidoras de regiões distintas e características como hidrofóbicas e hidrofílicas. Como nestas substâncias apenas a polaridade das diferentes regiões varia enormemente, as mesmas são também denominadas de moléculas anfipáticas, heteropolares ou polar-não polares (Preston, 1948; Rosen, 1978).

O tensoativo tem uma característica de estrutura molecular, consistindo de um grupo funcional que tem pequena atração pelo solvente chamado grupo liofílico. Este é conhecido como uma estrutura anfipática. Quando o tensoativo é dissolvido em um solvente, a presença do grupo liofóbico no interior do solvente causa uma distorção da estrutura líquida do solvente, aumentando a energia livre do sistema.

Em solução aquosa com tensoativo, esta distorção da água pelo grupo liofóbico (hidrofóbico) do tensoativo resulta no aumento da energia livre do sistema. Quando este é dissolvido, o trabalho necessário para trazer uma molécula surfactante para a superfície é menor do que aquele relativo a uma molécula de água. A presença do tensoativo diminui o trabalho necessário para criar uma unidade de área de superfície (superfície de energia livre ou tensão superficial) (Fendler, 1992).

O termo “interface” indica o limite entre as duas fases imiscíveis, e o termo “superfície” indica uma interface onde uma fase é líquida e a outra é gasosa, geralmente ar. A quantidade mínima de trabalho para criar a interface é chamada de energia interfacial livre, medida por unidade de área, quando a tensão superficial entre as duas fases é determinada.

Um tensoativo típico possui a estrutura R-X, onde R é uma cadeia de hidrocarboneto

variando de 8-18 átomos (normalmente linear) e X é o grupo cabeça, polar (ou iônico). Dependendo de X, os tensoativos podem ser classificados como não iônicos, catiônicos, aniônicos ou anfóteros (Pelizzetti e Pramauro, 1985).

O uso de tensoativos tem sido considerado na indústria do petróleo na recuperação avançada de petróleo. Os dois principais mecanismos induzidos por tensoativos para recuperação avançada de petróleo são redução da tensão interfacial e alteração da molhabilidade (Subhash, 2004).

Produzir tensões interfaciais ultra-baixas é um dos mais importantes mecanismos para recuperação de óleo com respeito ao influxo de tensoativos. Óleo cru, no entanto, são as misturas mais complicadas, com milhares de composições e que são distintas uma das outras. Tensões interfaciais relacionadas à EOR (Recuperação Avançada de Petróleo) dependem de várias variáveis, que vem sendo extensivamente estudadas, dentre elas pesos moleculares de tensoativos, concentrações de tensoativos, eletrólitos, e álcalis (Zhang, 2004).

4.4.1. Tensoativos catiônicos

Um tensoativo catiônico possui em geral a fórmula R_nX^+Y , onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em princípio, X pode ser N, P, S, As, Te, Sb, Bi e os halogênios (Saunders, 1966 e Attwood, et al, 1970).

Os principais representantes desta classe são os sais quaternários de amônio.

4.4.2. Tensoativos aniônicos

A dissociação desses tensoativos em água origina íons carregados negativamente na superfície ativa.

Dentre os tensoativos aniônicos mais frequentemente utilizados, estão aqueles que possuem sais de ácidos carboxílicos (graxos) monopróticos ou polipróticos com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, ácidos como sulfúrico, sulfônico e fosfórico contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado (Geer et al, 1971).

4.4.3. Tensoativos anfóteros

Para os anfóteros (os quais possuem ambos os grupos aniônicos e catiônicos no meio hidrofóbico), e dependendo do pH da solução e da estrutura, pode prevalecer a espécie aniônica, catiônica ou neutra.

Os tensoativos anfóteros mais comuns incluem N-alquil e C-alquil betaína e sultaína como também álcool amino fosfatidil e ácidos (Kurz, 1962).

4.4.4. Tensoativos não-iônicos

Esta classe de tensoativo não apresenta moléculas dissociadas em solução aquosa.

Os tensoativos não-iônicos são derivados do polioxietileno e polioxipropileno (de compostos com alquil fenol e álcool, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou polialcoóis, ésteres de carboidratos, amidas de álcoois graxos e óxidos de amidas graxas (Fendler et al, 1972).

4.5. Propriedades dos tensoativos

Os tensoativos podem ser caracterizados de acordo com algumas propriedades físico-químicas, dentre estas, micelização e ponto de turbidez.

4.5.1. Micelização

As micelas são agregados moleculares, de tamanho coloidal, em equilíbrio com as moléculas de monômeros das quais são formadas (DeINunzlo, 1990).

Em soluções aquosas os monômeros de tensoativos orientam-se preferencialmente na interface, de modo que as cabeças polares estejam direcionadas para a solução e as caudas apolares orientadas para o ar, reduzindo a tensão superficial. À medida que se eleva a concentração de tensoativo no diluente, ocorre uma saturação da interface permitindo que os monômeros iniciem a formação espontânea das micelas, as quais encontram-se em permanente equilíbrio dinâmico.

A concentração em que ocorre a micelização, numa determinada temperatura, é denominada concentração micelar crítica ou simplesmente *CMC*, que é uma característica de cada tensoativo.

A natureza do solvente em que os tensoativos estão presentes caracteriza a existência de dois tipos de micelas: as micelas diretas e as micelas inversas.

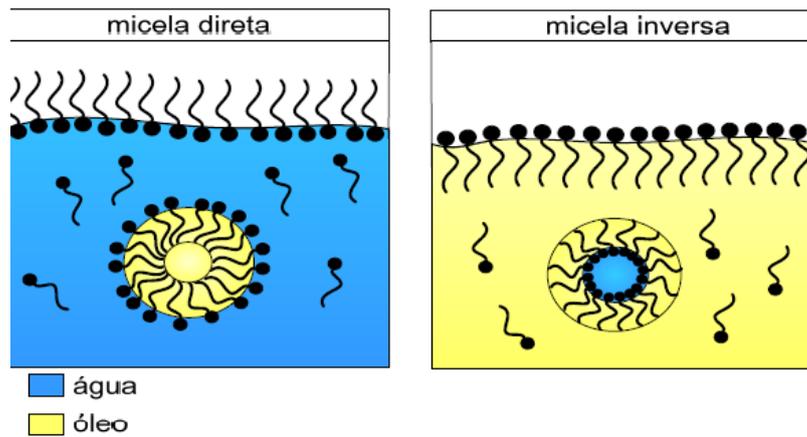


Figura 1. Representação esquemática de micelas diretas e inversas. (Ribeiro Neto, 2007).

A *CMC* é a concentração a partir da qual os tensoativos iniciam o processo de micelização. A concentração micelar crítica é influenciada, de modo particular, basicamente por três fatores: natureza do tensoativo, temperatura e força iônica. Um aumento da parte hidrofóbica da molécula diminui fortemente este valor, enquanto a natureza da parte hidrofílica tem um menos influência, quer para os tensoativos iônicos ou não-iônicos. A elevação da temperatura para os iônicos ocasiona um aumento da *CMC*, enquanto para os não-iônicos faz com que esta decresça.

A determinação da *CMC* é realizada, geralmente, através de gráficos que se baseiam na mudança brusca de propriedades físico-químicas, tais como: condutividade, tensão interfacial, auto-difusão, ressonância magnética, turbidez, entre outras.

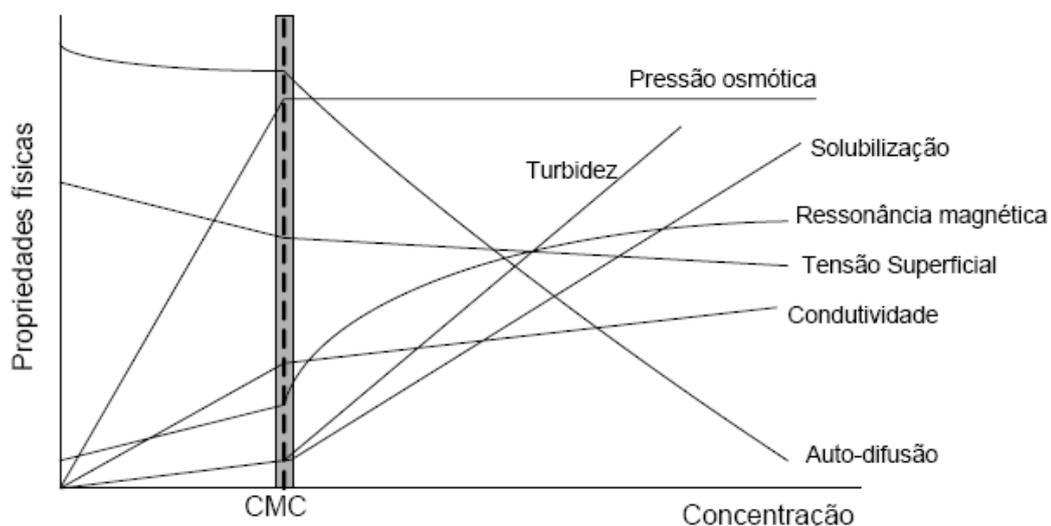


Figura 2. Influência da formação de micelas nas propriedades físicas de soluções de tensoativos iônicos (Gurgel, 2000).

4.5.2. Ponto de turbidez

Os tensoativos não-iônicos são caracterizados por um ponto de turbidez. Este ponto é determinado através da elevação da temperatura a uma determinada concentração. A partir deste ponto os tensoativos não-iônicos, quando em solução, formam duas fases, uma rica em tensoativo chamada coacervato e outra pobre, denominada de fase diluída (Scharamm, 2000).

Na figura abaixo, tem-se que o ponto de mínimo é denominado “ponto crítico de turbidez”. Somente abaixo do ponto de turbidez é possível a formação de soluções micelares.

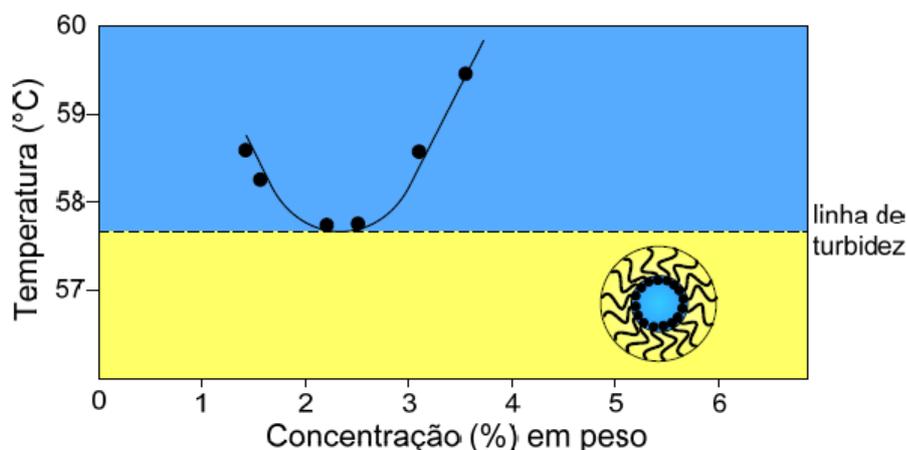


Figura 3. Representação esquemática de um diagrama de fases do $C_{14}H_{29}-(OC_2H_4)_7OH$ em água (Ribeiro Neto, 2007).

4.6. Arenito Botucatu

O arenito Botucatu está presente através de uma vasta área na América do Sul. Este é de origem eólica foi depositado sob condições desérticas sobre uma área de 1,5 milhões de km^2 . Consiste numa superposição das paleodunas com estratificação típica de leito cruzado. Estas rochas sedimentares estão presentes na maioria do sul do Brasil e são cobertas por grossas faixas de basalto cretáceo da Bacia do Paraná. Em alguns lugares, o arenito de Botucatu tem mais de 100m de espessura. Este arenito é encontrado não somente abaixo dos leitos basálticos, mas também entre os leitos, sendo relacionado ao período Baixo-Cretáceo.

A estratigrafia natural do arenito Botucatu é relacionada ao sentido e intensidade do vento, à idade e ao movimento conseqüente dos corpos de duna. Este arenito preserva sua estrutura original intacta. É uma das formações mais representativas originadas por um processo eólico da deposição de sedimentos.

A formação Botucatu é composta aproximadamente de: 70% de areias finas a médias, 18% de silte e 12% de partículas de argila. A predominância da porcentagem de areias é consistente com sua origem eólica.

4.7. Perda por adsorção

Os tensoativos têm uma tendência natural de se adsorverem nas interfaces ou superfícies de forma convenientemente orientadas, reduzindo a tensão interfacial. Este fenômeno é responsável pela maioria de suas características e propriedades.

A adsorção a partir de soluções aquosas diluídas sobre superfícies sólidas envolve, especificamente, uma interação química entre o adsorvido e o adsorvente. As principais interações de adsorção envolvendo sólidos incluem processos de troca iônica em que os contra-íons do substrato são substituídos por íons do tensoativo de carga similar, formando ligações entre as moléculas do adsorvente e do adsorvido e interações de emparelhamento de íons, nas quais os íons do tensoativo são adsorvidos sobre sítios opostamente carregados não ocupados pelos contra-íons. Outros mecanismos podem estar presentes, principalmente, aqueles em que as forças de atração envolvidas são as de London.

