

Tese de Doutorado

RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO UTILIZANDO TENSOATIVOS

FABIOLA DIAS DA SILVA CURBELO

Natal, março de 2006

CURBELO, Fabiola Dias da Silva – Recuperação Avançada de petróleo utilizando tensoativos. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Áreas de concentração: Processos de separação e Tecnologia de tensoativos.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Co-orientador: Prof. Dr. Tarcilio Viana Dutra Junior

RESUMO: Durante os processos de recuperação de petróleo, as baixas recuperações resultantes da utilização 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. 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. Os tensoativos, devido à sua natureza anfifílica, têm uma tendência natural de se adsorverem a interfaces ou superfícies de forma convenientemente orientadas, reduzindo a tensão interfacial. O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento da adsorção de tensoativos não-iônicos (B, C, D e E) e iônicos (F, G e H) e seus efeitos na recuperação avançada de petróleo. Alguns fatores, tais como, valor da c.m.c., concentrações de tensoativo injetadas, eficiência de varrido e de deslocamento, viscosidade das soluções e temperatura de turbidez foram considerados. Todos os tensoativos estudados foram efetivos na recuperação de petróleo, obtendo sempre um aumento na recuperação final em relação ao processo por injeção de salmoura (método convencional). Dentre os tensoativos não-iônicos, o que apresentou o menor aumento na recuperação final foi o tensoativo D (11,10%), a maior extração foi conseguida com o tensoativo E (35,00% superior ao processo convencional). Houve um ganho de 50,00% com o tensoativo F e 71,00% com o tensoativo G, ambos aniônicos. O tensoativo H, catiônico, apresentou apenas 5,60% de ganho na extração de petróleo. O estudo de adsorção mostrou que apenas os tensoativos F e G apresentaram dados de equilíbrio que se ajustaram aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Palavras-chave: tensoativos, petróleo, adsorção, viscosidade, recuperação avançada de petróleo.

BANCA EXAMINADORA:

Membros:

Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto (presidente)

Prof. Dr. Tarcilio Viana Dutra Junior

Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Prof. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Prof. Dr. Paulo Sérgio de Mello Vieira Rocha (Petrobras/UNIFACS)

Prof. Dr. Ricardo Leite (UNP)

Data e Hora da Defesa: 13/03/2006 às 14:30 horas

ABSTRACT

In processes of oil recovery, the low recoveries resulting of the use of Conventional Process of waterflooding can to be, basically, due to two main aspects: oil high viscosity and high interfacial tensions between injected fluid and oil. When the injected fluid viscosity is much smaller than fluid to be moved, the injected fluid moves much more easily in porous medium, traveling preferential ways and going for production wells. For high interfacial tensions, injected fluid capacity to displace the oil for outside of the reservoir pores is quite reduced, resulting high residual oil saturations in the areas contacted by injected fluid. The surfactants, amphiphilic molecules, have a natural tendency of if adsorbing at solid-solution interfaces, lowing the interfacial tension. The objective of this work was to study the adsorption behavior of non-ionic (B, C, D and E) and ionic (F, G and H) surfactants and their effects in Enhanced oil recovery. Some factors, such as, c.m.c. value, injected surfactant concentrations, solutions viscosity, swept and displacement efficiency and cloud temperature were considered. All the studied surfactants were effective in the enhanced oil recovery, obtaining always an increase in the final recovery in relation to brine injection (conventional method). Among the nonionic surfactants, the surfactant D presented the smallest increase in the final recovery (11,10%), the largest extraction was obtained for surfactant E (35,00% superior to the conventional method). There was an increase of 50,00% for surfactant F and 71,00% for surfactant G, both anionic. The surfactant H, cationic, presented only 5,60% of extraction of petroleum. The adsorption study showed that just the surfactants F and G presented equilibrium data that were adjusted to Langmuir and Freundlich models.

“En La tierra hacen falta personas que trabajen más
y critiquen menos, que construyan más y destruyan menos,
que prometan menos y resuelvan más, que esperen recibir menos
y dar más, que digan mejor ahora que mañana”

E.C.G.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu amado esposo, **Alfredo**, que, com muito amor, está sempre comigo em todos os momentos da minha vida, e a minha querida mãe, **Ornilda**, que está sempre torcendo por mim.

AGRADECIMENTOS

Aos Profs. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto e Dr. Tarcilio Viana Dutra Junior pela orientação deste trabalho.

Em especial, a Prof. Dr. Tereza Neuma de Castro Dantas por toda colaboração prestada a este trabalho e pela atenção em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto por ter aceitado em fazer parte das bancas de qualificação.

Aos Laboratórios de Tecnologia de Tensoativos (LTT) e Processos de Separação pelo apoio através da estrutura física.

Ao meu marido Prof. Dr. Alfredo Ismael Curbelo Garnica (UFPB) por todo companheirismo dedicado a este trabalho.

A minha grande amiga Vanessa Cristina Sant'Anna pela amizade e pela ajuda prestada para a realização este trabalho.

Aos meus amigos de Laboratório Karla, Érika, Gertrudes, Leonardo, Cosme, Rafael, Rafaelly, Nila, Keila, Cátia, Mônica, Marciano e Gabriela (UFRJ) pelos grandes momentos de alegria. Vocês estarão sempre guardados no meu coração!

À Prof. Dr. Elizabete Lucas (IMA - UFRJ) por ter cedido gentilmente os equipamentos para elaboração das análises de tensão interfacial e ângulo de contato.

Aos funcionários, Mazinha, Medeiros, Thyrone, Xavier e Frazão.

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) pela ajuda financeira.

Ao PPGEQ.

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. ASPECTOS TEÓRICOS.....	3
2.1. Petróleo e rocha-reservatório.....	3
2.2. Mecanismos de produção de petróleo	4
2.2.1. Influxo de água	4
2.2.2. Gás em solução.....	6
2.2.3. Expansão de fluido	7
2.2.4. Drenagem gravitacional.....	7
2.2.5. Capa de gás.....	8
2.3. Métodos de recuperação de petróleo	9
2.3.1. Métodos Convencionais de Recuperação	10
2.3.1.1. Projetos de injeção.....	11
2.3.1.2. Fluidos injetados.....	13
2.3.1.3. Injeção de água	14
2.3.1.4. Injeção de gás	15
2.3.1.5. Reservas.....	16
2.3.2. Métodos especiais de recuperação.....	17
2.3.2.1. Métodos térmicos	17
2.3.2.2. Métodos miscíveis	19
2.3.2.3. Métodos químicos	19
2.3.2.4. Outros métodos.....	20
2.3.3. Eficiência de recuperação.....	21
2.4. Propriedades de rocha e fluidos.....	22
2.4.1. Saturação	22
2.4.2. Permeabilidade absoluta	23
2.4.3. Permeabilidade efetiva	24
2.4.4. Permeabilidade relativa	25
2.4.5. Mobilidade.....	26
2.4.6. Fator de resistência e fator de resistência residual	27
2.4.7. Porosidade	28
2.4.8. Molhabilidade.....	29

2.5.	Tensoativos.....	32
2.5.1.	Grupos polares e apolares presentes no tensoativo	33
2.5.2.	Tensoativos iônicos	34
2.5.2.1.	Tensoativos aniônicos.....	34
2.5.2.2.	Tensoativos catiônicos.....	35
2.5.3.	Tensoativos não-iônicos	35
2.5.4.	Tensoativos anfóteros	35
2.5.5.	Mecanismo de ação dos tensoativos.....	36
2.5.6.	Concentração micelar crítica	36
2.5.6.1.	Fatores que afetam a c.m.c.	38
2.5.7.	Ponto de Kraft.....	39
2.5.8.	Ponto de Turbidez.....	39
2.5.8.1.	Influência da estrutura molecular	40
2.5.8.2.	Influência dos aditivos.....	40
2.5.9.	Balanco hidrofílico-lipofílico (BHL).....	41
2.6.	Equilíbrio de adsorção	43
2.6.1.	Obtenção de dados de equilíbrio em laboratório	44
2.6.1.1.	Ensaio em coluna (leito fixo).....	44
2.6.1.2.	Ensaio em banho finito	46
2.6.1.3.	Classificação das isotermas	47
2.6.2.	Equações das isotermas	49
2.6.2.1.	Modelo de Langmuir	49
2.6.2.2.	Isoterma de Freundlich	52
2.6.2.3.	Modelo Brunauer, Emmett e Teller (BET).....	53
2.7.	Processo de dessorção	54
2.8.	Adsorção de tensoativos nas interfaces	55
2.8.1.	Adsorção em interfaces fluidas.....	55
2.8.2.	Adsorção em superfícies sólidas.....	56
2.8.2.1.	Fatores que afetam a extensão da adsorção em superfícies sólidas.....	57
2.8.2.1.1	Estrutura do tensoativo	57
2.8.2.1.2	Adição de eletrólitos.....	57
2.8.2.1.3	Efeito do pH	58
2.8.2.1.4	Temperatura.....	58
2.8.2.1.5	Natureza do adsorvente	58
2.8.3.	Aplicação na indústria de petróleo	59

3. ESTADO DA ARTE	64
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	69
4.1. Reagentes utilizados	69
4.2. Equipamentos utilizados	69
4.3. Sistema de injeção de fluidos	70
4.3.1. Pressão constante	70
4.3.2. Vazão constante	71
4.4. Adsorvente (rocha-reservatório)	71
4.5. Fluidos da rocha-reservatório	72
4.5.1. Escoamento em meios porosos	73
4.5.2. Estudo em testemunhos	73
4.5.2.1. Porosidade	73
4.5.2.2. Permeabilidade	74
4.5.3. Eficiência de varrido	75
4.6. Tensoativos	76
4.7. Concentração micelar crítica	76
4.8. Tensão interfacial	78
4.9. Medidas do ângulo de contato	79
4.10. Estudo da adsorção do tensoativo na rocha	81
4.10.1. Método estático (ensaios em testemunhos)	81
4.10.2. Método dinâmico (ensaios em banho finito)	82
4.10.2.1. Análise granulométrica da rocha - reservatório	82
4.10.3. Tempo de equilíbrio	83
4.11. Recuperação de petróleo	83
4.11.1. Determinação da quantidade de óleo recuperado	84
4.11.2. Determinação da concentração de tensoativo	85
4.12. Temperatura de turbidez dos tensoativos não-iônicos	85
4.13. Viscosidade dos tensoativos	86
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
5.1. Concentração micelar crítica	87
5.2. Tensão Interfacial	93
5.3. Adsorção de tensoativo na rocha	94
5.3.1. Ensaios de adsorção em testemunhos	94
5.3.2. Ensaio de adsorção em banho finito	98
5.3.3. Tempo de equilíbrio	102

5.4.	Recuperação de petróleo.....	108
5.4.1.	Vazões dos fluidos injetados (1ª, 2ª e 3ª etapas).....	108
5.4.2.	Fator de Recuperação Parcial (FRP) e Total (FRT)	112
5.4.2.1.	Tensoativos não-iônicos	113
5.4.2.1.1	Tensoativo B.....	113
5.4.2.1.2	Tensoativo C.....	115
5.4.2.1.3	Tensoativo D	117
5.4.2.1.4	Tensoativo E.....	118
5.4.2.2.	Tensoativos iônicos	120
5.4.2.2.1	Tensoativo F	120
5.4.2.2.2	Tensoativo G	121
5.4.2.2.3	Tensoativo H	122
5.4.2.3.	Sinergismo entre tensoativos.....	125
5.4.2.3.1	Mistura dos tensoativos E e F.....	125
5.4.2.3.2	Mistura dos tensoativos E e G.....	126
5.4.3.	Adsorção dos tensoativos na recuperação de petróleo	130
5.4.4.	Fator de Resistência e Fator de Resistência Residual.....	134
5.4.5.	Ensaio de varrido	136
5.5.	Temperatura de Turbidez	137
5.6.	Viscosidade das soluções de tensoativos.....	138
5.7.	Avaliação econômica.....	141
6.	CONCLUSÕES	142
7.	BIBLIOGRAFIA	145

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Reservatório com influxo d'água (Willhite, 1986).	5
Figura 2.2. Reservatório com gás em solução (Willhite, 1986).	6
Figura 2.3. Reservatório com capa de gás (Willhite, 1986).	8
Figura 2.4. Injeção combinada de água e gás (Willhite, 1986).	9
Figura 2.5. Exemplo de esquema de injeção em malha (Thomas, 2001).	12
Figura 2.6. Fluxo Linear (Thomas, 2001).	24
Figura 2.7. Curvas de permeabilidade efetiva versus saturação de água (Thomas, 2001).	24
Figura 2.8. Curvas de permeabilidade relativa versus saturação de água (Thomas, 2001).	26
Figura 2.9. Fenômeno do <i>viscous fingering</i> que ocorre na injeção de água, comparando com injeção de soluções poliméricas onde tal efeito não é observado (Sorbie, 1991).	27
Figura 2.10. Representação de um meio poroso.	28
Figura 2.11. Molhabilidade do sistema óleo/água/superfície sólida.	30
Figura 2.12. Molécula tensoativa.	33
Figura 2.13. Grupos apolares presentes em moléculas tensoativas.	34
Figura 2.14. Orientação dos tensoativos na interface de um sistema.	36
Figura 2.15. Determinação da c.m.c. utilizando algumas propriedades físicas.	37
Figura 2.16. (a) micela inversa e (b) micela direta.	38
Figura 2.17. Exemplo de diagrama de fases para um tensoativo em solução aquosa, mostrando a c.m.c. e o ponto de Kraft (Shinoda <i>et al.</i> , 1963).	39
Figura 2.18. Sistema BHL.	42
Figura 2.19. Curva de adsorção.	44
Figura 2.20. Classificação das isotermas de equilíbrio de adsorção gás-sólido pela IUPAC (Aranovich <i>et al.</i> , 1998).	48
Figura 2.21. Isoterma de adsorção típica de 4 regiões (Lange, 1999).	61
Figura 2.22. Formas de adsorção de tensoativos isolados na interface sólido-líquido: (a, b) interações com as cabeças hidrofílicas; (c, d) interações com as caudas hidrofóbicas; (e, f) interações com as cabeças e caudas dos tensoativos (Lange, 1999).	62
Figura 2.23. Adsorção dos tensoativos na interface sólido-líquido: (a, b) monocamada; (c) bicamada e (d) micelas adsorvidas (Lange, 1999).	63
Figura 4.1. Esquema do sistema de injeção de fluidos nos testemunhos (P e T constantes).	70

Figura 4.2. Esquema do sistema de injeção de fluidos nos testemunhos (vazão e temperatura constantes).....	71
Figura 4.3. Testemunho da formação Açú - RN resinado.....	72
Figura 4.4. Esquema do porosímetro.....	73
Figura 4.5. Esquema do meio poroso (placa).....	75
Figura 4.6. Esquema do tensiômetro.....	77
Figura 4.7. Distribuição do tensoativo numa solução aquosa.....	77
Figura 4.8. Tensiômetro Krüss para medidas de tensão interfacial.....	78
Figura 4.9. Passagem do anel pela interface entre os fluidos para determinação da tensão interfacial.....	79
Figura 4.10. Goniômetro.....	80
Figura 4.11. Sistema utilizado para determinação da temperatura de turbidez.....	85
Figura 4.12. Sistema utilizado para determinação da viscosidade das soluções dos tensoativos.....	86
Figura 5.1. Concentração micelar crítica do tensoativo B.....	88
Figura 5.2. Concentração micelar crítica do tensoativo C.....	88
Figura 5.3. Concentração micelar crítica do tensoativo D.....	88
Figura 5.4. Concentração micelar crítica do tensoativo E.....	89
Figura 5.5. Concentração micelar crítica do tensoativo F.....	90
Figura 5.6. Concentração micelar crítica do tensoativo G.....	91
Figura 5.7. Concentração micelar crítica do tensoativo H.....	91
Figura 5.8. Concentração micelar crítica da mistura dos tensoativos E e F.....	92
Figura 5.9. Concentração micelar crítica da mistura dos tensoativos E e G.....	93
Figura 5.10. Adsorção em bicamada.....	95
Figura 5.11. Adsorção dos tensoativos não-iônicos.....	96
Figura 5.12. Isoterma de adsorção para o tensoativo B.....	98
Figura 5.13. Isoterma de adsorção para o tensoativo C.....	98
Figura 5.14. Isoterma de adsorção para o tensoativo D.....	99
Figura 5.15. Isoterma de adsorção para o tensoativo E.....	99
Figura 5.16. Isoterma de adsorção para o tensoativo F.....	100
Figura 5.17. Isoterma de adsorção para o tensoativo G.....	100
Figura 5.18. Isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich para o tensoativo B.....	103
Figura 5.19. Isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich para o tensoativo C.....	103
Figura 5.20. Isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich para o tensoativo D.....	104
Figura 5.21. Isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich para o tensoativo E.....	104

Figura 5.22. Isoterma de adsorção de Freundlich para o tensoativo F (t = 30 min).....	106
Figura 5.23. Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para o tensoativo G (t= 2 horas, T = 30°C).	107
Figura 5.24. Isotermas de adsorção de Langmuir para o tensoativo G (t = 1 hora, T= 70°C).	107
Figura 5.25. Vazões dos fluidos no testemunho utilizado para a recuperação do tensoativo B.	108
Figura 5.26. Vazões dos fluidos no testemunho utilizado para a recuperação do tensoativo C.	109
Figura 5.27. Vazões dos fluidos no testemunho utilizado para a recuperação do tensoativo D.	109
Figura 5.28. Vazões dos fluidos no testemunho utilizado para a recuperação do tensoativo E.	109
Figura 5.29. Vazões dos fluidos no testemunho utilizado para a recuperação do tensoativo F.	110
Figura 5.30. Vazões dos fluidos no testemunho utilizado para a recuperação do tensoativo G.	110
Figura 5.31. Vazões dos fluidos no testemunho utilizado para a recuperação do tensoativo H.	110
Figura 5.32. Vazões dos fluidos no testemunho utilizado para a recuperação da mistura dos tensoativos E e F.....	111
Figura 5.33. Vazões dos fluidos no testemunho utilizado para a recuperação da mistura dos tensoativos E e G.....	111
Figura 5.34. Fator de recuperação obtido para o tensoativo B em diferentes concentrações.	114
Figura 5.35. Fator de recuperação obtido para o tensoativo C em diferentes concentrações.	116
Figura 5.36. Fator de recuperação obtido para o tensoativo D em diferentes concentrações.	117
Figura 5.37. Fator de recuperação obtido para o tensoativo E em diferentes concentrações.	119
Figura 5.38. Fator de recuperação obtido para o tensoativo F em diferentes concentrações.	121
Figura 5.39. Fator de recuperação obtido para o tensoativo G em diferentes concentrações.	122
Figura 5.40. Fator de recuperação obtido para o tensoativo H em diferentes concentrações.	123
Figura 5.41. Fator de recuperação obtido para a mistura dos tensoativos E e F em diferentes concentrações.	126
Figura 5.42. Fator de recuperação obtido para a mistura dos tensoativos E e G em diferentes concentrações.	127
Figura 5.43. Adsorção dos tensoativos não-iônicos na recuperação.	130

Figura 5.44. Adsorção do tensoativo F na recuperação.....	131
Figura 5.45. Adsorção do tensoativo G na recuperação.....	132
Figura 5.46. Adsorção do tensoativo H na recuperação.....	132
Figura 5.47. Adsorção do tensoativo E e F na recuperação.....	133
Figura 5.48. Adsorção do tensoativo E e G na recuperação.....	133
Figura 5.49. Comparação das vazões entre a salmoura e o tensoativo.....	135
Figura 5.50. Vazões das soluções de tensoativo injetadas.....	135
Figura 5.51. 1ª Etapa de saturação.....	136
Figura 5.52. 2ª Etapa de saturação.....	136
Figura 5.53. Varrido da solução.....	136
Figura 5.54. Temperatura de turbidez em função da concentração de KCl para os tensoativos utilizados.....	137
Figura 5.55. Dados de viscosidade versus taxa de cisalhamento para o tensoativo B.....	138
Figura 5.56. Dados de viscosidade versus taxa de cisalhamento para o tensoativo C.....	139
Figura 5.57. Dados de viscosidade versus taxa de cisalhamento para o tensoativo D.....	139
Figura 5.58. Dados de viscosidade versus taxa de cisalhamento para o tensoativo E.....	139
Figura 5.59. Dados de viscosidade versus taxa de cisalhamento para o tensoativo F.....	140
Figura 5.60. Dados de viscosidade versus taxa de cisalhamento para o tensoativo G.....	140

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Classificação dos tipos de fluidos de reservatório.....	3
Tabela 2.2. Classificação dos tensoativos.	33
Tabela 2.3. Grupos polares (iônicos e não-iônicos) presentes em moléculas tensoativas.	34
Tabela 2.4. Faixas de BHL e suas aplicações.....	42
Tabela 2.5. Valores dos grupos hidrofílicos e lipofílicos usados no cálculo do BHL (Lange, 1999).....	43
Tabela 2.6. Forma da isoterma de acordo com o fator de separação.....	52
Tabela 4.1. Equipamentos utilizados durante os procedimentos experimentais.	70
Tabela 5.1. Parâmetros dos tensoativos utilizados.	89
Tabela 5.2. Parâmetros dos tensoativos utilizados.	92
Tabela 5.3. Valores das c.m.c's para as misturas de tensoativos.	93
Tabela 5.4. Dados de tensão interfacial.....	94
Tabela 5.5. Propriedades dos testemunhos nos testes de adsorção.	96
Tabela 5.6. Dados experimentais de adsorção para os tensoativos não-iônicos.....	97
Tabela 5.7. Tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção.	102
Tabela 5.8. Equações das isotermas para os tensoativos não-iônicos.	105
Tabela 5.9. Equações das isotermas de Freundlich para o tensoativo F.....	106
Tabela 5.10. Equações das isotermas de Langmuir e Freundlich para o tensoativo G.	108
Tabela 5.11. Propriedades dos testemunhos nos testes de recuperação.	112
Tabela 5.12. Dados dos ensaios de recuperação para o tensoativo B.....	114
Tabela 5.13. Dados dos ensaios de recuperação para o tensoativo C.....	116
Tabela 5.14. Dados dos ensaios de recuperação para o tensoativo D.	117
Tabela 5.15. Dados dos ensaios de recuperação para o tensoativo E.....	118
Tabela 5.16. Dados dos ensaios de recuperação para os tensoativos não-iônicos.....	119
Tabela 5.17. Dados dos ensaios de recuperação para o tensoativo F.	120
Tabela 5.18. Dados dos ensaios de recuperação para o tensoativo G.	121
Tabela 5.19. Dados dos ensaios de recuperação para o tensoativo H.	122
Tabela 5.20. Dados dos ensaios de recuperação para os tensoativos iônicos.....	123
Tabela 5.21. Dados dos ensaios de recuperação para a mistura dos tensoativos E e F.....	125
Tabela 5.22. Dados dos ensaios de recuperação para a mistura dos tensoativos E e G.	126

Tabela 5.23. Dados dos ensaios de recuperação para as misturas dos tensoativos.	127
Tabela 5.24. Massas consumidas durante os ensaios de recuperação.	128
Tabela 5.25. Dados dos ensaios de adsorção e adsorção na recuperação.....	131

ANEXOS

Anexo 1. Visão geral do sistema de injeção de fluidos (pressão constante).	154
Anexo 2. Visão geral do testemunho e da placa de arenito.	155
Anexo 3. Curvas de calibração para os tensoativos A, B, C, D, E, F, G e H.	156
Anexo 4. Isoterma de adsorção e dessorção pelo Método BET.	159
Anexo 5. Extração do óleo das amostras.	160
Anexo 6. Fotos obtidas durante o ensaio de varrido para o tensoativo G.	161
Anexo 7. Dados detalhados do estudo de viscosidade para os tensoativos.	162
Anexo 8. Paper aceito para publicação na Revista Petroleum Science and Technology.	169

NOMENCLATURA

A – área da cabeça polar do tensoativo (Å^2)

A_t – área total ocupada pelo tensoativo na rocha (Å^2)

A_{Tb} - área total ocupada pelo tensoativo considerando a bicamada (m^2)

Å – Angstrom

b – constante de Langmuir

BHL – balanço hidrofílico - lipofílico

c.m.c. – concentração micelar crítica (g/mL)

C_o – concentração inicial (g/mL)

C_e – concentração de equilíbrio (g/mL)

C – concentração do tensoativo (g/mL)

D – darcy ($0,97 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$)

F_R – fator de resistência

F_{RR} – fator de resistência residual

FR – fator de recuperação

g – aceleração da gravidade ($9,8 \text{ m/s}^2$)

k, k' - constantes

K – permeabilidade absoluta (mD)

K_o – permeabilidade efetiva ao óleo (mD)

K_w – permeabilidade efetiva à água (mD)

K_{ro} - permeabilidade relativa ao óleo

K_{rw} – permeabilidade relativa à água

K_{rg} - permeabilidade relativa ao gás

K_s – permeabilidade da solução

K, n – constantes de Freundlich

L – comprimento (m)

M – razão de mobilidade

N – número de moléculas por área ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$)

N_A – número de Avogadro (mol^{-1})

ΔP – diferencial de pressão (atm)

P_1 – pressão inicial (atm)

P_2 – pressão final (atm)

Q – vazão (cm^3/s)

Q_w – vazão da salmoura (cm^3/s)

Q_s – vazão do tensoativo (cm^3/s)

q – densidade de adsorção (g tens rocha/ g tens solução)

R – constante dos gases ($8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)

r – fator de separação

S_o – saturação de óleo

S_w - saturação de água

S_g - saturação de gás

S_{or} – saturação de óleo residual

t – tempo (s)

T – temperatura (K)

V – volume (mL)

V_o – volume de óleo (mL)

V_w - volume de água (mL)

V_g - volume de gás (mL)

V_p – volume poroso (mL)

V_R – volume total da rocha (mL)

m – massa do adsorvente (g)

LETRAS GREGAS

μ - viscosidade (cP)

μ_o - viscosidade do óleo (cP)

μ_w - viscosidade da água (cP)

μ_s - viscosidade da solução (cP)

λ_o - mobilidade do óleo

λ_w - mobilidade da água

σ_{OS} - tensão interfacial entre o sólido e a fase oleosa (mN/m)

σ_{OW} - tensão interfacial entre o sólido e a fase aquosa (mN/m)

σ_{WS} - tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa (mN/m)

Γ - área superficial (mol/m²)

γ - tensão superficial (mN/m)

θ - ângulo de contato

ϕ - porosidade

ρ - densidade (g/mL)

1. INTRODUÇÃO

O petróleo, considerado uma fonte de energia não renovável de origem fóssil, é a matéria-prima da indústria petroquímica. O petróleo bruto possui em sua composição uma série de hidrocarbonetos, cujas frações leves formam os gases e as frações pesadas, o óleo cru. A distribuição destes percentuais de hidrocarbonetos é que define os diversos tipos de petróleo existentes no mundo.

Na natureza, quando encontrado, está nos poros das rochas, chamadas de rochas reservatório, cuja permeabilidade irá permitir a sua produção. Permeabilidade e porosidade são duas propriedades características de rochas sedimentares, motivo pelo qual as bacias sedimentares são os principais locais de ocorrência. As rochas sedimentares por serem as mais porosas, quando possuem permeabilidade elevada, formam o par ideal para a ocorrência de reservatórios de petróleo economicamente exploráveis.

O Petróleo tende a migrar para a superfície provocando os clássicos casos de exsudações devido à diferença de densidade com relação aos outros componentes. Entretanto, se no caminho para a superfície ele encontra uma estrutura impermeável (armadilha), que faça o seu confinamento e impeça a sua migração, acaba formando um reservatório de petróleo.

Da quantidade de petróleo existente nos reservatórios, apenas uma pequena fração consegue, na prática, ser retirada. Isso faz com que a maior parte do óleo encontrado permaneça no interior da jazida. O desenvolvimento de metodologias avançadas que permitam extrair mais deste óleo residual permite aumentar a rentabilidade dos campos petrolíferos e estender sua vida útil.

De um modo geral, os métodos de recuperação estudados são os métodos convencionais de recuperação: injeção de gás ou de água; e os métodos especiais de recuperação (melhorados e aprimorados) que são os métodos químicos, os métodos miscíveis, os métodos térmicos, entre outros.

Os métodos convencionais utilizados apresentam uma certa desvantagem, obtendo baixas eficiências de deslocamento e, conseqüentemente, baixas recuperações quando o fluido injetado não consegue retirar o óleo para fora dos poros da rocha devido as altas tensões interfaciais.

Os métodos químicos, como a injeção de solução de tensoativos, são processos em que se pressupõe uma certa interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório, sendo considerados uma boa alternativa para o aumento da recuperação de petróleo. Estes métodos se tornam vantajosos, pois os tensoativos têm a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, ampliando a eficiência de deslocamento e, em alguns casos, aumentando, também, a eficiência de varrido, quando se trabalha com soluções de tensoativos com boas razões de mobilidade, conseqüentemente, aumentando o fator de recuperação de petróleo.

O principal fator para o sucesso econômico do uso de um tensoativo, adequado para uma determinada aplicação nos métodos de recuperação avançada de petróleo, é minimizar a perda do tensoativo por adsorção, em que, fatores como tipo de rocha, tipo de tensoativo e molhabilidade podem influenciar na extensão da adsorção de diferentes tensoativos.

Baseado no exposto, o objetivo principal deste trabalho foi estudar a influência de tensoativos iônicos e não-iônicos no fator de recuperação de petróleo bem como estudar a adsorção destes tensoativos no meio poroso, verificando as interferências que causam as baixas recuperações.

A seguir, são apresentados o Capítulo II, que abrange os aspectos teóricos relacionados com o objetivo principal deste trabalho, o Capítulo III, que compreende alguns trabalhos encontrados na literatura que envolvem aspectos importantes, o Capítulo IV que apresenta a metodologia utilizada, o Capítulo V onde são descritos os resultados experimentais obtidos e a discussão deles, seguidos das conclusões, mostradas no Capítulo VI.

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1. Petróleo e rocha-reservatório

O petróleo, chamado também de óleo cru, tem uma composição química muito complexa e quase nunca é possível fazer uma análise completa desta matéria-prima. Dentre uma série de hidrocarbonetos que formam o petróleo e o gás natural estão as parafinas, os hidrocarbonetos cíclicos e os aromáticos. Algumas impurezas encontradas incluem o nitrogênio, o dióxido de carbono e o sulfeto de hidrogênio.

A água está quase sempre presente na formação, e tem uma importante influência nas características de produção do reservatório e dos poços por onde o petróleo é drenado.

As propriedades físicas, ao invés das químicas, são usadas, geralmente, para definir as principais características do petróleo, dentre elas estão: a cor, a densidade, a viscosidade, e a pressão de ponto de bolha. A relação entre o volume de gás produzido e o de petróleo produzido (GOR) é, também, um parâmetro muito útil podendo ser usado na distinção entre os tipos de petróleo. Alguns fluidos típicos de reservatórios são mostrados na Tabela abaixo.

Tabela 2.1. Classificação dos tipos de fluidos de reservatório.

Oil sands (areia betuminosa), areia misturada com piche (heavy black tar), que ocorre também na forma de asfalto.

Heavy oils (óleos pesados), óleos com densidade e viscosidade altas.

Black oils (óleo convencional), a forma mais comum do líquido de reservatório.

Volatile oils (óleos voláteis), óleos com densidade e viscosidade baixas.

Condensates (gás condensado), líquidos que condensam sob certas condições de temperatura e pressão.

2.2. Mecanismos de produção de petróleo

O comportamento dos reservatórios é ditado por forças viscosas, capilares e gravitacionais. Entre os fatores que influenciam este comportamento estão: as características geológicas, as propriedades rocha-fluido, os mecanismos de escoamento e as facilidades de produção (Thomas, 2001; Willhite, 1986).

Para que um poço produza, sua pressão de fundo deve ser inferior à pressão no reservatório. O fluido presente nas adjacências do poço tende, então, a se despressurizar devido ao contato com uma zona de pressão inferior, apesar de o contato com o fluido do resto do reservatório tentar manter sua pressão. A expansão dos fluidos não ocorre em conjunto com uma expansão do volume poroso e, deste modo, o volume adicional decorrente da expansão escoar para o poço. Com isto, a despressurização se propaga no reservatório e a forma de resposta do reservatório a essa queda de pressão determina o mecanismo natural de produção. Neste caso, a quantidade de óleo que pode ser recuperada varia de acordo com o mecanismo predominante.

Os reservatórios apresentam cinco tipos mais comuns de mecanismos naturais de produção, que são: influxo de água, gás em solução, expansão de fluido, drenagem gravitacional e capa de gás. Estes mecanismos, que também podem ocorrer de forma combinada, estão descritos a seguir (Thomas, 2001; Willhite, 1986).

2.2.1. Influxo de água

Um reservatório com influxo de água tem uma conexão hidráulica entre o reservatório e a rocha saturada com água que é chamada de aquífero. O aquífero pode ocupar parte do reservatório e, muitas vezes, está localizado na extremidade do campo como mostra a Figura 2.1.

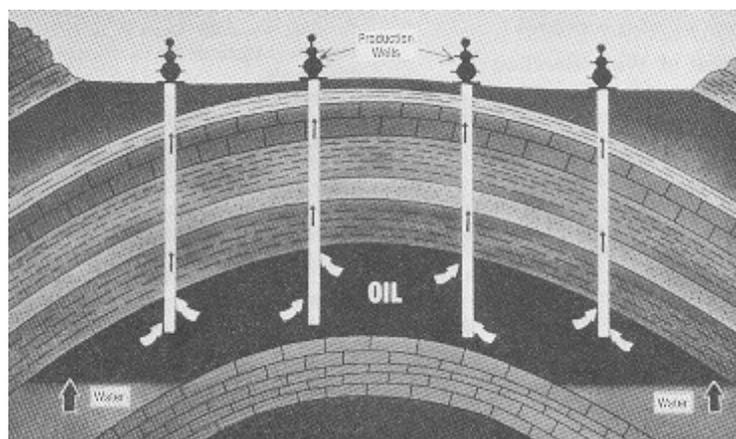


Figura 2.1. Reservatório com influxo d'água (Willhite, 1986).

A água presente no aquífero está comprimida (sob pressão). Quando a pressão do reservatório é reduzida pela produção de óleo, a água se expande e cria uma injeção de água natural no limite reservatório – aquífero. Deste modo, o efeito na produção de óleo é potencializado, já que a pressão do reservatório cai lentamente.

A energia do reservatório também é fornecida pela compressibilidade da rocha no aquífero. Quando o aquífero é grande e contém energia suficiente, a injeção de água pode ser governada pela taxa de fluido retirado. É necessário o controle da produção de óleo, visando minimizar a formação de caminhos preferenciais da água no seu percurso em direção ao poço, pois estes caminhos, uma vez formados, dificilmente podem ser dissipados. Em alguns reservatórios de influxo de água, é possível obter de 70 a 80% de fator de recuperação do óleo original *in place* (OOIP).