A concentração superficial em excesso sob condições de saturação pode ser convenientemente usada como medida da extensão máxima de adsorção de um tensoativo, entretanto, é necessário o conhecimento de alguns fatores que influenciam na quantidade de tensoativos que podem ser adsorvidos na interface.

Em geral, para os tensoativos iônicos, o aumento da cadeia carbônica determina um aumento da quantidade adsorvida na saturação. A extensão da adsorção para tensoativos não-iônicos decresce com o aumento das cadeias polioxietilênicas e cresce com o aumento das cadeias alquílicas (Pethica, 1954).

Algumas propriedades dos adsorventes têm importante influência na capacidade adsortiva, destacando-se entre elas a porosidade e a natureza dos grupos de superfície. Em geral, a adsorção diminui com a presença de impurezas na composição do adsorvente.

A figura abaixo ilustra isotermas de adsorção de tensoativos iônicos de cadeia longa em minerais. A adsorção em várias regiões é explicada considerando a eletrostática, interações hidrofóbicas e micelares do sistema.

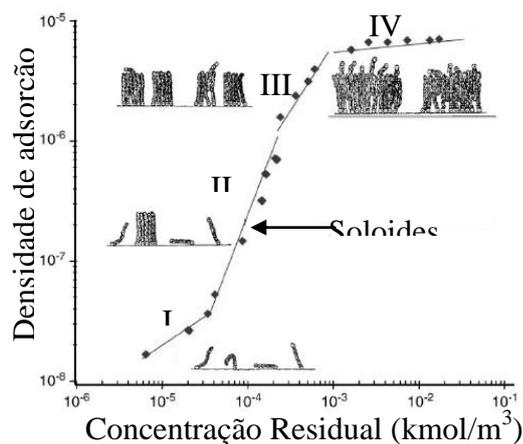


Figura 4. Representação esquemática do crescimento de agregados para várias regiões em isotermas de adsorção (Somasundaran e Zhang, 2006).

Na região I, o tensoativo adsorve principalmente por interações eletrostáticas entre a cabeça do tensoativo e os sítios de cargas da superfície mineral.

Na região II, há um significativo aumento na adsorção, resultante da interação das cadeias hidrofóbicas dos tensoativos que estão sendo depositados com aqueles tensoativos previamente adsorvidos. Esta agregação dos grupos hidrofóbicos ocorre a concentrações bem abaixo da CMC do tensoativo com as microestruturas formadas chamadas solóides. Nesta região a adsorção é ocasionada por atrações eletrostáticas entre os sítios da superfície e as espécies de tensoativos de cargas opostas e interações hidrofóbicas entre as cadeias hidrocarbônicas.

No final da região II, a superfície é eletricamente neutralizada e a adsorção na região III toma lugar para interações hidrofóbicas cadeia-cadeia, oposta por repulsão eletrostática que forma na superfície e adquire a mesma carga dos íons do tensoativo adsorvido.

Acima da CMC do tensoativo, na região IV, a atividade monomérica é essencialmente constante, e sob estas condições a adsorção também se mantém constante (Somasundaran e Zhang, 2006).

A adsorção de tensoativos a partir de soluções aquosas é muito importante na recuperação avançada de petróleo devido à perda de tensoativo para rocha, comprometendo a eficácia do produto injetado para reduzir a tensão interfacial óleo-água e tornando o processo economicamente inviável. Baseado no exposto, o objetivo desse trabalho é de realizar um estudo de adsorção de tensoativos aniônicos, provenientes de óleos vegetais, em arenito da

formação Botucatu, no intuito de inferir quantitativamente sobre as características do fluido de injeção e de que forma essas características podem afetar na recuperação avançada de petróleo.

4.7.1 Adsorção em leito fixo

Poucos leitos fixos permitem desenvolver modelos matemáticos capaz de representar seu perfil. Entretanto, estes perfis podem ser determinados pela curva de concentração x tempo da solução que sai do leito. Esta curva é chamada de breakthrough. Quando a concentração atinge o ponto de breakthrough (ruptura), a concentração de saída é igual à concentração de entrada.

Se a adsorção prosseguir além do ponto de breakthrough, a concentração iria aumentar rapidamente para cerca de 0,5 e em seguida, mais lentamente para 1,0. Esta curva em forma de “S” é semelhante aos perfis de concentração interna, e muitas vezes é quase simétrica. Com o balanço material é possível determinar, através da área entre a curva e uma linha $C/C_0 = 1$, é proporcional ao total de soluto adsorvido em todo leito. A quantidade adsorvida é igualmente proporcional à área retangular à esquerda da linha t_s , o tempo de adsorção ideal para a curva simétrica t_s é também o tempo quando $C/C_0 = 0,5$. O movimento da frente de adsorção através do leito e os efeitos das variáveis sobre o t_s pode ser obtida por simples balanço de massa.

O tempo ideal de adsorção e o espaço preenchido com tensoativo em rocha são calculados em conformidade as equações abaixo:

$$t_s = \int_b^{t_e} \left(1 - \frac{c}{c_0} \right) dt$$

$$A = \frac{n_{ad}}{m_{rock}} \cdot N_A \cdot S$$

Quando: C/C_0 – concentração no fluido em relação a concentração do leito

T_s – tempo ideal de adsorção (h)

T_e – tempo no final da curva (h)

A – Espaço preenchido com surfactante na rocha (m² de tensoativo / g de rocha),

N_{ad} – quantidade de tensoativo adsorvido (mol)

N_A – número de Avogrado

S – área da cabeça do tensoativo

4.7.2. Adsorção em superfícies sólidas

A adsorção a partir de soluções aquosas diluídas sobre superfícies sólidas (paredes, sólidos depositados, partículas em suspensão) envolve, especificamente, uma interação química entre o adsorvido e o adsorvente.

As principais interações de adsorção envolvendo sólidos incluem processos de troca iônica em que os contra-íons do substrato são substituídos por íons do tensoativo de carga similar, formando ligações entre as moléculas do adsorvente e do adsorvido e interações de emparelhamento de íons, nas quais os íons do tensoativo são adsorvidos sobre sítio opostamente carregados não ocupados pelos contra-íons. Outros mecanismos podem estar presentes, principalmente, aqueles em que as forças de atração envolvidas são as de London.

Os tensoativos se auto-organizam para minimizar interações desfavoráveis entre si e com o meio, modificando acentuadamente suas propriedades físico-químicas ao se adsorverem as interfaces de sistemas dispersos, dos tipos óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O), ou de superfícies sólidas.

4.7.3 Fatores que afetam a extensão da adsorção em superfícies sólidas

A concentração superficial em excesso sob condições de saturação, $\Gamma_{\text{máx}}$, pode ser convenientemente, usada como medida da extensão máxima de adsorção de um tensoativo, entretanto, é necessário o conhecimento de alguns fatores que influenciam na quantidade de tensoativos que podem ser adsorvidos na interface.

4.7.3.1 Estrutura do tensoativo

Em geral, para os tensoativos iônicos, o aumento da cadeia carbônica determina um aumento da quantidade adsorvida na saturação. A extensão da adsorção para tensoativos nãoiônicos decresce com o aumento das cadeias polioxietilênicas e cresce com o aumento das cadeias alquílicas (Pethica, 1954).

4.7.3.2 Adição de eletrólitos

A presença de um eletrólito inerte aumenta a adsorção para um tensoativo iônico de carga similar à da superfície, devido à diminuição das interações eletrostáticas repulsivas, e diminui a adsorção quando a superfície está opostamente carregada. Devido à diminuição da

concentração micelar crítica (c.m.c.) com a adição de sal, a concentração em que se atinge o máximo de adsorção também diminui. Para tensoativos não-iônicos, a adsorção diminui com a quebra da água pelos ânions existentes no meio (Rupprecht, 1978).

4.7.3.3 Efeito do pH

A variação do pH da fase aquosa modifica as características de adsorção na superfície do adsorvente e o grau de ionização do tensoativo. Para tensoativos em que a carga é independente do pH do meio, por exemplo, sais quaternários de amônio (eletrólitos fortes), o efeito é verificado somente sobre a carga dos grupos da superfície do adsorvente. A adsorção para tensoativos não-iônicos aumenta a baixos valores de pH quando a superfície está positivamente carregada, e a altos valores de pH quando a superfície está negativamente carregada (Somasundaran e Fouerstenau, 1968).

4.7.3.4 Temperatura

O aumento da temperatura causa um decréscimo da adsorção para tensoativos iônicos. Porém, seus efeitos são menos pronunciados que aqueles provocados pelo eletrólito e pelo pH. A adsorção para os tensoativos não-iônicos polioxetilados apresenta um caráter duplo, em algumas espécies cresce com o aumento da temperatura (Corkill *et. al*, 1966), enquanto que para outras substâncias o fenômeno observado é exatamente oposto. O aumento da adsorção, neste caso, é atribuído à diminuição na hidratação das cadeias polioxietilênicas.

4.8. Medições de Sorção

Medições de Sorção são usadas para determinar a energia de superfície de um sólido pulverizado. O pó a ser medido é colocado em um tubo de vidro com uma base filtrante e suspenso a partir da balança. Depois que o recipiente entra em contato com o líquido a velocidade na qual o líquido se eleva através do pó é medida, registrando-se o aumento de peso com uma função do tempo.

O volume de pó pelo qual o líquido flui, pode ser considerado como sendo um pacote de vasos capilares. Isto significa que para calculo do ângulo de avanço, que corresponde ao ângulo de contato entre o sólido e o líquido, pode ser usada à equação de Washburn que se aplica a vasos capilares:

$$\frac{l^2}{t} = \frac{\sigma_l \cdot r \cdot \cos \theta}{2\eta}$$

l = frente de fluxo

σ = tensão superficial do líquido

t = tempo do fluxo

r = raio do capilar

θ = ângulo de contato

η = viscosidade do líquido

O raio r do capilar para o pó deve ser substituído por uma quantidade que descreva a orientação dos microcapilares c e o raio médio. Como resultado r é substituído pela constante $(c \cdot r)$; isto aplica como um pó particular.

$$\frac{l^2}{t} = \frac{\sigma_l \cdot (r \cdot c) \cdot \cos \theta}{2\eta}$$

Isto assume a densidade do volume de pó é uniforme.

Caso a frente de fluxo não pode ser determinada diretamente, deve ser calculada a partir do aumento medido no peso, da densidade do líquido e do diâmetro do tubo. A viscosidade e a tensão superficial do líquido são conhecidas, só duas quantidades desconhecidas permanecem: o ângulo de avanço exigido (ângulo de contato) e a constante material $(c \cdot r)$. É por isso que uma medição com um líquido de molhabilidade ideal (por exemplo, hexano, cujo ângulo de avanço é virtualmente igual à zero), é realizada primeiro; isto dá um valor para $\cos \theta$ de aproximadamente 1. Quando o termo $2\eta \frac{l^2}{\sigma_l}$ é plotado contra t , uma seção linear é obtida cuja inclinação é $(c \cdot r)$, ou seja, constante exigida.

Para medições de outros líquidos, esta constante pode ser inserida na equação de Washburn, de forma que o ângulo de avanço pode ser determinado para outros líquidos.

A partir dos dados do ângulo de contato, pode ser calculada a energia de superfície de um sólido. No complemento de ângulo de contato do LabDesk, vários métodos para calcular a

energia de superfície foram incluídos. O programa também inclui um banco de dados com s dados físicos de inúmeros líquidos que são necessários para isso.

4.9. Cálculo da área da cadeia polar do tensoativo

Como se sabe, em solução aquosa, os tensoativos têm duas tendências: uma de formar agregados micelares e outra de adsorver na interface (Li et al., 2007).

O estudo da adsorção de tensoativo na interface dos fluidos é baseado na equação de adsorção de Gibbs (Attwood, 1983; Shaw, 1992). A partir dessa equação é possível se prever a concentração de tensoativo em excesso na solução.

$$\Gamma = -\frac{1}{nRT} \left(\frac{d\sigma_e}{d \ln c} \right) \quad \text{(Equação 2.9.1)}$$

onde n é o número de componentes independentes e varia entre 1 e 2, σ_e (mN/m) é a tensão interfacial no equilíbrio em uma concentração de tensoativo c (mol/L), R é a constante universal dos gases ($8,314 \times 10^{-3}$ kJ/mol.K), T é a temperatura da solução (K) e $d\sigma_e/d \ln c$ é a inclinação da reta formada antes da cmc .

Para tensoativos iônicos $n=2$ (Eastoe, 2000; Gurkov et al., 2005; Castro Dantas et al., 2002), assumindo neutralidade elétrica na interface. Esse valor pode ser atribuído a um aumento da pressão osmótica na fase aquosa, resultando em um aumento de densidade devido à dissociação dos íons. Como resultado, a equação de Gibbs para tensoativos iônicos é dada pela Equação 2.9.2.

$$\Gamma = -\frac{1}{2RT} \left(\frac{d\sigma_e}{d \ln c} \right) \quad \text{(Equação 2.9.2)}$$

A partir dos valores de Γ , estima-se a área superficial por molécula de tensoativo (área de empacotamento na interface), em \AA^2 , denominada por A e dada pela Equação 2.9.3:

$$A = \frac{1}{N_A \Gamma} \quad \text{(Equação 2.9.3)}$$

onde N_A é o número de Avogadro.

A energia livre de micelização para cada tensoativo é calculada usando a Equação 2.9.4:

$$\Delta G_{mic} = RT \ln (mc) \quad \text{(Equação 2.9.4)}$$

Capítulo 5

Metodologia

5. Metodologia

Em várias etapas, até o fim do desenvolvimento desse sistema, temos que determinar e avaliar alguns parâmetros que iram influenciar diretamente na recuperação avançada. Nessa etapa os procedimentos realizados foram: determinação da *CMC* dos tensoativos, determinação da tensão interfacial, determinação da porosidade dos testemunhos e determinação do ponto de turbidez.

5.1. Equipamentos utilizados

A tabela abaixo apresenta os equipamentos utilizados nessa etapa do desenvolvimento.

Tabela 1. Equipamentos utilizados.

Equipamento	Marca	Modelo
Balança analítica	Gehaka	AG200
Bomba de vácuo	Fisatom	820
Destilador	Tecnal	TE-1782
Manômetro digital	Instrutherm	MVR-87
Mettler	Toledo	
Transdutor de pressão	Instrutherm	PS100-10 bar
Tensiômetro		Sensa Dyne
Tensiômetro	KRUSS	Spinning Drop

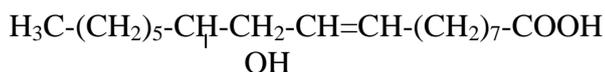
5.2. Tensoativos aniônicos utilizados

Os tensoativos aniônicos utilizados são os seguintes: Óleo de Soja Saponificado (OSS) - *Glycine max L*; Óleo de Coco Saponificado (OCS) - *Cocos nucifera*; Óleo de Mamona Saponificado (OMS) - *Ricinus communis L*; Óleo de Girassol Saponificado (OGS) - *Helianthus annus* e Sabão Base (SB) - sal sódico de ácido graxo.

As Tabelas abaixo apresentam os ácidos graxos, precursores dos tensoativos citados acima, e sua composição média.

Tabela 2. Fórmulas moleculares dos ácidos graxos mais comuns.

Nome do ácido	Nº de carbonos	Fórmula molecular
Cáprico	10	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$
Láurico	12	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$
Mirístico	14	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$
Palmítico	16	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
Estearico	18	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$
Oléico	18	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
Linoléico	18	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$



Fonte: Adaptado (AMBROGI et al, 1987).

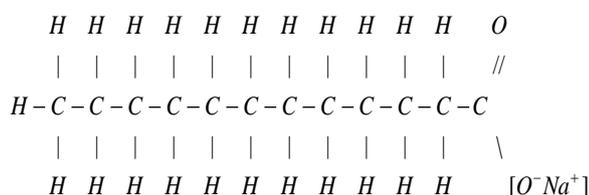
Tabela 3. Composição percentual média de ácidos graxos.

Ácidos	Óleo vegetal			
	coco	mamona	soja	girassol
Cáprico	6%			
Láurico	47%			
Mirístico	18%			
Palmítico	9%	1%	6,8%	3,7%
Esteárico	3%		4,4%	1,6%
Oléico	6%	3%	34%	42%
Linoléico	2%	4,2%	51%	52%
Ricinoléico		89,5%		

Fonte: Adaptado (VILLELA et al, 1976; Silvestre Filho, 2001).

5.2.1. Saponificação

O sabão é uma substância obtida pela reação de gorduras ou óleos com hidróxido de sódio ou de potássio. O produto desta reação é um sal (reação de um ácido com uma base). Sabe-se que os sais são substâncias que possuem, pelo menos, uma ligação com caráter tipicamente iônico. As ligações iônicas são caracterizadas quando os elementos ligantes apresentam acentuada diferença de eletronegatividade, o que dá origem a uma forte polarização, já que se forma um dipolo elétrico. Desta forma dizemos que os sabões, por serem sais, apresentam pelo menos um ponto de forte polarização em sua molécula. Representadas abaixo a molécula de um sabão e a reação de saponificação de uma gordura. Observe o produto resultante: e a polaridade (zona marcada) características das moléculas de sabão (Zago Neto e Del Pino, 2006).



Laurato de sódio (um sabão)
 Fórmula mínima: $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Na}$
 Molécula de sabão (Zago Neto e Del Pino, 2006).



5.2.2. Preparação dos óleos vegetais saponificados

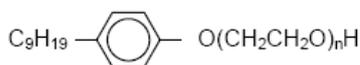
Para preparação do óleo vegetal saponificado, pesam-se 17,84 g de NaOH (quantidade determinada pelo índice de saponificação) com excesso de 20 % para garantir a saponificação total do óleo e dissolve-se em 80 mL de água destilada. Depois, em um balão de fundo redondo de 1000 mL, coloca-se 100 g do óleo vegetal, 300 mL de álcool etílico e a solução de NaOH. Este balão é acoplado a um condensador de refluxo e aquecido em uma manta por 2 horas, até que a reação se complete.

Após a reação completar-se, leva-se a amostra do balão a um becker, e a mantém em uma placa aquecedora a 100 °C sob agitação constante, com a finalidade de evaporar todo o álcool e promover a cristalização do sabão.

5.3. Tensoativos não-iônicos utilizados

São tensoativos obtidos através da reação de nonilfenol com óxido de eteno. Em função do número de unidades de óxido de eteno (grau de etoxilação), obtêm-se produtos que exibem diferentes valores de BHL (balanço hidrófilo-lipófilo), permitindo a escolha de um produto para cada aplicação.

Podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



onde: n = grau de etoxilação

A Tabela a seguir mostra os tensoativos do grupo nonilfenol etoxilado utilizados.

Tabela 4. Tensoativos do grupo nonilfenol etoxilado.

Tensoativo	Descrição Química	PM (g/mol)	BHL
R 200	Nonilfenol 20 EO	1100	16,4
R 230	Nonilfenol 23 EO	1232	17,1
R 300	Nonilfenol 30 EO	1540	17,1
R 400	Nonilfenol 40 EO	1980	17,8
R 1000	Nonilfenol 100 EO	4620	19,0

São tensoativos não iônicos, cuja parte hidrófoba da molécula é proveniente do nonilfenol e a parte hidrófila é resultante da cadeia de óxido de eteno.

Com o aumento do grau de etoxilação, aumenta-se a hidrofília da molécula (maior BHL), alterando-se sua solubilidade em água, seu poder espumante, sua molhabilidade e detergência, permitindo que tais produtos sejam utilizados como emulsionantes, detergentes, solubilizantes, umectantes e desengraxantes.

5.4. Determinação da concentração micelar crítica

A concentração micelar crítica (*CMC*.) dos tensoativos pode ser determinada através de mudanças bruscas no comportamento de algumas de suas propriedades físicas em solução, tais como, espalhamento de luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos. Para este trabalho, a *CMC*. dos tensoativos será determinada através de mudanças na Tensão Superficial, para várias concentrações em tensoativo. Um esquema abaixo mostra o comportamento do tensoativo na superfície do líquido e no seio da solução, isto em função da tensão superficial.

A adição de tensoativos à água tende a saturar todas as interfaces (situação B e C) de modo que a partir de uma concentração denominada Concentração Micelar Crítica (*CMC*.) tem-se a saturação do meio e a formação de micelas (situação D). A micela é a configuração das moléculas de tensoativo com melhor estabilidade na solução, com as cadeias hidrofóbicas agrupadas e a parte hidrofílica das moléculas voltada para a água.

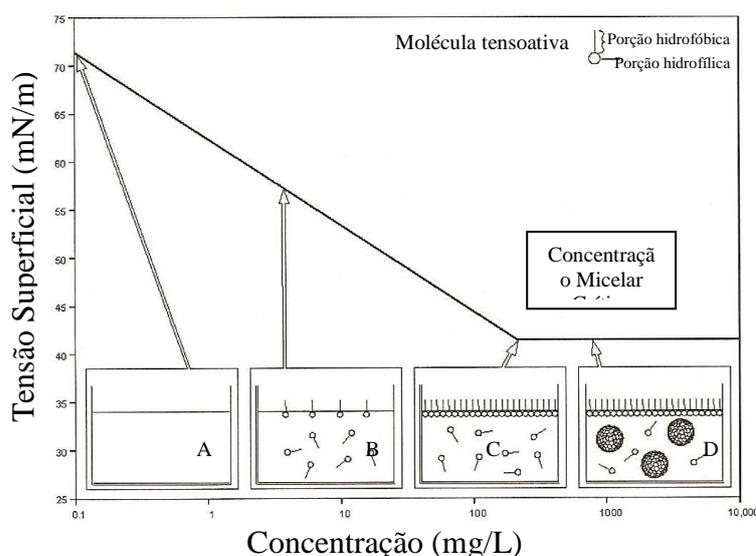


Figura 5. Esquema do comportamento do tensoativo entre as fases fluida e superficial, em função da tensão superficial, indicando a *CMC*.

Determinou-se a *CMC* utilizando-se o equipamento *SensaDyne Tensiometer*. Utilizou-se o método da máxima pressão da bolha, o qual trabalha com dois capilares de diâmetros diferentes onde é bombeado um gás inerte (nitrogênio ou ar seco). Os capilares são imersos no fluido e a frequência de borbulhamento do gás é determinada. O bombeamento do nitrogênio através desses dois capilares produz um diferencial de pressão (ΔP) que é diretamente relacionado com a tensão superficial do fluido, mostrado na equação:

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \left(\rho gh + \frac{2\gamma}{r_1}\right) - \left(\rho gh + \frac{2\gamma}{r_2}\right) = \frac{2\gamma}{r_1} - \frac{2\gamma}{r_2}$$

Para a realização do ensaio, utilizou-se 20 mL da solução de tensoativo. As concentrações das soluções variaram desde altas concentrações até concentrações com valores de Tensão Superficial próximo a da água ($\gamma_{H_2O} = 72,8$ mN/m) na temperatura de 25 °C.

A partir dos valores do Logaritmo da Concentração ($\log c$) *versus* Tensão Superficial (γ) obtém-se um gráfico onde o ponto da intersecção de duas retas corresponde a *CMC*. Justamente onde é verificada a alteração brusca do comportamento da tensão superficial.

5.5. Temperatura de turbidez

As temperaturas de turbidez obtidas neste trabalho são determinadas em um sistema contendo banho termostático com trocador de calor, jaqueta térmica, monitorado por termostato e sensor de sinal fotoelétrico em um equipamento *Mettler* de marca *Toledo*. Inicialmente as soluções são preparadas com 1 % do tensoativo em solução KCl 8 % em peso, variando a concentração do tensoativo e verificando o ponto de turbidez, obtemos a curva Concentração de tensoativo x Temperatura de turbidez . Foram preparadas quatro soluções com 1% de tensoativo em peso e variando o teor de sal (KCl) em 2%, 4%, 6% e 8%, ao verificar a temperatura de turbidez foi mostrado o comportamento Concentração de KCl x Temperatura de turbidez.

As amostras são dispostas em recipiente fechado e encamisado e a temperatura é elevada gradativamente, controlados pelo termostato, até que a solução atingia o ponto de turbidez.



Figura 6. Mettler–Banho termostato

5.6. Tensão interfacial

A tensão interfacial (IFT) é sem dúvida uma das propriedades físicas mais importantes no estudo de relações líquido-líquido (Yeung et al, 1998).

Produzir tensões interfaciais muito baixas é um dos mecanismos mais importantes em se tratando de recuperação de petróleo com tensoativos. A injeção de tensoativos visa produzir o óleo residual remanescente após a recuperação secundária com injeção de água ou de gás. Para o deslocamento do óleo dos poros e nos capilares do reservatório de petróleo é necessário reduzir a tensão interfacial entre o óleo e a fase aquosa a valores muito baixos. Tal tensão interfacial ultra-baixa pode ser obtida com a adsorção de tensoativo na interface óleo-água conduzindo a deslocamentos em números capilares de diversas ordens maiores do que aquelas obtidas com influxo da água (Zhao et al, 2006).

As medidas de tensão interfacial foram usadas duas fases oleosas distintas, uma só querosene e outro ensaio com uma mistura petróleo/querosene de razão 60:40, ambas entre as fases aquosa, solução tensoativa 30 % acima da *CMC*, foram realizadas em três temperaturas diferentes 30, 50 e 70°C em um Tensiômetro modelo Spinning Drop, marca Krüss.

Para realizar uma medição de tensão interfacial com esse tensiômetro, várias etapas são necessárias:

- 1- Ajustar a temperatura: ajuste a temperatura desejada no termostato, a temperatura pode ser lida no display da unidade de controle. Após ajustada a temperatura inicie o software DSA2 e abra o assistente de medições (Measurement/Spinning Drop). Em operações a altas temperaturas, o contato com a célula de medição e os tubos pode causar queimadura, use luvas e espera a célula esfriar antes de tocar nela.
- 2- Selecionar a lente: duas lentes estão disponíveis no canhão a de ampliação de 2,5 vezes, usada para diâmetros maiores da gota, e de 5 vezes usada para diâmetros menores.