Alguns reservatórios de influxo de água são conectados a aquíferos que possuem quantidade de energia limitada. A extensão do aquífero e a capacidade dele fornecer energia ao reservatório são muito bem conhecidas durante o período de Recuperação Primária, a menos que exista uma informação geológica extensiva obtida durante a etapa de perfuração do poço. Geralmente, a pressão do reservatório é monitorada pela retirada do fluido, ou seja, a capacidade de injeção de água é medida pela taxa de produção de óleo.

Agora, quando o aquífero não pode fornecer energia suficiente ao reservatório, de modo que, a pressão não possa ser mantida durante a produção de óleo, o recurso de injeção de água na extremidade do reservatório pode ser utilizado. Os reservatórios com aquíferos grandes são, raramente, candidatos à injeção de água (Thomas, 2001; Willhite, 1986).

2.2.2. Gás em solução

O óleo cru, quando está à alta pressão, pode conter grandes quantidades de gás dissolvido. Quando a pressão do reservatório é reduzida pela retirada dos fluidos (produção de óleo), o gás sai da solução e desloca o óleo do reservatório para os poços de produção, como mostra a Figura 2.2.

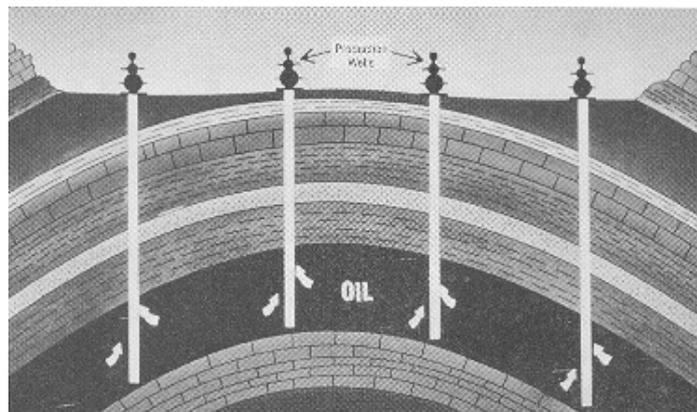


Figura 2.2. Reservatório com gás em solução (Willhite, 1986).

A eficiência dos reservatórios, com mecanismo de gás em solução, depende da quantidade de gás presente na solução, das propriedades do óleo e da rocha e da estrutura geológica do reservatório.

Neste tipo de reservatório, as recuperações são baixas, de 10 a 15% do OOIP. A causa das baixas recuperações está no fato de que o gás é mais móvel do que o óleo no reservatório. Quando a pressão do reservatório cai, o gás flui mais rápido que o óleo. Levando a uma depleção (esgotamento) rápida da energia do reservatório, que é verificada pelo aumento das razões gás/óleo (RGO) no campo (Willhite, 1986).

2.2.3. Expansão de fluido

Quando o óleo cru contém menos gás, do que o necessário, para saturar o óleo na pressão e temperatura do reservatório, diz-se que o óleo está subsaturado. Quando o óleo está altamente subsaturado, muita da energia do reservatório está armazenada sob a forma de compressibilidade da rocha e fluido. A pressão diminui rapidamente quando os fluidos são retirados de um reservatório subsaturado até que o ponto de bolha seja alcançado. E, então, o gás em solução se torna a fonte de energia para o deslocamento do fluido.

Um reservatório subsaturado é identificado por análises do fluido do reservatório, pelos gráficos de pressão/volume/temperatura (PVT) e por dados de pressão do reservatório. Estes reservatórios são fortes candidatos à injeção de água para manter a pressão alta e aumentar a recuperação de óleo (Willhite, 1986).

2.2.4. Drenagem gravitacional

A drenagem gravitacional pode ser um mecanismo de produção primária nos reservatórios que possuem comunicações verticais. É um processo lento, pois o gás precisa preencher os espaços ocupados pelo óleo. Entretanto, a migração do gás é rápida com relação à drenagem do óleo e as taxas de óleo são controladas pela taxa de óleo drenado.

O mecanismo de recuperação por drenagem gravitacional pode ser muito eficiente quando as condições da jazida são adequadas. Ela pode ser interpretada como um mecanismo de recuperação primária com liberação de gás em solução, com migração para a parte superior do reservatório por contra-corrente ou contra-fluxo.

A drenagem gravitacional também pode ser considerada um método de recuperação secundário (visto posteriormente) por injeção de gás, quando este fluido é injetado drenando o óleo mais denso (Willhite, 1986).

2.2.5. Capa de gás

Quando um reservatório possui uma grande capa de gás, como mostra a Figura 2.3, uma grande quantidade de energia está armazenada sob a forma de gás comprimido.

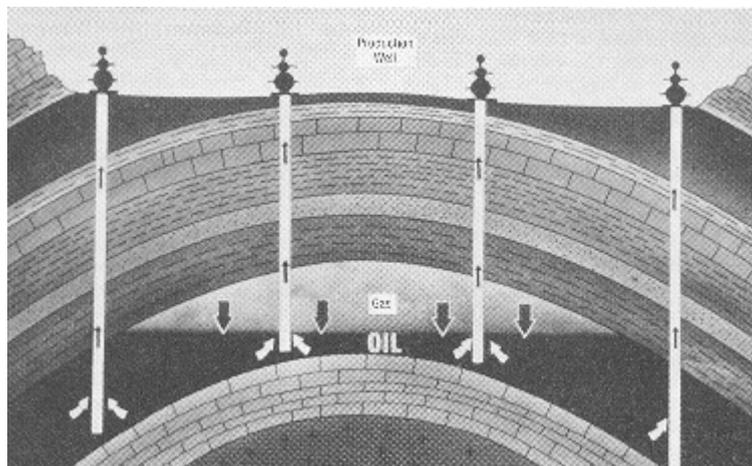


Figura 2.3. Reservatório com capa de gás (Willhite, 1986).

A capa de gás se expande quando os fluidos são retirados do reservatório, e o óleo é deslocado pela pressão que o gás exerce, ajudado também pela drenagem gravitacional (gravidade). A expansão da capa de gás é limitada pelo nível da pressão desejada no reservatório e pela produção de gás nos poços de produção.

Os reservatórios com grandes capas de gás, geralmente, não são considerados bom candidatos à injeção de água. Com isto, a pressão tem sido mantida, em alguns reservatórios, pela injeção de gás na capa de gás.

Os reservatórios de capa de gás que possuem uma zona de água subjacente podem ter uma injeção combinada de água e gás (Figura 2.4).

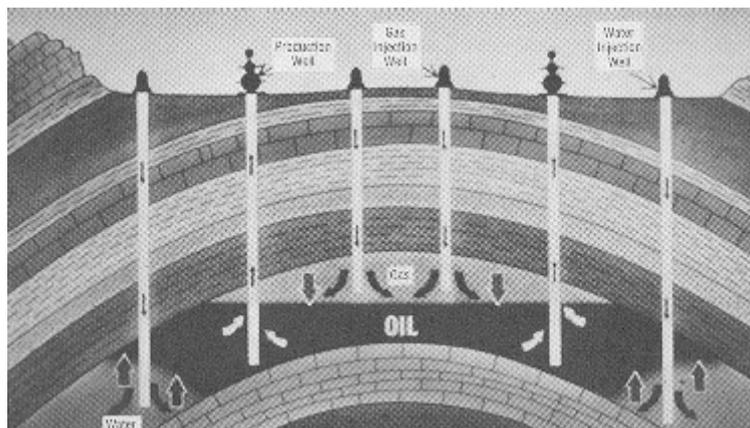


Figura 2.4. Injeção combinada de água e gás (Willhite, 1986).

É preciso ter muito cuidado nos projetos de injeção combinada de água e gás, pois existe o risco do óleo ser deslocado para dentro da região de capa de gás e ficar preso no final da injeção (Willhite, 1986).

2.3. Métodos de recuperação de petróleo

Os reservatórios, cujos mecanismos são pouco eficientes, e que, por consequência, retêm grandes quantidades de hidrocarbonetos após a exaustão da sua energia natural, são fortes candidatos ao emprego de uma série de processos que visam à obtenção de uma recuperação adicional. Esses processos são chamados de métodos de recuperação que, de uma maneira geral, tentam interferir nas características do reservatório que favorecem a retenção exagerada de óleo.

Quase tão antigos quanto à indústria do petróleo, os métodos de recuperação foram desenvolvidos para se obter uma produção maior do que aquela que se obteria, caso apenas a energia natural do reservatório fosse utilizada.

Baseadas na idéia de que as baixas recuperações eram resultados de baixas pressões nos reservatórios, as primeiras experiências buscavam fornecer pressão ao reservatório por meio da injeção de um fluido cuja finalidade era deslocar o fluido residente no meio poroso e

ocupar o espaço deixado por este. Como nem sempre o aspecto mais crítico do fluxo dos fluidos nos meios porosos é a baixa pressão, a simples injeção de fluidos para deslocar outros fluidos nem sempre resultava em sucesso. Como resultado da observação e da análise dos comportamentos dos meios porosos quando sujeitos a injeção de fluidos, surgiram os diversos processos que se conhecem atualmente.

A aplicação de um processo de recuperação é muito mais ampla que a simples intervenção em alguns poços, ou seja, a área de atuação é todo o reservatório, independente da simplicidade ou complexidade do método que está sendo utilizado.

Não é necessário esperar o declínio total da produção para se começar a injeção de fluidos no reservatório. Ao contrário, a boa prática de engenharia recomenda que a injeção seja iniciada bem antes que isso aconteça. Existe uma prática, chamada “manutenção de pressão”, que consiste na injeção de água e/ou gás ainda no início da vida produtiva do reservatório e, tem, por finalidade, manter a pressão em níveis elevados, preservando razoavelmente as características dos fluidos e do fluxo, ou seja, os métodos de recuperação são aplicados mesmo havendo condições de produção com recuperação primária.

A nomenclatura utilizada é baseada no seguinte critério: para processos cujas tecnologias são bem conhecidas e cujo grau de confiança na aplicação é bastante elevado, como é o caso da injeção de água e de gás, dá-se o nome de métodos convencionais de recuperação, para os processos mais complexos e cujas tecnologias ainda não estão satisfatoriamente desenvolvidas, dá-se o nome de métodos especiais de recuperação.

2.3.1. 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.

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 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 por ele à medida que ele 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.

2.3.1.1. Projetos de injeção

Dentre os métodos convencionais de recuperação, existe uma grande diversidade na maneira de se executar a injeção de um fluido. A opção por um dos diversos sistemas deve ser pautada pelos aspectos da sua viabilidade técnica e econômica.

Uma etapa de grande importância no projeto de injeção é a definição do esquema de injeção, isto é, a maneira como os poços de injeção e de produção vão ser distribuídos no campo de petróleo. Além de levar em conta as características físicas do meio poroso e dos fluidos envolvidos, o modelo escolhido deve:

- Proporcionar a maior produção possível de óleo durante um intervalo de tempo econômico e com o menor volume de fluido injetado possível;

- Oferecer boas condições de injetividade para se obter boa produtividade, resultando em vazões de produção economicamente atrativas; e,
- Ainda visando o aspecto econômico, fazer a escolha recair sobre um esquema em que a quantidade de poços novos a serem perfurados seja a menor possível, principalmente, no caso da aplicação do processo em um campo já desenvolvido.

Cada projeto é exclusivo para cada reservatório. Entretanto, existem aspectos que são comuns a todos os projetos, independente do reservatório ou até mesmo do fluido injetado, como é o caso da existência de poços de injeção e de produção.

Os projetos devem especificar aspectos como quantidade e distribuição dos poços de injeção e de produção, pressões e vazões de injeção, estimativas das vazões de produção e volumes de fluidos a serem injetados e produzidos. Esses dados, além de serem necessários para o dimensionamento dos equipamentos, são fundamentais para a viabilidade econômica do projeto.

Os esquemas de injeção dividem-se em três tipos principais: injeção na base, injeção no topo e injeção em malhas.

Para reservatórios planos, horizontais e de pouca espessura, pelo fato de não existirem pontos preferenciais para injeção de fluidos, os poços de injeção e de produção são distribuídos de maneira homogênea em todo o reservatório, como mostra a Figura 2.5.

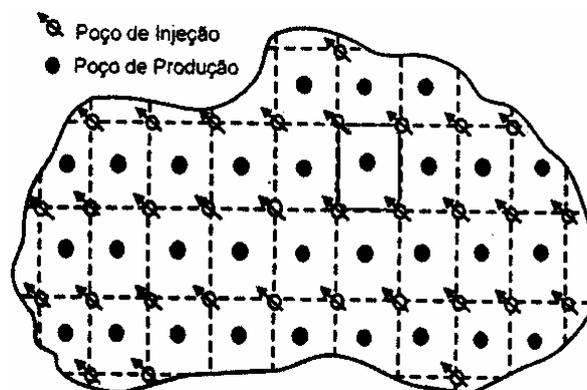


Figura 2.5. Exemplo de esquema de injeção em malha (Thomas, 2001).

Neste tipo de esquema verifica-se que ocorre a repetição de um determinado padrão ou arranjo dos poços de injeção e produção, razão pela qual é chamado de padrão repetido ou injeção em malhas.

Se o reservatório tiver uma certa inclinação e se deseja injetar água, os poços que alcançam a parte mais baixa do reservatório são transformados em poços de injeção. À medida que a água vai penetrando no meio poroso, o óleo vai sendo empurrado de baixo para cima, na direção dos poços de produção que se encontram situados na parte mais alta da estrutura. É como se fosse criado um aquífero artificial. Dá-se a esse esquema o nome de injeção na base. Se o fluido injetado fosse gás, os poços de injeção seriam localizados no topo da formação, e os de produção, na base, devido à diferença de densidade.

2.3.1.2. Fluidos injetados

Nos processos convencionais de recuperação de petróleo utiliza-se a água ou o gás natural como fluidos de injeção. A água de injeção pode ter quatro origens diferentes:

- 1-) água subterrânea, coletada em mananciais de subsuperfície por meio de poços perfurados para este fim;
- 2-) água de superfície, coletada em rios, lagos e etc.;
- 3-) água do mar;
- 4-) água produzida, isto é, a água que vem associada à produção de petróleo.

Normalmente a água, antes de ser injetada, deve ser submetida a um tratamento, de modo a torná-la mais adequada ao reservatório e aos fluidos nele existentes.

2.3.1.3. Injeção de água

Os projetos de injeção de água, de uma maneira geral, são compostos das seguintes partes: sistema de captação de água, que podem ser poços no caso de se injetar água subterrânea, ou um conjunto de bombas para o caso de se utilizar água de superfície ou água do mar; sistema de tratamento de água de injeção; sistema de injeção de água propriamente dito, que é composto por bombas, linhas, e poços de injeção; e sistema de tratamento e descarte de água produzida. Em certos casos, algumas dessas partes são dispensáveis (Thomas, 2001).

A injeção de água é, geralmente, o primeiro método convencional de recuperação aplicado no reservatório e seus custos operacionais são menores do que as outras técnicas mais comumente utilizadas na recuperação avançada de petróleo ou *enhanced oil recovery* (EOR).

Apesar da água a ser injetada no reservatório poder ter quatro origens diferentes, em muitos projetos de injeção a água utilizada é a água dos aquíferos, pois essa água é similar à água da formação e, é, geralmente, bastante salina não sendo apropriada nem para o consumo humano e nem para o consumo animal.

Durante o processo de injeção, a água injetada também é produzida com o óleo e, então, os dois fluidos são separados na superfície, a quantidade de óleo remanescente é removida e a água é, então, reinjetada e, apenas uma pequena quantidade de uma “nova” água é necessária.

A quantidade de água que é produzida juntamente com o óleo pode chegar até 99% da produção total, isto antes mesmo do custo com a injeção de água se tornar ineficaz economicamente. A injeção de água já tem suas vantagens, porém existem alguns aspectos que precisam ser melhorados, principalmente, quando fluidos imiscíveis, como óleo/água, óleo/gás, água/gás ou óleo/água/gás são colocados em contato na rocha reservatório, alterando

a capacidade da rocha de permear (transmitir) fluidos. Nesses casos, torna-se importante verificar os principais parâmetros que caracterizam a distribuição e o fluxo dos fluidos imiscíveis nos poros da rocha como tensão interfacial, molhabilidade e pressão capilar.

O encarecimento com a injeção de água se torna crucial quando tem que se trabalhar com muitos reservatórios. Nesse caso, outras tecnologias de EOR certamente poderão recuperar mais óleo de um dado reservatório.

Outros métodos estão sendo estudados para melhorar a tecnologia de injeção de água e, também, para estender sua aplicação a reservatórios com óleos mais viscosos, uma vez que, essa operação nesses tipos de reservatórios era impraticável.

O método de injeção de água pode não ser adequado para alguns casos. Entre os reservatórios mais comuns, para os quais não é indicado o uso de injeção de água, estão os que são heterogêneos e apresentam pouca continuidade, pois o efeito da injeção de água pode não chegar ao poço produtor. Em outros campos pode ocorrer o contrário, ou seja, a água escoar por fraturas ou caminhos preferenciais causando uma produção de água elevada desde o início da injeção.

Em determinadas situações que surgem ao longo da vida do reservatório, pode-se converter produtores em injetores para evitar custos elevados de perfuração e o fechamento de poços por produção elevada de água.

2.3.1.4. Injeção de gás

Nos projetos de injeção de gás natural, o gás pode ser injetado com a mesma composição com a qual é produzido ou após ser processado (Thomas, 2001).

O gás é injetado no meio poroso utilizando-se compressores que fornecem as pressões e as vazões necessárias para o processo. O processo não requer que o gás injetado se misture com o óleo do reservatório para deslocá-lo para fora do meio poroso. Na verdade, o nome

mais adequado para o método é processo não-miscível de injeção de gás. O papel do gás é de um simples agente mecânico de deslocamento.

As instalações para uma injeção de gás se diferenciam basicamente de outros sistemas de produção pela presença de compressores e poços para injeção de gás.

2.3.1.5. Reservas

Devido ao grau de conhecimento que se tem a respeito dos métodos convencionais de recuperação e à confiança na obtenção dos resultados ao empregá-los, as estimativas de produção devido ao emprego destes métodos são adicionadas às estimativas de produção devido à energia primária, quando se calcula as reservas de um determinado reservatório ou de uma determinada região (Thomas, 2001).

Estimativas feitas em diversos locais têm conduzido a um fator de recuperação médio de cerca de 30%, considerando-se apenas processos convencionais de recuperação, ou seja, de todo o óleo já descoberto, cerca de 30% pode ser recuperado por processos convencionais de recuperação.

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 das reservas está no desenvolvimento e aplicação de tecnologias que aumentem o fator de recuperação dos campos já descobertos. Ou seja, como é pouco provável que avanços significativos nas reservas sejam alcançados através de esforços exploratórios, 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 óleo original provado (OOIP), que é o volume percentual médio restante nos reservatórios após a recuperação convencional.

2.3.2. Métodos especiais de recuperação

O 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 método 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 nos quais 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 são 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 (Thomas, 2001).

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

2.3.2.1. Métodos térmicos

Em reservatórios cujos óleos são muito viscosos, a utilização de um processo convencional de recuperação fatalmente resulta em insucesso. A alta viscosidade do óleo

dificulta o seu movimento dentro do meio poroso, enquanto que o fluido injetado, água ou gás, tem uma mobilidade muito maior resultando em baixas eficiências de varrido e, por consequência, uma recuperação normalmente muito baixa.

A constatação de que, ao ser aquecido, o óleo tem a sua viscosidade substancialmente reduzida foi o ponto de partida para o desenvolvimento dos métodos térmicos.

O desenvolvimento inicial dos métodos térmicos buscava a redução da viscosidade do óleo através do seu aquecimento para aumentar a recuperação do petróleo. À medida que outros efeitos igualmente benéficos foram aparecendo, os processos foram se modificando, resultando nos diversos tipos de métodos que se tem atualmente.

Há dois tipos de métodos térmicos que diferem na maneira como é feito o aquecimento do fluido do reservatório. Em um deles o calor é gerado na superfície e em seguida transportado para o interior da formação, utilizando-se um fluido. É chamado de Injeção de Fluidos Aquecidos. No outro grupo o calor é gerado no interior do próprio reservatório a partir da combustão de parte do óleo ali existente. Este segundo processo é chamado de Combustão *in situ*.

Na injeção de fluidos aquecidos utiliza-se a água como meio para transportar o calor da superfície até o reservatório. A água é normalmente injetada na forma de vapor, mas pode também ser injetada a uma temperatura elevada, porém ainda no estado líquido. Têm-se, portanto, dois tipos de processos, a Injeção de Vapor e a Injeção de Água Quente.

Na combustão *in situ* se inicia por meio de uma injeção de ar aquecido, um processo de oxidação do óleo que vai gerando calor, que por sua vez intensifica a oxidação num processo crescente até se chegar a uma temperatura chamada “ponto de ignição”, a partir do qual está estabelecida a combustão. A partir daí, continuando-se a injetar ar frio, o processo tem continuidade. O calor gerado desencadeia processos que resultam no aumento do fator de recuperação.

2.3.2.2. Métodos miscíveis

Quando se trata de baixas eficiências de deslocamento, ou seja, o fluido injetado não consegue retirar o óleo para fora dos poros da rocha devido às altas tensões interfaciais, os métodos miscíveis são os indicados. Trata-se de processos em que se procura reduzir substancialmente e, se possível, eliminar as tensões interfaciais.

Quando dois fluidos que não se misturam estão em contato, entre eles se estabelece uma interface submetida a tensões interfaciais. Estas tensões de natureza físico-química desempenham um papel também nas relações rocha e fluido, podendo ser mais ou menos intensas, dependendo da natureza dos fluidos e da rocha. Caso o fluido injetado e o óleo sejam miscíveis, isto é, se misturem, não existe nem interfaces nem tensões interfaciais.

Os métodos miscíveis se ocupam da injeção de fluidos que venham a se tornar, ou que sejam, miscíveis com o óleo do reservatório, de tal modo que não existam tensões interfaciais. Dessa maneira, o óleo será totalmente deslocado para fora da área que for contatada pelo fluido injetado. Os fluidos que podem ser utilizados para deslocamento miscível são, preferencialmente, o dióxido de carbono, o gás natural e o nitrogênio.

2.3.2.3. Métodos químicos

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

Ao se adicionar uma substância tensoativa à água de injeção, na verdade está se fazendo um deslocamento miscível com água. O tensoativo, também chamado de surfactante, tem a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, que é uma propriedade termodinamicamente fundamental de uma interface, ampliando a eficiência de deslocamento, pois a tensão interfacial é uma medida de miscibilidade.

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.

A injeção de microemulsão 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 uma 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.

2.3.2.4. Outros métodos

Existem outros processos que têm sido pesquisados e que não se enquadram em nenhuma das categorias acima, como é o caso da recuperação microbiológica e da recuperação utilizando ondas eletromagnéticas.

A recuperação microbiológica é obtida a partir da utilização de diferentes microorganismos que, quando adequadamente escolhidos e através dos seus processos

biológicos no interior do reservatório, produzem uma série de substâncias que causam os mais diversos efeitos e que podem aumentar a recuperação de petróleo.

A recuperação através de ondas eletromagnéticas é um processo de aquecimento do reservatório por meio de ondas eletromagnéticas, campos elétricos, ocasionadas pela aplicação de uma diferença de potencial entre os poços do campo.

2.3.3. Eficiência de recuperação

A produção de hidrocarbonetos obtida de um projeto de injeção de fluidos pode ser avaliada numericamente, através de parâmetros chamados *eficiência de varrido (horizontal e vertical)* e *eficiência de deslocamento*.

A eficiência de varrido horizontal representa, em termos percentuais, a área em planta do reservatório que foi invadida pelo fluido injetado até um determinado instante, enquanto a eficiência de varrido vertical representa o percentual da área da seção vertical do reservatório que foi invadido pelo fluido injetado. O produto desses dois parâmetros define a chamada eficiência volumétrica, que é, portanto, a relação entre o volume do reservatório invadido pelo volume total do fluido injetado.

A eficiência de varrido horizontal depende do esquema de injeção (isto é, da maneira como os poços de injeção e produção estão distribuídos no reservatório), da razão de mobilidades entre os fluidos injetado e deslocado, e do volume de fluido injetado. A eficiência de varrido vertical depende da variação vertical da permeabilidade, da razão de mobilidades e do volume injetado.

A eficiência volumétrica não é suficiente para a determinação da quantidade de óleo deslocado. O fluido pode penetrar numa extensão muito grande do reservatório, porém a sua capacidade de retirar o óleo do interior dos poros é pequena. O parâmetro que mede a capacidade do fluido injetado de deslocar o óleo para fora dos poros da rocha chama-se

eficiência de deslocamento. Assim, enquanto a eficiência volumétrica exprime quanto do reservatório foi alcançado pelo fluido injetado, a eficiência de deslocamento exprime que percentual do óleo que existia inicialmente dentro dos poros dessa região e foi expulso pelo fluido injetado. A eficiência de deslocamento depende das tensões interfaciais entre o fluido injetado, a rocha e os fluidos do reservatório, e do volume injetado.

Para se obter boas recuperações, são necessárias que todas as eficiências sejam altas. Quando as eficiências de varrido são baixas, o fluido injetado simplesmente encontra caminhos preferenciais e se dirige rapidamente para os poços de produção, deixando grandes porções do reservatório intactas. Quando a eficiência de deslocamento é baixa, mesmo que as eficiências de varrido sejam altas, o fluido injetado não desloca apropriadamente o óleo para fora da região invadida.

2.4. Propriedades de rocha e fluidos

2.4.1. Saturação

Além de hidrocarbonetos, os poros de uma rocha-reservatório contêm água. E o conhecimento do volume poroso não é suficiente para se estabelecer as quantidades de óleo e/ou gás contidas nas formações. Para que essas quantidades sejam estimadas, é necessário se estabelecer que percentual do volume poroso é ocupado por cada fluido. Esses percentuais recebem o nome de *saturação*.

As saturações de óleo, água e gás formam o percentual do volume poroso (VP) ocupado por cada uma destas fases, ou seja:

$$\text{Saturação de Óleo: } S_o = V_o / V_p \quad (1)$$

$$\text{Saturação de Gás: } S_g = V_g / V_p \quad (2)$$

$$\text{Saturação de água: } S_w = V_w / V_p \quad (3)$$

$$S_o + S_g + S_w = 1$$

Ao ser descoberto, um reservatório de petróleo apresenta uma certa saturação de água, que recebe o nome de *água conata*.

2.4.2. Permeabilidade absoluta

Mesmo que uma rocha contenha uma quantidade apreciável de poros e dentro desses poros existam hidrocarbonetos em uma quantidade razoável, não há a garantia de que eles possam ser extraídos. Para que isso ocorra, é necessário que a rocha permita o fluxo de fluidos através dela.

Os fluidos percorrem o que se poderia chamar de “canais porosos”. Quanto mais cheios de estrangulamentos, mais estreitos e mais tortuosos forem esses canais porosos, maior será o grau de dificuldade para os fluidos se moverem no seu interior. Por outro lado, poros maiores e mais conectados oferecem menor resistência ao fluxo de fluidos.

A medida da capacidade de uma rocha permitir o fluxo de fluidos é chamada **permeabilidade**, expressa pela Lei de Darcy a partir da equação de deslocamento de fluidos em meios porosos. Quando existe apenas um único fluido saturando a rocha, esta propriedade recebe o nome de “permeabilidade absoluta”, (K).

A Figura 2.6 representa o fluxo de um fluido através de um meio poroso linear. O fluido tem viscosidade “ μ ” e o meio poroso tem comprimento “L” e a seção reta (área aberta ao fluxo) “A”. Segundo a equação, a vazão “q” através do meio poroso é diretamente proporcional à área aberta ao fluxo, ao diferencial de pressão ($P_1 - P_2$) e inversamente proporcional ao comprimento e à viscosidade. A permeabilidade é uma constante de proporcionalidade característica do meio poroso.

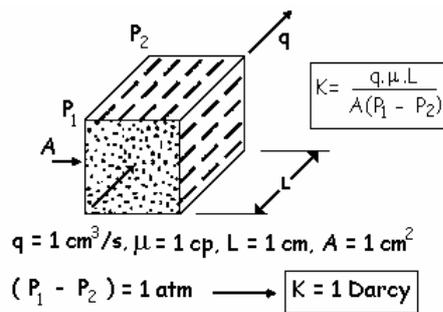


Figura 2.6. Fluxo Linear (Thomas, 2001).

2.4.3. Permeabilidade efetiva

Uma rocha-reservatório contém sempre dois ou mais fluidos, de modo que a permeabilidade absoluta não é suficiente para se medir a facilidade com que determinado fluido se move no meio poroso.

No caso da existência de mais de um fluido, a facilidade com que cada um se move é chamada “permeabilidade efetiva” ao fluido considerado. Por exemplo, se em um meio poroso estão fluindo água e óleo, tem-se permeabilidade efetiva à água e permeabilidade efetiva ao óleo. Assim, as permeabilidades efetivas ao óleo, ao gás e à água têm por símbolos K_o , K_g e K_w , respectivamente.

As permeabilidades efetivas aos fluidos dependem das saturações de cada um dos fluidos no meio poroso. A cada valor de saturação de um fluido corresponde um valor de permeabilidade efetiva àquele fluido. A Figura 2.7 apresenta curvas de permeabilidade efetiva ao óleo e à água em função da saturação de água.

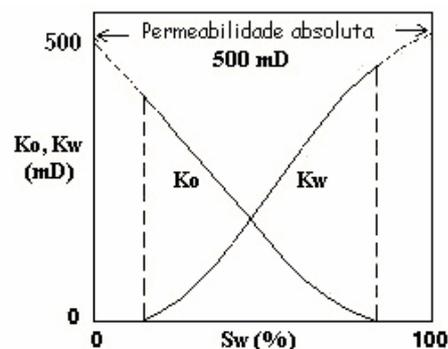


Figura 2.7. Curvas de permeabilidade efetiva versus saturação de água (Thomas, 2001).

Considerando um experimento no qual se injeta óleo continuamente em uma das bases de um meio poroso cilíndrico inicialmente 100% saturado de água, a injeção se processa de tal forma que os fluidos produzidos (óleo e água) são coletados na face oposta. Enquanto o volume de óleo injetado é suficientemente pequeno, o óleo não forma uma fase contínua e não consegue fluir (sua permeabilidade efetiva é nula). Nesta fase apenas a água é produzida. Apesar de imóvel, a presença do óleo, mesmo em quantidades pequenas, reduz o espaço para a água se deslocar, fazendo com que sua permeabilidade efetiva seja inferior à permeabilidade absoluta do meio poroso.

A partir de uma certa saturação de óleo denominada de “crítica”, o óleo começa a fluir, iniciando um fluxo bifásico água – óleo. À medida que a injeção de óleo continua e a sua saturação aumenta, K_o cresce, enquanto K_w decresce. O experimento termina quando a saturação de água atinge um valor tal que ela pára de fluir, chamada de saturação irreduzível (correspondente à K_w igual a zero). A partir deste ponto haverá apenas fluxo de óleo.

Considerando agora o processo inverso, ou seja, o meio poroso inicialmente 100% saturado com óleo no qual injeta-se continuamente água. A água começa a fluir somente quando a sua saturação irreduzível for atingida. Quanto ao óleo, a saturação vai decrescendo até atingir a chamada “saturação de óleo residual” (S_{or}), quando então pára de fluir.

2.4.4. Permeabilidade relativa

Nos estudos de reservatórios, utilizam-se, comumente, os valores de permeabilidade após submetê-los a um processo de normalização. Normalizar os dados de permeabilidade nada mais é que dividir todos os valores de permeabilidade efetiva por um mesmo valor de permeabilidade escolhido como base. Ao resultado da normalização dá-se o nome de permeabilidade relativa.

O valor de permeabilidade relativa mais utilizado como base é a permeabilidade absoluta. Assim, pode-se definir:

$$\text{Permeabilidade Relativa ao Óleo: } K_{ro} = K_o / K \quad (4)$$

$$\text{Permeabilidade Relativa ao Gás: } K_{rg} = K_g / K \quad (5)$$

$$\text{Permeabilidade Relativa à Água: } K_{rw} = K_w / K \quad (6)$$

A Figura 2.8 apresenta curvas de permeabilidade relativa à água e ao óleo versus saturação de água.

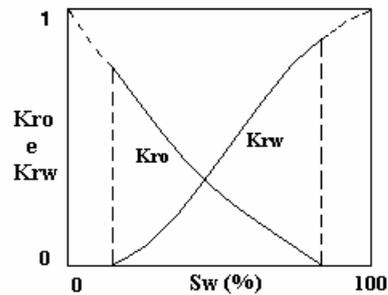


Figura 2.8. Curvas de permeabilidade relativa versus saturação de água (Thomas, 2001).

Observa-se que a permeabilidade relativa nada mais é que a permeabilidade efetiva tornada adimensional. A permeabilidade relativa varia de zero (inexistência de fluxo) a 1 (meio poroso 100% saturado).

2.4.5. Mobilidade

A mobilidade (Fator de Resistência) de um fluido é definida como a relação entre a sua permeabilidade ao meio poroso (K) e a sua viscosidade (μ). Por exemplo, a mobilidade do óleo (fluido deslocado) é dada por $\lambda_o = K_o / \mu_o$ (K_o é a permeabilidade efetiva ao óleo) e a da água (fluido injetado) por $\lambda_w = K_w / \mu_w$ (K_w é a permeabilidade efetiva à água). Assim como as permeabilidades efetivas, as mobilidades também dependem das saturações. A razão de mobilidade água – óleo pode ser descrita como:

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{K_w / \mu_w}{K_o / \mu_o} \quad (7)$$

Observa-se que quanto maior for a razão de mobilidade menor será a eficiência de deslocamento de óleo, uma vez que, devido à sua maior mobilidade, o fluido injetado tenderá a “furar” o banco de óleo, criando caminhos preferenciais entre os poços injetores e os produtores, desenvolvendo os chamados *viscous fingering* (Figura 2.9) e, conseqüentemente, canalizações. Para que isso não ocorra, a razão de mobilidade deve ser menor que 1 (geralmente, utiliza-se soluções de polímeros para o aumento da viscosidade da fase deslocante ou injeção de vapor para reduzir a viscosidade do óleo), nesse caso, não há formação de *viscous fingering* e o processo é dito controlado (Lake, 1989).