- 3- Ajustar nomes e densidades das fases: as densidades ajustadas das duas fases afetam diretamente a tensão interfacial calculada. Lembre-se que a densidade depende da temperatura.
- 4- Preenchendo a célula de medição com a fase maior: sempre evitando bolhas de ar.
- 5- Dispensando uma gota: normalmente a gota é composta por um líquido orgânico dispensado em uma fase aquosa. Para evitar contaminações do tubo capilar, ele deve sempre girar a uma velocidade de pelo menos 1000 rpm durante e após a dispensa da gota.
- 6- Realiza a análise da imagem e é calculada a tensão: a velocidade máxima é de 15000 rpm. No assistente de medição na janela *Measurement*, antes de clicar em *Measure Now* para obter a medida da tensão, temos que garantir que o diâmetro da gota seja pelo menos 4 vezes menor que o seu comprimento, com isso satisfeito, mova as linhas verdes manualmente (arrastando e soltando) e ajuste a inclinação e clique em *Measure Now* para obter o resultado.



Figura 7. Tensiômetro Spinning Drop - KRUSS

5.7. Determinação da porosidade

Para determinação da porosidade dos testemunhos rochosos da formação Botucatu, construiu-se inicialmente uma curva de calibração do sistema de avaliação de porosidade (porosímetro), obtida pela medida de pressão, utilizando-se três padrões cilíndricos (f) de material, massa e volume sólido conhecidos.

5.7.1. Curva de calibração do porosímetro

Para a obtenção da curva de calibração foi estabelecido um procedimento de análise que obedece à seqüência mostrada na figura abaixo e os seguintes procedimentos:

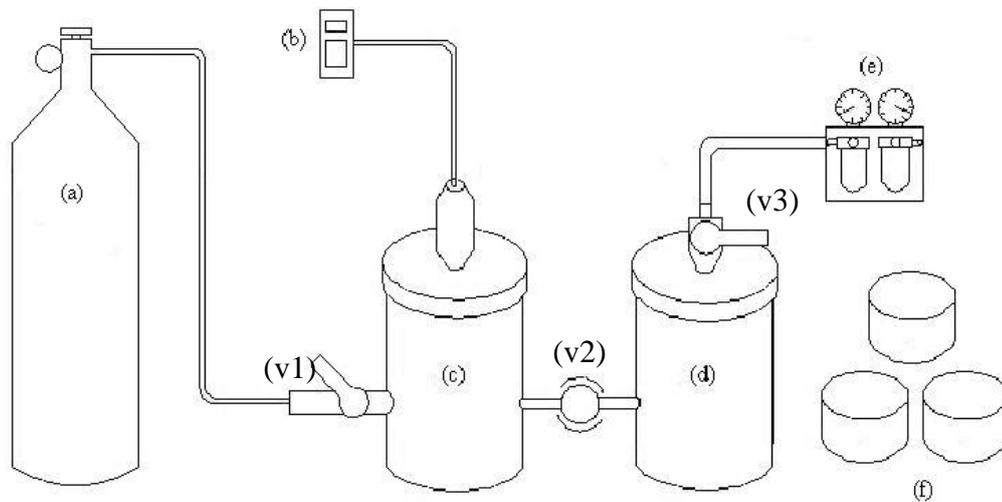


Figura 8. Sistema do porosímetro

- 1- Verificar se C encontra-se fechado e sem vazamentos
- 2- Colocar o padrão F1 dentro do D e fechar este.
- 3- Ligar o medidor de pressão que está conectado ao transdutor de pressão e ao computador.
- 4- Verificar se a válvula V1 está totalmente fechada e V2 aberta.
- 5- Com V3 aberta, realizar o vácuo em C e D.
- 6- Fechar V2 e posteriormente V3.
- 7- Abrir V1 até que o gás nitrogênio (gás inerte) ocupe o espaço de C e alcance a pressão inicial estabelecida.
- 8- Fechar V1, abrir V2 e aguardar que a pressão se estabiliza. Notar este valor de pressão.
- 9- Repetir o mesmo procedimento para os demais padrões e também fazer associações entre eles ao mesmo tempo.

A determinação da curva de calibração foi realizada com os valores conhecidos do volume dos cilindros padrão em função da pressão inicial e exercida após a estabilização. (Paulino, 2007)

5.7.2. Determinação da porosidade dos testemunhos

Na determinação da porosidade dos testemunhos rochosos, procedeu-se da mesma forma descrita no item 3.7.1, apenas substituindo os padrões por testemunhos com diâmetro 3 cm e altura média de 8,8 cm, previamente costados com auxílio de uma broca diamantada. Antes de serem submetidos à medida de porosidade os testemunhos foram calcinados a 1000°C durante 18 horas, com a finalidade de melhorar a permeabilidade pela redução da capacidade higroscópica da argila e do teor de matéria orgânica. (Paulino, 2007).

O volume poroso (V_p) é calculado pela subtração entre o volume do sólido do testemunho (V_s), medido com o auxílio de um paquímetro, e o volume do sólido ocupado obtido no porosímetro. A determinação da porosidade, para cada testemunho, é realizada de acordo com a equação:

$$\phi = \frac{V_p}{V_s} \times 100$$

5.8. Preparação dos testemunhos

Para utilização nos futuros ensaios de adsorção e recuperação, os testemunhos foram isolados em adesivo epóxi, exceto em suas extremidades, sendo então acoplados dois distribuidores de fluxo fixados com massa epóxi, para minimizar a formação de caminhos preferenciais, uma vez que o fluido injetado vai ser distribuído e aumentando o contato com a área superficial da extremidade do plugue.

Após estes procedimentos o testemunho (plugue) foi isolado em resina transparente para evitar o escoamento de fluidos de forma radial conforme ilustrado na figura.

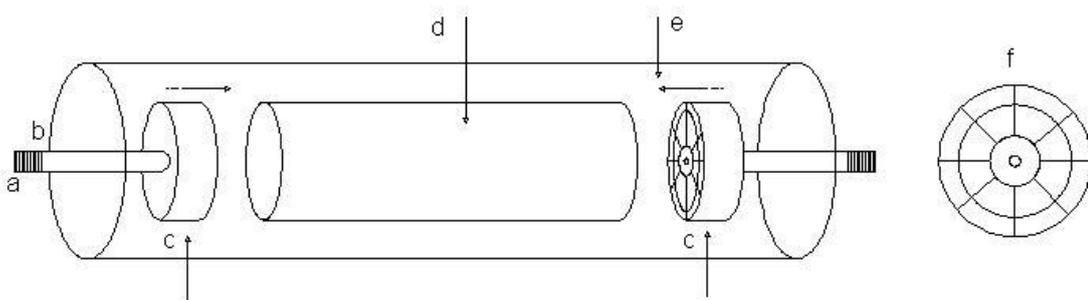


Figura 9. Esquema do plugue

c) difusores de fluxos; d) arenito botucatu; e) resina

5.9. Sistema de injeção de fluido a vazão constante

Os ensaios de adsorção foram realizados em coluna de leito fixo, utilizando testemunhos da própria rocha-reservatório - um arenito da formação geológica Botucatu.

A adsorção dos tensoativos foi determinada pela injeção contínua da solução de tensoativo (em concentração 30% acima da CMC) no testemunho, totalmente livre de qualquer fluido e analisando a concentração das amostras coletadas.

Este estudo, realizado à temperatura ambiente, é finalizado quando a concentração da amostra coletada na saída do testemunho chega ao valor da concentração inicial injetada no testemunho, concentração esta determinada a partir de titulação volumétrica, correspondendo à saturação do testemunho. Através da diferença de concentração existente entre as amostras inicial e final determina-se a massa de tensoativo adsorvido pela rocha. Para todos os ensaios de adsorção, a concentração da solução de tensoativo injetada foi 30% acima da CMC, assegurando que o tensoativo encontra-se na forma micelar.

Todos os testes foram realizados na ausência de óleo residual no meio poroso, ou seja, condições tais que, toda a superfície sólida estava disponível para o tensoativo, correspondendo à adsorção máxima.

O sistema de injeção de fluido a vazão constante utilizado nos testemunhos está ilustrado na figura.

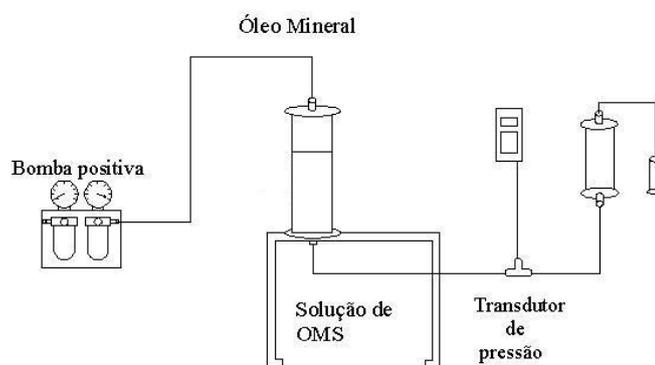


Figura 10. Sistema de injeção de fluido a vazão constante.

O sistema de injeção de fluidos a vazão constante utilizado é constituído de três componentes: uma bomba positiva que mantém a vazão do sistema constante durante todo o experimento, uma célula de aço inoxidável e o testemunho previamente calcinado e resinado. Este sistema é pressurizado, podendo, portanto ser utilizada uma grande faixa de variação de pressão.

É utilizado um óleo mineral, que atua como fluido deslocante, para que o fluido injetado (solução tensoativa) não entre em contato com a bomba.

Os testemunhos utilizados são isolados com resina. Todos os testemunhos, antes de resinados, são calcinados, para retirada da água de superfície e de algumas substâncias orgânicas com o objetivo de aumentar a permeabilidade. As permeabilidades dos testemunhos são determinadas através da equação de Darcy, Equação 1, utilizada para fluxo de fluidos em meios porosos.

$$K = \frac{Q \cdot \mu \cdot L}{A \cdot \Delta P} \quad (1)$$

onde: K é a permeabilidade absoluta do meio poroso (mD), Q é a vazão volumétrica (cm³/s), μ é a viscosidade do fluido (cP), L é o comprimento do meio poroso (cm), A é a área da seção transversal do meio poroso (cm²) e ΔP é o diferencial de pressão aplicado (psi).

5.10 Ângulo de contato a partir das medidas de sorção

Os ensaios de sorção foram realizados no K100 da marca KRUSS. Foi preparados cilindros de volume conhecido da rocha-reservatório Botucatu, colocados nas amostras de tensoativos e verificamos a variação da massa pelo tempo.

5.11 Cálculo da quantidade de tensoativo adsorvido na rocha-reservatório

A quantificação da massa de tensoativo adsorvido na rocha é realizada a partir do balanço material nos testemunhos utilizados nos experimentos. A Equação 3.11.1 mostra o balanço material feito para o tensoativo no testemunho.

$$\begin{array}{|c|} \hline \text{(A)} \\ \hline \text{Quantidade total de} \\ \text{tensoativo} \\ \text{injetado no testemunho} \\ \hline \end{array}
 -
 \begin{array}{|c|} \hline \text{(B)} \\ \hline \text{Quantidade total de} \\ \text{tensoativo} \\ \text{que sai do testemunho} \\ \hline \end{array}
 =
 \begin{array}{|c|} \hline \text{(C)} \\ \hline \text{Quantidade de tensoativo} \\ \text{que permanece no} \\ \text{testemunho} \\ \hline \end{array}$$

(Equação 3.11.1)

A quantidade total de tensoativo injetado no testemunho durante o experimento, A, é determinado de acordo com a Equação 3.11.2:

$$A = Q.C_i.t \quad \text{(Equação 3.11.2)}$$

Onde: Q é a vazão da bomba positiva em litros por hora; C_i é a concentração inicial de tensoativo em gramas por litro; t o tempo em minutos.

A quantidade total de tensoativo que sai do testemunho durante o experimento, B, é obtida pela Equação 3.11.3:

$$B = \int Q.C_s .dt \quad \text{(Equação 3.11.3)}$$

Onde: C_s é a concentração de tensoativo na saída do testemunho em gramas por litro.

A concentração na saída do testemunho é determinada por análise volumétrica, titulação ácido-base, na qual se utiliza a solução de Ácido clorídrico. Foram coletadas amostras na saída do testemunho e rapidamente tituladas para se obter a concentração, C_s .