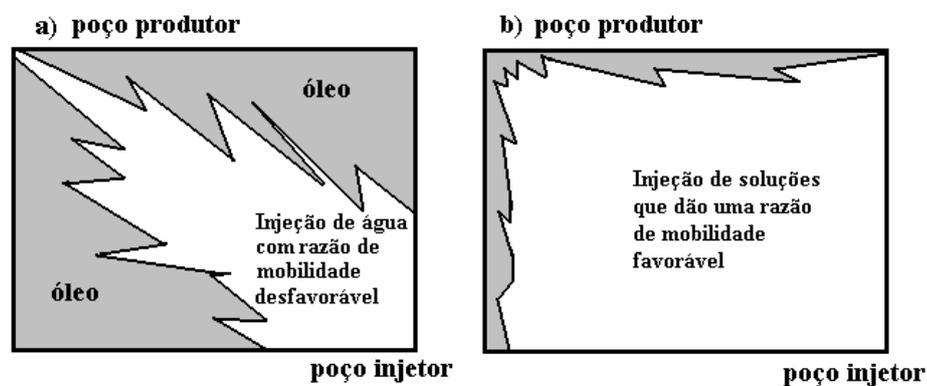


Figura 2.9. Fenômeno do *viscous fingering* que ocorre na injeção de água, comparando com injeção de soluções poliméricas onde tal efeito não é observado (Sorbie, 1991).

Os poços produtores devem ser perfurados em locais diferentes do aquífero e da capa de gás para evitar a formação dos *fingers*, pois os gases, por terem maior mobilidade, invadem a região de produção diminuindo muito e, até, inviabilizando a produção de óleo.

2.4.6. Fator de resistência e fator de resistência residual

A aplicação de soluções (ex.: polímeros ou soluções de tensoativo de viscosidade alta) para controle de mobilidade tem grande penetração no interior da formação, sendo, portanto, fundamentais para determinação de comportamento de um fluido, determinar, nas condições dinâmicas do reservatório, parâmetros como: fator de resistência, fator de resistência residual e adsorção.

O fator de resistência é usado para descrever o efeito da redução da mobilidade por meio do aumento da viscosidade da água (μ_w) e da diminuição da permeabilidade da água e a mobilidade da solução injetada (μ_s). E, a partir da equação 7, a mobilidade com relação à solução fica:

$$F_R = \frac{K_w \mu_s}{\mu_w K_s} \quad (8)$$

O fator de resistência residual é usado para descrever a redução da permeabilidade e é definido como a relação entre a mobilidade da água antes e depois da injeção da solução utilizada.

$$F_{RR} = \frac{K_{wa} \mu_w}{\mu_w K_{wd}} = \frac{K_{wa}}{K_{wd}} \quad (9)$$

Em que: F_R é fator de resistência; F_{RR} é fator de resistência residual; K_w é a permeabilidade à água; K_s é a permeabilidade da solução injetada; K_{wa} é a permeabilidade à água antes da injeção da solução; K_{wd} é a permeabilidade à água depois da injeção da solução; μ_w é a viscosidade da água; μ_s é a viscosidade da solução injetada.

2.4.7. Porosidade

Geralmente, a rocha é composta por grãos ligados uns aos outros por um material denominado de cimento e por um outro material muito fino chamado de matriz (Figura 2.10).

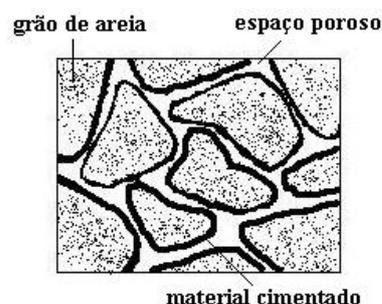


Figura 2.10. Representação de um meio poroso.

O volume total ocupado por uma rocha reservatório é a soma do volume dos materiais sólidos (grãos, cimento e matriz) e do volume dos espaços vazios existentes entre eles. O volume de espaços vazios é também chamado de volume poroso. A porosidade da rocha fornece espaços para a acumulação de óleo e gás, além de fornecer à rocha capacidade de absorver e reter fluidos (Allen, 1993).

Porosidade absoluta (ϕ) é a razão entre o volume de todos os poros (V_V), interconectados ou não, e o volume total da rocha (V_R). A porosidade absoluta não é útil na caracterização de reservatórios, pois alguns poros podem estar isolados e não conectados aos canais porosos do reservatório (Mohaghegh *et al.*, 1996). A razão entre o volume dos poros interconectados e o volume total da rocha dá-se o nome de porosidade efetiva.

$$\phi = \frac{V_P}{V_R} \quad (10)$$

O valor de porosidade mais importante é a porosidade efetiva, pois esta representa o volume máximo de fluidos que pode ser extraído da rocha. A porosidade efetiva é determinada somente em laboratório (Mohaghegh *et al.*, 1996 e Craft, 1991). A porosidade pode ser expressa em fração ou em porcentagem.

2.4.8. Molhabilidade

A molhabilidade, um fenômeno de superfície, passou a ser mais bem conhecida a partir dos estudos de Thomas Young (1805) e Willard Gibbs (1906), onde o primeiro afirmou que o equilíbrio das forças atrativas entre as partículas do fluido e as do sólido faria com que o fluido formasse um determinado ângulo com o sólido. No entanto, Gibbs relacionou o ângulo de contato não a um balanço de forças, mas ao conceito de energia de superfície, quando propôs que a linha trifásica entre um sólido insolúvel e dois fluidos se deslocaria

sobre a superfície sólida até que atingisse um ponto em que qualquer deslocamento na linha criaria um acréscimo na energia livre, associada à linha trifásica. Essa condição de equilíbrio ficou conhecida como equação de Young.

A interação existente entre a superfície sólida e as fases fluidas presas nos espaços porosos influencia tanto na distribuição destes fluidos quanto nas propriedades dos fluxos. Quando duas fases fluidas são colocadas em contato com a superfície sólida uma das fases é mais atraída pelo sólido do que a outra. Essa fase, que é mais atraída, é definida como fase molhante (formando um filme), e a outra como não molhante (formando uma gota).

A molhabilidade é explicada, quantitativamente, pelo balanço de forças existente entre as duas fases imiscíveis, exatamente na linha de contato entre os dois fluidos (água e óleo) e o sólido (Figura 2.11).

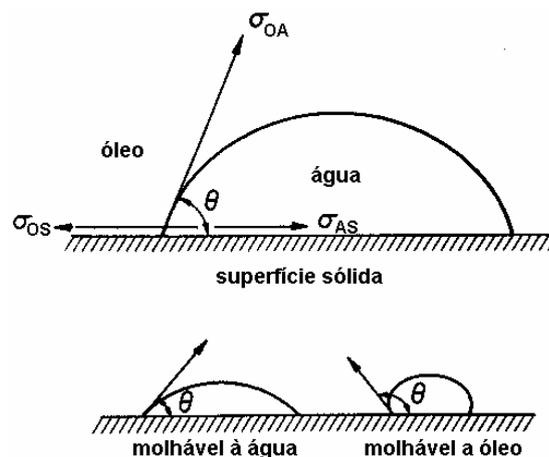


Figura 2.11. Molhabilidade do sistema óleo/água/superfície sólida.

A Figura 2.11 mostra que a água se difunde (espalha) mais preferencialmente do que o óleo. As forças que estão presentes na linha de contato são, σ_{OS} , que é a tensão interfacial entre o sólido e a fase oleosa, σ_{AS} , que é a tensão interfacial entre o sólido e a fase aquosa e, σ_{OA} , que é a tensão interfacial entre as fases oleosa e aquosa. O ângulo de contato, θ , é medido pela tangente da interface, na linha de contato, através da fase aquosa por σ_{OA} . No equilíbrio, a soma das forças que atuam ao longo da linha de contato é zero, resultando na equação de Young:

$$\sigma_{OS} - \sigma_{AS} = \sigma_{OA} \cdot \cos \theta \quad (11)$$

No geral, para sistemas molháveis à água, $\theta = 0^\circ$, para sistemas molháveis a óleo, $\theta = 180^\circ$ e, para sistemas com molhabilidade intermediária, $\theta = 90^\circ$. A molhabilidade é uma função complexa das propriedades do sólido e do fluido. Grandes variações no ângulo de contato podem ser obtidas por uma seleção apropriada de pares de fluidos ou sólidos.

Uma questão importante sobre a equação de Young é que em sua dedução foi empregado um sistema ideal, em que não foram considerados diversos fatores que modificam os ângulos e os diferem dos valores previstos, como por exemplo, a rugosidade, que possui a tendência de afastar o ângulo de contato ainda mais do valor de 90° , a heterogeneidade, onde sólidos com diferentes elementos apresentam variações na tensão interfacial, a contaminação e a mobilidade das superfícies. Além disso, também não se levou em conta as propriedades do líquido como a composição, a viscosidade e a adição de agentes tensoativos que modificam a tensão interfacial entre líquidos.

Os grãos da rocha matriz são cobertos por um filme de água, permitindo que hidrocarbonetos ocupem os espaços porosos. A molhabilidade do reservatório é de difícil determinação, pois o processo de corte de testemunhos e de preparação destes para ensaios em laboratório pode alterar as características de molhabilidade (Allen, 1993).

A molhabilidade é uma das principais características da formação, pois determina a eficiência da produção de hidrocarbonetos. Em geral, a formação molhável a água favorece a produção de óleo muito acima da de água (Maitland, 2000).

Há vários experimentos para medir a molhabilidade de um meio poroso (Guan *et al.*, 2002). Os ensaios *Amott* e *US Bureau of Mines* (USBM) são os métodos quantitativos mais utilizados para análise de testemunhos. Entretanto, estes métodos não distinguem tipos diferentes de molhabilidade como a fracional ou a mista. Já medidas de relaxação utilizando a ressonância magnética nuclear (RMN) para caracterizar a molhabilidade são baseadas em

observações de que as superfícies do meio poroso contribuem muito para as taxas de relaxação dos fluidos nos poros e que a RMN é sensível a detalhes dos filmes de fluido na superfície.

O estudo da molhabilidade e da distribuição de fluidos no meio poroso tem sido realizado, também, por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Este método consiste na visualização de amostras de rocha com fluidos (óleo e salmoura) sem a utilização de resfriamento, conseqüentemente, observa-se a dinâmica de embebição do fluido molhante na presença de um fluido não-molhante (Combes *et al.*, 1998).

A molhabilidade pode ser manipulada através de mudanças na composição da salmoura injetada, o que levará a uma melhora na eficiência da recuperação de óleo. O tratamento da água injetada e a modificação de sua composição são importantes para evitar danos à formação e diminuir a acidez e a corrosão e tem um efeito altamente significativo no óleo cru, na salmoura e nas interações da rocha o que é evidenciado na recuperação de óleo pela operação de injeção de água e embebição espontânea.

Mudanças na recuperação de óleo são claramente demonstradas com as mudanças na molhabilidade, através do ajuste na composição da salmoura a ser injetada e, é um novo método utilizado para aumentar a recuperação de óleo a um custo relativamente baixo.

2.5. 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 anfífilas, ou seja, moléculas que possuem em sua estrutura duas solubilidades diferentes associadas (Mittal, 1979). Estas substâncias possuem, na mesma molécula, grupos polares (hidrofílicos), com afinidade pela água, e grupos apolares (hidrofóbicos) com afinidade por compostos orgânicos (entre eles, óleo), como mostra a Figura 2.12.

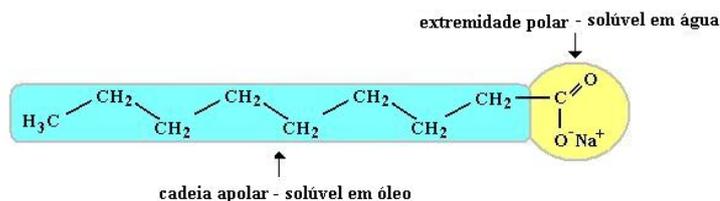


Figura 2.12. Molécula tensoativa.

Para entender a atuação do tensoativo, independentemente da aplicação e da área de interesse, é preciso entender quais são as características dessas moléculas, que conferem estas propriedades diferentes, em relação a outros solutos não tensoativos.

Os tensoativos têm como principal objetivo agir como conciliador entre compostos sem afinidade, pela alteração da tensão interfacial. Esta definição é geral, sempre que se trata de efeitos de tensoativos. De acordo com os conceitos envolvidos e a área de aplicação existem inúmeras classificações para estas substâncias, como exemplificado na Tabela 2.2, de acordo com o principal efeito observado.

Tabela 2.2. Classificação dos tensoativos.

• Emulgador	• Surfactante	• Espumante
• Dispersante	• Desengraxante	• Espalhante
• Umectante	• Lubrificante	• Emoliente
• Detergente	• Antiestático	• Penetrante
• Antiespumante	• Amaciante	• Solubilizante

Em todas estas classificações, têm-se efeitos de conciliação entre compostos sem afinidade, quer sejam líquidos imiscíveis, sólidos e líquidos, líquidos e gases ou gases e sólidos.

2.5.1. Grupos polares e apolares presentes no tensoativo

Dentre os grupos apolares, destacam-se as cadeias carbônicas com mais de 10 átomos de carbono e os anéis aromáticos, como mostra a Figura 2.13.



Figura 2.13. Grupos apolares presentes em moléculas tensoativas.

Quanto aos grupos polares, destacam-se grupos iônicos e não-iônicos, como mostrados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Grupos polares (iônicos e não-iônicos) presentes em moléculas tensoativas.

Grupos iônicos		Grupos não-iônicos	
• Carboxilas	- COO ⁻	• Hidroxilas	- OH
• Grupos sulfônicos	- SO ₃ ⁻	• Aminas	- NH ₂
• Sulfatos	- OSO ₃ ⁻	• Cadeias alcoxiladas	- (CH ₂ CH ₂ O) _n - H
• Quaternários de amônio	- NR ₃ ⁻		

De acordo com a natureza do grupo hidrofílico, os tensoativos são classificados em três grupos principais: tensoativos iônicos, não-iônicos e anfóteros.

2.5.2. Tensoativos iônicos

Estes tensoativos são caracterizados em função da carga elétrica da parte hidrofílica, classificando-se em dois grupos:

2.5.2.1. Tensoativos aniônicos

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

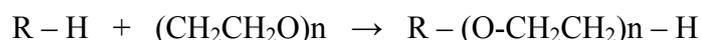
2.5.2.2. Tensoativos catiônicos

A dissociação desses tensoativos em água origina íons carregados positivamente na superfície ativa. Os principais representantes desta classe são os sais quaternários de amônio.

2.5.3. Tensoativos não-iônicos

Esta classe de tensoativos apresenta-se como moléculas não dissociadas em solução aquosa e sua solubilidade média se deve à presença de grupos hidróxi ou polioxietilênicos contidos na estrutura (Attwood e Florence, 1983).

Um grande grupo de compostos que representa estes tensoativos é obtido pela condensação de moléculas de óxido de etileno, como mostra a reação abaixo:



Os tensoativos não-iônicos apresentam características bem particulares, são compatíveis quimicamente com a maioria dos outros tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pelo pH. Estes aspectos combinados aumentam, consideravelmente, as suas possibilidades de aplicação, tornando-os bastante atrativos industrialmente.

2.5.4. 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 betaínas são os principais representantes desta classe.

2.5.5. Mecanismo de ação dos tensoativos

Em virtude da dupla característica de afinidade presente na molécula do tensoativo, estes tendem a se concentrar na interface de um sistema, quando em baixas concentrações, onde a molécula se orienta com a parte hidrofóbica voltada para o ar ou outra substância de pouca afinidade com a água (por exemplo, o óleo) e a parte hidrofílica voltada para a fase aquosa.

Esta característica de orientação da molécula é a principal diferença dos tensoativos em relação a outros solutos, tais como, sais orgânicos que tendem a se distribuir por toda solução. Quando em altas concentrações, os tensoativos saturam a interface e, se encontram, também, no seio da solução em forma de monômeros ou monômeros e micelas.

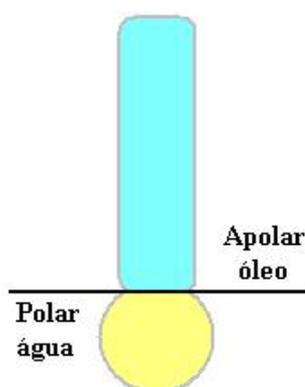


Figura 2.14. Orientação dos tensoativos na interface de um sistema.

2.5.6. Concentração micelar crítica

A concentração micelar crítica (c.m.c.) 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 (Akhter, 1997; Benito *et. al* 1997; Ysambertt *et. al* 1998; Ma *et.al* 1998), como mostra a Figura 2.15.

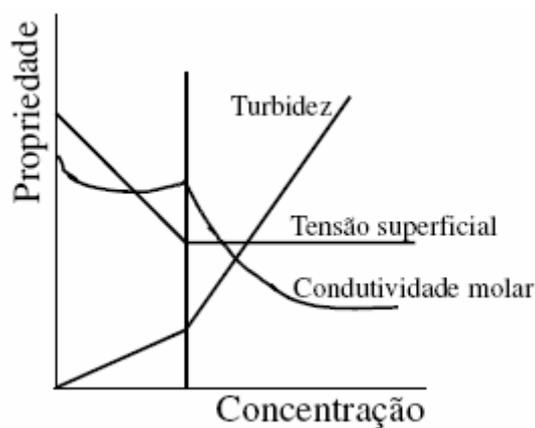


Figura 2.15. Determinação da c.m.c. utilizando algumas propriedades físicas.

Em soluções diluídas, os tensoativos atuam como eletrólitos típicos na forma de monômeros, orientam-se preferencialmente nas interfaces de forma a reduzir a tensão interfacial. A água atrai, por forças eletrostáticas, os grupos polares enquanto que a parte hidrofóbica é repelida pela fase aquosa (Toral, 1973).

À medida que se aumenta a quantidade de tensoativo a ser dissolvida em um determinado solvente tende-se a um valor limite de concentração que determina a saturação na interface. A partir daí, as moléculas não podem mais se adsorver e inicia-se o processo de formação espontânea de agregados moleculares chamados de micelas (Nome *et al.*, 1982). Em um agregado iônico, a parte hidrofóbica do tensoativo se agrupa no interior da micela de forma a se ter um mínimo de superfície em contato com a água, enquanto que as extremidades polares ficam dirigidas para o meio aquoso, esta estrutura é denominada como *micela direta*. Quando ocorre o contrário, as cabeças polares voltadas para o centro e as cadeias carbônicas voltadas para o meio, a estrutura formada é denominada *micela inversa* (Figura 2.16).

A concentração, a partir da qual ocorre o processo de micelização, a uma determinada temperatura, é chamada de concentração micelar crítica (c.m.c.), que é uma característica de cada tensoativo e dependente da temperatura, da natureza do meio e das impurezas presentes.

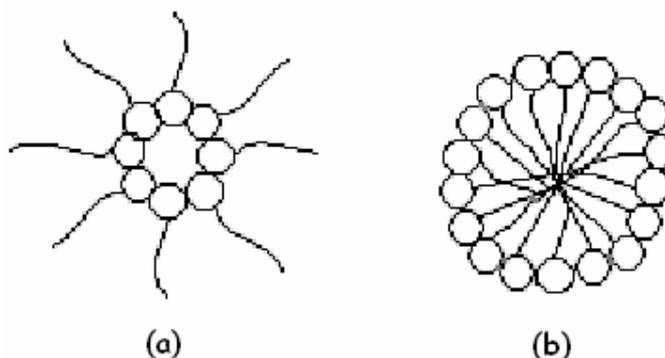


Figura 2.16. (a) micela inversa e (b) micela direta.

2.5.6.1. Fatores que afetam a c.m.c.

Os principais fatores que modificam a c.m.c. estão diretamente relacionados com certas características de estrutura e aos efeitos de temperatura e força iônica.

A regra geral para os tensoativos iônicos afirma que o aumento de um grupo metileno a uma determinada molécula pode reduzir à metade o valor da c.m.c. inicial, entretanto, para cadeias com mais de 16 átomos de carbono este feito não é tão apreciável, devido ao efeito espiral que acontece na cadeia quando em solução (Mukerjee, 1967).

Um efeito ainda mais pronunciado é verificado para os tensoativos não-iônicos, onde o acréscimo de um grupo CH_2 à molécula causa o decréscimo da c.m.c. até, aproximadamente, um terço do valor inicial (Shinoda *et. al*, 1963).

Há uma diferença pronunciada entre a c.m.c. de tensoativos iônicos e não-iônicos possuidores de regiões hidrofóbicas idênticas. Os menores valores de c.m.c. dos tensoativos não-iônicos são explicados em termos da ausência de trabalho elétrico necessário à formação das micelas.

Um estudo detalhado sobre o efeito da natureza do grupo polar de tensoativos iônicos nas propriedades das micelas foi feito por Anacker em 1971 e Jacobs em 1976. Estes autores concluíram que as possíveis interações com o solvente e a distância entre a região elétrica que circunda o contra-íon e a carga do centro do tensoativo se constituem nos principais fatores que controlam o tamanho da micela.

2.5.7. Ponto de Kraft

O *ponto de Kraft* é observado somente nos tensoativos iônicos, de modo que a partir de uma dada temperatura, sua solubilidade cresce exponencialmente. Somente acima deste valor, *temperatura de Kraft*, é que se inicia o processo de micelização (Rouviere e Faucompre, 1983; Krafft e Wiglow, 1985). Isto é explicado pelo fato dos monômeros de tensoativo terem sua solubilidade limitada enquanto que as micelas são mais solúveis.

Através da Figura 2.17 (Shinoda *et al.*, 1963), observa-se que abaixo do ponto de Kraft a solubilidade do tensoativo é muito baixa para micelização e os tensoativos se encontram sob a forma de monômeros. Para concentrações mais altas, em que a c.m.c. foi atingida, quando a temperatura aumenta, até a temperatura de Kraft, a solubilidade aumenta grandemente. Acima do ponto de Kraft, uma máxima redução na tensão superficial ou interfacial ocorre na c.m.c.

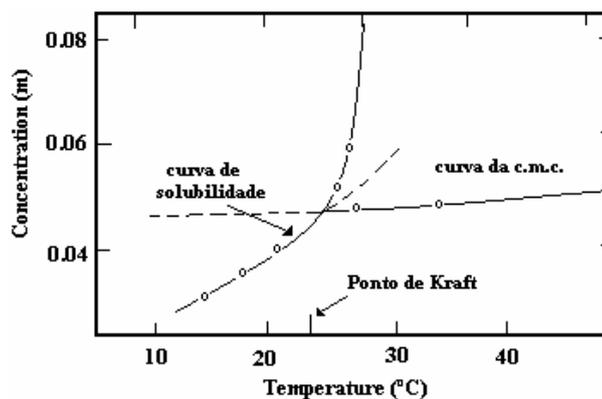


Figura 2.17. Exemplo de diagrama de fases para um tensoativo em solução aquosa, mostrando a c.m.c. e o ponto de Kraft (Shinoda *et al.*, 1963)

2.5.8. Ponto de Turbidez

Os tensoativos não-iônicos não exibem o ponto de Kraft. Ao contrário dos iônicos, a solubilidade dos tensoativos não-iônicos diminui com o aumento da temperatura, e esses podem perder suas propriedades tensoativas acima de uma determinada temperatura denominada como *temperatura de turbidez* ou *ponto de turbidez*. Isto ocorre porque, acima do

ponto de turbidez, há a formação de duas fases, uma com alta concentração de tensoativos, chamada de *coacervato*, e outra com baixa concentração de tensoativos, chamada de *diluída*, e esta separação em duas fases é, normalmente, acompanhada por um aumento da turbidez da solução, que pode ser observada visualmente (Schramm, 2000).

2.5.8.1. Influência da estrutura molecular

O número de unidades de óxido de etileno (OCH_2CH_2), responsáveis pelo comprimento da cadeia hidrofílica do tensoativo não-iônico, apresenta uma influência bastante importante na temperatura de turbidez. O aumento do número de (OCH_2CH_2), dos álcoois polietoxilados e dos alquilfenóis polietoxilados tendem a elevar a temperatura de turbidez, isto porque o óxido de etileno aumenta a solubilidade do tensoativo na água.

2.5.8.2. Influência dos aditivos

Os efeitos dos aditivos sobre a temperatura de turbidez dos tensoativos não-iônicos foram amplamente estudados. Os aditivos comumente estudados são:

- Eletrólitos: O aumento da concentração de um sal, dentro de um sistema contendo tensoativos não-iônicos, altera a temperatura de turbidez reduzindo a solubilidade do tensoativo na água, isto é provocado por um efeito normal do sal, principalmente o ânion. O cátion tem uma influência menos importante, pois pode formar complexos com os átomos de oxigênio das funções éter do tensoativo. Os íons se classificam seguindo uma ordem, decrescente do seu poder de ionização (série de Hofmeister): os cátions, Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , ...; os ânions, SO_4^{2-} , CH_3COO^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , I^- , SCN^- , ClO_4^- , ...

- Compostos Orgânicos: A presença destes compostos, numa solução de tensoativos não-iônicos, altera o comportamento ou a temperatura de turbidez do tensoativo e a solubilização destes compostos pelo tensoativo afeta diretamente sua solubilidade em água, seja através das interações com a cadeia hidrofóbica do tensoativo, seja pelas interações com os grupos de óxido de etileno do tensoativo (Attwood e Florence, 1983).
- Outros tensoativos (particularmente espécies iônicas): A temperatura de turbidez dos tensoativos não-iônicos em solução aquosa aumenta pela adição de tensoativos iônicos, isto pode ser atribuído pela formação de micelas mistas, de modo que as repulsões coulombianas estabilizam o sistema. Por exemplo, a adição de 0,2% de dodecil sulfato de sódio dentro de uma solução com 0,002% de nonifenol polietoxilado, altera a temperatura de turbidez aumentando-a de 2 a 3 °C (Shinoda *et al.*, 1963).

2.5.9. Balanço hidrofílico-lipofílico (BHL)

Uma das principais propriedades decorrente da natureza anfifílica das moléculas tensoativas é a capacidade de emulsionar uma mistura de dois líquidos imiscíveis. Os tensoativos que apresentam esta característica são, particularmente, chamados de agentes emulsificantes e atuam facilitando a emulsificação.

Griffin (1949 e 1954) introduziu a noção semi-empírica de balanço hidrofílico-lipofílico (hidrofóbico) com a finalidade de selecionar o melhor tensoativo a ser utilizado na formulação de uma emulsão. O BHL é uma tentativa de quantificar os efeitos das contribuições das partes polar e apolar existentes na estrutura da molécula. Esta escala foi introduzida para caracterizar os tensoativos não-iônicos utilizando, como grupo hidrofílico, o óxido de etileno. A predominância de uma destas partes dará à molécula anfifílica características específicas e determinará os tipos de aplicações de cada uma (Berthod, 1983).

A Tabela 2.4 mostra a escala de BHL, para tensoativos não-iônicos, e sua afinidade com a água. O valor 20 corresponde a um percentual de 100% de caráter hidrofílico. Um tensoativo com BHL igual a 10 tem as frações em peso das partes hidrofílica (óxidos de etileno) e hidrofóbica iguais, ou seja, tem igual afinidade tanto pelo o óleo quanto pela água.

Tabela 2.4. Faixas de BHL e suas aplicações.

Faixa de BHL	Aplicação	Nonilfenóis Etoxilados (mols de EO)	Álcoois Laurílicos Etoxilados (mols de EO)
4 - 6	Emulsionante A/O	1,8	-
7 - 9	Umectante	4,0	2 a 3
8 - 19	Emulsionante O/A	4 a 40	3 a 23
13 - 15	Detergente	9,5 a 15	9
10 - 18	Solubilizante	5 a 40	6 a 23

Obs.: EO (óxidos de eteno). Fonte: Conde, 2003.

Apesar do BHL poder orientar na escolha do tensoativo mais adequado, existem outros fatores como estrutura do substrato, condições do meio, temperatura, etc. que também são decisivos na escolha. De acordo com a aplicação e as faixas de BHL, pode-se escolher os tensoativos mais apropriados, como mostra a Tabela 2.4.

A Figura 2.18 compara, proporcionalmente, os tamanhos das cadeias hidrofílica e lipofílica para dois tensoativos com diferentes valores de BHL. Um de alto BHL que tem uma molécula com a cadeia hidrofílica maior e um tensoativo de baixo BHL, com a cadeia hidrofílica menor.



Figura 2.18. Sistema BHL.

Para tensoativos iônicos, Davies e Rideal (1963) propuseram um método alternativo de estimativa do BHL, adicionando uma propriedade intrínseca a cada grupo presente na molécula. O valor do BHL é, então, calculado pela equação (12):

$$\text{BHL} = \sum_i H_i - \sum_i L_i + 7 \quad (12)$$

Em que: H_i e L_i são os valores dos grupos funcionais hidrofílico e lipofílico (hidrofóbico), respectivamente. Alguns exemplos destes valores estão mostrados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Valores dos grupos hidrofílicos e lipofílicos usados no cálculo do BHL (Lange, 1999).

<i>Grupo hidrofílico</i>	<i>Hi</i>	<i>Grupo Lipofílico</i>	<i>Li</i>
- OCH ₂ CH ₂	0,33	- OCH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0,150
- O - (éter)	1,28	- CH =	0,475
- CO ₂ H	2,1	- CH ₂ -	0,475
- CO ₂ R (éster livre)	2,4	- CH ₃	0,475
- N = (amina terciária)	9,4	- OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂	0,620
- SO ₃ ⁻ Na ⁺	11,1	- CF ₂ -	0,870
- CO ₂ ⁻ Na ⁺	19,1	- CF ₃	0,870
- CO ₂ ⁻ K ⁺	21,1		
- SO ₄ ⁻ Na ⁺	38,7		

2.6. Equilíbrio de adsorção

Experimentalmente, um sistema adsortivo-adsorvente é dito em equilíbrio quando não há variação nem na concentração da fase fluida e nem na concentração do adsorvato, sob condições definidas. Este equilíbrio de fases pode ser representado por isotermas (curvas à temperatura constante que relacionam os dados entre a concentração do adsorvato e a massa do adsorvente), ou por equações. A seguir são apresentados alguns modelos utilizados para apresentar o equilíbrio de adsorção monocomponente.

2.6.1. Obtenção de dados de equilíbrio em laboratório

Para se projetar uma unidade comercial ou obter informações sobre um determinado adsorvente, ensaios de equilíbrio em laboratório devem ser realizados. Dependendo dos dados que se deseja obter, podem ser realizados ensaios em leito fixo ou em banho finito.

2.6.1.1. Ensaios em coluna (leito fixo)

As operações onde a mistura fluida a ser tratada passa através de um leito estacionário de adsorvente são mais econômicas do que aquelas em estado não estacionário onde o transporte contínuo das partículas sólidas requer um alto custo (Treybal, 1980). No leito fixo, o adsorvente deve ser substituído ou regenerado, periodicamente, à medida que este for saturando. A capacidade de adsorção do leito é estimada através de curvas denominadas curvas de ruptura (*breakthrough*).

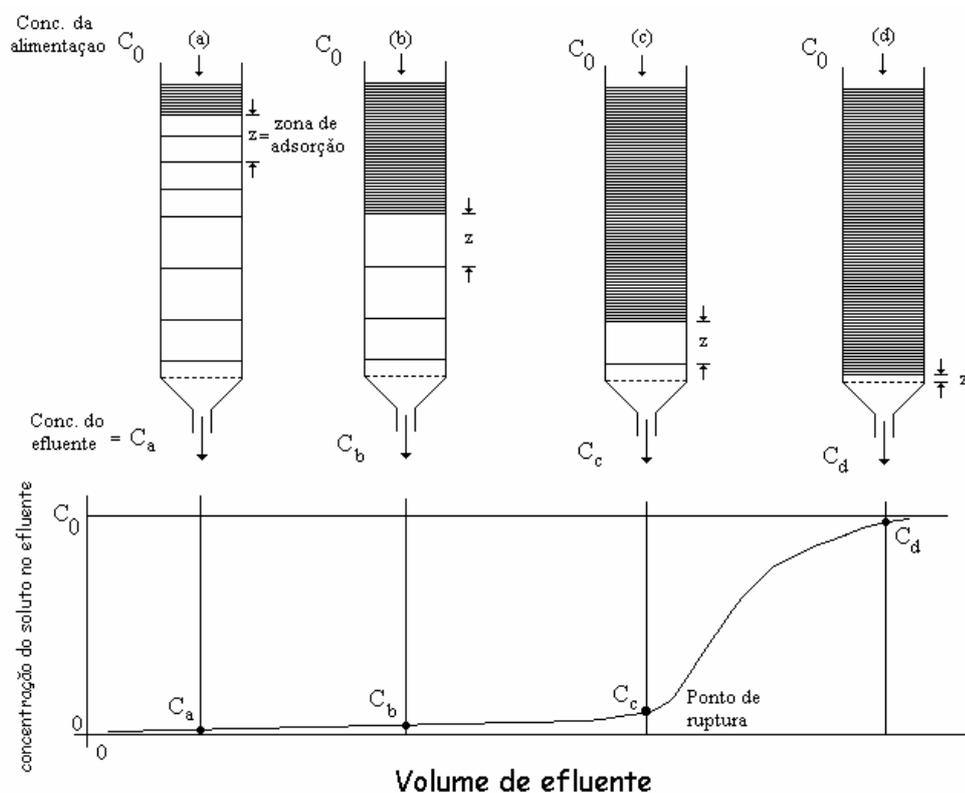


Figura 2.19. Curva de adsorção.

Considere uma solução binária (gasosa ou líquida) que contém um soluto a uma concentração C_0 . O fluido passará continuamente no sentido descendente através de um leito de adsorvente relativamente profundo, inicialmente livre do adsorvato.

A camada superior da coluna, em contato com a solução concentrada, primeiramente adsorve soluto de maneira rápida e efetiva, e a pequena quantidade de soluto que permanece na solução é totalmente removida pelas camadas inferiores do leito. O efluente no final do leito é praticamente livre de soluto, e apresenta uma concentração C_a (Figura 2.19).

A distribuição do adsorvato no leito sólido é indicada na parte superior da Figura 2.19, em a , onde a densidade relativa, de linhas horizontais no leito, significa a indicação da concentração relativa do adsorvato.

A camada superior do leito é praticamente saturada, e a maior parte da adsorção ocorre sobre uma zona de adsorção relativamente estreita, na qual a concentração muda rapidamente. Se a solução continua a fluir, a zona de adsorção se move para baixo como uma onda, a uma taxa mais baixa do que a velocidade linear do fluido através do leito. Posteriormente, como indicado em b , aproximadamente metade do leito é saturada com soluto, mas a concentração do efluente é ainda substancialmente nula, ou seja, $C_b = 0$.

Em c , a parte mais baixa da zona de adsorção acaba de alcançar o fundo do leito, e a concentração de soluto no efluente pela primeira vez eleva-se rapidamente para um valor apreciável C_c . Diz-se que o sistema atingiu o *ponto de ruptura*.

A concentração do soluto no efluente sobe rapidamente se a zona de adsorção passar no final do leito e, em d , atingiu substancialmente o valor inicial C_0 . A parte da curva de concentração do efluente entre as posições c e d é denominada *curva de abertura*. A região onde grande parte das mudanças na concentração ocorre é chamada de zona de transferência de massa, e os limites são freqüentemente tomados como valores de C/C_0 de 0,05 até 0,95.

Se a solução continua a fluir, pequena adsorção adicional ocorre, já que o leito está praticamente em total equilíbrio com a solução de alimentação.

O momento do aparecimento da curva de abertura e sua forma influenciam muito no método de operação de um adsorvedor de leito fixo. As curvas de abertura, geralmente, têm forma de *S*, podem ser achatadas ou terem forma de degraus e, em alguns casos, podem ser deformadas. Se o processo de adsorção for infinitamente rápido, na parte inferior da Figura 2.19, a curva de abertura será uma linha vertical reta. A taxa real, o mecanismo do processo de adsorção, a natureza do equilíbrio de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração de soluto na alimentação, e o comprimento do leito adsorvente (particularmente, para uma concentração de soluto na alimentação alta) contribuem para a forma da curva produzida (Treybal, 1980).

Segundo Marra Júnior (1991), o método de análise das curvas “breakthrough” baseia-se em balanços materiais globais. O cálculo das áreas sob a curva pode ser usado para a determinação da capacidade do leito, capacidade não utilizada, volume estequiométrico e velocidade média do frente (leito saturado).

2.6.1.2. Ensaios em banho finito

Na técnica do banho finito, uma massa conhecida do adsorvente (m) é adicionada a um certo volume (V) de solução de soluto com uma concentração (C_0) sob agitação durante um certo tempo de contato e a uma dada temperatura. A queda da concentração do adsorvato, que se encontra diluído em um componente inerte ao longo do tempo, indica a quantidade que está sendo adsorvida no sólido (Cavalcante Jr., 1998).

Diz-se que o equilíbrio é estabelecido quando a quantidade de adsorvato retida sobre o adsorvente está em equilíbrio com o restante livre na solução, ou seja, quando não ocorre mais a transferência de massa. A concentração final de soluto na solução é C_e e a massa de soluto adsorvida sobre a superfície do adsorvente por unidade de massa de adsorvente é q (Cooney, 1999).

Supondo que o inerte não é adsorvido, um balanço de massa simples, entre as condições iniciais e finais, fornece o ponto de equilíbrio para um sistema, em uma determinada temperatura. Em termos matemáticos, tem-se:

$$q = \frac{V (C_0 - C_e)}{m} \quad (13)$$

Quando vários experimentos são realizados com variação na concentração da solução ou na massa de adsorvente, a uma temperatura constante, pode-se construir uma curva da quantidade de soluto sobre o adsorvente (q) versus a concentração (C_e) ou relação de pressão (p/p_0) no fluido, essa curva é denominada *Isoterma de Adsorção*.

2.6.1.3. Classificação das isotermas

A partir de observações experimentais dos vários tipos de isotermas, Brunauer *et al.* (1940) classificaram as isotermas de equilíbrio de adsorção em cinco diferentes tipos. Devido ao fato de que com o aumento da concentração aumentam-se os efeitos de competição entre os sítios da superfície, a interação entre as moléculas adsorvidas torna-se mais importante e a forma da isoterma torna-se mais complexa. Com base nisso, a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) classificou as isotermas de adsorção para o equilíbrio gás-sólido, como mostrado na Figura 2.20.

Apenas os sistemas gás-sólido proporcionam exemplos de todas as formas e mesmo assim nem todas ocorrem freqüentemente (Shaw, 1975). Não é possível prever a forma de uma isoterma para um dado sistema, mas verificou-se que algumas formas estão muitas vezes associadas com propriedades especiais do adsorvente ou do adsorvato (Coulson & Richardson, 1982).

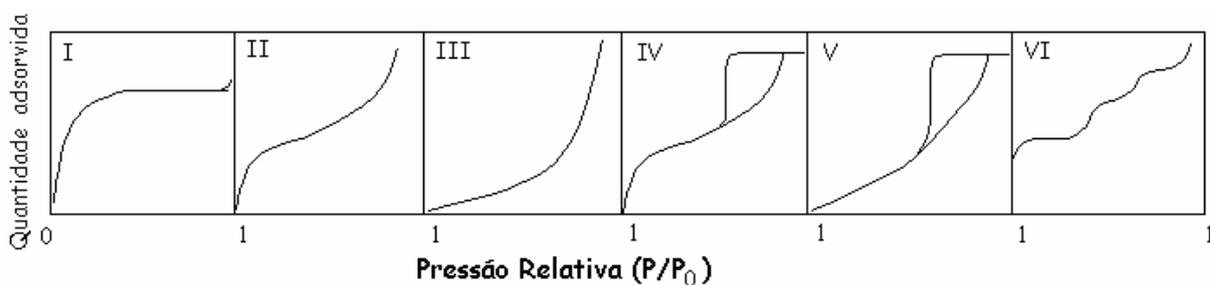


Figura 2.20. Classificação das isothermas de equilíbrio de adsorção gás-sólido pela IUPAC (Aranovich *et al.*, 1998).

As isothermas do **tipo I** são características de sistemas compostos de adsorventes microporosos, onde o tamanho do poro não é muito maior que o diâmetro molecular do adsorvato. Nesses sistemas ocorre a formação de uma monocamada completa, devido ao limite de saturação definido pelo completo preenchimento dos microporos dos adsorventes que fazem parte destes sistemas.

As isothermas do **tipo II** são típicas de adsorventes macroporosos ou não porosos. Brunauer *et al.* (1940) concluíram que até o ponto de inflexão está representada a região em que a monocamada está completa, a partir desta região inicia-se a adsorção em multicamadas (com a elevação da pressão relativa).

As isothermas do **tipo III** também são verificadas em adsorventes que apresentam grande variação no tamanho dos poros, mas a sua principal característica é a forte interação existente entre as moléculas do adsorvato e a camada adsorvida que é maior do que a interação deste com a superfície do adsorvente.

A quantidade adsorvida, assim como no tipo II, tende para ∞ quando p/p_0 (pressão relativa) $\rightarrow 1$, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, e ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos.

As isothermas do **tipo IV**, assim como as do **tipo V**, são caracterizadas pelo fenômeno da histerese, ou seja, a curva de dessorção apresenta um valor da quantidade adsorvida menor do que a curva da adsorção para um mesmo valor de pressão relativa em equilíbrio, numa

situação típica de irreversibilidade termodinâmica. Este fenômeno está associado à condensação capilar em adsorventes mesoporosos. As isotermas do tipo IV se assemelham com as do tipo II. Quando a pressão relativa é baixa, observa-se a formação de mono e multicamadas, o aumento da pressão relativa leva à saturação do adsorvente. As do tipo V são raras. No início comportam-se como as do tipo III, sendo as interações adsorvato-adsorvato mais importantes que as interações adsorvente-adsorvato.

Na isoterma do **tipo VI** sugere-se a formação de multicamadas, onde cada degrau representa uma camada. Estas isotermas são observadas em adsorventes com superfície uniforme não porosa (Azevêdo, 1993).

2.6.2. Equações das isotermas

Várias tentativas foram feitas no sentido de desenvolver expressões matemáticas a partir dos mecanismos de adsorção propostos, e que se adaptassem às diferentes isotermas experimentais. As três equações de isotermas usadas com mais frequência são as equações de Langmuir, de Freundlich, e de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

2.6.2.1. Modelo de Langmuir

Para descrever a adsorção em monocamada (isotermas do tipo I), um dos modelos mais simples é o proposto por Langmuir em 1915. A isoterma de Langmuir se baseia nas seguintes suposições características (Atkins, 1994; Cooney, 1999):

1. Ocorre apenas adsorção monomolecular, ou seja, cada sítio pode abrigar apenas uma única molécula (cobertura monocamada);
2. A adsorção é localizada (as moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios de localização bem definida);

3. A energia de adsorção (a força de ligação gerada entre a superfície e as moléculas de adsorvato) é igual para todos os sítios, ou seja, todos os sítios são energeticamente equivalentes;
4. Não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

Devido ao fato do número de sítios por unidade de peso ser fixo, a adsorção pode ocorrer até que a condição de equilíbrio seja atingida. Isto geralmente corresponde à condição de uma completa cobertura monocamada das espécies adsorvidas sobre a superfície do sólido.

Se a taxa de adsorção é suposta proporcional a concentração de soluto no fluido (C_e) e a fração de área superficial do adsorvente que está desocupada é $(1 - \theta)$, onde θ corresponde a fração de superfície coberta (cobertura superficial), tem-se:

$$\text{Taxa de adsorção} = k C_e (1 - \theta) \quad (14)$$

Em que: k é uma constante.

A suposição de homogeneidade dos sítios de superfície significa que k tem o mesmo valor para todos os sítios. O fato de existir somente uma camada monomolecular adsorvida significa que a taxa de adsorção é proporcional a $(1 - \theta)$, ou seja, a adsorção deve terminar quando $\theta = 1$.

A taxa de dessorção é suposta como proporcional à quantidade de soluto sobre a superfície, conseqüentemente:

$$\text{Taxa de dessorção} = k' \theta \quad (15)$$

Em que: k' é outra constante. Equacionando as duas taxas dadas, obtém-se:

$$k C_e (1 - \theta) = k' \theta \quad (16)$$

Em que: $b = k / k'$ (constante relacionada com a energia de adsorção soluto-superfície adsorvente). É preferível, usualmente, trabalhar em termos de quantidade de adsorção q (quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente), pode-se escrever:

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{b C_e}{1 + b C_e} \Rightarrow q = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (17)$$

Em que: q_m é a capacidade máxima que pode ser atingida. Fisicamente, representa a concentração das espécies adsorvidas sobre a superfície quando uma completa cobertura monocamada é atingida. A isoterma de Langmuir na forma adimensional pode ser escrita como:

$$Y = \frac{x}{r + (I - r)x} \quad (18)$$

Em que: x corresponde a razão entre C_e e C_{ref} (concentração máxima na fase fluida) e Y é igual a razão entre q_e e q_m (concentração máxima na fase sólida) e r é denominado *fator de separação*, sendo definido como:

$$r = \left[\frac{x(I - Y)}{Y(I - x)} \right] \quad (19)$$

Para a isoterma de Langmuir este valor pode ser definido como:

$$r = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (20)$$

Em que: C_0 é a concentração inicial da solução e b é a constante de Langmuir.

A forma da isoterma é indicada pelo parâmetro r Tabela 2.6 (Nghah e Liang, 1999).

Tabela 2.6. Forma da isoterma de acordo com o fator de separação.

<i>Valor do r</i>	<i>Tipo de isoterma</i>
$r = 0$	<i>irreversível</i>
$r = 1$	<i>linear</i>
$r > 1$	<i>desfavorável</i>
$0 < r < 1$	<i>favorável</i>

2.6.2.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. É, freqüentemente, a melhor representação teórica para os dados obtidos experimentalmente para adsorção em fase líquida, dada por (Treybal, 1980):

$$q = K C_e^{1/n} \quad (21)$$

Em que: q é a massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente, C_e é a concentração de equilíbrio (concentração final do soluto na solução), K e n são constantes, n é, geralmente, maior que 1. Uma forma linear dessa equação pode ser descrita como segue:

$$\ln q = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (22)$$

Construindo-se o diagrama de $\ln q$ versus $\ln C_e$, pode-se determinar os valores de n e K a partir do coeficiente angular ($1/n$) e da interseção da reta com o eixo das coordenadas ($\ln K$).

2.6.2.3. Modelo Brunauer, Emmett e Teller (BET)

Na adsorção física, as forças operantes são semelhantes às que se manifestam na liquefação (isto é, forças de Van der Waals). Por isso, a adsorção física (mesmo em superfícies planas e convexas) não se limita à formação de uma camada monomolecular, mas pode continuar até que uma camada multimolecular de líquido cubra a superfície do adsorvente.

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller é uma ampliação do tratamento de Langmuir, para englobar também a adsorção de multicamadas sobre superfícies sólidas não porosas. A equação BET é derivada considerando o equilíbrio entre velocidades de evaporação e condensação para as várias camadas moleculares adsorvidas; para simplificar, baseia-se na suposição de que um calor de adsorção característico ΔH_1 é válido para a primeira camada monomolecular, ao passo que o calor de liquefação ΔH_L , do vapor em questão, é aplicado à segunda camada molecular, e as subseqüentes. A seguir é apresentada a equação que representa a isoterma de equilíbrio BET:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{c z}{(1-z) \cdot [1-(1-c) \cdot z]} \quad \text{com} \quad z = \frac{p}{p_0} \quad (23)$$

Em que: V é o volume adsorvido a uma pressão p , q_m representa a cobertura da primeira camada, p_0 é a pressão de saturação do adsorvato na temperatura do sistema, V_{mon} é o volume correspondente à cobertura monocamada e c é uma constante que é grande quando a entalpia de dessorção para uma monocamada é grande comparada com a entalpia de vaporização do adsorvato líquido.

A isoterma de BET eleva-se indefinidamente se a pressão aumenta porque não há limite para a quantidade de material que pode condensar quando a cobertura multicamada ocorrer.

O objetivo principal da equação BET é descrever as isotermas do tipo II. Além disso, a pressões baixas a equação se simplifica à equação de Langmuir; e chega-se a isotermas do tipo III em circunstâncias pouco comuns: quando a adsorção de uma monocamada for menos exotérmica que a liquefação, isto é, $c < 1$. A equação de BET na forma linearizada é dada por:

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{c V_{\text{mon}}} + \frac{(c-1)z}{c V_{\text{mon}}} \quad (24)$$

Se for traçada uma curva de $\frac{z}{(1-z)V}$ versus z obtém-se uma linha reta onde a declividade é $\frac{(c-1)}{c V_{\text{mon}}}$ e o ponto de interseção com o eixo das ordenadas fornece $c V_{\text{mon}}$. Conhecendo o valor de V_{mon} a superfície do sólido pode ser calculada através da expressão:

$$S = \frac{V_{\text{mon}} \cdot a \cdot N}{M} \quad (25)$$

Em que: a é a área de uma molécula adsorvida, N é o número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23}$) e M é o volume molar. Como V_{mon} é expresso em cm^3 / g de adsorvente e que a superfície recoberta por uma molécula de N_2 corresponde a $15,8 \text{ \AA}$ (valor proposto em 1953), a superfície específica em m^2 / g é dada por (Atkins, 1994; Ruthven, 1984):

$$S = 4,25 V_{\text{mon}} \quad (26)$$

2.7. Processo de dessorção

No processo de dessorção, ou eluição, as espécies moleculares ou atômicas que estavam presas ao sólido deixam esta superfície e passam para a fase fluida ambiente. O solvente da dessorção é o *eluente*, e o canal efluente contendo o soluto dessorvido e o solvente eluente é o *eluato*.

Teoricamente, a uma mesma temperatura, as curvas de adsorção e dessorção deveriam se sobrepor. Quando este fenômeno não ocorre, diz-se que houve uma *histerese*.

Segundo Robert (1989), o fenômeno de histerese está, geralmente, associado com a condensação capilar. A adsorção ocorre sobre as paredes dos poros até que, a partir de uma certa espessura de filme, a condensação capilar acontece. Quando o poro está preenchido a isoterma de adsorção está concluída. A dessorção deve ocorrer, evidentemente, a partir dos meniscos existentes nos poros cheios, devendo-se baixar a pressão para promover este fenômeno.

2.8. Adsorção de tensoativos nas interfaces

Os tensoativos, devido à sua natureza anfifílica, 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.

2.8.1. Adsorção em interfaces fluidas

O estudo da adsorção de tensoativos em interfaces fluidas está baseado na equação de adsorção de Gibbs (Attwood e Florence, 1983; Shaw, 1992). Ela mostra a extensão da adsorção em uma superfície líquida, determinada a partir de dados de tensão superficial. Com isto, é possível estimar a adsorção por unidade de área em termos de excesso de concentração superficial, Γ . A equação de Gibbs fornece esta relação, de uma forma mais geral, por:

$$d\gamma = -\sum \Gamma_i d\mu_i \quad (27)$$

Em que: $d\gamma$ é a variação da tensão superficial ou interfacial da solução e $d\mu_i$ é a variação do potencial químico de componente i do sistema.

Integrando a equação (27) para soluções de tensoativos binárias diluídas, pode-se mostrar que o excesso superficial do soluto, em mol/m^2 , é dado pela equação (28):

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{2,303 RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln C_2} \right) \quad (28)$$

Em que γ é a tensão superficial em mN/m , RT em J/mol e $d(\ln C)/d\gamma$ é a inclinação da reta antes da c.m.c.

A partir do valor de Γ_2 , pode-se estimar a área superficial limitante por molécula de tensoativo, em Å^2 , denominada por A e dada pela equação (29):

$$A = \frac{1}{(N_A \Gamma_2)} \quad (29)$$

Em que: N_A é o número de Avogadro

2.8.2. 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 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.

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.

2.8.2.1. 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.

2.8.2.1.1 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 não-iônicos decresce com o aumento das cadeias polioxietilênicas e cresce com o aumento das cadeias alquílicas (Pethica, 1954).

2.8.2.1.2 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).

2.8.2.1.3 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).

2.8.2.1.4 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 polioxietilados 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.

2.8.2.1.5 Natureza do adsorvente

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.

2.8.3. Aplicação na indústria de petróleo

Os tensoativos têm uma variedade de aplicações na indústria de petróleo e podem ser usados nos processos de recuperação avançada de petróleo de várias maneiras. Eles podem ser injetados em forma de solução, que é a injeção de solução de tensoativo; em misturas de polímeros e tensoativos; em misturas de substâncias alcalinas, tensoativos e polímeros, que é a injeção A/S/P ou sob a forma de espumas para controlar a mobilidade.

Os tensoativos podem atuar de várias maneiras para aumentar a produção de petróleo, como:

- Na redução da tensão interfacial entre o óleo preso nos poros e a água que envolve (tampona) esses poros, permitindo que o óleo seja mobilizado;
- Na solubilização do óleo, utilizando sistemas micelares;
- Na formação de emulsões óleo/água, através dos métodos alcalinos;
- Na mudança da molhabilidade da rocha-reservatório.

Na seleção de um tensoativo adequado para uma determinada aplicação de um método de recuperação avançada de petróleo, o principal fator para o sucesso econômico de tal operação é minimizar a perda do tensoativo por adsorção. Vários fatores podem influenciar na extensão da adsorção de diferentes tensoativos. Além daqueles mencionados anteriormente, tem-se:

- Tipo de rocha;
- Molhabilidade;
- Uso de polímeros, e,
- Tipo de tensoativo utilizado, iônico ou não-iônico.

Geralmente, o fator comumente manipulado nas operações de recuperação avançada de petróleo é o tipo de tensoativo a ser utilizado.

A adsorção de tensoativos é causada pela atração entre as moléculas de tensoativo e as superfícies minerais. Estas atrações podem ser devido às interações eletrostáticas, interações de Van der Waals e pontes de hidrogênio.

Muitos tensoativos se adsorvem na superfície sólida devido às interações eletrostáticas entre os sítios carregados na rocha e a carga da cabeça polar dos tensoativos iônicos. Quando em concentrações baixas, a carga da superfície é que determina a adsorção do tensoativo. Entretanto, quando essa concentração aumenta, até a c.m.c., outros fatores se tornam significantes, tais como, a tendência dos tensoativos se agregarem, ou seja, formar micelas.

Os valores da c.m.c. são importantes em todas as aplicações dos tensoativos na indústria de petróleo. Nestas aplicações, os tensoativos precisam estar presentes em concentrações maiores do que a c.m.c., devido ao grande efeito causado pelo tensoativo na diminuição da tensão interfacial, obtendo maior estabilidade das espumas quando uma certa quantidade de micelas está presentes.

A c.m.c. é, também, de grande interesse, pois em concentrações acima desse valor, a adsorção do tensoativo na superfície da rocha aumenta muito pouco. Ou seja, a c.m.c. representa a concentração de tensoativo onde a adsorção máxima está perto de ocorrer.

Sob altas concentrações de tensoativos, a superfície sólida será coberta com uma monocamada de tensoativo. E, para concentrações ainda mais altas, pode ocorrer a formação de uma bicamada.

Quando os tensoativos se adsorvem na interface, eles produzem uma expansão nas forças atuando contra a tensão interfacial normal. Deste modo, os tensoativos tendem a diminuir a tensão interfacial. Isto é mostrado pela equação de adsorção de Gibbs (equação 27 ou 28), onde a densidade dos tensoativos na monocamada na interface pode ser calculada.

Existem dois métodos que podem ser utilizados para determinar a adsorção de tensoativos em superfícies sólidas: o método estático (banho finito) e o método dinâmico (leito fixo), mostrados anteriormente.

O método estático é o método clássico para determinação das isotermas e envolve o equilíbrio das partículas nas soluções de diferentes concentrações iniciais de tensoativos. O método dinâmico, que é a injeção de soluções em testemunhos, envolve superfícies sólidas maiores e taxas de fluxos e, por isso, são mais sensíveis. Este método é importante, não somente para verificar a perda de tensoativo por adsorção, mas também, para avaliar o fator de recuperação de petróleo, problemas que envolvem um transporte pobre de fluidos devido a testemunhos com baixa permeabilidade e soluções com baixas concentrações. Os testes realizados neste método medem a viscosidade aparente, a redução na permeabilidade e o volume poroso inacessível ao tensoativo na rocha, o que não pode ser verificado pelo método estático.

A Figura 2.21 mostra uma isoterma de adsorção típica de 4 regiões, entretanto, nem todas as isotermas mostradas na literatura consistem em 4 regiões. Alguns estudos de adsorção usam concentrações de tensoativos bem abaixo da c.m.c. e as isotermas formadas apresentam apenas 2 regiões. Outros estudos mostram que, com concentrações maiores de tensoativos, as isotermas exibem 3 regiões diferentes, e com concentrações ainda maiores, elas podem exibir 4 regiões.

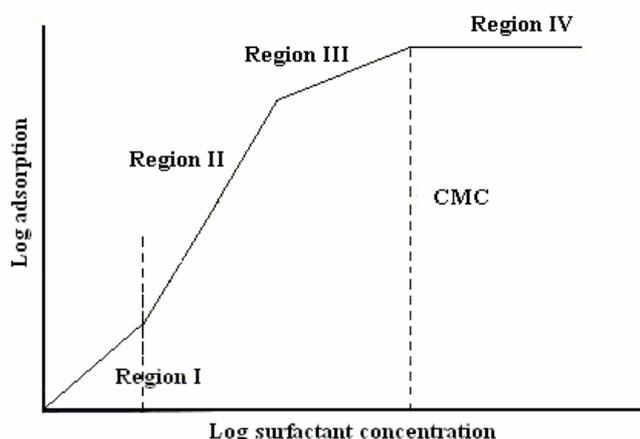


Figura 2.21. Isoterma de adsorção típica de 4 regiões (Lange, 1999).

Nessa Figura, a **região I** é uma região com baixa concentração de tensoativo, o comportamento da adsorção é descrito de forma linear. Alguns estudos mostram que nesta região os monômeros dos tensoativos são adsorvidos como íons individuais sem nenhuma interação entre eles (Figura 2.22). Para tensoativos não-iônicos, as pontes de hidrogênio e as forças de dispersão controlam a adsorção em superfícies hidrofílicas.

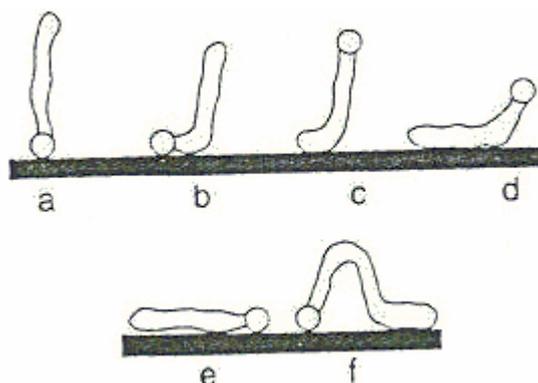


Figura 2.22. Formas de adsorção de tensoativos isolados na interface sólido-líquido: (a, b) interações com as cabeças hidrofílicas; (c, d) interações com as caudas hidrofóbicas; (e, f) interações com as cabeças e caudas dos tensoativos (Lange, 1999).

Na Figura 2.22 os tensoativos são iônicos, onde a adsorção é dominada pelas interações eletrostáticas entre o tensoativo e os sítios carregados da superfície sólida. Para tensoativos não-iônicos, as interações envolvem pontes de hidrogênio entre os hidrogênios da superfície e os receptores de prótons na cabeça polar e nas ligações hidrofóbicas entre as cadeias de hidrocarbonetos dos tensoativos e a superfície.

O mecanismo que domina a adsorção na **região II** é devido à associação dos tensoativos adsorvidos dentro dos sítios na interface sólido/líquido. Essas associações são atribuídas às interações cauda-cauda dos tensoativos que são as mesmas interações hidrofóbicas que ocorrem quando as micelas são formadas. A inclinação da reta, da região I para II, corresponde à concentração do tensoativo na qual o primeiro agregado do tensoativo é formado na superfície. Essa concentração se refere à concentração onde uma monocamada começa a se formar (Figura 2.23, a e b).

Na **região III**, a diminuição da inclinação em relação à inclinação na região II pode ser devida aos íons dos tensoativos que preencheram todos os sítios da superfície no final da região II, pela inversão na carga da superfície devido a esses íons ou, até, a formação de uma bicamada, que começou na região II e continuou até a região III, porém a uma taxa diferente devido a uma menor energia da superfície na região III (Figura 2.23, c).

A **região IV**, também chamada de patamar da adsorção, geralmente inicia próximo ou na c.m.c. e é caracterizado por pouco ou nenhum aumento na adsorção com o aumento da concentração de tensoativo. Nesta região, ocorre a predominância de micelas (Figura 2.23, d) na solução, onde o potencial químico é bem menor, mesmo que tensoativos sejam adicionados. Muitos pesquisadores acreditam que os agregados de tensoativos formados têm uma estrutura de bicamada, quando a concentração excede a c.m.c., entretanto, isto depende muito da carga da superfície e do pH.

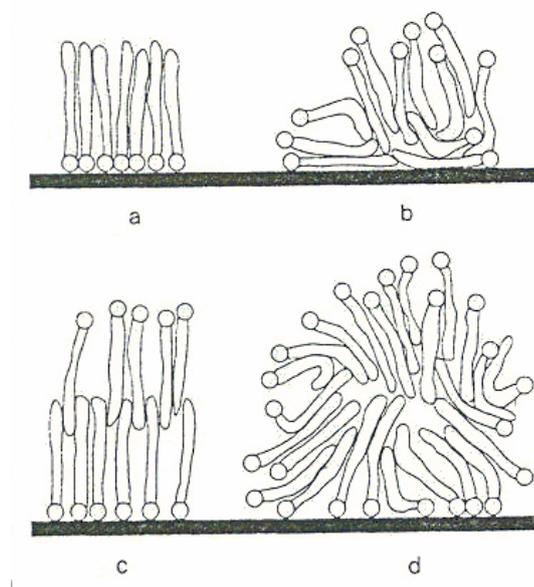


Figura 2.23. Adsorção dos tensoativos na interface sólido-líquido: (a, b) monocamada; (c) bicamada e (d) micelas adsorvidas (Lange, 1999).

3. ESTADO DA ARTE

Nos estudos feitos para o aumento da recuperação de petróleo (Enhanced Oil Recovery - EOR), vários métodos de recuperação avançada de petróleo são utilizados. Em alguns, apenas a pressão é utilizada para aumentar a recuperação, outros utilizam o processo de injeção de água e, em outros, as técnicas miscíveis são as mais utilizadas.

Os fatores mais importantes para o sucesso da EOR estão relacionados, principalmente, com as interferências causadas por parâmetros como: as forças capilares, o ângulo de contato entre a superfície sólida e o óleo adsorvido, a tensão interfacial existente entre os fluidos do reservatório, a permeabilidade, a porosidade e a molhabilidade da superfície sólida e a viscosidade do óleo. A seguir estão apresentados alguns trabalhos relacionados com estes parâmetros, em que, o principal objetivo é aumentar a recuperação de petróleo com a minimização destas interferências.

Nilsson *et al.*, em 1997, verificaram que a injeção de soluções de tensoativos em reservatórios de petróleo é muito eficiente na sua recuperação, entretanto, observaram um aumento no custo da operação, quando se trabalha com tensoativos comerciais. Com isto, estudaram as mudanças ocorridas em algumas propriedades com a adição de polímeros hidrofílicos na solução, entre elas, a viscosidade, considerada a mais importante. Eles constataram que a adição de polímeros causava um aumento na viscosidade da solução e uma redução na adsorção dos tensoativos pela rocha. Observaram, também, que os polímeros não têm nenhum efeito na tensão interfacial, eles apenas atuam para o aumento da viscosidade da solução, diminuindo os efeitos de capilaridade.

Thibodeau e Neale, em 1998, verificaram a influência da água conata na recuperação adicional de petróleo em experimentos de deslocamento de óleo em meios porosos realizados em laboratório. Neste estudo, três sistemas de deslocamentos foram estudados em um meio poroso sintético. Os sistemas foram: a água deslocando óleo (sem tensoativo), uma solução de

dodecilsulfato de sódio deslocando o óleo (geração externa de tensoativo) e uma solução de hidróxido de sódio deslocando o óleo (geração interna de tensoativo). A presença da água conata afetou a recuperação, para o sistema sem tensoativo, entretanto eles obtiveram um aumento na recuperação para os sistemas com geração interna e externa de tensoativo, os percentuais variaram de 4,0 – 20,0% de recuperação de óleo.

Alveskog *et al.*, em 1998, verificaram que o aumento da concentração de tensoativo causou uma mudança na molhabilidade da rocha, de altamente molhável a água para altamente molhável a óleo e, com isso, diminuiu a saturação de óleo residual. Os melhores resultados foram obtidos na faixa de concentração próxima a c.m.c. e, nesta faixa, houve pouca adsorção do tensoativo na rocha.

Standnes e Austad, em 2000, estudaram o mecanismo químico responsável pela alteração da molhabilidade em chalk de baixa permeabilidade causada por tensoativos presentes na fase aquosa. Eles também observaram que os tensoativos catiônicos recuperaram 70% do óleo in place em 30 dias, em laboratório, entretanto, os tensoativos aniônicos não apresentaram a mesma eficiência.

Li *et al.*, em 2002, verificaram que a injeção de microrganismos nos reservatórios e seus produtos metabólicos aumentam o fator de recuperação de petróleo, principalmente pela produção de biosurfactantes que reduzem a tensão interfacial óleo-rocha e diminuem a viscosidade do petróleo.

Siddiqui *et al.*, em 2002, utilizaram a acidificação como técnica de estimulação nas formações de baixas permeabilidades e, verificaram que, para formações com diferentes permeabilidades, o fluxo de ácido era maior em permeabilidades altas do que em permeabilidades baixas e que o ácido em forma de espuma era a forma mais indicada para aumentar a permeabilidade deste tipo de formação com o objetivo de aumentar a recuperação de petróleo.

Babadagli, em 2003, definiu um critério de seleção para os métodos de recuperação de petróleo baseados nas propriedades da rocha e do fluido. O autor verificou que, para melhores produções de óleos leves, a injeção de tensoativos e a de polímeros não são recomendadas quando se trata de rochas molháveis a água. Para produção de óleo pesado, as injeções de vapor e de soluções de polímeros são os métodos mais indicados e apresentam maiores recuperações de petróleo quando comparados com a injeção de tensoativos e que as melhores indicações para a injeção de tensoativos são para rochas molháveis a óleo.

Sabhapondit *et al.*, em 2003, trabalharam com polímeros de alto peso molecular, (N,N dimetil acrilamida com Na – 2 – acrilamido – 2 – metilpropanosulfonato), para aumentar a eficiência da recuperação de petróleo a altas temperaturas. Neste estudo, fatores de recuperação de 11% foram obtidos com baixas concentrações do polímero, aproximadamente 2000 ppm. Eles observaram o aumento da viscosidade da água injetada e, com isto, obtiveram um aumento nas eficiências de varrido vertical e areal.

Yangming *et. al*, em 2003, verificaram a modificação do petróleo cru durante o processo de recuperação de petróleo. Eles constataram que, em certas condições do reservatório, havia um equilíbrio dinâmico entre os vários tipos de compostos polares e apolares presentes no petróleo e, que, durante o processo de recuperação havia um desbalanceamento neste equilíbrio e, conseqüentemente, uma mudança na composição do petróleo. A redução de compostos polares durante a recuperação, por serem compostos de baixo peso molecular, causava uma tendência à adsorção de compostos de alto peso molecular pela rocha. Eles fizeram este estudo durante a recuperação primária de petróleo.

Emberly *et al.*, em 2004, estudaram o efeito da injeção de CO₂ em reservatórios de petróleo e verificaram que, sob certas condições de pressão, temperatura e composição do óleo, o CO₂ se tornava miscível com o óleo diminuindo sua viscosidade. O CO₂ foi injetado com água no reservatório diminuindo o pH, resultando na solubilização dos minerais carbonatos e na produção de bicarbonatos, e isso fez com que aumentasse a permeabilidade.

O aumento na permeabilidade foi devido à acidez causada pela mistura de água – dióxido de carbono, onde esses gases dissolveram minerais carbonatos aumentando a permeabilidade e resultando num aumento da recuperação de petróleo.

Bergen *et al.*, em 2004, estudaram a possibilidade de diminuir os custos na obtenção e armazenamento do CO₂ através da possibilidade de armazenar CO₂, com 100% de pureza e coletados na própria fonte, nos reservatórios de petróleo. Este estudo visa, em um futuro próximo, a redução nos custos dos processos de injeção de CO₂ para o aumento da recuperação de petróleo.

Liu *et al.*, em 2004, verificaram uma dessorção do tensoativo na rocha causado pela adição de substâncias alcalinas nas soluções de tensoativo injetadas nos reservatórios. Com a mistura tensoativo – substância alcalina, a tensão interfacial óleo – água diminuía muito pouco, entretanto, foi obtido um aumento de 13% na recuperação do óleo in-place, devido ao sinergismo entre o tensoativo dessorvido e a substância alcalina.

Evdokimov *et al.*, em 2004, estudaram a importância da determinação das propriedades térmicas das emulsões de petróleo. Eles observaram que a temperatura crítica de transição dos agregados moleculares de asfaltenos nas emulsões de petróleo se situa entre 36 e 38°C, nessa faixa de temperatura os agregados possuem altas viscosidades diminuindo a recuperação de petróleo, e que somente acima de 42°C as ligações entre as moléculas de asfaltenos eram quebradas diminuindo a viscosidade do petróleo.

Bi *et al.*, em 2004, estudaram o aumento da recuperação do petróleo obtido com a utilização de um tensoativo catiônico. A função deste tensoativo era, simplesmente, mudar a molhabilidade da rocha, para molhável à água. Este estudo foi realizado com soluções aquosas de brometo de cetiltrimetil - amônio (CTBA) próximas à c.m.c. onde não ocorreu nenhum processo de emulsificação. A sílica gel foi usada, neste estudo, para simular a rocha reservatório.