Para determinar a quantidade de tensoativo que permanece no testemunho utilizamos outro balanço de massa, mostrado na Equação 3.11.4, consideramos que possui tensoativo no volume poroso e adsorvido na rocha-reservatório.

$$\begin{array}{|c|} \hline \text{(C)} \\ \hline \text{Quantidade de tensoativo} \\ \text{que permanece no} \\ \text{testemunho} \\ \hline \end{array}
 =
 \begin{array}{|c|} \hline \text{(D)} \\ \hline \text{Quantidade de tensoativo em} \\ \text{solução que permanece no} \\ \text{volume poroso} \\ \hline \end{array}
 +
 \begin{array}{|c|} \hline \text{(E)} \\ \hline \text{Quantidade de tensoativo} \\ \text{adsorvido na rocha-} \\ \text{reservatório} \\ \hline \end{array}$$

(Equação 3.11.4)

Como no final dos ensaios de adsorção a concentração de entrada é igual à de saída, implica dizer que o testemunho está saturado e não ocorre à adsorção, assim, concentração nos poros é igual à concentração inicial. Logo podemos obter a quantidade de tensoativo em solução que permanece no volume poroso pela Equação 3.11.5:

$$D = \varepsilon.V.C_i \quad (\text{Equação 3.11.5})$$

Onde: ε é a porosidade do testemunho utilizado nos experimentos; V o volume do testemunho em litros.

A quantidade de tensoativo adsorvido na rocha-reservatório a partir da Equação 3.11.6:

$$E = C - D$$

Temos que: $C = A - B$

$$E = Q.C_i.t - \varepsilon.V.C_i - \int Q.C_s.dt \quad (\text{Equação 3.11.6})$$

Com os valores obtidos nos experimentos podemos encontrar a massa de tensoativo adsorvida por massa de rocha.

5.12. Cálculo do coeficiente de transferência de massa.

Quando a solução, rica em tensoativo, entra no leito fixo, o tensoativo na solução começa a ser adsorvido pela rocha-reservatório. Para analisar o potencial de adsorção de cada tensoativo foi calculado o coeficiente de transferência de massa pela equação 3.12.1:

$$K = \frac{L}{S.Z.a} \int \frac{dC}{C^* - C} \quad (\text{Equação 3.12.1})$$

Onde: L é a vazão da solução injetada no testemunho; S é a vazão de adsorvente; a é área superficial por unidade de volume do testemunho; Z é comprimento da zona de adsorção; $\int \frac{dC}{C^* - C}$ corresponde ao numero de etapas teóricas.

5.13. Fluidos da rocha reservatório

A fase aquosa (salmoura) utilizada para saturação dos testemunhos foi uma solução a 2% em peso de KCl, com pH de 5,60, densidade de 1,12 g/mL e viscosidade de 1 cP a 26°C.

Esta solução foi utilizada para simular a salmoura do reservatório, uma vez que esta apresenta alguns sais em sua composição e, também, para evitar a obstrução dos poros e, conseqüentemente, o bloqueio do fluxo dos fluidos pelo inchamento da argila.

A fase oleosa utilizada foi uma solução de petróleo e querosene na razão de 2:3 em volume, respectivamente. Esta solução apresentou uma viscosidade igual a 2,9 cP e densidade igual a 0,88 g/cm³, a 26°C. O petróleo utilizado foi, gentilmente, fornecido pela Petrobras, sendo um petróleo bruto sem desemulsificante.

5.14. Recuperação de petróleo

Os testes de recuperação de petróleo foram feitos através do deslocamento de fluidos em meios porosos. O preparo do testemunho foi realizado como descrito no item 3.8 e o sistema de injeção usado foi como descrito no item 3.9. Para determinação do fator de recuperação de petróleo (FR) foram utilizados dois métodos, o método convencional (MC) e o método especial (ME).

O fator de recuperação do método convencional de recuperação é obtido pela injeção da salmoura no testemunho, nessa etapa, certa quantidade do óleo é recuperada e outra ainda permanece no testemunho. A salmoura apenas desloca o óleo presente no testemunho, apresentando altas tensões interfaciais entre eles e sem nenhuma interação química, esta quantidade recuperada é determinada pelo balanço material entre os fluidos. (CURBELO, 2002).

O método avançado de recuperação tem o objetivo de recuperar o óleo ainda existente no testemunho (óleo residual) por injeção da solução de tensoativo. Essa solução tem a função de diminuir as tensões interfaciais existentes entre os fluidos e, conseqüentemente, aumentar o volume de óleo recuperado. A solução de tensoativo é injetada na concentração 30% acima da CMC. Foi testada a recuperação avançada de petróleo utilizando injeção de bancos de tensoativos e comparados com injeção contínua da solução tensoativa. O fator de recuperação é determinado pela soma dos fatores de recuperação do método convencional e do método avançado, expresso em percentagem.

Capítulo 6

**Resultados e
discussões**

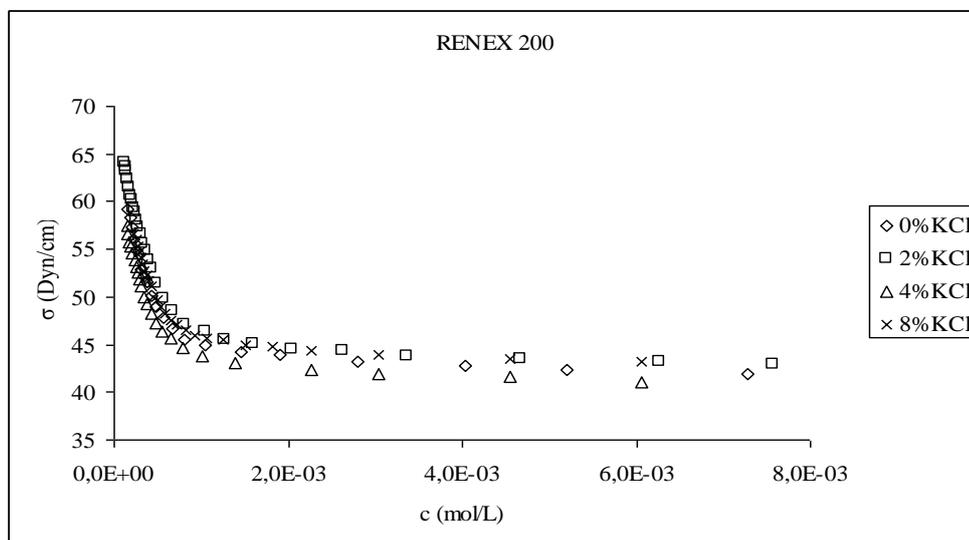
6. Resultados e discussões

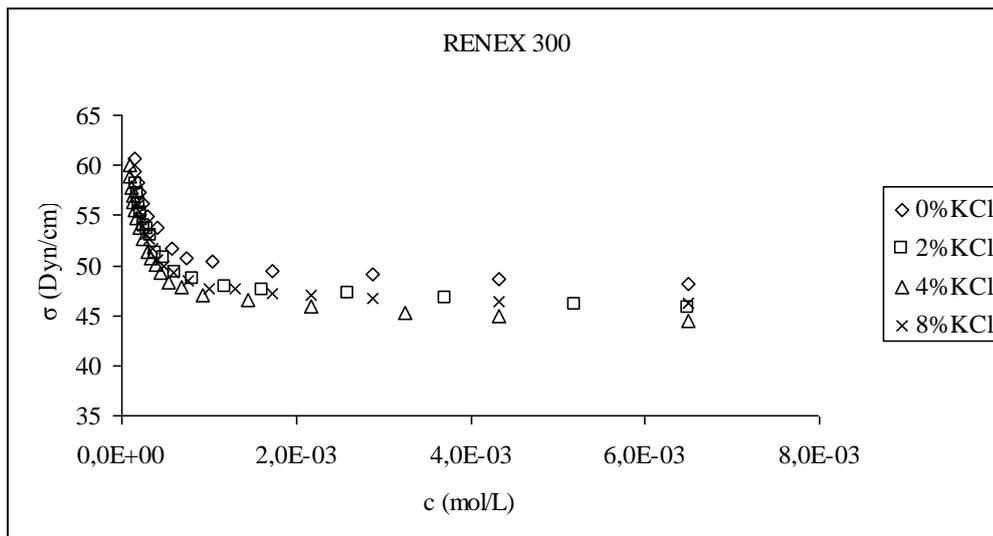
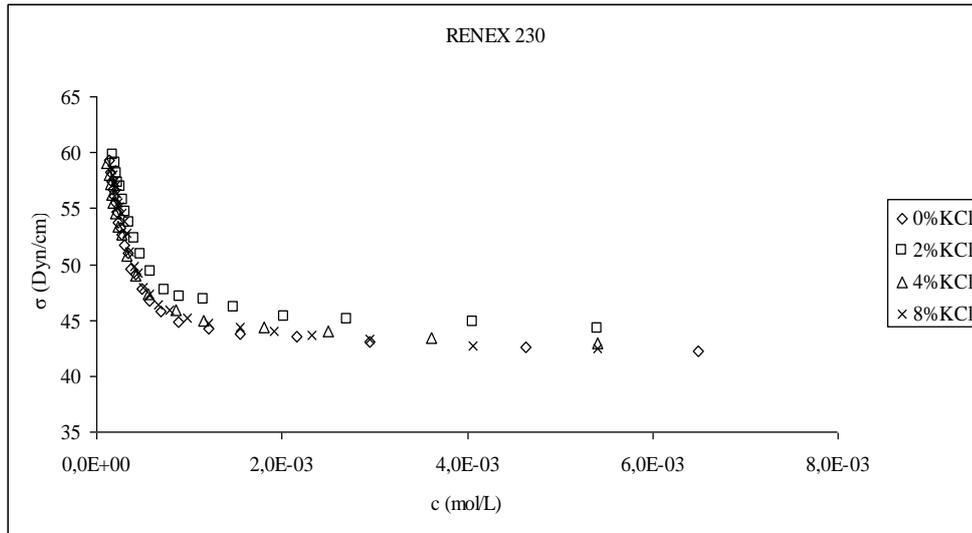
6.1. Concentração Micelar Crítica

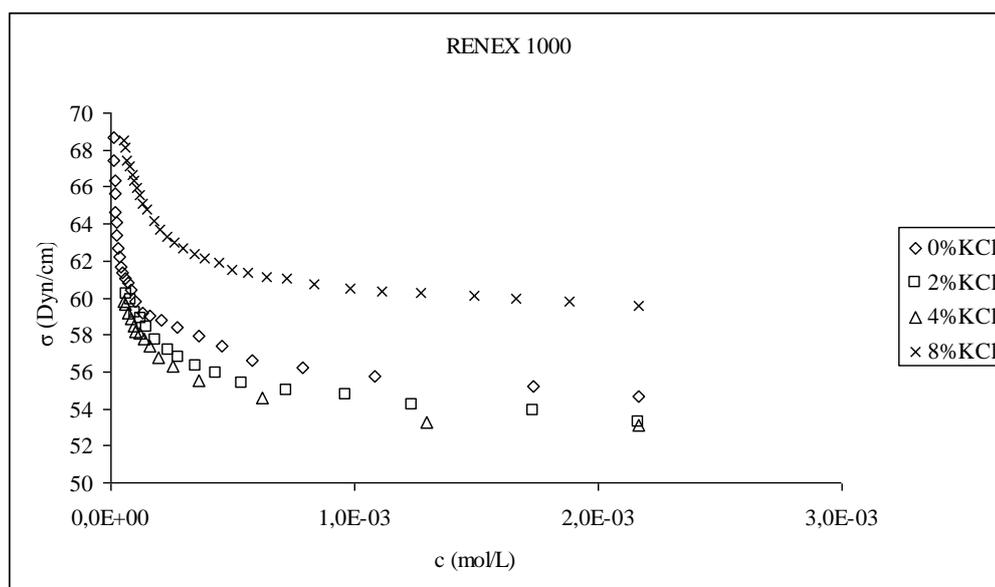
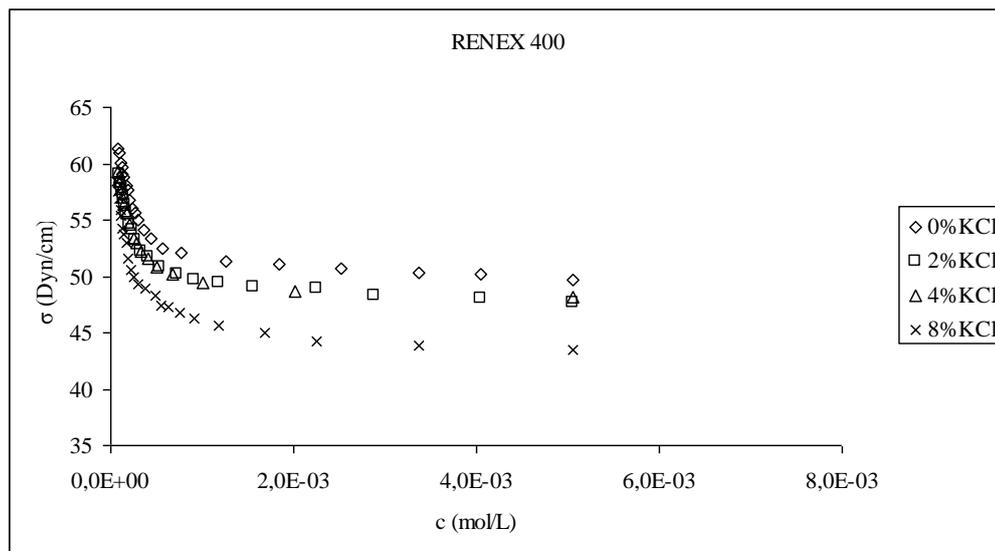
Determinar a *CMC* é de fundamental importância para quaisquer processos envolvendo tensoativos, pois o efeito desses compostos é maior quando uma quantidade significativa de micelas encontra-se presente. Além disso, a perda por adsorção na rocha-reservatório é menor em concentrações acima da *CMC*.