Xiuli *et al.*, em 2004, estudaram o efeito de aditivos na temperatura de turbidez de tensoativos não-iônicos, pois estes tensoativos não-iônicos poliméricos, do tipo óxido de polietileno e óxido de polipropileno, são muito utilizados em várias áreas, entre elas, na indústria de petróleo. Os aditivos utilizados foram sais, ácidos, substâncias alcalinas, polímeros e tensoativos iônicos, e todos eles diminuíram a temperatura de turbidez dos tensoativos não-iônicos.

Babadagli *et al.*, em 2005, estudaram a recuperação de óleo através da injeção de soluções diluídas de tensoativos. Os experimentos foram feitos em testemunhos e seus resultados foram comparados com a injeção de água. Eles trabalharam com tensoativos catiônicos, aniônicos, não-iônicos e com misturas de não-iônico e aniônico. Verificaram que a eficiência da recuperação depende do tipo de tensoativo utilizado e, que, foi obtido um percentual de 7,4% na recuperação de petróleo.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão apresentados os materiais e os procedimentos experimentais utilizados para a realização deste trabalho. Os procedimentos foram: montagem do sistema de injeção de fluidos utilizado nos ensaios de adsorção e recuperação de petróleo; isolamento do meio poroso, determinação da concentração micelar crítica (c.m.c.) de cada tensoativo estudado; saturação dos testemunhos com os fluidos do reservatório (salmoura e petróleo); determinação da porosidade, determinação da permeabilidade absoluta (K), da permeabilidade relativa à água (K_w) e da permeabilidade relativa ao óleo (K_o); ensaio de adsorção para avaliar a perda de tensoativo na rocha e ensaio de recuperação de petróleo para avaliar o fator de recuperação utilizando o Método Convencional (Injeção de água - salmoura) e o Método Especial de Recuperação (Injeção de Solução de Tensoativo).

4.1. Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados durante os procedimentos experimentais foram de grau analítico (P.A.). O KCl foi utilizado nos ensaios de permeabilidade, o clorofórmio nos ensaios de recuperação (extração de óleo das amostras) e o HCl 0,1 N na determinação da concentração dos tensoativos iônicos.

4.2. Equipamentos utilizados

Na Tabela 4.1 estão relacionados os equipamentos utilizados durante os procedimentos experimentais.

Tabela 4.1. Equipamentos utilizados durante os procedimentos experimentais.

Equipamento	Marca	Modelo
Balança Analítica	Precisa	240 A
Célula HPHT	Fann	387
Tensiômetro	Sensadyne	-
Tensiômetro	Krüss	K10T
Goniômetro	NRL	RHI 2001
Mufla	EDG	EDGCON 3P
Espectrofotômetro UV-visível	Varian	Cary
Tintômetro	Lovibond	PFX 950
Banho Dubnoff	Tecnal	-
Viscosímetro	Brookfield	DV - III
Sistema de injeção de fluidos	Fann	387

4.3. Sistema de injeção de fluidos

4.3.1. Pressão constante

O esquema do sistema de injeção de fluidos utilizado, a pressão constante e a temperatura ambiente ($\sim 28^{\circ}\text{C}$), está mostrado na Figura 4.1. Uma visão geral do sistema original encontra-se no Anexo 1.

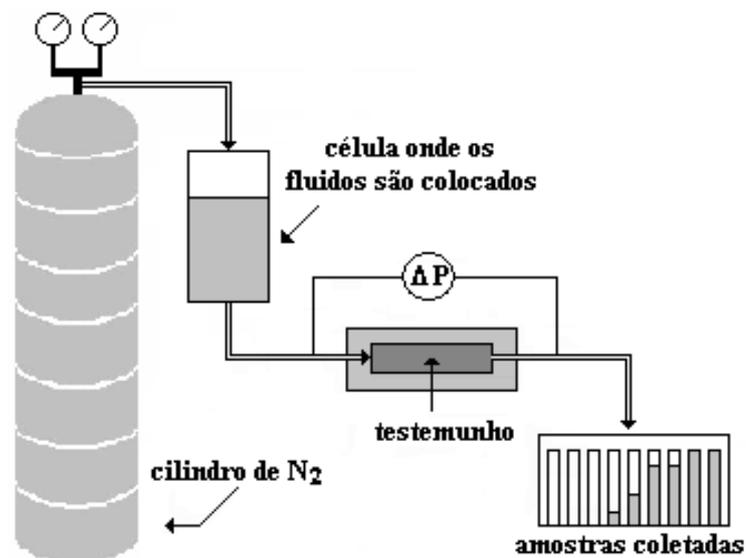


Figura 4.1. Esquema do sistema de injeção de fluidos nos testemunhos (P e T constantes).

O sistema de injeção de fluidos, a pressão constante, é constituído por três componentes: um cilindro de gás (Nitrogênio, N₂), uma célula de aço inoxidável e o testemunho previamente calcinado e resinado. Este sistema é pressurizado podendo, assim, ser utilizada uma grande faixa de variação de pressão, em que, para todos os ensaios realizados a variação de pressão foi de 30 psi.

4.3.2. Vazão constante

O esquema do sistema de injeção de fluidos utilizado, à vazão constante, está mostrado na Figura 4.2, os ensaios foram realizados na temperatura ambiente (~ 28°C).

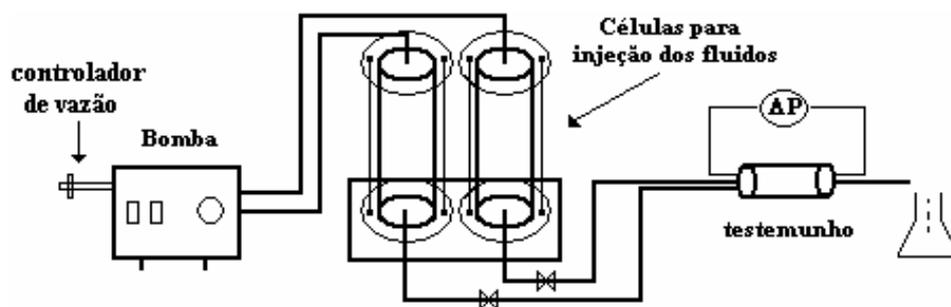


Figura 4.2. Esquema do sistema de injeção de fluidos nos testemunhos (vazão e temperatura constantes).

4.4. Adsorvente (rocha-reservatório)

Os testemunhos utilizados foram retirados de amostras de arenito da Formação Açú (RN) e apresentaram as seguintes dimensões: 3,8 cm de diâmetro e 8,7 cm de comprimento (Figura 4.3). Todos os testemunhos, antes de serem isolados com resina, foram calcinados a 700°C, durante 18 horas, para retirada da água de superfície e de algumas substâncias orgânicas com o objetivo de aumentar sua permeabilidade. Nas extremidades de cada testemunho foram colocados discos de acrílico para uma melhor distribuição do fluido.

A Figura 4.3 mostra o esquema do testemunho resinado, a direção de injeção dos fluidos e o distribuidor de fluidos, este último é utilizado para uma injeção uniforme no testemunho (Anexo 2).

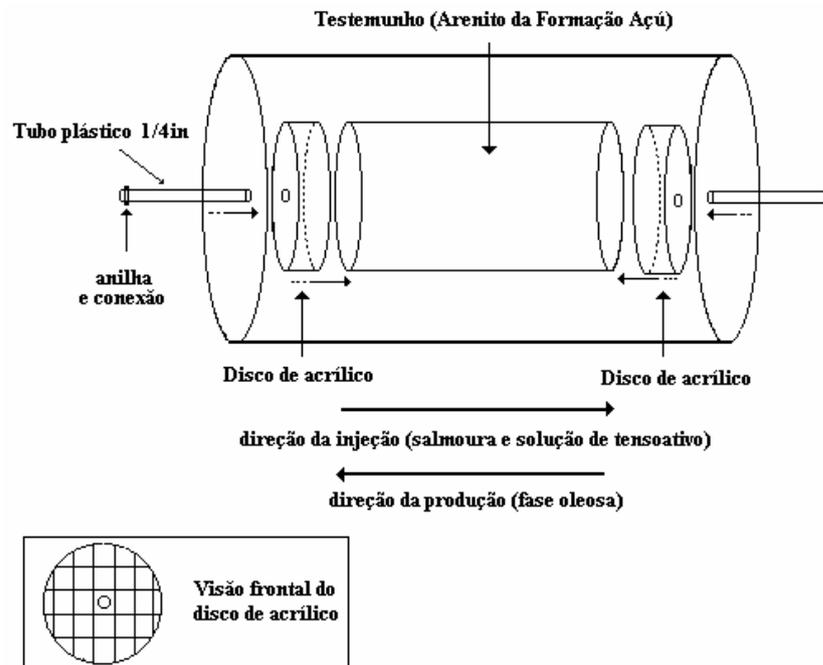


Figura 4.3. Testemunho da formação Açú - RN resinado.

4.5. 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 5,58, densidade de 1,03 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 0,8 g/cm³, a 26°C. O petróleo utilizado foi, gentilmente, fornecido pela Petrobras (Pólo de Guamaré - RN) e coletado na Formação Ubarana, sendo um petróleo bruto sem desemulsificante.

4.5.1. Escoamento em meios porosos

4.5.2. Estudo em testemunhos

O estudo do escoamento em meios porosos é igualmente empregado na análise de reservatórios de petróleo. As principais propriedades dos meios porosos estudadas foram: a porosidade, a permeabilidade e a eficiência de varrido descritas a seguir.

4.5.2.1. Porosidade

Inicialmente, foram determinadas as porosidades dos testemunhos estudados pelo porosímetro a ar (N_2), mostrado na Figura 4.4. Neste porosímetro a pressão inicial (P_1), mostrada no manômetro 1, é medida quando a válvula 1 está fechada, esta pressão é equivalente ao volume de ar que está distribuído na célula. Depois que a válvula 1 é aberta a pressão diminui, e o manômetro 1 indica uma pressão final (P_2) menor do que P_1 , neste caso o volume engloba todo o sistema, ou seja, a célula e o testemunho. Antes de iniciar a medida da porosidade do testemunho foi feito o vácuo durante o tempo necessário para retirar todo o ar existente dentro dos poros da rocha.

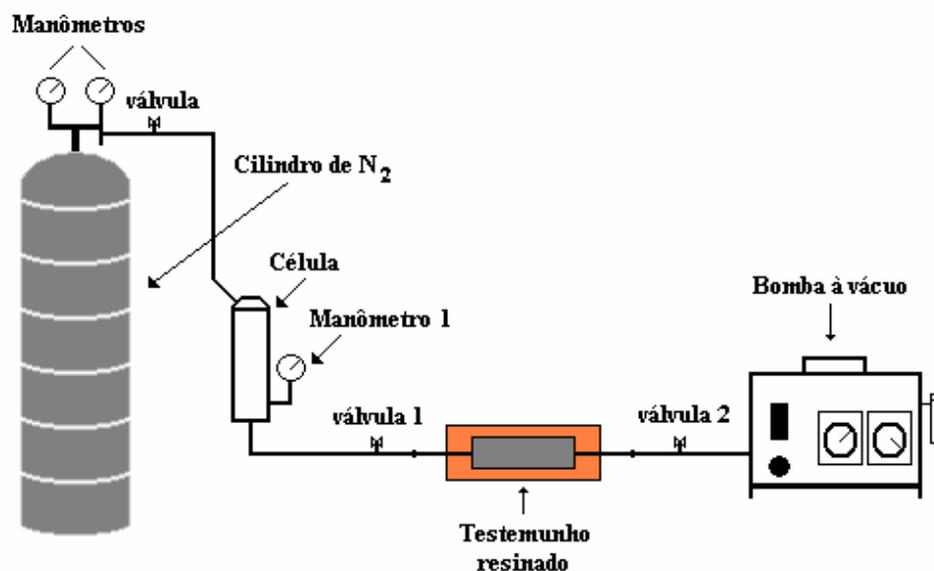


Figura 4.4. Esquema do porosímetro.

O volume de poro do testemunho foi determinado de acordo com a equação (30):

$$V_p = \phi \cdot V_R \quad (30)$$

Em que: V_p é o volume poroso e V_R é o volume do testemunho (97,3 cm³).

4.5.2.2. Permeabilidade

As permeabilidades absoluta (K), efetiva à água (Kw) e efetiva ao óleo (Ko) foram determinadas durante a saturação dos testemunhos com os fluidos do reservatório, que seguiram as etapas abaixo.

- 1ª Etapa: Injeção da salmoura até a completa saturação do testemunho, a 30 psi, na direção oposta à produção de óleo, as direções de injeção estão mostradas na Figura 4.3. Nesta etapa a permeabilidade absoluta da rocha (K) foi determinada. A quantidade de salmoura que ficou no testemunho foi determinada por balanço de massa.
- 2ª Etapa: Com o testemunho totalmente saturado com salmoura, observado pela vazão constante e uniforme no testemunho, é injetado óleo na direção da produção a 30 psi, até a saturação irreduzível de água. As permeabilidades determinadas são efetivas ao óleo (Ko) e à água (Kw) e o volume de óleo que fica no plug é chamado óleo original “in place” (OOIP) também determinado por balanço de massa;
- 3ª Etapa: Com o testemunho completamente saturado com os dois fluidos (salmoura e óleo), dá-se início a recuperação pelo método convencional, onde é injetada salmoura pela 2ª vez, na direção oposta à produção de óleo. Nesta etapa uma pequena quantidade de óleo é recuperada, ficando grandes quantidades retidas nos poros da rocha devido às altas tensões interfaciais, e este óleo retido é chamado de óleo residual (OR);
- 4ª Etapa: Esta etapa corresponde à recuperação de petróleo pelo método especial, onde são injetadas soluções de tensoativos em concentrações acima da c.m.c., com o objetivo de recuperar o óleo remanescente na rocha-reservatório pela diminuição das tensões interfaciais.

As permeabilidades dos testemunhos foram determinadas através da equação de Darcy, utilizada para fluxo de fluidos em meios porosos, de acordo com a equação (31):

$$K = \frac{Q \cdot \mu \cdot L}{A \cdot \Delta P} \quad (31)$$

Em que: **K** é a permeabilidade absoluta do meio poroso (mD), **Q** é a vazão (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).

4.5.3. Eficiência de varrido

O estudo da eficiência de varrido dos tensoativos foi feito em amostras (placas) de arenito nas seguintes dimensões: 12 cm x 12 cm x 0,7 cm. A Figura 4.5 mostra o esquema da placa de arenito. Essas placas foram isoladas com resina transparente e seis pontos foram fixados, um de injeção e cinco de produção (Anexo 2). Este estudo seguiu as mesmas etapas apresentadas no item 4.5.2.2., onde a eficiência de varrido do tensoativo foi verificada na 4ª etapa.

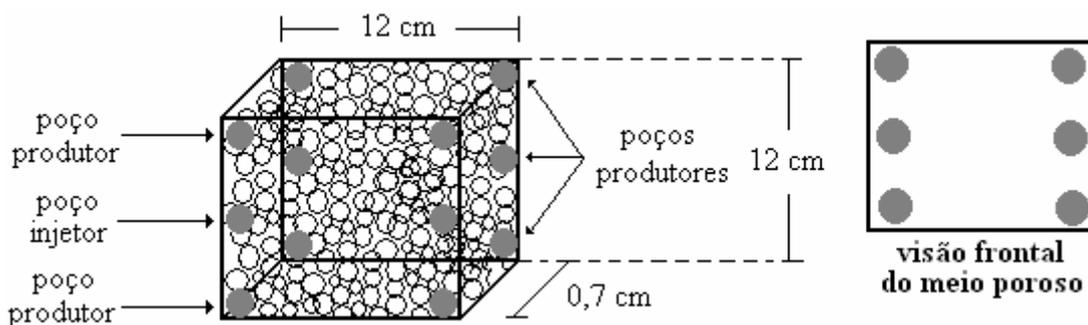


Figura 4.5. Esquema do meio poroso (placa).

4.6. Tensoativos

Os tensoativos utilizados foram: cinco não-iônicos da mesma família com graus de etoxilação diferentes (denominados A, B, C, D e E), dois aniônicos (denominados F e G) e um catiônico (denominado H). Os tensoativos F e H foram sintetizados em laboratório e os outros foram obtidos comercialmente. Misturas de tensoativos iônicos e não-iônicos também foram utilizadas, essas misturas foram dos tensoativos E/F e E/G. Esses tensoativos foram selecionados baseados nos fatores de recuperação obtidos com um tensoativo em solução.

4.7. Concentração micelar crítica

A c.m.c. dos tensoativos foi determinada utilizando o equipamento SensaDyne Tensiometer (Figura 4.6). O método foi o da pressão máxima da bolha, o qual trabalha com dois capilares de diâmetros diferentes por onde é bombeado um gás inerte (nitrogênio). 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 (32) e ocorre somente no instante em que o raio da bolha é igual ao raio dos capilares.

A utilização de dois capilares de diâmetros diferentes elimina a interferência de componentes hidrostáticos (a diferença de densidade entre o líquido e o gás multiplicada pela aceleração da gravidade e a profundidade de imersão capilar) que o tensiômetro de um capilar não consegue eliminar.

O capilar de maior diâmetro mede o efeito da profundidade de imersão (elimina componentes hidrostáticos) e o valor da pressão máxima da bolha do capilar menor é a tensão superficial.

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \left(\rho gh + \frac{2\gamma}{r_1}\right) - \left(\rho gh + \frac{2\gamma}{r_2}\right) = \frac{2\gamma}{r_1} - \frac{2\gamma}{r_2} \quad (32)$$

Sendo: $\gamma \propto \Delta P$

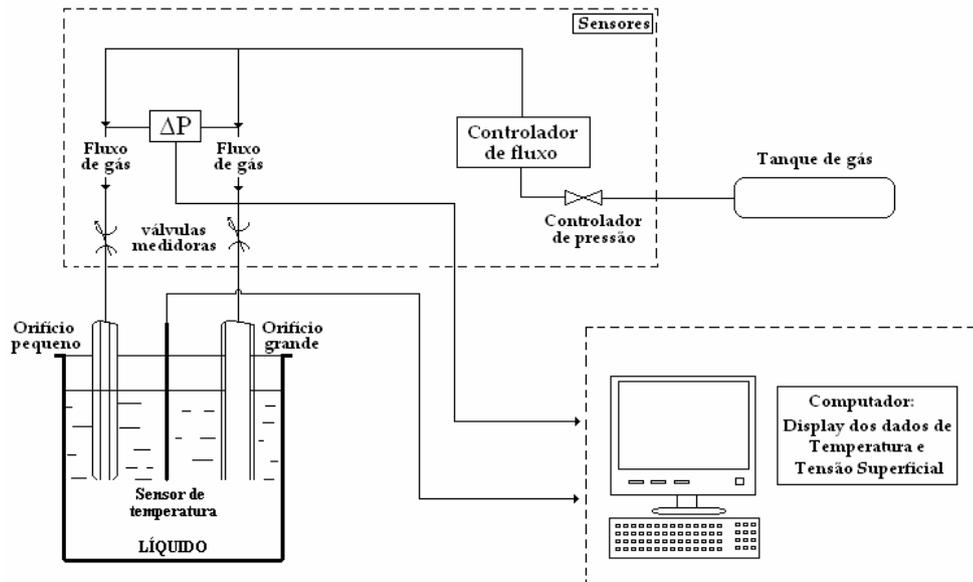


Figura 4.6. Esquema do tensiômetro.

Para a realização dos ensaios, foram utilizados 30 mL da solução de tensoativo para cada análise (26°C). As concentrações das soluções variaram desde altas concentrações até concentrações com valores de tensão superficial próximos aos da água ($\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,8 \text{ mN/m}$).

A partir dos valores do logaritmo da concentração ($\ln C$) *versus* tensão superficial (γ) obtém-se um gráfico onde o ponto da intersecção de duas retas corresponde à c.m.c. (Figura 4.7).

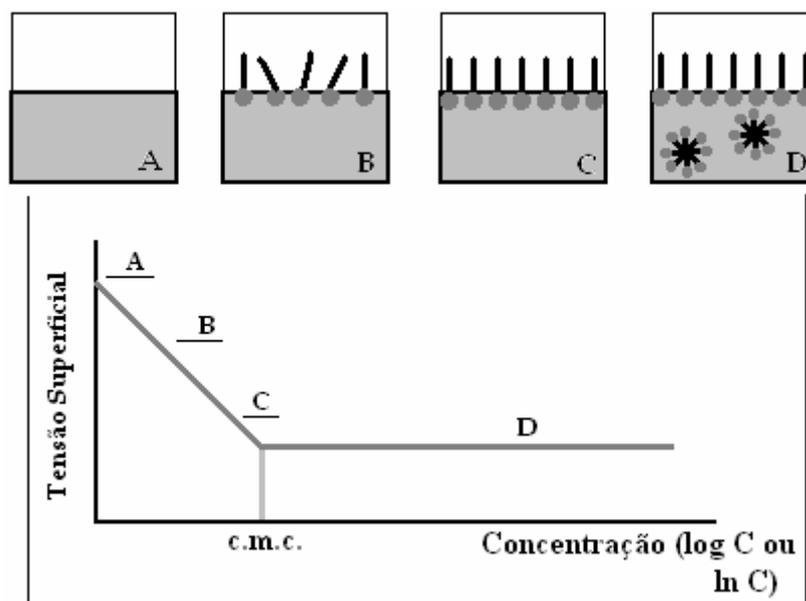


Figura 4.7. Distribuição do tensoativo numa solução aquosa.

A adição de tensoativos à água tende a saturar todas as interfaces (situação B e C, Figura 4.7) de modo que a partir de uma concentração denominada Concentração Micelar Crítica 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.

4.8. Tensão interfacial

As medidas da Tensão Interfacial das soluções dos tensoativos foram determinadas no Tensiômetro Krüss (Figura 4.8), à temperatura ambiente. A concentração utilizada nas medidas para cada solução foi de 30% acima da c.m.c.



Figura 4.8. Tensiômetro Krüss para medidas de tensão interfacial.

Neste tensiômetro é colocada, primeiramente, a solução do tensoativo (fase aquosa) na cubeta e, então, o anel é mergulhado na solução e o equipamento é zerado. Logo após, a fase oleosa é colocada, cuidadosamente, em cima da solução. Em seguida, é feita a leitura da tensão interfacial entre estas duas fases com a passagem do anel pela interface entre os dois fluidos (Figura 4.9).



Figura 4.9. Passagem do anel pela interface entre os fluidos para determinação da tensão interfacial.

4.9. Medidas do ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato entre fluidos do reservatório e a rocha são importantes para determinação da molhabilidade da rocha. O ângulo de contato é determinado através do equipamento chamado Goniômetro NRL com sistema de análise de imagens.

O goniômetro NRL (Figura 4.10), com sistema de análise de imagens, permite efetuar medidas de ângulo de contato, automaticamente, através de um sistema de análise de imagens acoplado a um computador. O software utilizado para as medidas, RHI 2001 *Imaging Software*, realiza análise matemática avançada do perfil da gota através de um polinômio de quinto grau. Essa análise assegura medidas de ângulo de contato precisas na faixa entre 1 e 179 graus. As principais aplicações do *software* incluem:

- Medidas de ângulo de contato precisas;
- Medidas da altura e da largura da gota;
- Acompanhamento das medidas com o tempo para estudos de molhabilidade;
- Estudos de medidas de ângulo de contato de avançado e retrocesso;
- Gráfico do perfil da gota;
- Registro e manipulação de dados;
- Dispositivo automatizado para detecção do nível e intensidade da iluminação.

O software utilizado para a medição também possibilita o cálculo direto da tensão superficial do sólido, através dos métodos: ácido/base, energia superficial e gráfico de Zisman, além de permitir o cálculo do trabalho de adesão. Também é possível utilizar o programa para calcular a tensão superficial de líquidos através do método da gota pendente. Por este método, uma gota do líquido fica presa a uma seringa e as medida de largura e altura da gota são usadas para o cálculo da tensão superficial.



Figura 4.10. Goniômetro.

As medidas do ângulo de contato foram feitas da seguinte maneira: primeiro uma gota do fluido (salmoura, solução do tensoativo e óleo) foi colocada sobre a placa de arenito e depois foi verificada a formação do ângulo de contato e, conseqüentemente, da molhabilidade da rocha. Este equipamento é acoplado a um computador, onde é possível, através de um *software*, visualizar a formação da gota com a superfície sólida.

4.10. Estudo da adsorção do tensoativo na rocha

Os ensaios de adsorção foram feitos por dois métodos, o estático (em testemunhos) e o dinâmico (em banho finito).

4.10.1. Método estático (ensaios em testemunhos)

A adsorção do tensoativo na rocha-reservatório é uma das principais desvantagens encontradas do ponto de vista técnico e econômico. Desta forma, este estudo é importante, quando se utiliza a injeção de solução de tensoativo como uma recuperação avançada de petróleo, para a determinação da quantidade de tensoativo que é adsorvido pela rocha, antes de atingir o reservatório.

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

Este estudo, realizado a temperatura ambiente, é finalizado quando a concentração da amostra coletada na saída do testemunho chega ao valor da concentração inicial injetada no testemunho, correspondendo à saturação do testemunho. Através da diferença de concentração existente entre as amostras inicial e final determina-se a massa (g) de tensoativo adsorvido pela rocha. Para todos os ensaios de adsorção, a concentração da solução de tensoativo injetada foi 30% acima da c.m.c., 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.

4.10.2. Método dinâmico (ensaio em banho finito)

Os experimentos de adsorção de tensoativos na rocha, realizados em banho finito, foram conduzidos em erlenmeyers de 250 mL nas temperaturas de 30°C e 70°C (aproximadamente a temperatura dos reservatórios). Cada corrida foi realizada com oito amostras contendo, em cada erlenmeyer, massas variáveis do adsorvente e volume constante de 200 mL de solução na concentração 30% acima da c.m.c.

Logo após, os erlenmeyers foram levados ao Banho Dubnoff, sob agitação constante, com a finalidade de atingir o equilíbrio. A mistura foi deixada em repouso durante o tempo suficiente para que a rocha decantasse e houvesse total separação da solução. Em seguida, a concentração do tensoativo em cada amostra foi determinada. As capacidades de adsorção (**q**) foram calculadas utilizando a equação (13), citada anteriormente:

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (13)$$

Em que: **C₀** é a concentração inicial de tensoativo (g/mL); **C_e** é a concentração de tensoativo no equilíbrio (g/mL); **V** é o volume da solução (mL) e **m** é a massa do adsorvente (g).

4.10.2.1. Análise granulométrica da rocha - reservatório

A análise granulométrica da rocha foi realizada através do peneiramento em peneiras da série tipo “tyler”. As amostras passaram por peneiras onde suas malhas variaram de 28 a 200 mesh, e a quantidade de amostra retida em cada peneira foi obtida por peso, seguido por um balanço de massa.

As partículas retidas nas peneiras entre 48 e 100 mesh foram utilizadas para os ensaios em banho finito. O diâmetro médio destas partículas foi determinado pela média aritmética entre os valores limites das peneiras em estudo, 0,300 mm e 0,150 mm, cujo valor encontrado

foi de 0,225 mm para - 48 + 100# (Foust *et al.*, 1982). O valor da área superficial específica foi de 11,7342 m²/g, determinado pelo Método B.E.T., por adsorção de nitrogênio em equipamento Micromeritics modelo ASAP 2000. O Anexo 4 mostra as curvas de adsorção e dessorção para este método utilizado.

4.10.3. Tempo de equilíbrio

O tempo de equilíbrio foi determinado durante os ensaios em banho finito, quando não havia mais variação da concentração de tensoativo na solução. Essa concentração foi verificada pela retirada de alíquotas em diferentes intervalos de tempo (30 minutos, 1 hora e 2 horas).

4.11. Recuperação de petróleo

Os testes de recuperação de petróleo foram feitos através do deslocamento de fluidos em meios porosos, descritos no item 4.5.2.2. Para determinação do fator de recuperação de petróleo (FR) dois métodos foram utilizados, o método convencional (MC) e, posteriormente, o método especial (ME).

O FR do método convencional de recuperação é obtido pela injeção da salmoura no testemunho, mostrado na 3ª etapa do ensaio de permeabilidade (item 4.5.2.2). Nessa etapa, certa quantidade do óleo é recuperada e uma 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 de massa entre os fluidos, como mostrado pela equação (33).

$$\text{Volume}_{\text{óleo res tan te no plug}} = \text{Volume}_{\text{óleo que entrou}} - \text{Volume}_{\text{óleo que saiu}} \quad (33)$$

O método especial de recuperação tem o objetivo de recuperar o óleo ainda existente no testemunho (óleo residual) por injeção da solução de tensoativo realizada na 4ª etapa do ensaio de permeabilidade (item 4.5.2.2). 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 em concentrações crescentes, onde a primeira concentração a ser injetada deve estar na c.m.c. ou acima desta. A determinação da quantidade de óleo recuperado pela solução de tensoativo está descrita a seguir.

O fator de recuperação é determinado pela soma das quantidades de óleo recuperado pelos métodos convencional e especial e expresso em percentagem (%), como mostra a equação (34):

$$FR_{\text{total}} = FR_{\text{MC}} + FR_{\text{ME}} = \frac{V_{\text{MC}} + V_{\text{ME}}}{V_{\text{total injetada}}} \quad (34)$$

Em que: FR_{total} é o fator de recuperação total (%), FR_{MC} é o fator de recuperação obtido pelo método convencional (%), FR_{ME} é o fator de recuperação obtido pelo método especial (%), v_{MC} é o volume de óleo recuperado pelo método convencional (mL), v_{ME} é o volume de óleo recuperado pelo método especial (mL), $v_{\text{total injetada}}$ é o volume total de OOIP (mL).

4.11.1. Determinação da quantidade de óleo recuperado

Durante a injeção de tensoativo, amostras foram coletadas em intervalos regulares de tempo e a massa de óleo presente na fase aquosa foi determinada através de análises de cor utilizando o Tintômetro Lovibond PFX 950.

Inicialmente, foi feita uma curva de calibração de *cor versus concentração* (Anexo 5) utilizando concentrações diferentes de óleo conhecidas. O solvente utilizado para a extração foi o clorofórmio (Curbelo, 2002).

4.11.2. Determinação da concentração de tensoativo

A quantidade de tensoativo não-iônico adsorvido foi determinada pela curva de calibração feita pela leitura da absorbância das amostras com concentrações de tensoativo conhecidas, baseadas na c.m.c. A absorbância foi medida utilizando o espectrofotômetro de UV – Visível, a 263 nm para compostos aromáticos, uma vez que, os tensoativos não-iônicos possuem um anel aromático na estrutura química. As curvas de calibração feitas para os tensoativos iônicos se basearam no método da titulação em que foram utilizados o HCl 0,1N como titulante e o fenolftaleína como indicador .

4.12. Temperatura de turbidez dos tensoativos não-iônicos

As temperaturas de turbidez dos tensoativos não-iônicos foram determinadas no sistema mostrado na Figura 4.11. As soluções dos tensoativos foram feitas com variação na concentração de sal de 2, 5, 10 e 15 % de KCl em peso.

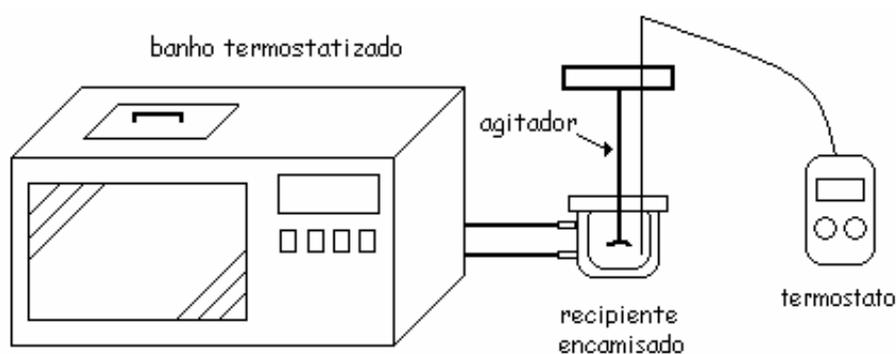


Figura 4.11. Sistema utilizado para determinação da temperatura de turbidez.

As amostras foram colocadas no recipiente (fechado e encamisado) e a temperatura foi elevada gradativamente, controladas pelo termostato, até que a solução atingisse o ponto de turbidez.

4.13. Viscosidade dos tensoativos

As viscosidades dos tensoativos foram determinadas utilizando o reômetro Brookfield Viscometer – Brookfield Engineering Labs., o qual está baseado na variação rotacional de um sensor do tipo cilindro concêntrico (spindle – CP48) imerso em um fluido (amostra).

O viscosímetro Brookfield (Figura 4.12) é utilizado na caracterização de larga faixa de materiais, mas é usado com moderação em fluxos de baixa taxa de cisalhamento. Seu sistema é adaptado a um banho termostaticado a um computador, trabalhando com pequenas quantidades de amostra (~80 mL).

As amostras foram colocadas no recipiente do reômetro (Figura 4.9), e submetidas a um torque suficiente para manter a rotação do spindle, que fica imerso na amostra. A concentração utilizada para todas as amostras foi 30% acima da c.m.c., este estudo foi feito para verificar o comportamento das soluções de tensoativos (variação da viscosidade) em função da temperatura e do tempo, uma vez que, nos processos de recuperação de petróleo os tensoativos são submetidos às altas temperaturas dos poços de petróleo (até 70°C).

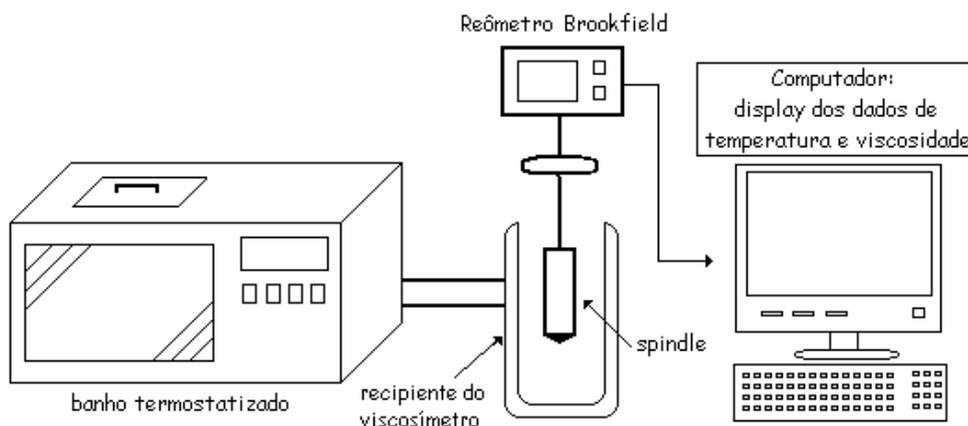


Figura 4.12. Sistema utilizado para determinação da viscosidade das soluções dos tensoativos.

A faixa de temperatura utilizada foi de 30°C a 70°C, a um taxa de cisalhamento de 0 - 4000 s⁻¹ em cada temperatura, para verificar a variação da viscosidade das soluções utilizadas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos e sua discussão, de acordo com a metodologia utilizada. Inicialmente, foram determinadas as c.m.c.'s das soluções de cada tensoativo estudado e, a partir daí, foram obtidos os resultados de adsorção em testemunhos e recuperação de petróleo utilizando o método convencional e o método especial de recuperação. Foram feitos também, os ensaios de adsorção em banho finito, o estudo do efeito da salinidade na temperatura de turbidez e a determinação da viscosidade das soluções injetadas.

5.1. Concentração micelar crítica

Para dar início aos estudos de adsorção do tensoativo e recuperação de petróleo, foi preciso determinar, primeiramente, a concentração micelar crítica para cada tensoativo utilizado. Os valores da c.m.c. são importantes em todas as aplicações de tensoativos na indústria de petróleo, como por exemplo, injeção de substância alcalina/polímero/tensoativo e injeção de tensoativos em forma micelar.

Nestes processos, o tensoativo precisa estar presente em concentrações acima da c.m.c., pois seu maior efeito está na diminuição da tensão interfacial ou na promoção de estabilidade das espumas e, isso só pode ser alcançado, quando uma quantidade significativa de micelas está presente (Schramm, 1992).

A c.m.c. é também de grande interesse, pois a concentrações acima desse valor, a adsorção na rocha-reservatório aumenta muito pouco, uma vez que, a c.m.c. representa a concentração de tensoativo na qual se está próximo da adsorção máxima.

As Figuras 5.1 a 5.4 mostram os valores das c.m.c's. para os tensoativos não-iônicos utilizados.

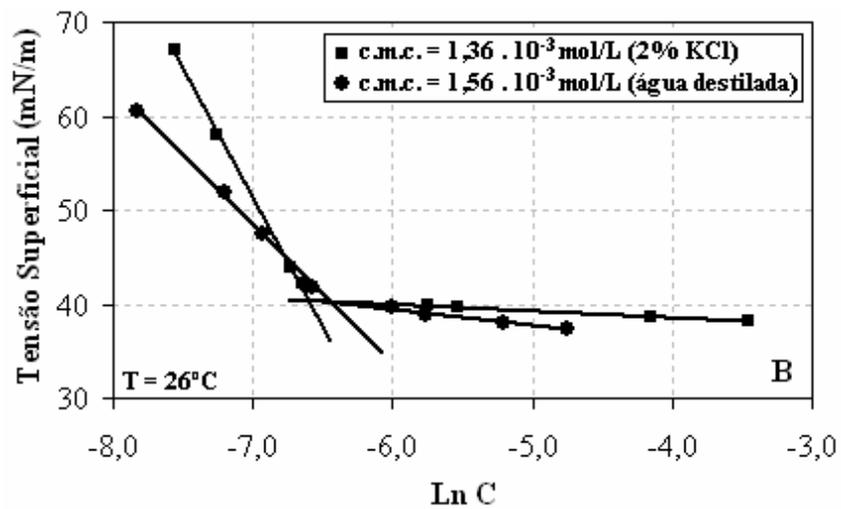


Figura 5.1. Concentração micelar crítica do tensoativo B.

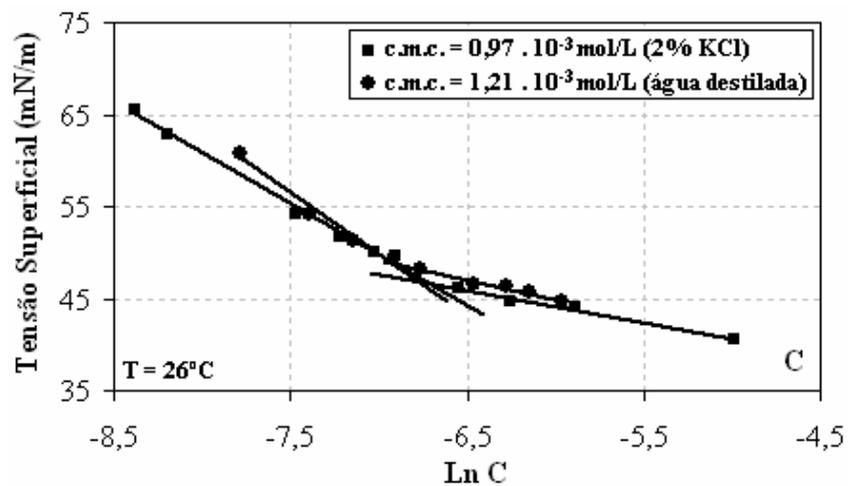


Figura 5.2. Concentração micelar crítica do tensoativo C.

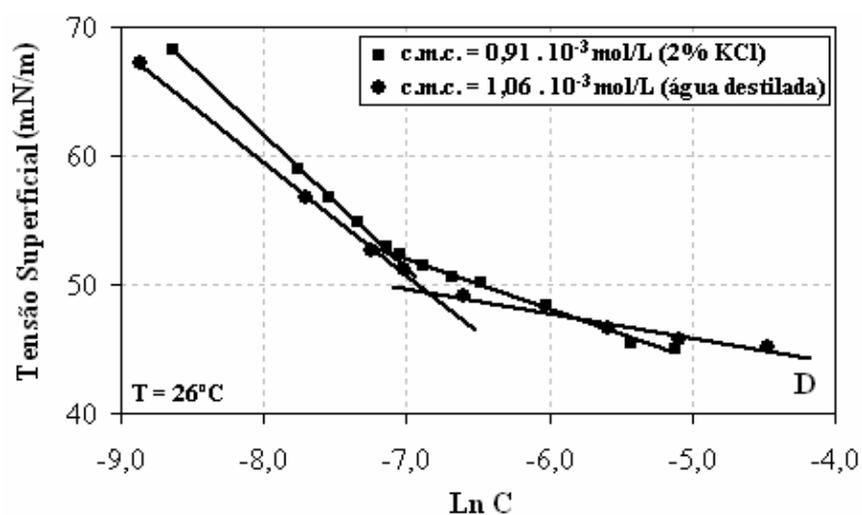


Figura 5.3. Concentração micelar crítica do tensoativo D.

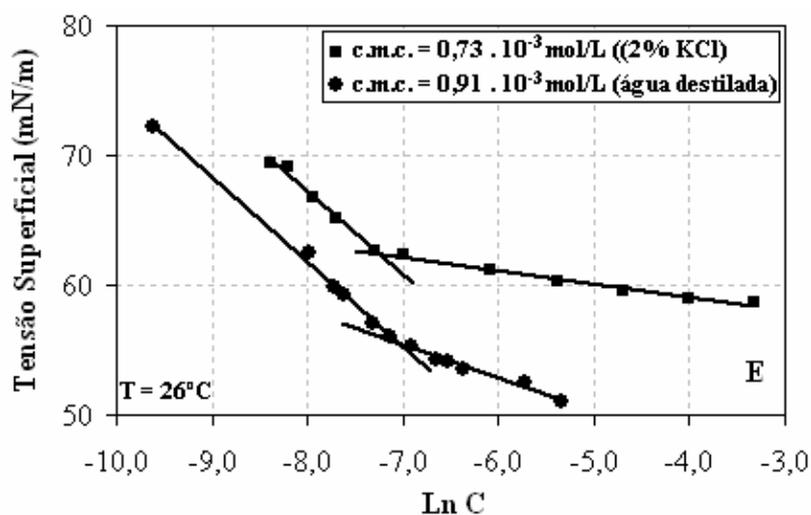


Figura 5.4. Concentração micelar crítica do tensoativo E.

Observa-se, a partir das Figuras 5.1 a 5.4, que as c.m.c.'s foram determinadas com e sem salinidade. As c.m.c.'s dos tensoativos determinadas com a presença do sal (2% KCl) foram utilizadas para os ensaios de recuperação e adsorção com valores menores do que as c.m.c.'s feitas somente com água destilada, que foram utilizadas para o cálculo da área da cabeça polar do tensoativo. O efeito da salinidade reduz, geralmente, a c.m.c. devido à sua competição com a cabeça polar do tensoativo.

Os tensoativos não-iônicos, do grupo nonilfenolpolietoxilado, por apresentarem graus de etoxilação diferentes, proveniente do número de óxidos de etileno, apresentam valores de BHL diferentes e temperaturas de turbidez (T_T) diferentes, como visto na Tabela 5.1. À medida que o grau de etoxilação aumenta, a solubilidade em água aumenta e a c.m.c. diminui.

Tabela 5.1. Parâmetros dos tensoativos utilizados.

Tensoativo	PM (g/mol)	c.m.c. (mol/L) (água destilada)	c.m.c. (mol/L) (2% KCl)	BHL	A (\AA^2)	T_T ($^{\circ}\text{C}$) (5% KCl)
B	640	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	13,0	27,57	43,0
C	750	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$0,97 \cdot 10^{-3}$	14,1	37,64	69,0
D	882	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$0,91 \cdot 10^{-3}$	15,0	47,16	83,0
E	1102	$0,91 \cdot 10^{-3}$	$0,73 \cdot 10^{-3}$	15,9	63,11	91,0

Os valores das c.m.c.'s para os tensoativos de B a E (não-iônicos) mostraram que com o aumento da cabeça polar do tensoativo, proveniente do grau de etoxilação, houve uma diminuição no valor da c.m.c, pois apesar da solubilidade em água aumentar com o grau de etoxilação, o que acarretaria em um valor maior da c.m.c., este valor é compensado pelo aumento do tamanho da molécula. Os graus de etoxilação são: 9,5 para o tensoativo B; 12,0 para o tensoativo C; 15,0 para o tensoativo D e 20,0 para o tensoativo E. Foi utilizado, também, um tensoativo com 7,0 moléculas de óxido de etileno, entretanto, este tensoativo é turvo a temperatura ambiente e não apresentou resultados satisfatórios.

As Figuras 5.5 a 5.7 mostram os valores das c.m.c.'s. para os tensoativos iônicos utilizados, sendo os tensoativos F e G aniônicos e o H catiônico.

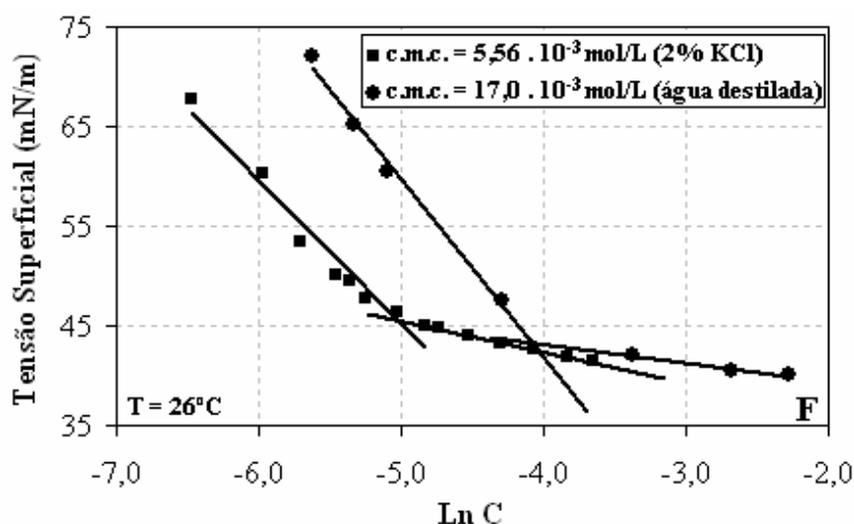


Figura 5.5. Concentração micelar crítica do tensoativo F.

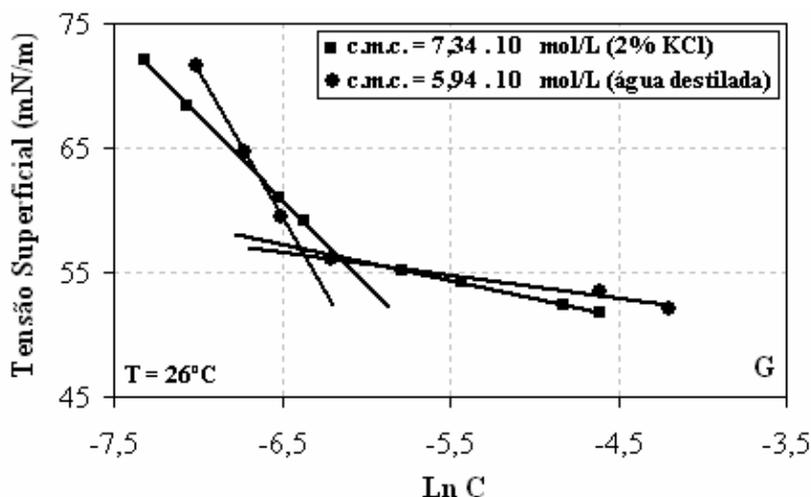


Figura 5.6. Concentração micelar crítica do tensoativo G.

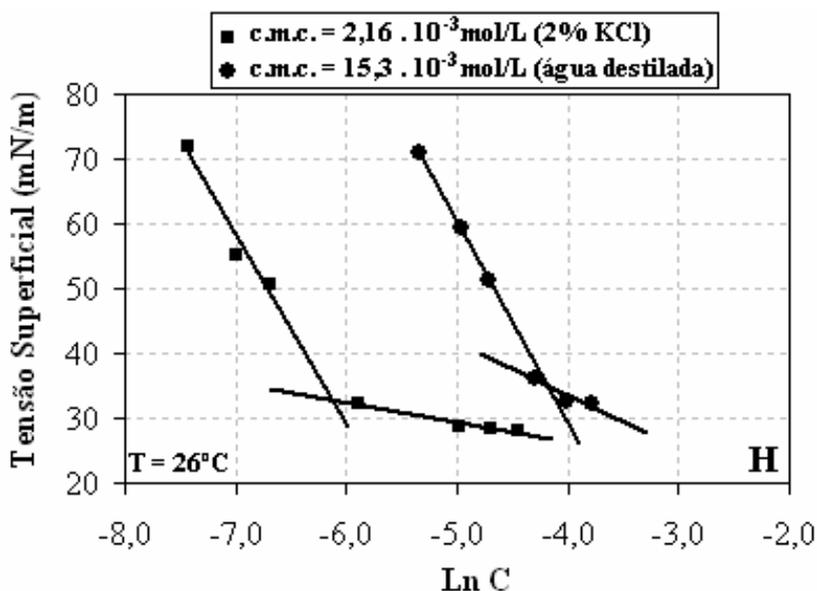


Figura 5.7. Concentração micelar crítica do tensoativo H.

A partir das Figuras 5.5 a 5.7, observa-se que os valores das c.m.c.'s para os tensoativos iônicos foram maiores do que os não-iônicos (B, C, D e E) por eles serem mais solúveis em água. Os tensoativos aniônicos F e G apresentaram os maiores valores de c.m.c., $5,56 \cdot 10^{-3}$ mol/L para o tensoativo F e $7,34 \cdot 10^{-3}$ mol/L para o G. O tensoativo catiônico H apresentou o menor valor da c.m.c., $2,16 \cdot 10^{-3}$ mol/L, pois este tensoativo sofreu, de forma mais intensa, o efeito do íon Cl^- presente na solução. Os valores das áreas da cabeça polar desses tensoativos estão mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Parâmetros dos tensoativos utilizados.

Tensoativo	PM (g/mol)	c.m.c. (mol/L) (em água destilada)	c.m.c. (mol/L) (em 2% KCl)	A (Å ²)
F	234,0	$17,0 * 10^{-3}$	$5,56 * 10^{-3}$	22,70
G	286,1	$7,34 * 10^{-3}$	$5,94 * 10^{-3}$	17,36
H	221,5	$15,3 * 10^{-3}$	$2,16 * 10^{-3}$	13,14

A c.m.c. também foi determinada para as misturas dos tensoativos E-F e E-G utilizadas nos ensaios de recuperação (apresentados posteriormente), para verificar o sinergismo entre eles podendo, com isso, propiciar uma redução na c.m.c. para obter uma redução de custos na quantidade a ser aplicada no processo de recuperação, uma vez que, interagem melhor com a rocha. As proporções utilizadas para as duas misturas foram 1,0:2,0; 1,0:1,0 e 2,0:1,0 e estão mostradas nas Figuras 5.8 e 5.9.

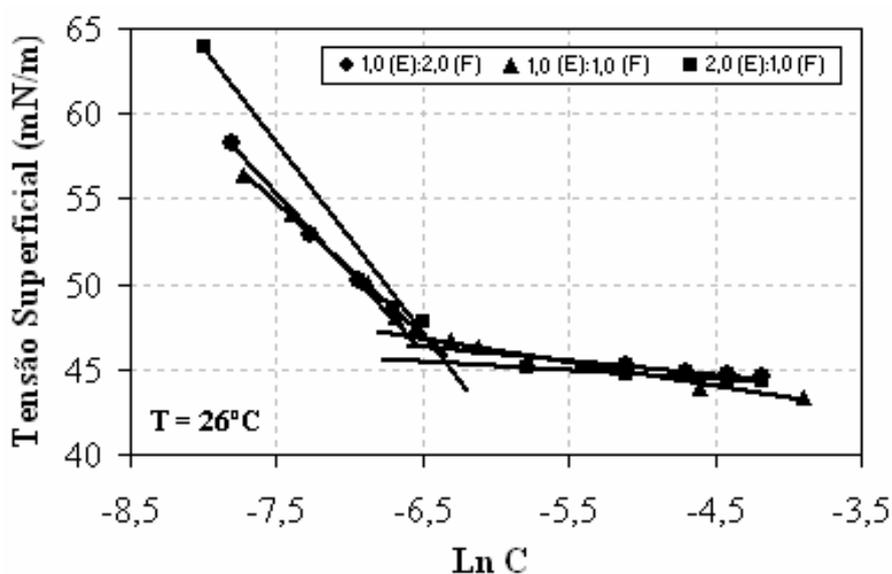


Figura 5.8. Concentração micelar crítica da mistura dos tensoativos E e F.

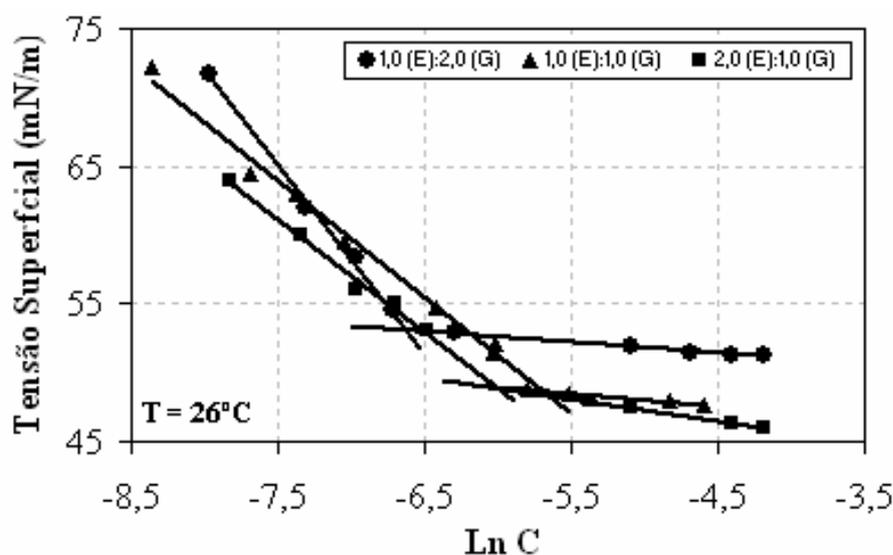


Figura 5.9. Concentração micelar crítica da mistura dos tensoativos E e G.

A Tabela 5.3 mostra os valores das c.m.c.'s determinadas para cada mistura de tensoativo.

Tabela 5.3. Valores das c.m.c.'s para as misturas de tensoativos.

Mistura: E e F	c.m.c. (g/mL)	Mistura: E e G	c.m.c. (g/mL)
1,0:2,0	0,0017	1,0:2,0	0,0013
1,0:1,0	0,0015	1,0:1,0	0,0033
2,0:1,0	0,0041	2,0:1,0	0,0025

A c.m.c. escolhida para a mistura dos tensoativos E e G foi 0,0013 g/mL na proporção 1,0 (E):2,0(G) por apresentar o menor valor, consumindo, com isso, menos tensoativo. Para a mistura E e F, entre os valores das c.m.c.'s, 0,0015 e 0,0017 g/mL, a escolhida foi 0,0017 g/mL por apresentar a menor massa do tensoativo E, que é um tensoativo de maior custo.

5.2. Tensão Interfacial

As tensões interfaciais das soluções dos tensoativos utilizadas estão mostradas na Tabela 5.4. A concentração das soluções foi de 30% acima da c.m.c.

Tabela 5.4. Dados de tensão interfacial.

Amostras	Tensão Interfacial (mN/m)
Solução 2% KCl + óleo	18,2
Tensoativo B + óleo	2,2
Tensoativo C + óleo	2,5
Tensoativo D + óleo	3,1
Tensoativo E + óleo	4,7
Tensoativo F + óleo	0,5
Tensoativo G + óleo	0,3
Tensoativo H + óleo	0,3
Tensoativo E e F + óleo	1,7
Tensoativo E e G + óleo	1,5

Através da Tabela 5.4 observa-se que os menores valores de tensão interfacial foram obtidos para os tensoativos iônicos F, G e H, que variaram entre 0,3 e 0,5 mN/m. Seguindo deles estão as misturas dos tensoativos E/F e E/G, com tensões interfaciais de 1,7 e 1,5 mN/m, respectivamente. E, por último, com os maiores valores de tensão interfacial estão os tensoativos não-iônicos, cujos valores variaram entre 2,2 e 4,7 mN/m.

Com relação aos tensoativos iônicos, o G obteve o menor valor da tensão interfacial, 0,3 mN/m, e por isso, a mistura E/G obteve um tensão menor, 1,5 mN/m, do que a mistura E/F, 1,7 mN/m. Com relação aos tensoativos não-iônicos, a tensão interfacial aumentou com o aumento da cadeia polietoxilada.

5.3. Adsorção de tensoativo na rocha

5.3.1. Ensaios de adsorção em testemunhos

Os ensaios de adsorção de tensoativo na rocha foram realizados com o objetivo de estimar a perda de tensoativo na rocha durante sua injeção nos processos de recuperação. A partir das curvas da c.m.c., a área da parte hidrofílica do tensoativo foi calculada através da

isoterma de Gibbs (equações 28 e 29) onde foi possível determinar as áreas cobertas pelos tensoativos nos testemunhos.

A área total ocupada pelo tensoativo na rocha pode representar uma adsorção em forma de bicamada, como mostra a Figura 5.10, pois sendo a rocha-reservatório um arenito hidrofílico, o tensoativo se adsorve com sua parte polar voltada para a superfície, enquanto que sua parte apolar se posiciona para o meio, sob esta condição uma segunda camada se forma, desta vez com a parte apolar voltada para o tensoativo, já adsorvido, e a sua parte polar voltada para a solução. A área total adsorvida pelo tensoativo na rocha pode ser determinada pela equação (35):

$$A_t = n \cdot A \quad (35)$$

Em que: n é o número de moles de tensoativo adsorvidos na rocha e A_t é a área total coberta pelo tensoativo na rocha.

Quando a estrutura de bicamada é formada, para concentrações acima da c.m.c., não há mais adsorção do tensoativo na rocha e a solução injetada sai da rocha com a sua concentração inicial.

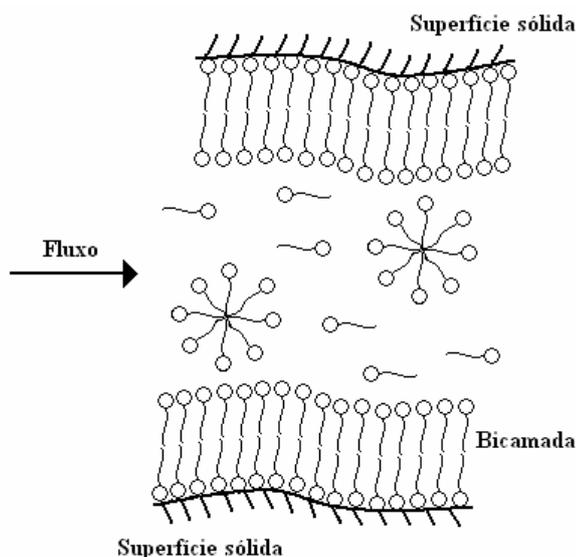


Figura 5.10. Adsorção em bicamada.

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. A Tabela 5.5 mostra algumas propriedades dos testemunhos utilizados nos ensaios de adsorção, para cada tensoativo utilizado.

Tabela 5.5. Propriedades dos testemunhos nos testes de adsorção.

Testemunho	L (cm)	d (cm)	Volume poroso (mL)	Porosidade (%)
1 (B)	8,7	3,8	23,36	24,00
2 (C)	8,7	3,8	23,99	24,65
3 (D)	8,7	3,8	23,18	23,82
4 (E)	8,7	3,8	28,98	29,78

A Figura 5.11 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.

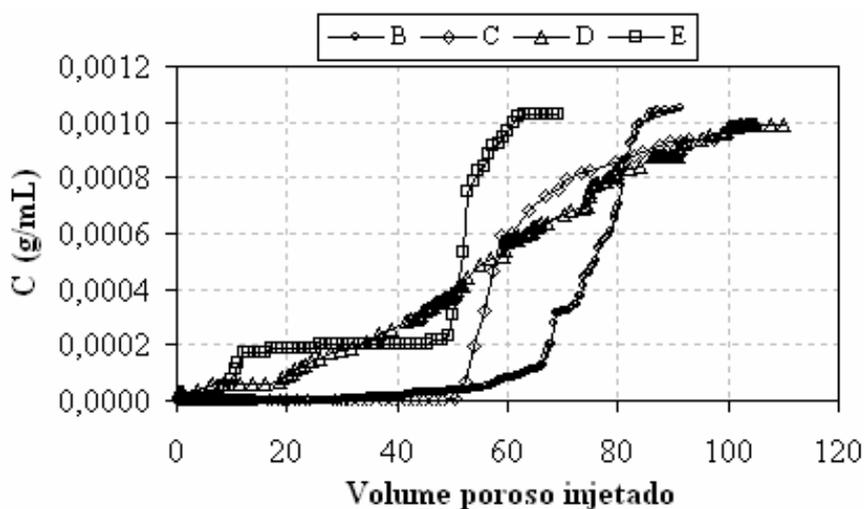


Figura 5.11. Adsorção dos tensoativos não-iônicos.

Nesta Figura (5.11), observa-se que com o aumento do grau de etoxilação houve uma diminuição no início da formação da monocamada, observado pela primeira inclinação da curva, que corresponde ao volume poroso (VP) injetado, sendo 67 VP para o tensoativo B, 51 VP para o tensoativo C, 19 VP para o tensoativo D e 10 VP para o tensoativo E.

A Tabela 5.6 mostra os percentuais de adsorção e as áreas totais dos tensoativos em estudo ocupadas na rocha.

Tabela 5.6. Dados experimentais de adsorção para os tensoativos não-iônicos.

Tensoativo	mg (tensoativo)/g (rocha)	A (\AA^2)	n (mol)	A_T (m^2)	A_{Tb} (m^2) = $A_T/2$
B	13,15	27,57	0,0040	664,2	332,1
C	10,89	37,64	0,0028	634,8	317,4
D	8,47	47,16	0,0018	511,3	255,7
E	7,26	63,11	0,0012	456,1	228,1

Através dos resultados apresentados na Tabela 5.6, observa-se que o aumento do grau de etoxilação causou uma diminuição na quantidade de tensoativo adsorvida por grama de rocha. Este resultado está de acordo com a literatura (Austad *et al.*, 1987), pois é observada uma dependência direta da adsorção com o grau de etoxilação dos tensoativos, onde a adsorção diminui com o aumento do grau de etoxilação.

Através dos valores da área da parte polar dos tensoativos e considerando que a adsorção é formada em bicamada, adsorção permitida através das interações hidrofóbicas entre as caudas hidrocarbônicas das moléculas dos tensoativos já adsorvidos e dos tensoativos que estão adsorvendo, pode-se determinar a área interna da rocha coberta pelos tensoativos em estudo. A Tabela 5.6 mostra estes valores, 332,1 m^2/plug (664,2/2) para o B, 317,4 m^2/plug (634,8/2) para o C, 255,65 m^2/plug (511,3/2) para o D e 228,05 m^2/plug (456,1/2) para o E, esses valores foram divididos por 2 por serem referentes à área do plug coberta pelo tensoativo em forma de bicamada, esse é um valor aproximado.

Isto evidencia que a forma pela qual os tensoativos B, C e D, E interagem com a rocha é semelhante, devido aos valores da área coberta pelo tensoativo serem muito próximos. Com isto, através desses resultados, pode-se calcular a quantidade de tensoativo que é perdido por adsorção na rocha antes que a solução de tensoativo atinja o reservatório, quando este processo é utilizado na recuperação avançada de petróleo.

5.3.2. Ensaio de adsorção em banho finito

Quando uma quantidade de adsorvente (rocha-reservatório) é colocada em contato com um fluido contendo o adsorvato (tensoativo), a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja atingido. Os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente são, normalmente, apresentados na forma de isotermas, que mostram a variação da concentração de equilíbrio da fase adsorvida com a concentração da fase fluida, a uma determinada temperatura.

Os resultados para avaliar a capacidade de adsorção dos tensoativos pela rocha estão apresentados nas Figuras 5.12 a 5.15 que mostram as isotermas de adsorção para os tensoativos estudados.

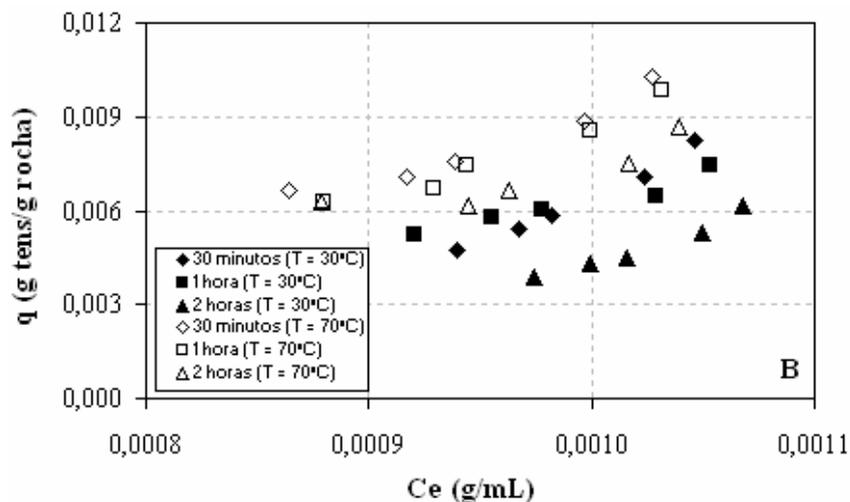


Figura 5.12. Isoterma de adsorção para o tensoativo B.

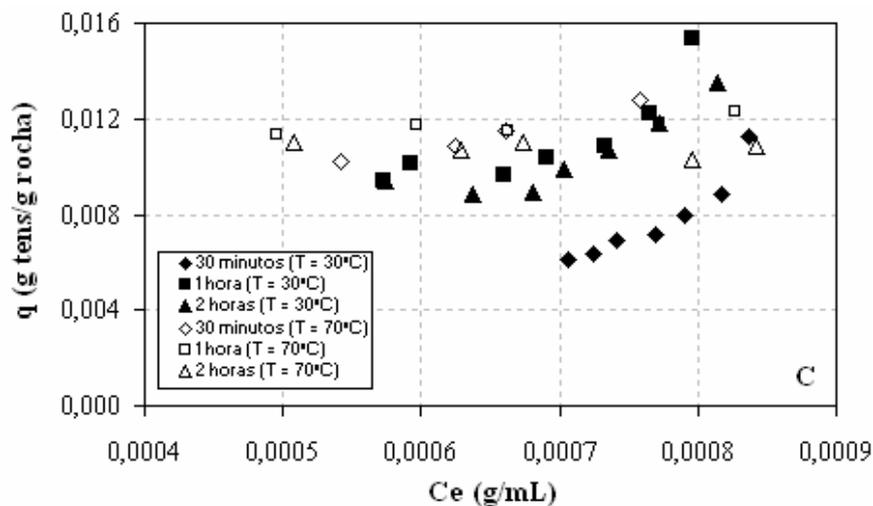


Figura 5.13. Isoterma de adsorção para o tensoativo C.

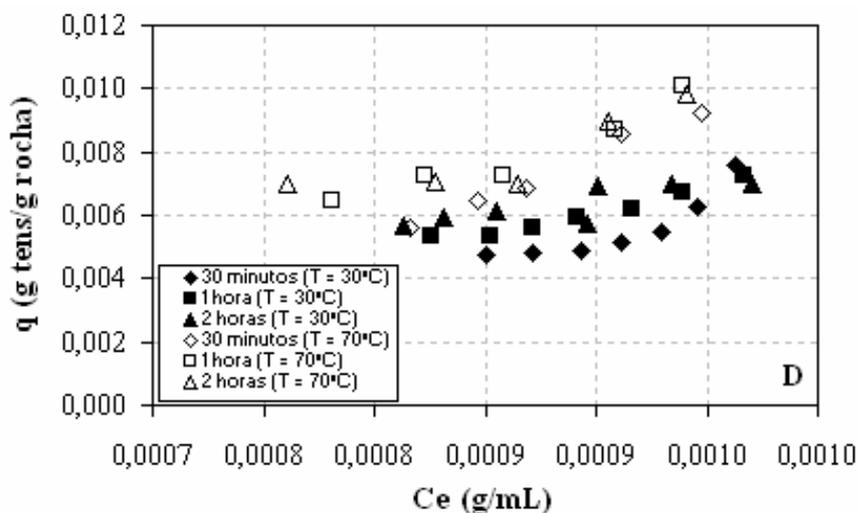


Figura 5.14. Isoterma de adsorção para o tensoativo D.

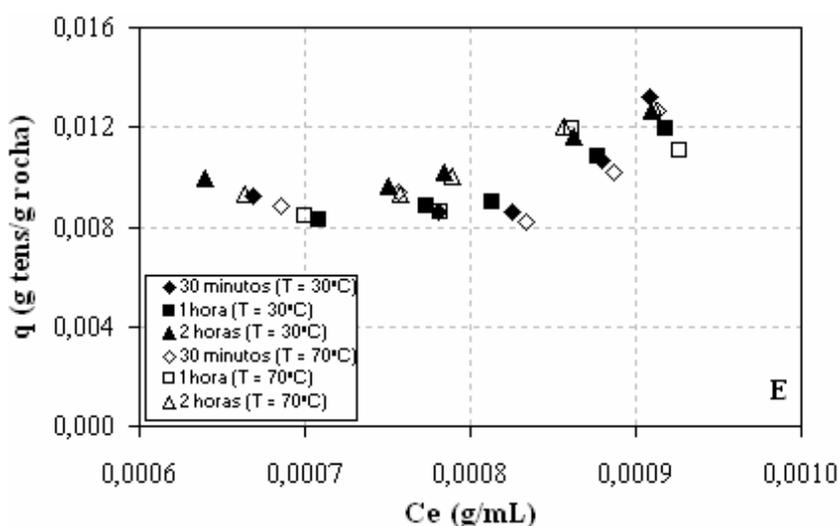


Figura 5.15. Isoterma de adsorção para o tensoativo E.