As concentrações micelares críticas foram determinadas com e sem salinidade. Os valores obtidos com a presença do sal (solução KCl 2 %) serão utilizados para os ensaios de recuperação e adsorção. Os valores obtidos com água destilada servirão para o cálculo da área da cabeça do tensoativo, parte polar, que será utilizada no estudo de perdas por adsorção.

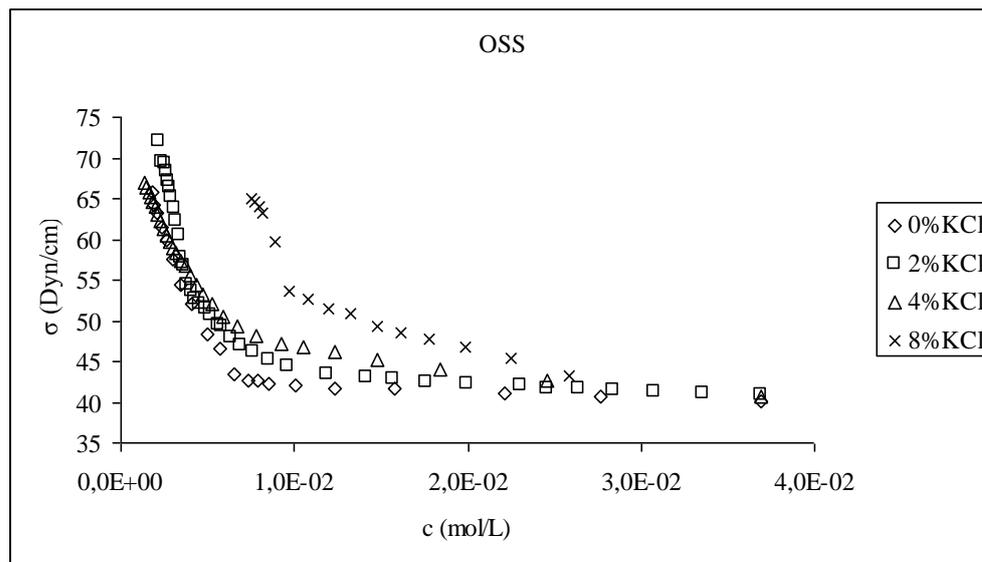
Os gráficos abaixo mostram os resultados de *CMC* para os tensoativos não iônicos do grupo nonilfenol etoxilado.







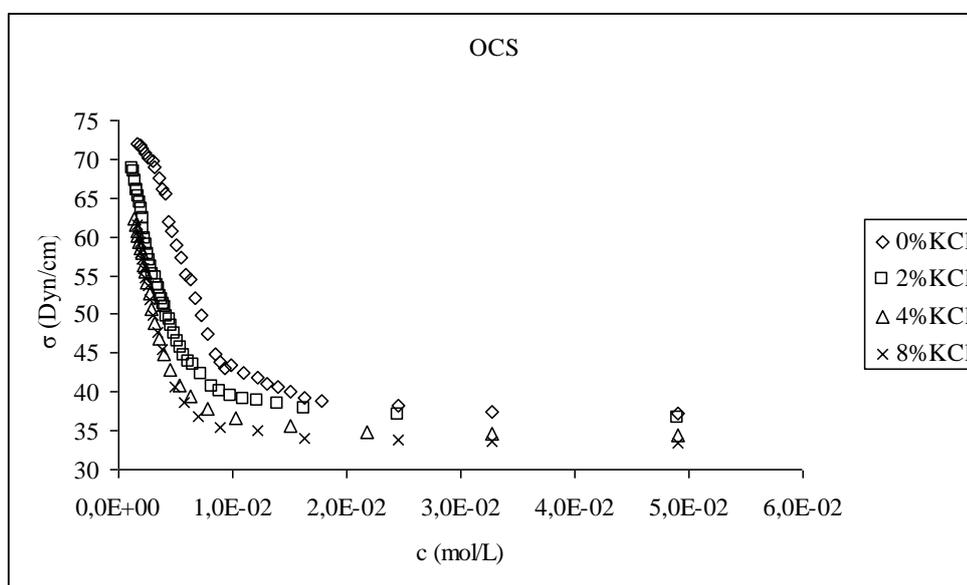
A partir das gráficas, observa-se que o aumento do grau de etoxilação aumenta a hidrofília da molécula, o BHL, alterando sua solubilidade em água e conseqüentemente diminuindo o valor da *CMC*. O grau de etoxilação é diretamente proporcional ao tamanho da molécula, extremidade polar (cabeça do tensoativo), ou seja, quanto maior o número de óxidos de eteno, mais longa fica a cadeia. Este fato poderia acarretar num maior valor da *CMC*, mas a etoxilação também influencia na solubilidade em água, o que reduz a *CMC*.

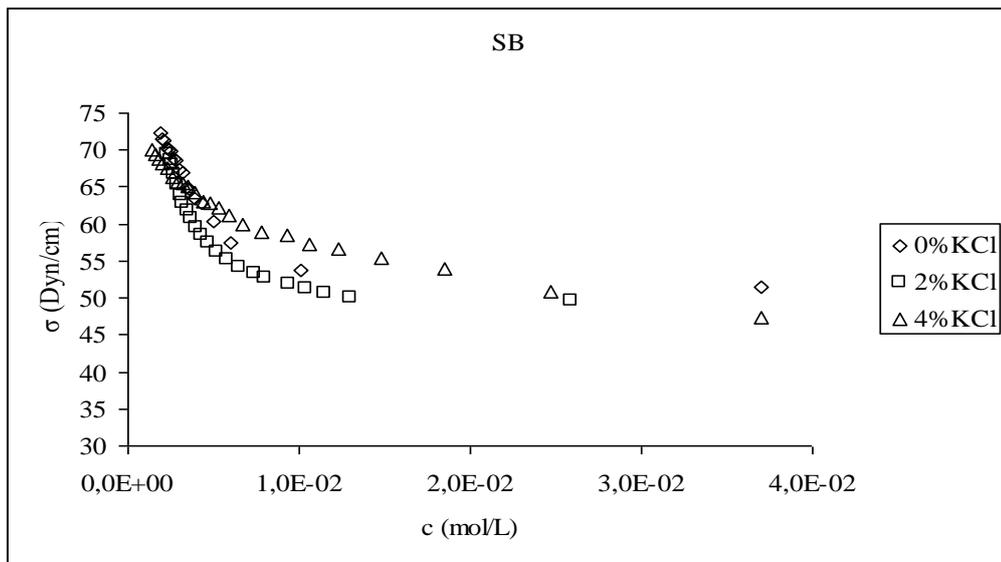
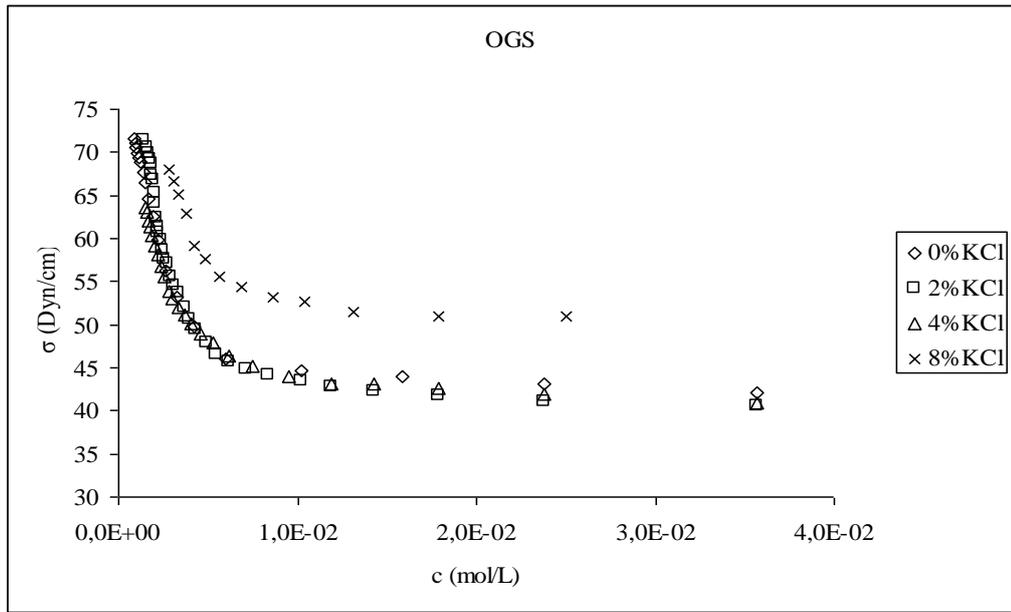


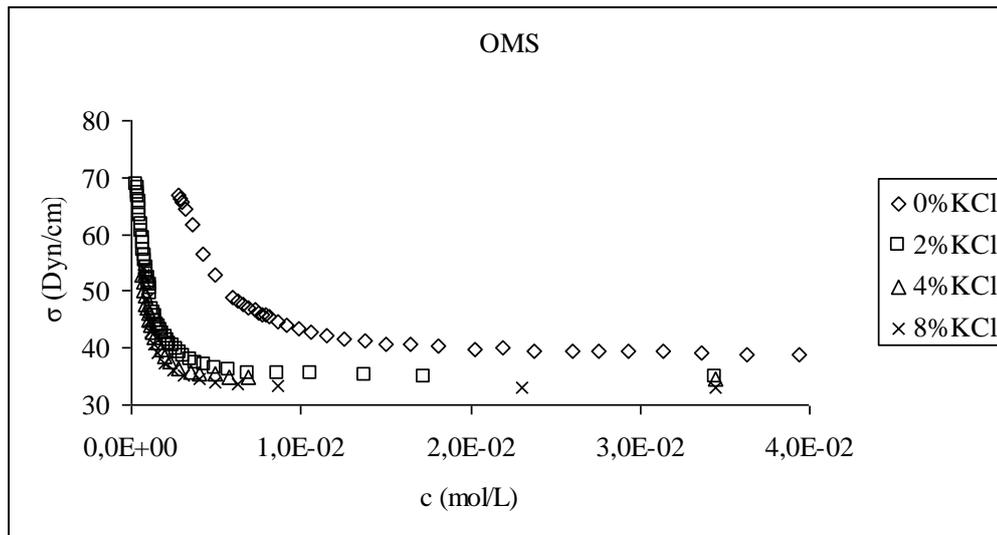
Percebe-se que, para este grupo de tensoativos, houve um aumento da *CMC* em meio salino, o que pode estar atrelado ao fato do nonilfenol possuir um anel aromático acoplado a sua cadeia e os íons do sal competir com o anel aromático.

Devido ao seu maior grau de etoxilação, o R 1000 apresentou menor valor para *CMC*. O R200 apresentou maior *CMC*, devido apresentar menor etoxilação.

Os gráficos abaixo mostram os resultados de *CMC* para os tensoativos iônicos.







Pode-se observar, a partir dos gráficos, que os tensoativos iônicos apresentaram valores elevados de *CMC*. Este fato se deve a existência do trabalho eletrostático presente devido à polaridade iônica dessas moléculas.

O efeito da salinidade reduziu o valor de *CMC*. Isso se deve à competição dos íons do sal com a cabeça, polar, do tensoativo (Curbelo, 2006).

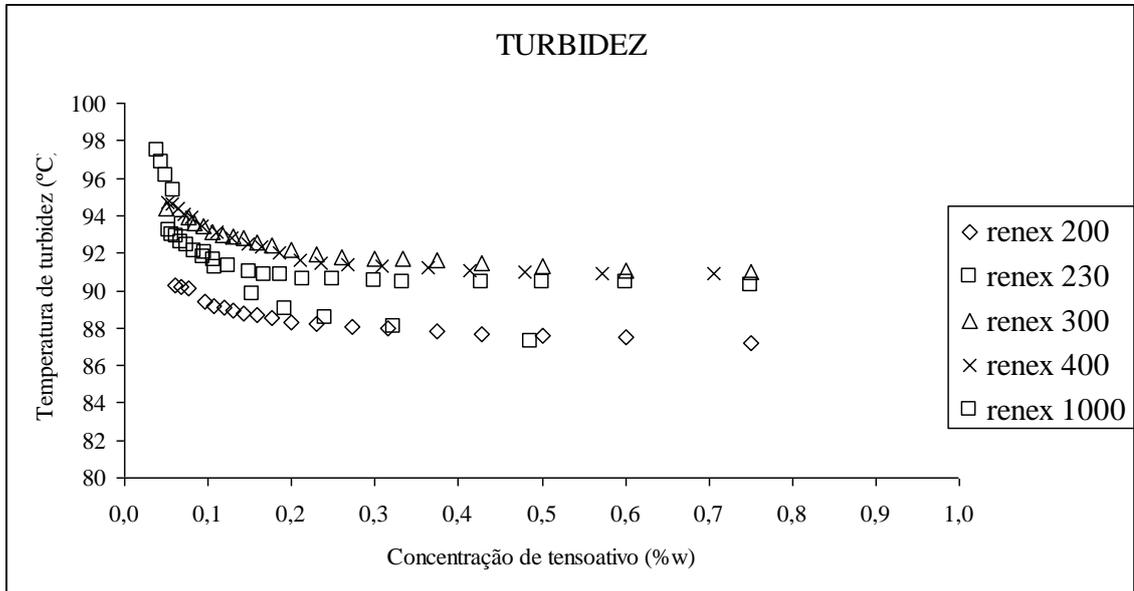
Cerca de 89,5% do óleo de mamona é composto pelo ácido ricinoléico (Silvestre Filho, 2001). A presença do (OH) no 12º carbono da estrutura molecular deste composto explica o efeito causado pelo íon Cl^- , presente na solução de KCl, que aumentou a solubilidade do tensoativo e conseqüentemente reduziu o valor da *CMC*.