A partir das Figuras 5.12 a 5.15, observa-se que a adsorção para os tensoativos não-iônicos é física e caracterizada por adsorção fraca e reversível, envolvendo poucas mudanças energéticas. As forças de Van de Waals são responsáveis por este tipo de adsorção, com altas taxas de adsorção e formação de bicamadas.

O comportamento dos tensoativos B, C e D foram similares tanto nos ensaios em banho finito quanto em leito fixo (testemunhos). O aumento da temperatura teve pouca influência na adsorção para esses tensoativos, pois a diminuição na hidratação das cadeias polietoxiladas causa um aumento na adsorção para algumas espécies destes tensoativos.

As isotermas obtidas para os tensoativos iônicos estão mostradas nas Figuras 5.16 e 5.17.

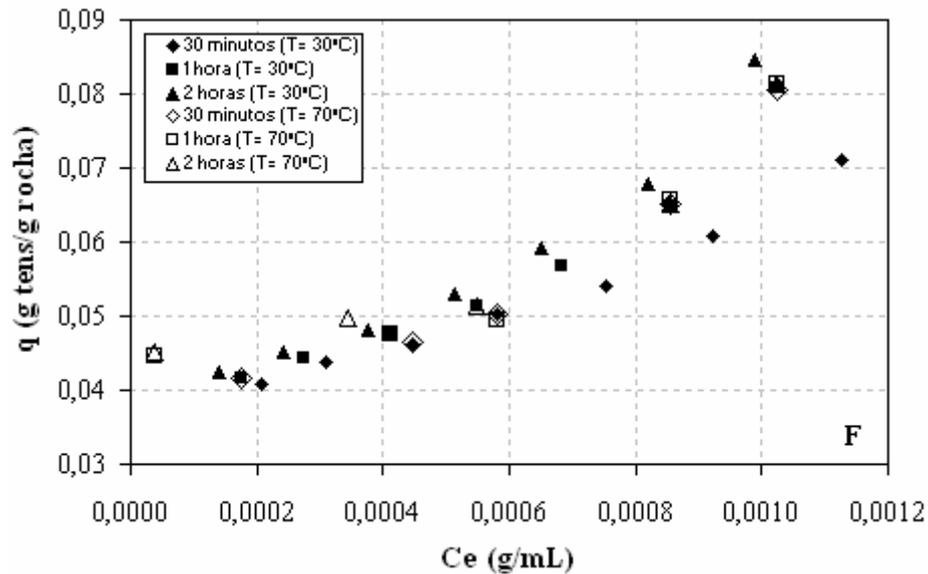


Figura 5.16. Isoterma de adsorção para o tensoativo F.

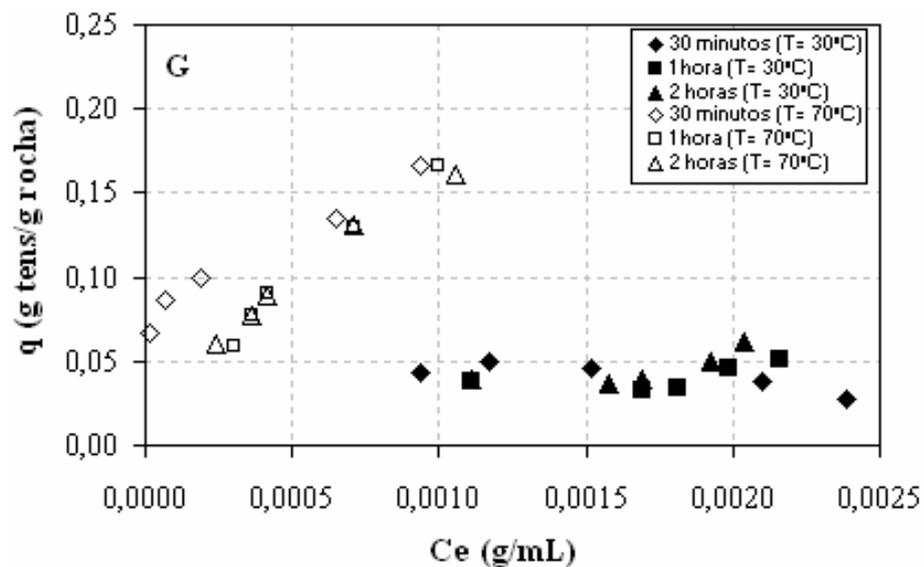


Figura 5.17. Isoterma de adsorção para o tensoativo G.

Para os tensoativos iônicos F e G (Figuras 5.16 e 5.17), o aumento da temperatura não teve muita influência para o tensoativo F. Já para o tensoativo G, este aumento causou um aumento na adsorção, neste caso, para uma $C_e = 0,0010$ g tens/mL solução, tem-se uma

quantidade adsorvida na rocha menor, $q = 0,04$ g tens/g rocha a 30°C , enquanto que a 70°C , $q = 0,15$ g tens/g rocha. Isto pode ser devido a viscosidade deste tensoativo que, em temperatura ambiente, é de $3,0$ cP, e o aumento da temperatura diminuiu sua viscosidade facilitando seu contato com a rocha (Figura 5.17). Neste caso, a adsorção é química e caracterizada por uma mudança relativamente alta de energia e uma baixa taxa de adsorção. Esta adsorção é, geralmente, forte e irreversível e é limitada à monocamada.

A forma das isotermas, Figuras 5.16 e 5.17, indica uma maior adsorção por se tratar de tensoativos iônicos (aniônicos) que são carregados opostamente aos íons da superfície sólida (arenito). Neste caso, as interações eletrostáticas entre os íons do tensoativo e os íons do substrato formam ligações fortes entre as moléculas do tensoativo e a rocha.

Os tensoativos não-iônicos (Figuras 5.12 a 5.15) não apresentaram este comportamento, por não se dissociarem em solução, não apresentando íons e, com isso, não apresentaram fortes ligações com a superfície sólida, pois apesar de apresentarem uma tendência natural de se adsorverem nas interfaces ou superfícies, a característica hidrofílica e a estrutura química deles têm uma forte influência na sua adsorção. E, com relação ao tensoativo catiônico (H), não foi possível construir suas isotermas, pois este tensoativo não apresenta nenhuma interação com a rocha, apresentando íons igualmente carregados.

Foi feita a dessorção para estes tensoativos, à 60°C com água destilada, havendo uma recuperação para os não-iônicos de 10% da massa do tensoativo utilizada e, nenhuma recuperação para os iônicos. A dessorção dá informações sobre a reversibilidade da adsorção e, conseqüentemente, da extensão de forças de interação tensoativo-sólido adsorvente. A não recuperação dos tensoativos iônicos comprovam que a adsorção foi química e irreversível.

5.3.3. Tempo de equilíbrio

Para os tensoativos não-iônicos (B, C, D e E), a 30°C, o tempo necessário para atingir o equilíbrio foi de 1 hora, com exceção para o tensoativo E que apresenta uma cadeia polar maior, atingindo o equilíbrio em 30 minutos, a 30°C. À 70°C, o tempo de equilíbrio permaneceu o mesmo para o tensoativo E, e diminuiu para os tensoativos B, C e D. Isto ocorreu porque a temperatura de turbidez do tensoativo E é menor à 70°C, fazendo com que diminua sua interação com a fase aquosa e aumente com a rocha.

Com relação aos tensoativos iônicos, o tempo de equilíbrio para o tensoativo F foi de 30 minutos para as duas temperaturas, pois suas interações com a rocha são maiores, fazendo com que ele se adsorva mais rapidamente, com relação aos não-iônicos. Já para o tensoativo G, seu aspecto viscoso à temperatura ambiente dificultou sua adsorção, atingindo o equilíbrio em 2 horas à 30°C e em 1 hora à 70°C, o tempo de equilíbrio baixou nesta temperatura, pois houve uma diminuição na viscosidade.

O tempo de equilíbrio atingido para cada tensoativo nas duas temperaturas utilizadas está mostrado na Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção.

Tensoativo	Tempo de equilíbrio (30°C)	Tempo de equilíbrio (70°C)
B	1 hora	30 minutos
C	1 hora	30 minutos
D	1 hora	30 minutos
E	30 minutos	30 minutos
F	30 minutos	30 minutos
G	2 horas	1 hora

Os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich foram utilizados para representar os dados experimentais dos tensoativos estudados. As Figuras 5.18 a 5.22 mostram os ajustes dos dados experimentais dos tensoativos não-iônicos aos modelos de Langmuir e Freundlich.

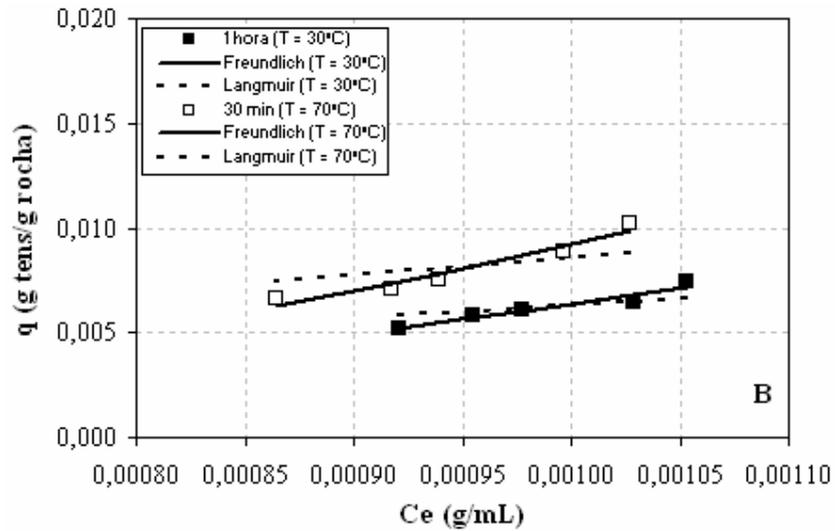


Figura 5.18. Isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich para o tensoativo B.

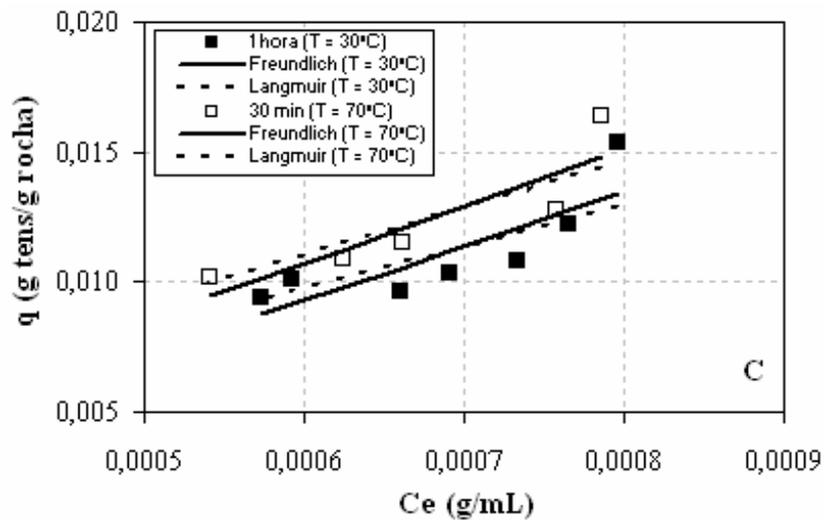


Figura 5.19. Isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich para o tensoativo C.

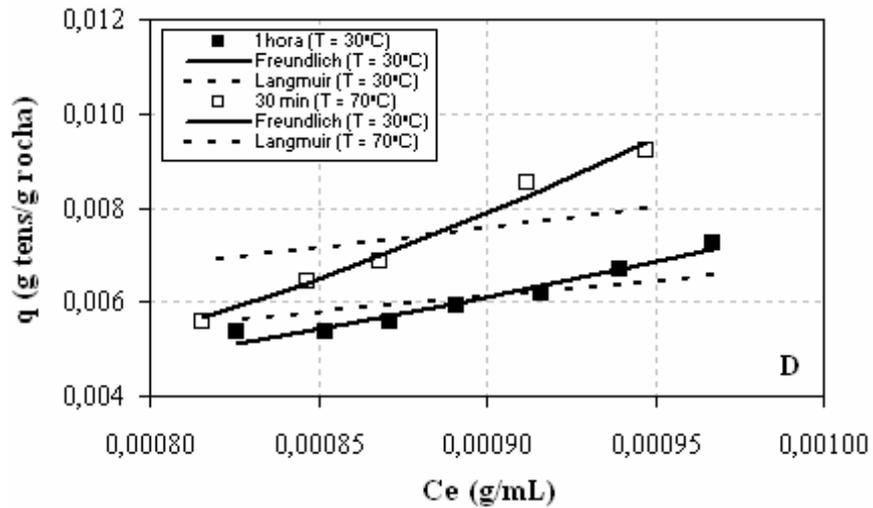


Figura 5.20. Isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich para o tensoativo D.

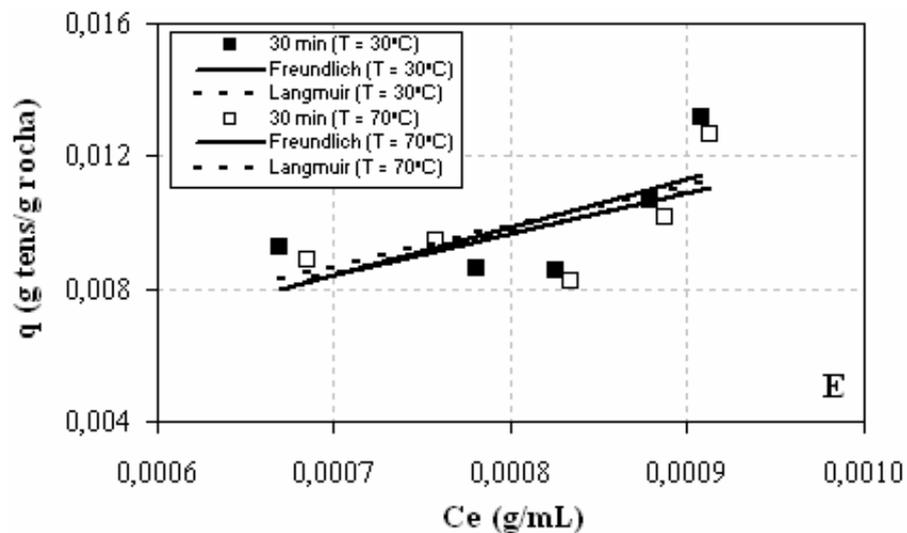


Figura 5.21. Isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich para o tensoativo E.

A Tabela 5.8 mostra as equações das isotermas obtidas para esses tensoativos, a 30°C e a 70°C. Através dos valores dos coeficientes de correlação obtidos, observa-se que os dados se ajustaram melhor com o aumento da temperatura.

Tabela 5.8. Equações das isotermas para os tensoativos não-iônicos.

Tensoativos	Temperatura	Equação	Coefficiente de correlação
B	30°C	Langmuir, $q = \frac{6,342142 * Ce}{(1 + 6,342142 * Ce)}$	0,7855
		Freundlich, $q = 84761,68 * Ce^{(1/0,421113)}$	0,9646
	70°C	Langmuir, $q = \frac{8,635591 * Ce}{(1 + 8,635591 * Ce)}$	0,7588
		Freundlich, $q = 1007755 * Ce^{(1/0,373201)}$	0,9730
C	30°C	Langmuir, $q = \frac{16,43341 * Ce}{(1 + 16,43341 * Ce)}$	0,7987
		Freundlich, $q = 141,5138 * Ce^{(1/0,770374)}$	0,8213
	70°C	Langmuir, $q = \frac{18,60963 * Ce}{(1 + 18,60963 * Ce)}$	0,8659
		Freundlich, $q = 84,19230 * Ce^{(1/0,826952)}$	0,8800
D	30°C	Langmuir, $q = \frac{6,829001 * Ce}{(1 + 6,829001 * Ce)}$	0,8292
		Freundlich, $q = 16923,93 * Ce^{(1/0,472772)}$	0,9776
	70°C	Langmuir, $q = \frac{8,477563 * Ce}{(1 + 8,477563 * Ce)}$	0,6995
		Freundlich, $q = 167939000 * Ce^{(1/0,294904)}$	0,99251
E	30°C	Langmuir, $q = \frac{12,52628 * Ce}{(1 + 12,52628 * Ce)}$	0,6534
		Freundlich, $q = 45,84747 * Ce^{(1/0,844433)}$	0,6618
	70°C	Langmuir, $q = \frac{12,22550 * Ce}{(1 + 12,22550 * Ce)}$	0,6498
		Freundlich, $q = 13,66452 * Ce^{(1/0,9831831)}$	0,6502

A Tabela 5.8 mostra os ajustes dos dados experimentais, em que, através do modelo de Freundlich, é evidenciada uma adsorção dos tensoativos na rocha em forma de bicamada.

A Figura 5.22 mostra o ajuste dos dados experimentais do tensoativo iônico F ao modelo de Freundlich, no tempo de equilíbrio de 30 minutos.

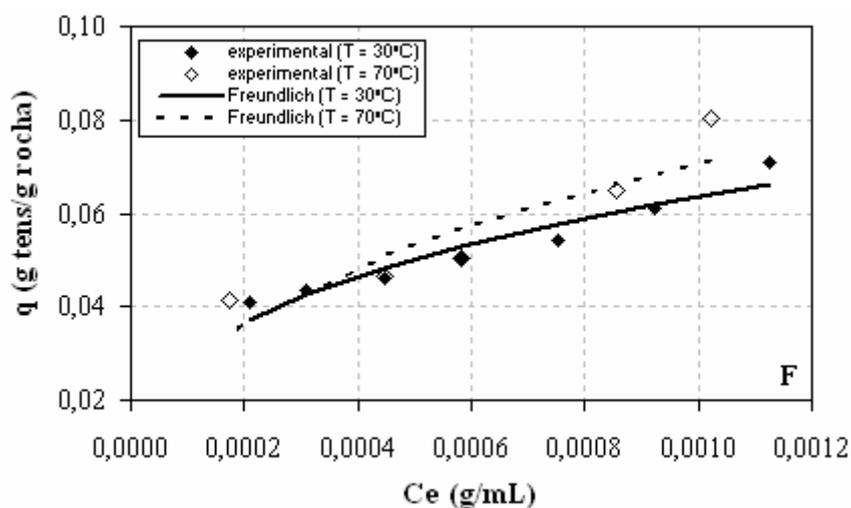


Figura 5.22. Isoterma de adsorção de Freundlich para o tensoativo F ($t = 30$ min).

A Tabela 5.9 mostra as equações das isotermas para as duas temperaturas estudadas e para o tempo de equilíbrio de 30 minutos. Através dos valores dos coeficientes de correlação obtidos, observa-se que os dados se ajustaram melhor a 30°C do que a 70°C.

Tabela 5.9. Equações das isotermas de Freundlich para o tensoativo F.

Temperatura	tempo	Equação	Coefficiente de correlação
30°C	30 minutos	$q = 0,6606 * Ce^{(1/2,9489)}$	0,9533
70°C	30 minutos	$q = 1,2115 * Ce^{(1/2,4317)}$	0,8852

As Figuras 5.23 e 5.24 mostram os resultados experimentais obtidos para o tensoativo G e os ajustes através dos modelos de Langmuir de Freundlich.

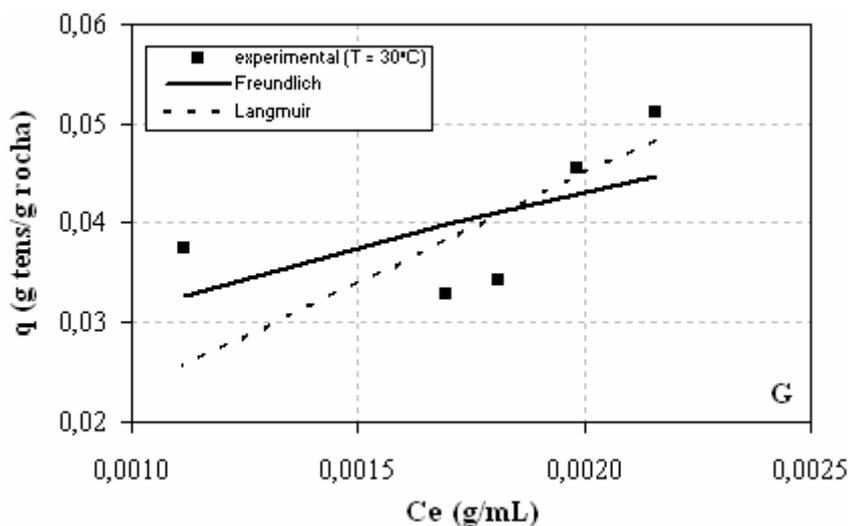


Figura 5.23. Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para o tensoativo G ($t= 2$ horas, $T = 30^{\circ}\text{C}$).

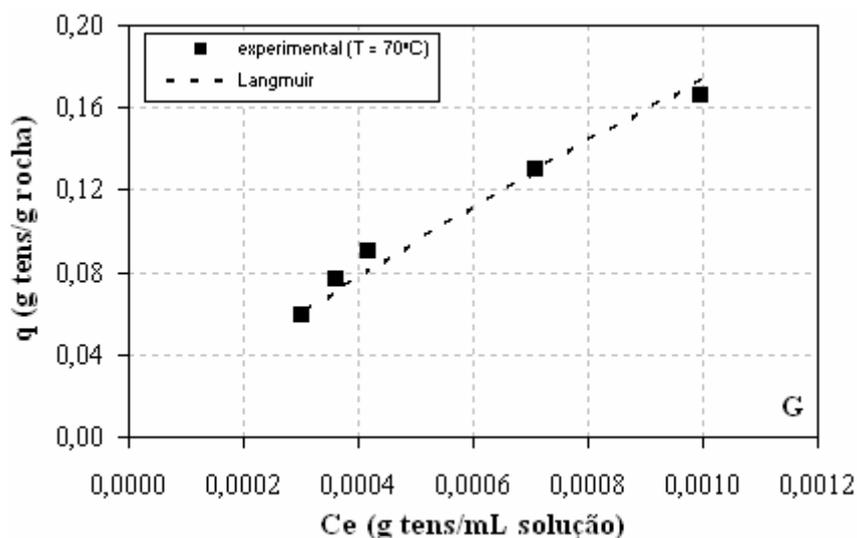


Figura 5.24. Isotermas de adsorção de Langmuir para o tensoativo G ($t = 1$ hora, $T= 70^{\circ}\text{C}$).

À 30°C (Figura 5.23), os ajustes foram obtidos para os modelos de Langmuir e Freundlich, para o tempo de equilíbrio de 2 horas, entretanto, com baixos valores de coeficientes de correlação, mostrados na Tabela 5.10. À 70°C (Figura 5.24) os dados se ajustaram apenas ao modelo de Langmuir, para o tempo de equilíbrio de 1 hora, nesta temperatura os valores dos coeficientes de correlação obtidos foram altos. Nesse estudo, observa-se que a adsorção deixa de ser multicamada a 30°C (Freundlich) e passa a ser monocamada a 70°C (Langmuir).

Tabela 5.10. Equações das isotermas de Langmuir e Freundlich para o tensoativo G.

Temperatura	tempo	Equação	Coefficiente de correlação
30°C	2 horas	Freundlich, $q = 8,6668 * Ce^{(1/1,2157)}$	0,7297
		Langmuir, $q = \frac{28,0567 * Ce}{(1 + 28,0567 * Ce)}$	0,7186
70°C	1 hora	Langmuir, $q = \frac{210,7583 * Ce}{(1 + 210,7583 * Ce)}$	0,9877

5.4. Recuperação de petróleo

5.4.1. Vazões dos fluidos injetados (1ª, 2ª e 3ª etapas)

Durante a saturação dos testemunhos com os fluidos do reservatório, nos ensaios de recuperação, as vazões de injeção para cada fluido foram determinadas, conforme mostrado no item 4.5.2.2. Os dados das vazões dos fluidos obtidos para cada testemunho utilizado correspondente a cada tensoativo, estão mostrados nas Figuras 5.25 a 5.33. Essas vazões mostram apenas algumas características físicas dos testemunhos como a permeabilidade, sem nenhum efeito causado pela presença do tensoativo na rocha.

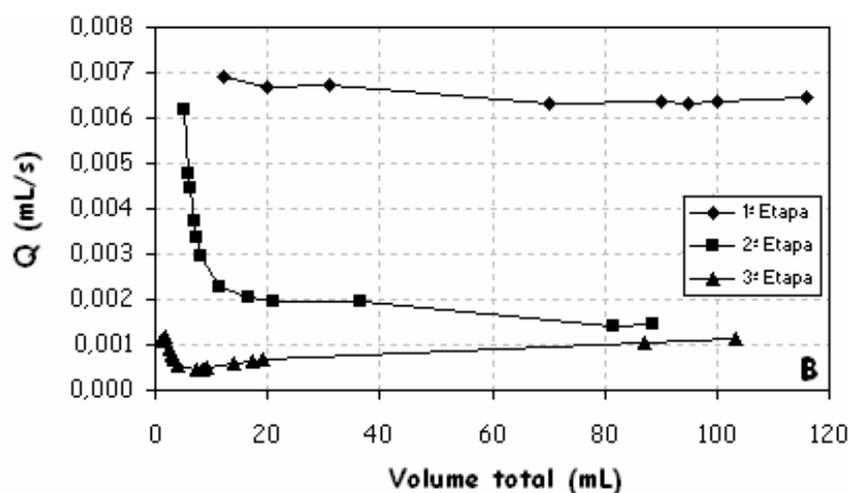


Figura 5.25. Vazões dos fluidos no testemunho utilizado para a recuperação do tensoativo B.

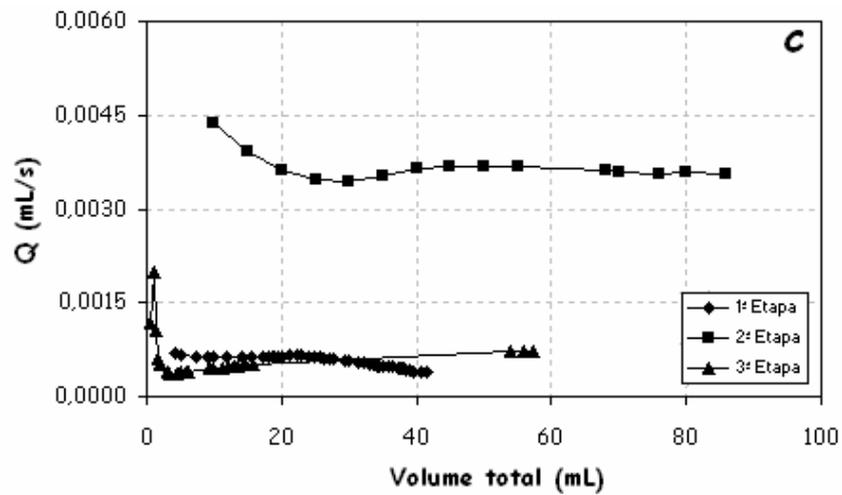


Figura 5.26. Vazões dos fluidos no testemunho utilizado para a recuperação do tensoativo C.

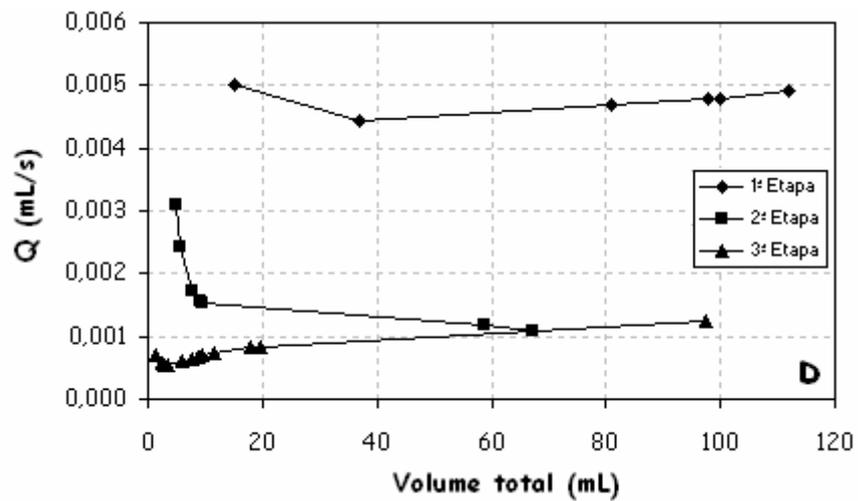


Figura 5.27. Vazões dos fluidos no testemunho utilizado para a recuperação do tensoativo D.

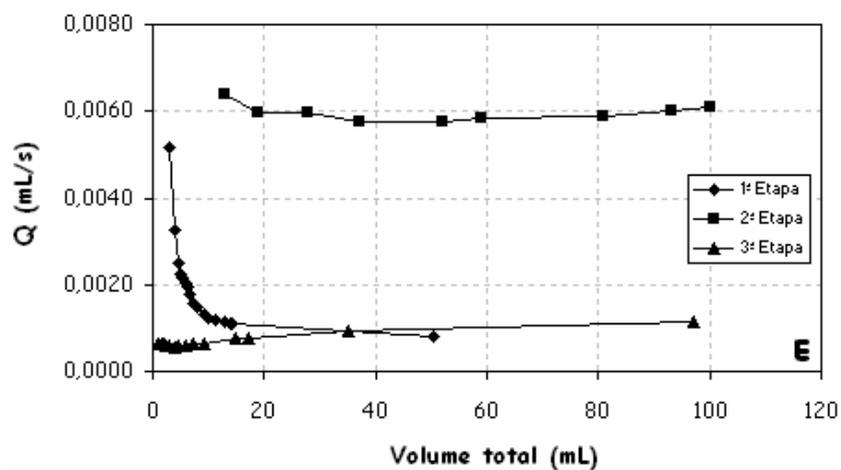


Figura 5.28. Vazões dos fluidos no testemunho utilizado para a recuperação do tensoativo E.

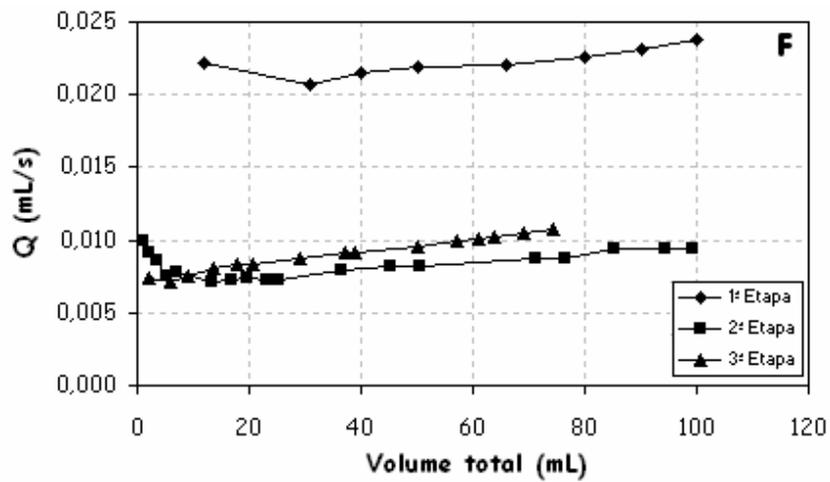


Figura 5.29. Vazões dos fluidos no testemunho utilizado para a recuperação do tensoativo F.

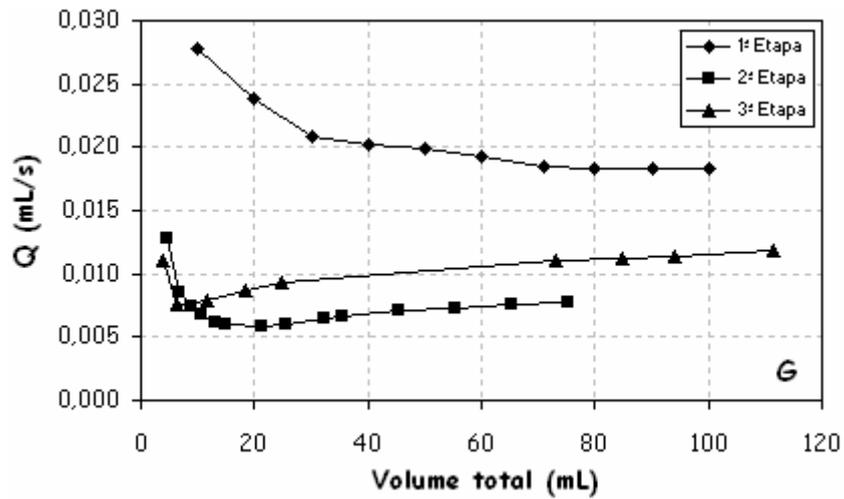


Figura 5.30. Vazões dos fluidos no testemunho utilizado para a recuperação do tensoativo G.

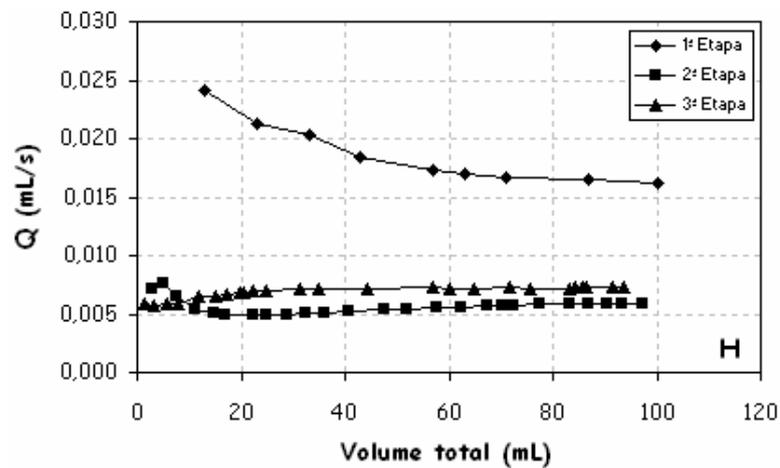


Figura 5.31. Vazões dos fluidos no testemunho utilizado para a recuperação do tensoativo H.