6.2. Temperatura de turbidez

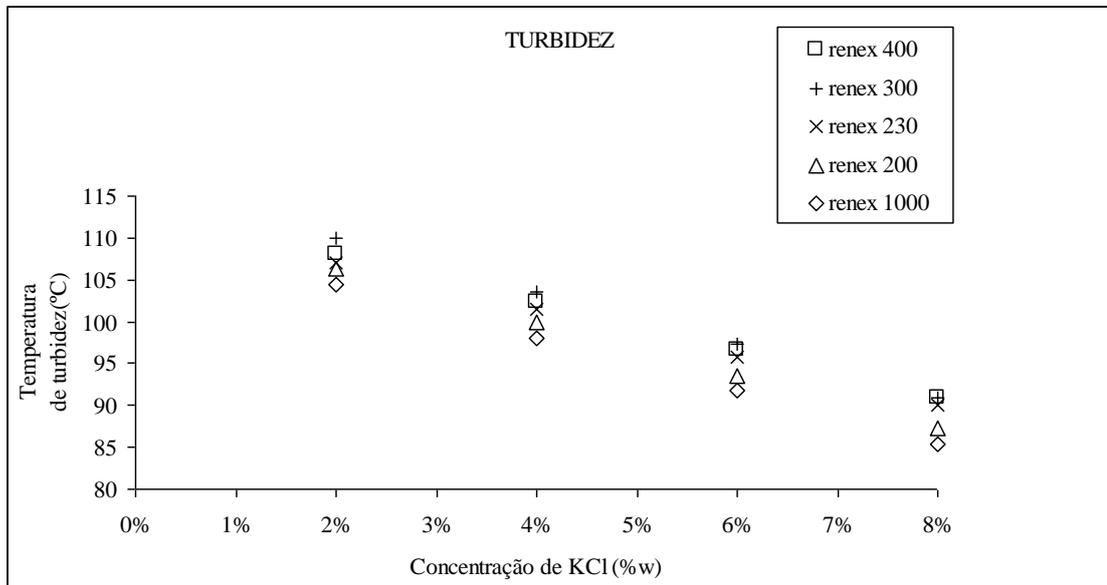
A determinação da temperatura de turbidez se faz necessária para o estudo em questão, uma vez que a temperatura de reservatório pode chegar a 70 °C. Acima do ponto de turbidez há a formação de duas fases, uma com alta concentração de tensoativo, chamada de coacervato, e outra com baixa concentração de tensoativo, chamada diluída.

Quando a solução de tensoativo turva-se, o coacervato pode se depositar na rocha, dificultando o escoamento. Devido a este processo de adsorção há uma redução do número de micelas, podendo este valor ficar abaixo da *CMC* e conseqüentemente ocasionar uma perda de eficiência na redução da tensão interfacial.

O gráfico abaixo mostra o comportamento da temperatura de turbidez com a variação da concentração do tensoativo.



O gráfico abaixo mostra o comportamento da temperatura de turbidez com a variação da concentração de sal (KCl).



De acordo com os resultados apresentados com os ensaios de turbidez notamos que todos os tensoativos não iônicos do grupo nonilfenol etoxilado apresentaram ponto de

turbidez superior a 70 °C. Outros parâmetros físico-químicos serão estudados para melhor avaliar e poder assim selecionar os tensoativos a serem injetados na recuperação avançada.

6.3. Tensão interfacial

As medidas de tensão interfacial entre as fases aquosa, solução tensoativa 30 % acima da *CMC*, e fase oleosa, (a) querosene e (b) petróleo/querosene numa razão 60:40, foram realizadas em um Tensiômetro Spinning Drop, marca Krüss.

Abaixo os resultados de tensão interfacial entre as fases oleosa e aquosa das amostras utilizadas.

Tabela 5. Tensão interfacial entre as fases oleosa e aquosa das amostras utilizadas.

Amostra	Tensão interfacial (mN/m)					
	T=30 °C		T=50 °C		T=70 °C	
	a	b	a	b	a	b
OSS + óleo	0,2300	0,0458	0,3030	0,0504	0,3980	0,0672
OMS + óleo	2,4200	0,3410	2,7700	0,3980	2,9008	0,4210
SB + óleo	0,1260	0,0054	0,1950	0,0122	0,2560	0,0367
OCS + óleo	1,0200	0,0850	1,8400	0,1010	2,2100	0,1260
OGS + óleo	1,7300	0,0330	1,8900	0,0507	2,1200	0,0682

Como podem ser observados, todos os tensoativos testados apresentaram redução na tensão interfacial entre as fases oleosa e aquosa.

Baseados nos resultados obtidos foram selecionados todos os tensoativos iônicos, por apresentarem tensões interfaciais muito baixas, além de apresentarem baixo custo e alta interação com a rocha-reservatório. Para melhor avaliar o comportamento dos tensoativos iônicos no reservatório, vai ser realizados experimentos de sorção, para determinação do ângulo de contato, e adsorção no leito fixo.

6.4. Adsorção

Os ensaios de adsorção de tensoativo foram realizados com concentrações 30% acima da c.m.c. para garantir a injeção da solução na forma micelar. Nos ensaios anteriores de

adsorção foi percebido um aumento enorme da pressão ao longo do ensaio de adsorção em leito fixo. No qual foi verificado que a rocha-reservatório utilizada estava dificultando a passagem da solução tensoativa, devido a diferenças visíveis na formação. Para eliminar esse problema foram selecionados novos testemunhos e realizado um novo estudo de adsorção com os testemunhos totalmente homogêneos.

A Tabela a seguir mostra algumas propriedades dos testemunhos utilizados nos novos ensaios de adsorção, para cada tensoativo utilizado.

Tabela 6. Propriedades dos testemunhos nos testes de adsorção.

Testemunho	A (\AA^2) 2% KCl	L (cm)	d (cm)	Volume poroso (mL)	Porosidade (%)
2 (OCS)	44,91	4,0	3,2	10,3	32,0
3 (OSS)	33,79	4,0	3,2	10,3	32,0
4 (OGS)	40,50	4,0	3,2	10,3	32,0
5 (SB)	37,56	4,0	3,2	10,3	32,0

Os tensoativos iônicos estudados apresentam o mesmo grupo hidrofílico (HCOO^-Na^+); como resultado a área superficial por molécula (A – área de empacotamento) não sofre influência da cabeça do tensoativo e sim de sua estrutura lipofílica. Esses tensoativos são uma mistura de moléculas anfifílicas, ou seja, suas cadeias carbônicas são bastante heterogêneas, conforme composição dos ácidos precursores, mostrados na tabela acima.

A Figura abaixo mostra as curvas de ruptura dos processos de adsorção dos tensoativos em estudo na rocha, e através delas pode-se calcular a quantidade de tensoativo adsorvido por massa de rocha e o coeficiente de transferência de massa.

Adsorção dos tensoativos iônicos na rocha-reservatório (Leito fixo)

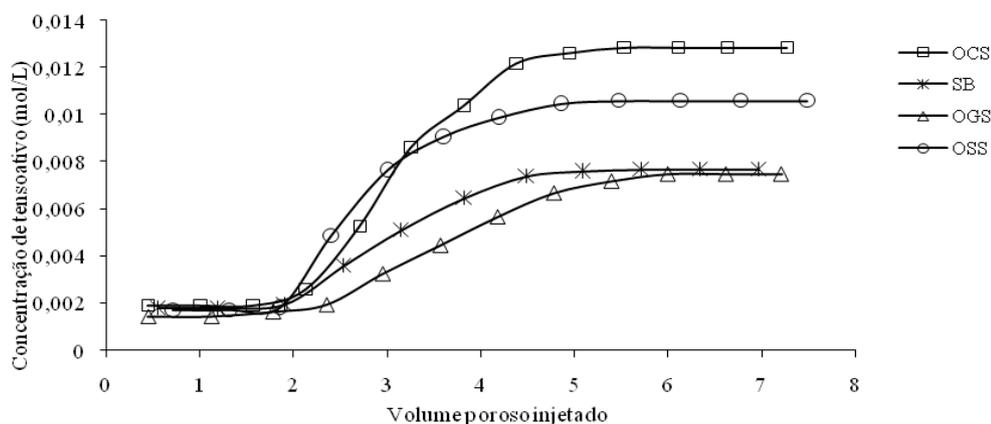


Figura 11. Curvas de ruptura para os tensoativos estudados

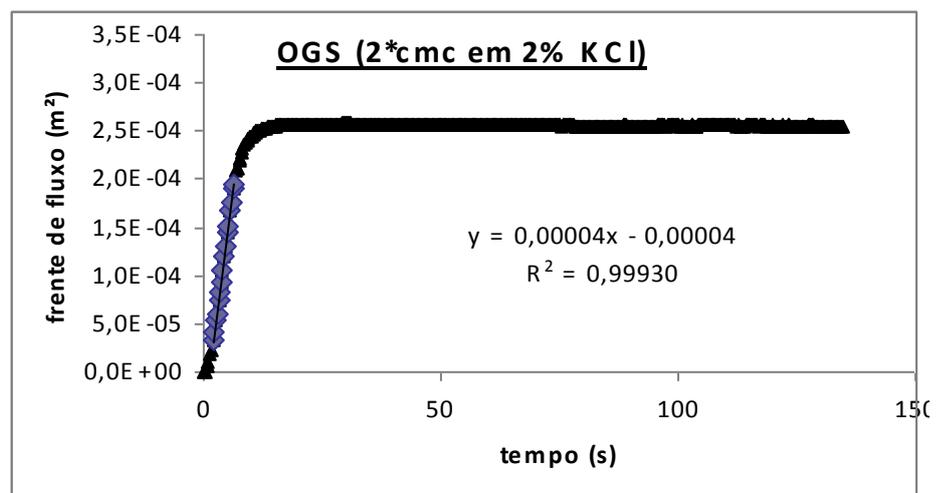
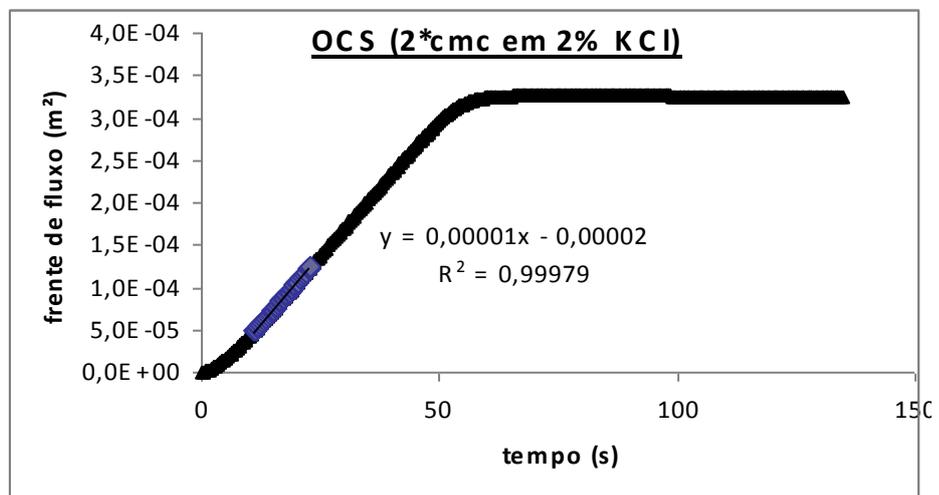
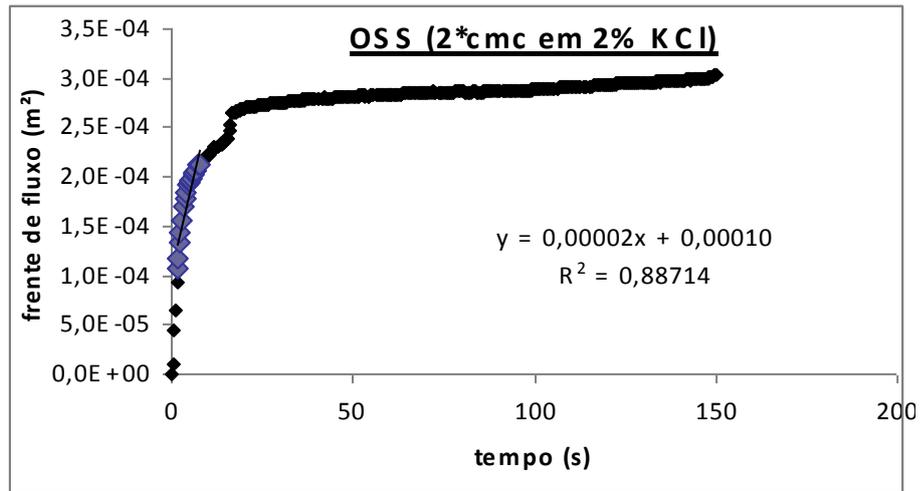
Tabela 7. Resultados dos coeficientes de transferência de massa e a quantidade de tensoativo adsorvido por quantidade de rocha

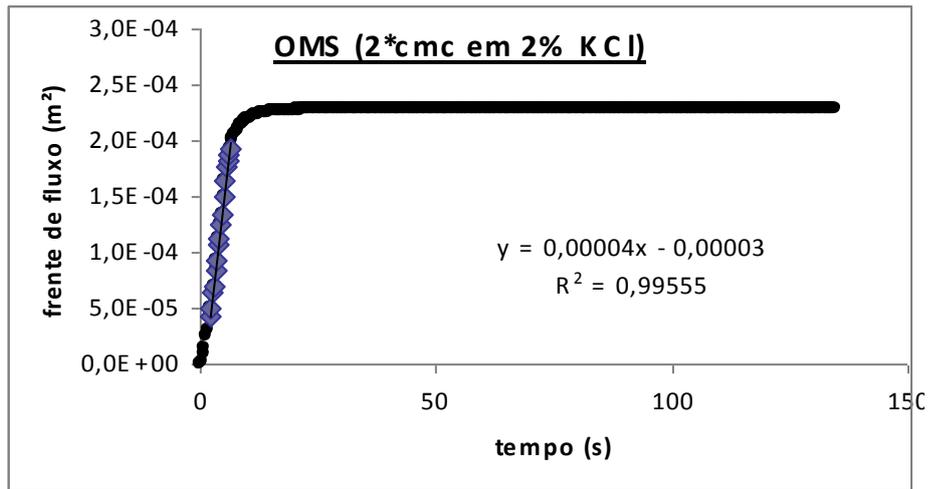
Tensoativo	Coefficiente de transferência de massa	Quantidade de tensoativo adsorvido por massa de rocha. (g/ton)
OGS	2,890E-09	839,319
OCS	3,615E-09	1109,976
OSS	3,837E-09	1247,124
SB	2,610E-09	601,668

Podemos observar que quanto maior o coeficiente de transferência de massa maior será a quantidade de tensoativo adsorvido na rocha. Essa quantificação é de extrema importância para a injeção de solução tensoativa na recuperação avançada de petróleo, pois temos que garantir com que a solução injetada atinja o reservatório na forma micelar para maximizar as interações nas interfaces óleo-água.

6.5. Determinação do ângulo de contato através das medidas de sorção

Os resultados obtidos mostrados abaixo:





Os gráficos analisados e os parâmetros determinados calcularam o ângulo de contato entre a solução tensoativa e a rocha-reservatório.

	θ (°)
OMS	86,41
OCS	83,76
OSS	72,09
OGS	86,43

6.6. Recuperação avançada de petróleo

Na recuperação avançada de petróleo foi feito o teste variando a quantidade de solução tensoativa injetada no testemunho. Obtivemos os seguintes resultados:

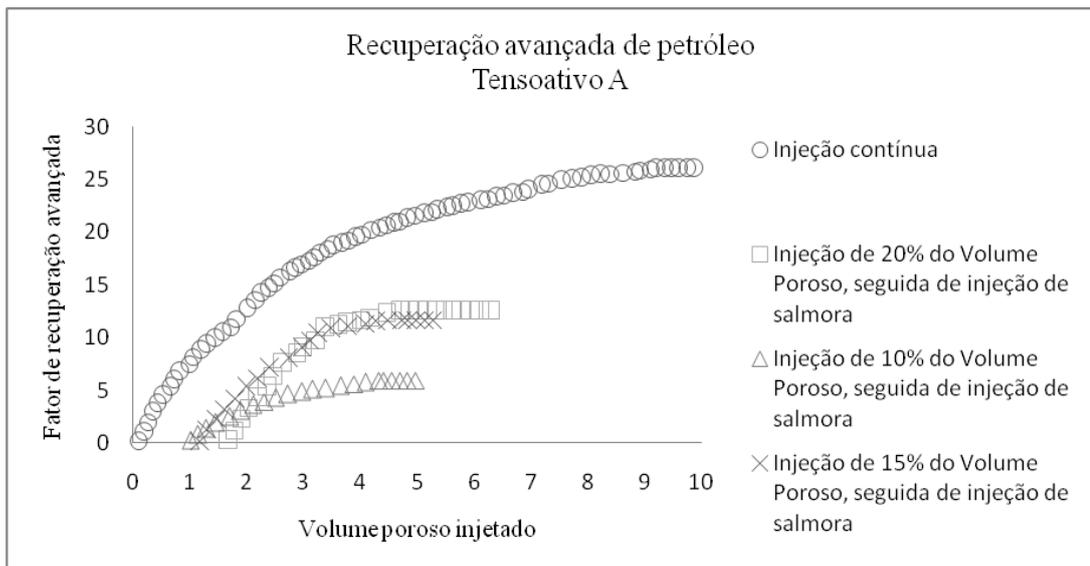


Figura 12. Resultado da recuperação avançada de petróleo utilizando o Tensioativo A

Com a injeção contínua da solução tensoativa foi calculado um fator de recuperação avançada de 25%, mas injetados 10 volumes porosos da solução tensoativa. Injetando apenas 20% ou 15% de um volume poroso, foi encontrado um fator de aproximadamente 12%, esse resultado mostra a importância da recuperação avançada pelo método de injeção de banco da solução tensoativa.

Capítulo 7

Conclusão

7. Conclusão

Na recuperação avançada de petróleo pelo método de injeção de solução tensoativa, diversos parâmetros influenciam sua eficiência. E para melhor analisar e selecionar o sistema capaz de aumentar o fator de recuperação foi realizado vários ensaios para determinação desses parâmetros, tais como, turbidez, *CMC*, Tensão Interfacial, Adsorção, Ângulo de contato (determinados através da sorção) e a porosidade da rocha-reservatório a ser utilizada para experimentos posteriores.

As conclusões referidas a essas etapas do trabalho estão apresentadas a seguir:

1 – O ensaio de determinação de concentração micelar crítica mostrou que ela aumenta com o aumento da etoxilação dos tensoativos não-iônicos estudados e que a *CMC* dos tensoativos iônicos são maiores que a dos não-iônicos.

2 – A avaliação da tensão interfacial entre as fases óleo/água mostrou uma significativa diminuição da tensão interfacial, uma vez que o valor da tensão entre a fase oleosa, petróleo/querosene (3:2), e aquosa (água), é 23,5 mN/m e a tensão com a solução de tensoativo e petróleo/querosene é na faixa de 0-1 mN/m.

3 – Com as análises do ponto de turbidez dos tensoativos oriundos da indústria petroquímica, linha ULTRANEX (RENEX), concluiu-se que em concentrações próximas à de injeção na recuperação, a temperatura de turbidez é maior que a do reservatório, garantindo que não haja a separação da solução tensoativa.

4 - Devido ao elevado teor de ácidos insaturados na composição dos tensoativos OSS e OGS em comparação aos tensoativos OCS e OMS, que apresentam uma maior flexão, assim resultando em um grande contato com a área da superfície da rocha, promovendo uma elevada adsorção.

5 - Nos ensaios de adsorção foi percebido um aumento enorme da pressão ao longo do ensaio de adsorção em leito fixo no qual foi verificado que a rocha-reservatório utilizada estava dificultando a passagem da solução tensoativa, devido a diferenças visíveis no testemunho. Para anular esse fator testemunhos de formação homogênea estão sendo adquiridos para novos ensaios de adsorção.

6 - Os resultados obtidos do estudo do coeficiente de transferência de massa foram satisfatórios, uma vez que o coeficiente de transferência de massa aumentou e

respectivamente aumentou também a quantidade de tensoativo adsorvido na rocha-reservatório.

Após os ensaios da recuperação avançada injetando bancos de tensoativo percebemos a importância de se estudar esse tipo de recuperação avançada, uma vez que, houve um aumento significativo na quantidade de petróleo recuperado com a injeção do Tensoativo A de apenas 15% do volume poroso do reservatório.

Entraremos para o estágio e logo o relatório de estágio será anexado.

Capítulo 8

**Referências
bibliográficas**

8. Referências bibliográficas

- OBREGÓN, R. M. “*Hidrodinâmica do escoamento bifásico óleo pesado – água em tubo horizontal*”. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Thomas, J. E., Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Rio de Janeiro: Interciência: Petrobras, **2001**.
- Maniasso, N. *Ambientes Micelares em Química Analítica*. Quim. Nova, v.24, No. 1, p.87-93, **2001**.
- Preston, W. C. J. Phys. Chem. v.52, p.848, **1948**.
- Rosen, M. J. *Surfactants and interfacial phenomena*. N.Y., Ed. Wiley-Interscience, **1978**.
- Fendler, E. J.; Day, C. L.; Fendler, J. H. J. Phys. Chem. v.76, p.3529, **1972**.
- Fendler, J. H. *Membrane mimetic chemistry*. N.Y., Ed. John Wiley, **1992**.
- Pelizzetti, E.; Pramauro, E. *Analytical applications of organized molecular assemblies*. Analytica Chimica Acta v.169, p.1-29, **1985**.
- Subhash, C.; Ayirala, D.; Rao, N. *Multiphase flow and wettability effects of surfactants in porous media*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects v.241, p.313-322, **2004**.
- Zhang, S.; Xu, Y.; Qiao, W.; Li, Z. *Interfacial tensions upon the addition of alcohols to phenylalkane sulfonate monoisomer systems*. Fuel v.83, p.2059-063, **2004**.
- Saunders, L. *Molecular aggregation in aqueous dispersions of phosphatidyl and lysophosphatidyl cholines*. Biochim Biophys Acta v.125, p.70-74, **1966**.
- Attwood, D.; Elworthy, P. H.; Kayne, S. B. J. Phys. Chem. v.74, p.3529, **1970**.
- Geer, R. D.; Eylar, E. H.; Anacker, E. W. J. Phys. Chem. V.75, p.369, **1971**.
- Kurz, J. L. *Effects of micellization on the kinetics of the hydrolysis of monoalkyl sulfates*. J. Phys. Chem. V.66, p.2239, **1962**.
- DelNUNZIO, M.J Tensoativos e suas aplicação básicas. *Aerossol & Cosméticos*. P.14-22, 1990
- GURGEL, A. *Obtenção de tensoativos a partir do LCC e sua aplicação como inibidor de corrosão*. 2000. 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.
- SHARAMM, L. L. *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Cambridge University Press, United Kingdom, 2000

Villela, G. G. et al - *Bioquímica*. EDUSP, SÃO PAULO, **1976**. in: Zago Neto, O. G.; Del Pino, J. C. *Trabalhando a química dos sabões e detergentes*. Apostila do Instituto de Química da UFRS.

Silvestre Filho, G. D. Comportamento mecânico do poliuretano derivado do óleo de mamona reforçado por fibra de carbono. Dissertação de mestrado. USP, São Carlos, SP, **2001**.

Zago Neto, O. G.; Del Pino, J. C. *Trabalhando a química dos sabões e detergentes*. Apostila do Instituto de Química da UFRS v.1, p. 1-71, **2006**.

PAULINO, Luísa. Cimatti – “*Estudo de sistemas microemulsionados utilizando água do mar na recuperação avançada de petróleo*”, 2007. 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.

RIBEIRO NETO, Valdir Cotrim – “*Desenvolvimento de Sistemas a Base de Tensoativos para Recuperação Avançada de Petróleo.*”, 2007. 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.

Curbelo, F. D. S. *Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos*. Tese de doutorado. UFRN/DEQ/PPGEQ, Natal, RN, **2006**.

ALVES, J. V. A; SANTOS, F. K. G; DANTAS, T. N. C; BARROS NETO, E.L. e DANTAS NETO, A. A.; “Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo”. In: 4ºPDPETRO, Campinas - SP. Período: 21 a 24 de outubro de 2007.

SANTOS, F. K. G; ALVES, J. V. A; DANTAS, T. N. C; BARROS NETO, E.L. e DANTAS NETO, A. A.; “Seleção de tensoativos não iônicos para uso na recuperação avançada de petróleo”. In: 4ºPDPETRO, Campinas - SP. Período: 21 a 24 de outubro de 2007.

Pethica, B. A. *Trans. Faraday Soc.*, v. 50, 413, 1954.

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.

Curbelo, F. D. S.; Santanna, V. C.; Barros Neto, E. L.; Dutra Jr., T. V.; Dantas, T. N. C.; Dantas Neto, A. A.; Garnica, A. I. C. Adsorption of nonionic surfactants in sandstones. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 293 (2007) 1–4.