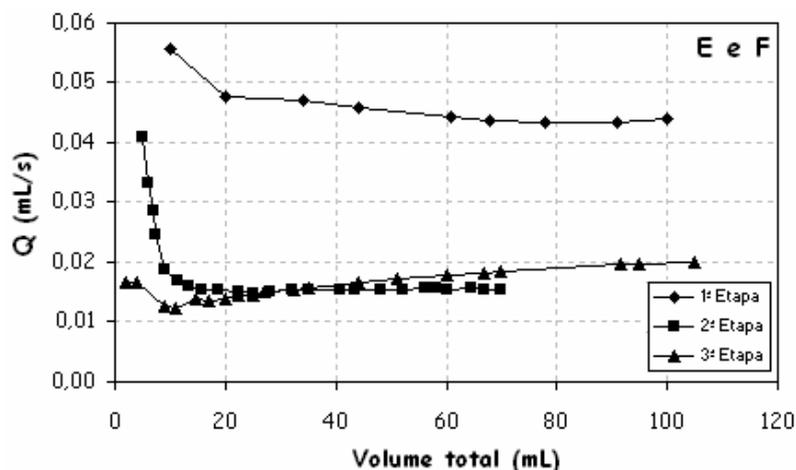


Figura 5.32. Vazões dos fluidos no testemunho utilizado para a recuperação da mistura dos tensoativos E e F.

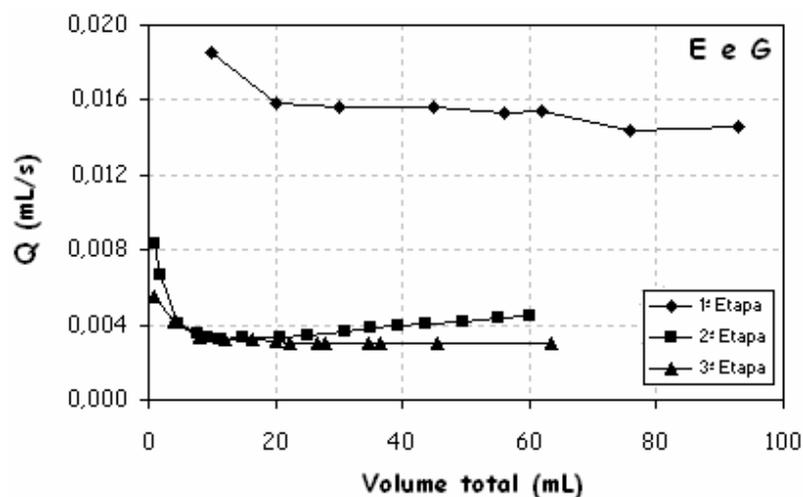


Figura 5.33. Vazões dos fluidos no testemunho utilizado para a recuperação da mistura dos tensoativos E e G.

Observa-se, pelas Figuras 5.25 a 5.33, que na 1ª etapa a vazão é uniforme devido à presença apenas ao fluxo salmoura no testemunho. Na 2ª etapa, a vazão de óleo começa com um decaimento, isto acontece devido à saída da salmoura que está sendo empurrada pelo óleo, até que a vazão do óleo se estabiliza quando não há fluxo de salmoura. Na 3ª etapa, a salmoura empurra o óleo, essa etapa começa com um decaimento devido a viscosidade do óleo (2,9 cP) ser maior que a da salmoura (1,0 cP), e depois que mais nenhum óleo é produzido esta vazão começa a aumentar, evidenciando somente a saída da salmoura.

5.4.2. Fator de Recuperação Parcial (FRP) e Total (FRT)

Nos ensaios de recuperação, as soluções de tensoativos foram injetadas em um mesmo testemunho, e em ordem crescente de concentração, pois, se os experimentos fossem realizados individualmente, ou seja, uma concentração da solução para cada testemunho, certamente as concentrações mais altas recuperariam a soma de tudo aquilo que foi recuperado pelas concentrações mais baixas.

As concentrações mais altas foram injetadas com o objetivo de se obter uma maior recuperação. Os experimentos prosseguiram até uma determinada concentração onde não fosse mais possível recuperar petróleo ou que sua recuperação fosse muito baixa.

O fator de recuperação total de petróleo foi verificado em função da recuperação obtida pela salmoura (método convencional - MC) e da recuperação obtida pelo tensoativo (método especial - ME). Os fatores de recuperação parcial e total para cada tensoativo estudado estão mostrados a seguir. A Tabela 5.11 mostra as propriedades dos testemunhos utilizados nos experimentos de recuperação para cada tensoativo estudado.

Tabela 5.11. Propriedades dos testemunhos nos testes de recuperação.

Testemunho	L (cm)	d (cm)	Volume poroso (mL)	ϕ (%)	K (mD)
1 (B)	8,82	3,8	23,26	23,90	2,48
2 (C)	8,74	3,8	25,11	25,80	1,76
3 (D)	5,84	3,8	16,21	24,72	1,21
4 (E)	5,70	3,8	18,01	27,87	1,48
5 (F)	8,70	3,8	24,92	25,60	8,36
6 (G)	9,00	3,8	24,04	24,70	8,22
7 (H)	8,70	3,8	23,65	24,30	7,00
8 (E e F)	8,70	3,8	26,57	27,30	7,35
9 (E e G)	8,70	3,8	27,54	28,30	5,72

Através da Tabela 5.11, observa-se que os testemunhos de arenito apresentam baixas permeabilidades líquidas, pois estes valores foram obtidos na 1ª etapa de injeção (salmoura). Estes dados estão de acordo com a literatura, pois, em muitos casos a permeabilidade líquida é muito menor que a permeabilidade gasosa (Baraka-Lokmane, 2002 e Siddiqui, 2003).

5.4.2.1. Tensoativos não-iônicos

5.4.2.1.1 Tensoativo B

As concentrações das soluções do tensoativo B injetadas, a 30 psi, variaram desde 30% até 1000% acima da c.m.c. Estas concentrações foram testadas para verificar o máximo de óleo residual possível de ser recuperado. Inicialmente, foi injetada salmoura no testemunho (1ª etapa), ele ficou saturado com 22 mL de salmoura. Com a passagem do óleo, na 2ª etapa, 20,0 mL de óleo (OOIP) ficaram no testemunho mais 2,0 mL restantes de salmoura (total = 22,0 mL). Na 3ª etapa, com a passagem da salmoura foi retirado 10,0 mL de óleo, portanto, ainda ficaram 10,0 mL de óleo (20,0 mL injetados na 2ª etapa – 10,0 mL retirados na 3ª etapa = 10,0 mL), denominado de óleo residual (OR), no testemunho a serem recuperados pela passagem do tensoativo.

Após estas etapas de saturação, foram injetadas as soluções do tensoativo B (4ª etapa) nas concentrações acima mencionadas. A Tabela 5.12 mostra a concentração e o volume de óleo recuperado correspondente a cada concentração utilizada.

Tabela 5.12. Dados dos ensaios de recuperação para o tensoativo B.

Concentração (g/mL) (B)	Fator de Recuperação Parcial (%)	Volume poroso injetado
0,0013 (30% ↑ c.m.c.)	0,00	6,36
0,0017 (100% ↑ c.m.c.)	9,00	4,44
0,0026 (200% ↑ c.m.c.)	6,30	5,48
0,0035 (300% ↑ c.m.c.)	1,00	6,48
0,0044 (400% ↑ c.m.c.)	1,90	5,23
0,0052 (500% ↑ c.m.c.)	3,00	8,26
0,0096 (1000% ↑ c.m.c.)	1,80	5,87
Total = 23,00%		Total = 42,12

Uma das propriedades dos tensoativos mais crítica que pode ter um efeito significativo na recuperação é a c.m.c. do tensoativo que interfere no processo. Diferentes fatores de recuperação foram obtidos a diferentes concentrações, para o mesmo tensoativo. A Figura 5.34 mostra os fatores de recuperação totais obtidos para cada concentração injetada.

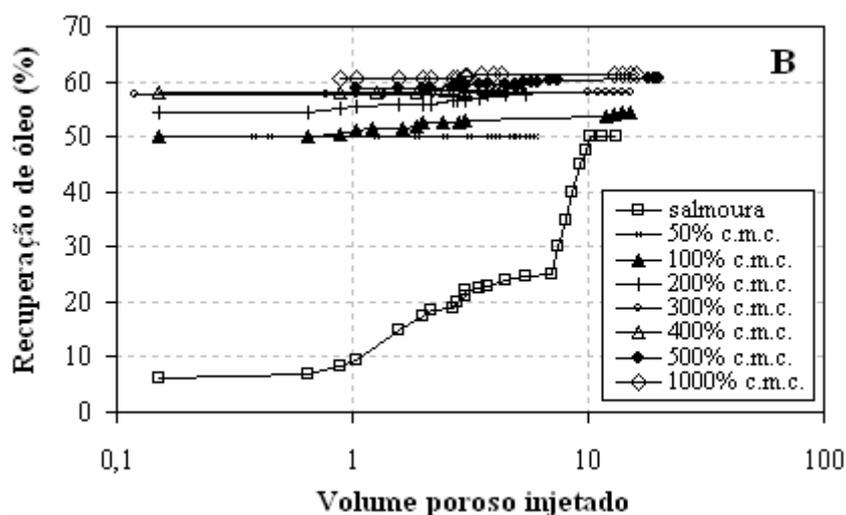


Figura 5.34. Fator de recuperação obtido para o tensoativo B em diferentes concentrações.

Verificando os dados da Tabela 5.12, observa-se que a concentração de 0,0013 g/mL (30% acima da c.m.c.) não foi suficiente para retirar o óleo residual do testemunho.

Nas soluções com concentrações maiores foi possível obter um fator de recuperação maior. Entretanto, na concentração 1000% acima da c.m.c. foi removido pouco óleo (1,80%), apesar desta solução ter ficado bastante tempo passando pelo testemunho, e, portanto, o experimento foi finalizado. Este procedimento foi utilizado para todos os outros tensoativos utilizados.

Considerando apenas o Método Especial de Recuperação, observa-se que dos 10,0 mL restantes no testemunho, uma vez que, o Método Convencional recuperou 10,0 mL dos 20,0 mL injetados, 2,3 mL foram recuperados, portanto o fator de recuperação parcial (FRP) referente somente a injeção deste tensoativo foi de:

$$\text{FRP} = \frac{\text{volume de óleo recuperado (ME)}}{\text{volume de óleo restante no testemunho}} = \frac{2,30 \text{ mL}}{10,00 \text{ mL}} = 23,00\%$$

Somando todas as etapas (MC e ME), tem-se um fator de recuperação total (FRT) de:

$$\text{FRT} = \frac{\text{volume total de óleo recuperado}}{\text{volume de óleo residual}} = \frac{[10,00 \text{ (3ª etapa)} + 2,30 \text{ (4ª etapa)}] \text{ mL}}{20,00 \text{ mL}} = 62,00\%$$

5.4.2.1.2 Tensoativo C

As concentrações das soluções do tensoativo C injetadas, a 30 psi, variaram desde 30% até 1000% acima da c.m.c. Na 2ª etapa de injeção, ficaram 11,0 mL de petróleo (OOIP) no testemunho. Após as 3 etapas de saturação, ficaram 6,0 mL de petróleo (OR) no testemunho a serem recuperados. Os valores dos fatores de recuperação para cada concentração injetada estão mostrados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13. Dados dos ensaios de recuperação para o tensoativo C.

Concentração (g/mL) (C)	Fator de Recuperação Parcial (%)	Volume poroso injetado
0,0011 (30% ↑ c.m.c.)	10,50	8,45
0,0015 (100% ↑ c.m.c.)	3,00	5,13
0,0022 (200% ↑ c.m.c.)	2,00	5,20
0,0029 (300% ↑ c.m.c.)	1,50	5,10
0,0037 (400% ↑ c.m.c.)	1,83	5,93
0,0044 (500% ↑ c.m.c.)	1,67	4,21
0,0080 (1000% ↑ c.m.c.)	0,00	4,13
Total = 20,50%		Total = 38,15

A Figura 5.35 mostra os fatores de recuperação totais para cada concentração injetada.

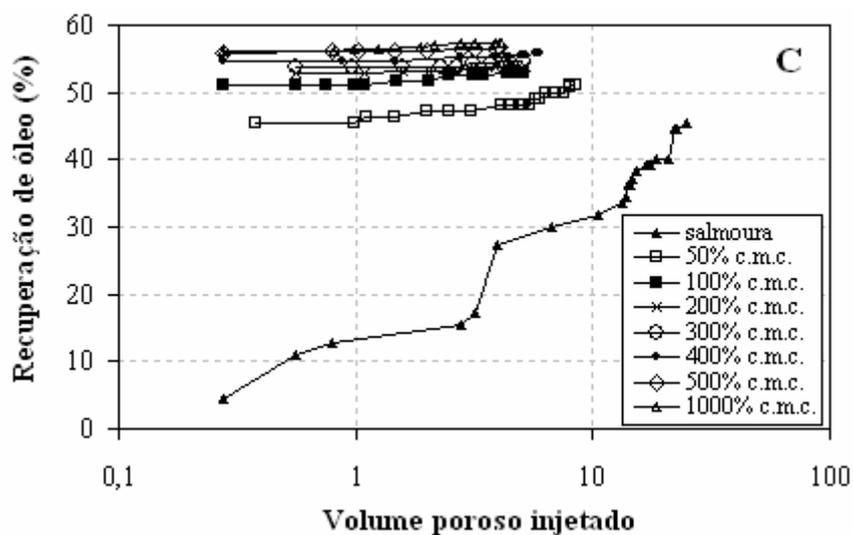


Figura 5.35. Fator de recuperação obtido para o tensoativo C em diferentes concentrações.

Para a injeção das soluções do tensoativo C, observa-se que dos 6,00 mL de óleo restantes no testemunho (OR) apenas 1,23 mL foram recuperados.

5.4.2.1.3 Tensoativo D

As concentrações das soluções do tensoativo D injetadas, a 30 psi, variaram desde 30% até 1000% acima da c.m.c. Na 2ª etapa de injeção, ficaram 8,40 mL de petróleo (OOIP) no testemunho. Após as 3 etapas de saturação, ficaram 3,70 mL de petróleo (OR) no testemunho a serem recuperados. Os valores dos fatores de recuperação para cada concentração injetada estão mostrados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14. Dados dos ensaios de recuperação para o tensoativo D.

Concentração (g/mL) (D)	Fator de Recuperação (%)	Volume poroso injetado
0,0010 (30% ↑ c.m.c.)	0,00	2,08
0,0012 (50% ↑ c.m.c.)	2,70	3,15
0,0016 (100% ↑ c.m.c.)	5,40	9,75
0,0024 (200% ↑ c.m.c.)	1,35	7,25
0,0048 (500% ↑ c.m.c.)	1,35	8,20
0,0088 (1000% ↑ c.m.c.)	0,30	7,45
Total = 11,10%		Total = 37,88

A Figura 5.36 mostra os fatores de recuperação totais para cada concentração injetada.

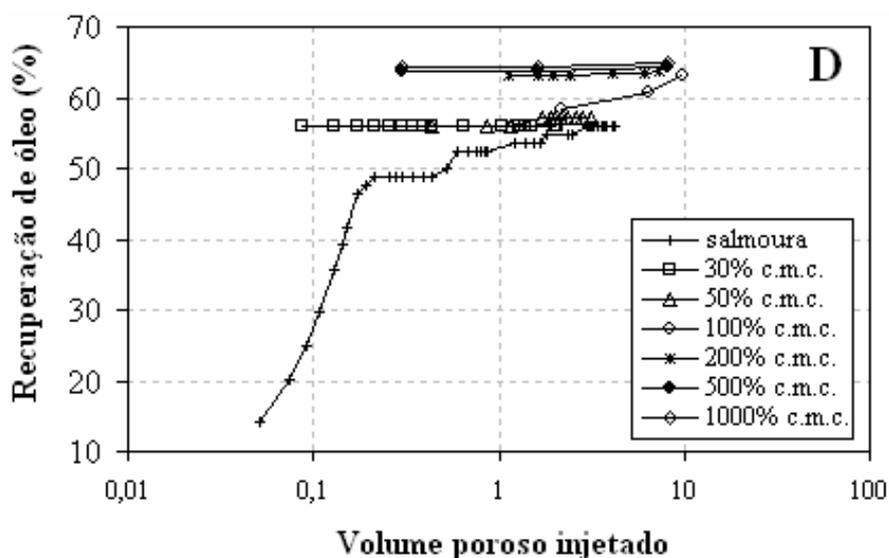


Figura 5.36. Fator de recuperação obtido para o tensoativo D em diferentes concentrações.

Para a injeção das soluções do tensoativo D, observa-se que dos 3,70 mL de óleo restantes no testemunho (OR) apenas 0,41 mL foram recuperados

5.4.2.1.4 Tensoativo E

As concentrações das soluções do tensoativo E injetadas, a 30 psi, variaram desde 30% até 1000% acima da c.m.c. Na 2ª etapa de injeção, ficaram 8,10 mL de petróleo (OOIP) no testemunho. Após as 3 etapas de saturação, ficaram 3,60 mL (OR) de petróleo no testemunho a serem recuperados. Os valores dos fatores de recuperação para cada concentração injetada estão mostrados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15. Dados dos ensaios de recuperação para o tensoativo E.

Concentração (g/mL) (E)	Fator de Recuperação Parcial (%)	Volume poroso injetado
0,0010 (30% ↑ c.m.c.)	4,20	6,95
0,0012 (50% ↑ c.m.c.)	0,00	5,73
0,0016 (100% ↑ c.m.c.)	2,80	6,12
0,0024 (200% ↑ c.m.c.)	0,00	5,73
0,0049 (500% ↑ c.m.c.)	28,00	5,49
0,0088 (1000% ↑ c.m.c.)	0,00	6,48
Total = 35,00%		Total = 36,50

A Figura 5.37 mostra os fatores de recuperação totais para cada concentração injetada.

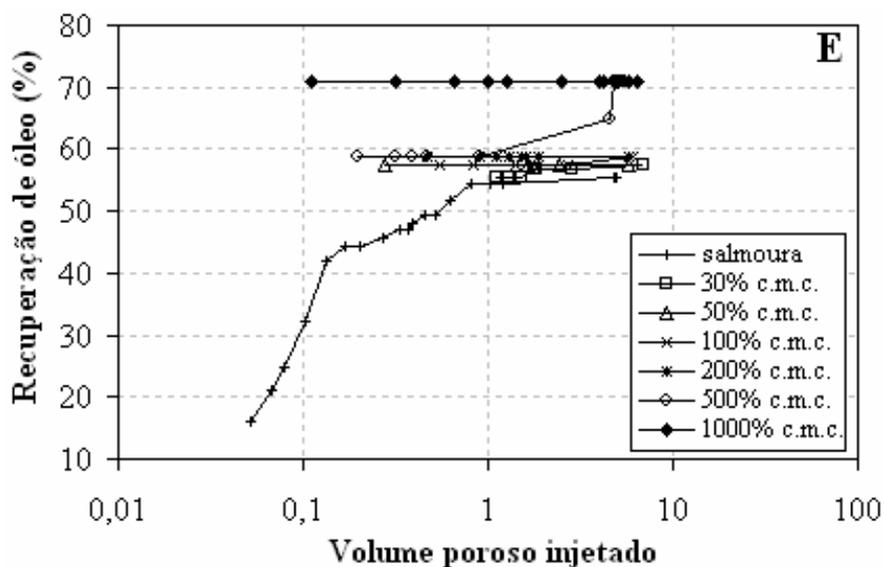


Figura 5.37. Fator de recuperação obtido para o tensoativo E em diferentes concentrações.

Para a injeção das soluções do tensoativo E, observa-se que dos 3,60 mL de óleo restantes no testemunho (OR), 1,25 mL foram recuperados. Os dados de recuperação de óleo residual (FRP) e recuperação total do OOIP estão mostrados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16. Dados dos ensaios de recuperação para os tensoativos não-iônicos.

Tensoativo	Volume de OR recuperado (mL)	FRP (%)	FRT (%)
B	1,30	23,00	57,00
C	0,45	20,50	61,00
D	1,25	11,10	71,00
E	0,50	35,00	64,50

Dentre os tensoativos não-iônicos, o tensoativo E foi o que apresentou o maior fator de recuperação (35,00%), mostrado na Tabela 5.16, na máxima concentração injetada de 1000% acima da c.m.c. e o menor número de volume poroso injetado (36,50), provavelmente, por ser o mais solúvel em água e, com maior BHL (Tabela 5.1), com isso, ter mais interações com os íons da rocha, seguido do B (23,00%), do C (20,50%) e do D (11,10%). A máxima

concentração injetada, para cada tensoativo, foi baseada no fator de recuperação obtido na concentração anterior a ela até que não houvesse mais recuperação.

As concentrações injetadas foram aumentadas, entretanto, uma concentração ótima foi estabelecida para cada tensoativo, acima da qual a produção de óleo diminui, uma vez que, muito óleo deslocado está solubilizado dentro das micelas sendo, então, necessário separá-los, posteriormente.

5.4.2.2. Tensoativos iônicos

5.4.2.2.1 Tensoativo F

As concentrações das soluções do tensoativo F injetadas, a 30 psi, variaram desde 30% até 120% acima da c.m.c. Na 2ª etapa de injeção, ficaram 18,0 mL de petróleo (OOIP) no testemunho. Após as 3 etapas de saturação, ficaram 8,0 mL de petróleo (OR) no testemunho a serem recuperados. Os valores dos fatores de recuperação para cada concentração injetada estão mostrados na Tabela 5.17.

Tabela 5.17. Dados dos ensaios de recuperação para o tensoativo F.

Concentração (g/mL) (F)	Fator de Recuperação Parcial (%)	Volume poroso injetado
0,0017 (30% ↑ c.m.c.)	37,50	15,13
0,0023 (80% ↑ c.m.c.)	12,50	7,93
0,0028 (120% ↑ c.m.c.)	0,00	6,28
Total = 50,00 %		Total = 29,34

A Figura 5.38 mostra os fatores de recuperação totais para cada concentração injetada.

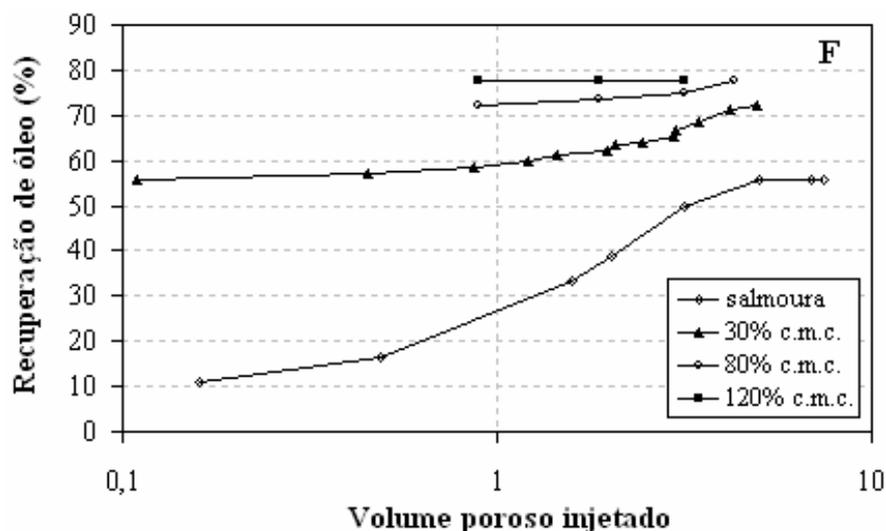


Figura 5.38. Fator de recuperação obtido para o tensoativo F em diferentes concentrações.

Para a injeção das soluções do tensoativo F, observa-se que dos 8,0 mL de óleo restantes no testemunho (OR), 4,0 mL foram recuperados.

5.4.2.2.2 Tensoativo G

As concentrações das soluções do tensoativo G injetadas, a 30 psi, variaram desde 30% até 50% acima da c.m.c. Na 2ª etapa de injeção, ficaram 8,0 mL de petróleo (OOIP) no testemunho. Após as 3 etapas de saturação, ficaram 3,2 mL de petróleo (OR) no testemunho a serem recuperados. Os valores dos fatores de recuperação para cada concentração injetada estão mostrados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18. Dados dos ensaios de recuperação para o tensoativo G.

Concentração (g/mL) (G)	Fator de Recuperação Parcial (%)	Volume poroso injetado
0,0027 (30% ↑ c.m.c.)	71,00	7,47
0,0032 (50% ↑ c.m.c.)	0,00	5,10
Total = 71,00 %		Total = 12,51

A Figura 5.39 mostra os fatores de recuperação totais para cada concentração injetada.

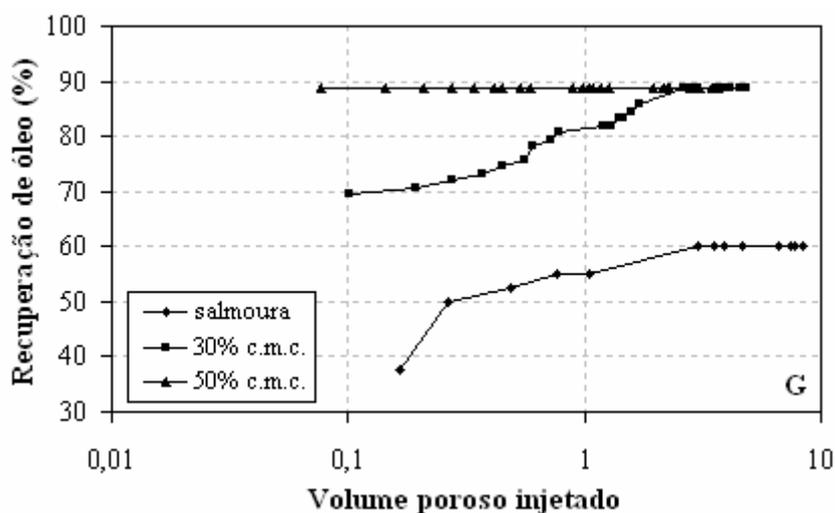


Figura 5.39. Fator de recuperação obtido para o tensoativo G em diferentes concentrações.

Para a injeção das soluções do tensoativo G, observa-se que dos 3,20 mL de óleo restantes no testemunho (OR), 2,30 mL foram recuperados.

5.4.2.2.3 Tensoativo H

As concentrações das soluções do tensoativo H injetadas, a 30 psi, variaram desde 30% até 50% acima da c.m.c. Na 2ª etapa de injeção, ficaram 11,9 mL de petróleo (OOIP) no testemunho. Após as 3 etapas de saturação, ficaram 4,5 mL de petróleo (OR) no testemunho a serem recuperados. Os valores dos fatores de recuperação para cada concentração injetada estão mostrados na Tabela 5.19.

Tabela 5.19. Dados dos ensaios de recuperação para o tensoativo H.

Concentração (g/mL) (H)	Fator de Recuperação Parcial (%)	Volume poroso injetado
0,00062 (30% ↑ c.m.c.)	5,60	5,42
0,00072 (50% ↑ c.m.c.)	0,00	5,08
Total = 5,60 %		Total = 10,50

A Figura 5.40 mostra os fatores de recuperação totais para cada concentração injetada.

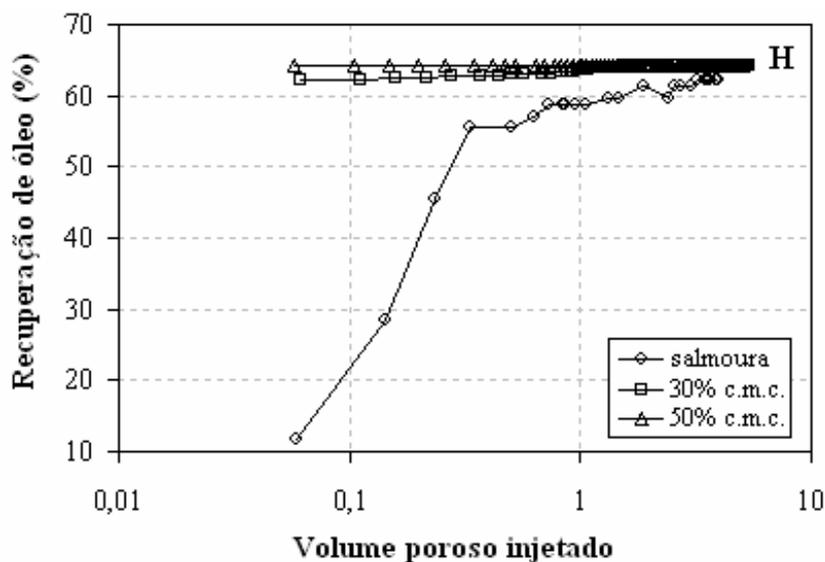


Figura 5.40. Fator de recuperação obtido para o tensoativo H em diferentes concentrações.

Para a injeção das soluções do tensoativo H, observa-se que dos 4,50 mL de óleo restantes no testemunho (OR) apenas 0,25 mL foram recuperados.

A Tabela 5.20 mostra os dados de recuperação de óleo residual (FRP) e recuperação total do OOIP para os tensoativos iônicos.

Tabela 5.20. Dados dos ensaios de recuperação para os tensoativos iônicos.

Tensoativo	Volume de OR recuperado (mL)	FRP (%)	FRT (%)
F	4,00	50,00	78,00
G	2,30	71,00	89,00
H	0,25	5,60	64,30

Observa-se pela Tabela 5.20 que, com relação aos tensoativos iônicos, os dois aniônicos apresentaram os melhores resultados de recuperação, 50,00% para o tensoativo F e 71,00% para o tensoativo G, com concentrações máximas injetadas de 50,00% acima da c.m.c. Isto pode ser explicado pelo próprio caráter aniônico destes tensoativos, fazendo que suas interações com a rocha sejam bem maiores.

O tensoativo G, dentre todos os outros estudados, iônicos e não-iônicos, foi o que mais recuperou. Este tensoativo também apresentou uma viscosidade alta (3,0 cP) com relação aos outros que ainda é um pouco maior que a viscosidade do óleo (2,9 cP), fazendo com que ele obtivesse a função de um polímero, com boas razões de mobilidade, durante os processos de injeção de polímeros em reservatórios de petróleo, uma vez que, estes compostos possuem a única função de aumentar a viscosidade da água injetada e empurrar o óleo em direção aos poços de produção.

No caso deste tensoativo (G), ele apresentou duas grandes vantagens: uma de atuar como tensoativo mesmo, com boas eficiências de deslocamento, interagindo quimicamente com a rocha e diminuindo as tensões interfaciais entre o óleo e a água, e outra apresentando alta viscosidade, fator importante nos processo de recuperação avançada de petróleo. Devido a estas duas vantagens, este tensoativo apresentou boas eficiências de varrido, cujos resultados serão mostrados posteriormente.

O tensoativo H, aniônico, apresentou o menor fator de recuperação (5,60%). Este resultado já era esperado, pois seus íons não interagem com os íons da rocha, e, por isso, ele também apresentou o menor valor da c.m.c. (0,00048 g/mL), quando feita em solução 2% de KCl em peso. Apesar desse resultado (baixa c.m.c.) ser considerado bom para os processos de recuperação de petróleo, este tensoativo não obteve bons fatores de recuperação, não sendo, com isto, recomendado para tais operações.

Como os tensoativos E, F e G obtiveram os maiores fatores de recuperação (35,0%; 50,0% e 71,0%, respectivamente), foi feito o estudo do sinergismo entre eles. Os resultados desse estudo são mostrados a seguir.

5.4.2.3. Sinergismo entre tensoativos

O estudo do sinergismo foi feito para verificar os efeitos combinados dos tensoativos que mais recuperaram, com o objetivo de obter uma recuperação maior do que a obtida com cada tensoativo, individualmente. Este estudo foi feito para as misturas dos tensoativos E/F e E/G.

5.4.2.3.1 Mistura dos tensoativos E e F

As concentrações das soluções da mistura dos tensoativos E e F injetadas, na proporção 1,0:1,0, a 30 psi, variaram desde 30% até 50% acima da c.m.c. Na 2ª etapa de injeção, ficaram 11,9 mL de petróleo (OOIP) no testemunho. Após as 3 etapas de saturação, ficaram 4,5 mL de petróleo (OR) no testemunho a serem recuperados. Os valores dos fatores de recuperação para cada concentração injetada estão mostrados na Tabela 5.21.

Tabela 5.21. Dados dos ensaios de recuperação para a mistura dos tensoativos E e F.

Concentração (g/mL) (E e F)	Fator de Recuperação Parcial (%)	Volume poroso injetado
0,0022 (30% ↑ c.m.c.)	3,40	8,07
0,0026 (50% ↑ c.m.c.)	0,00	4,46
	Total = 3,40 %	Total = 12,53

A Figura 5.41 mostra os fatores de recuperação para cada concentração injetada.

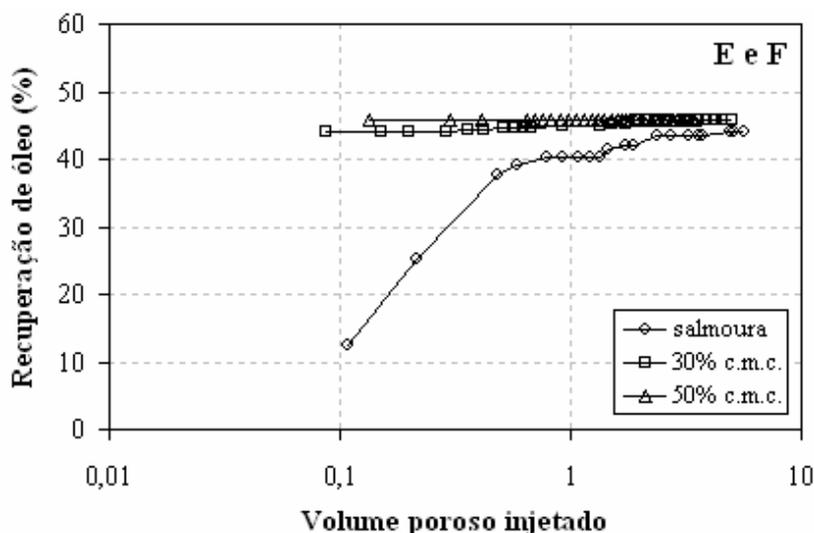


Figura 5.41. Fator de recuperação obtido para a mistura dos tensoativos E e F em diferentes concentrações.

Para a injeção das soluções da mistura dos tensoativos E e F, observa-se que dos 8,90 mL de óleo restantes no testemunho (OR) apenas 0,30 mL foram recuperados.

5.4.2.3.2 Mistura dos tensoativos E e G

As concentrações das soluções da mistura dos tensoativos E e G injetadas, a 30 psi, variaram desde 30% até 50% acima da c.m.c. Na 2ª etapa de injeção, ficaram 11,9 mL de petróleo (OOIP) no testemunho. Após as 3 etapas de saturação, ficaram 4,5 mL de petróleo (OR) no testemunho a serem recuperados. Os valores dos fatores de recuperação para cada concentração injetada estão mostrados na Tabela 5.22.

Tabela 5.22. Dados dos ensaios de recuperação para a mistura dos tensoativos E e G.

Concentração (g/mL) (E e G)	Fator de Recuperação Parcial (%)	Volume poroso injetado
0,0017 (30% ↑ c.m.c.)	20,30	8,21
0,0020 (50% ↑ c.m.c.)	0,00	6,29
Total = 20,30 %		Total = 14,50

A Figura 5.42 mostra os fatores de recuperação totais para cada concentração injetada.

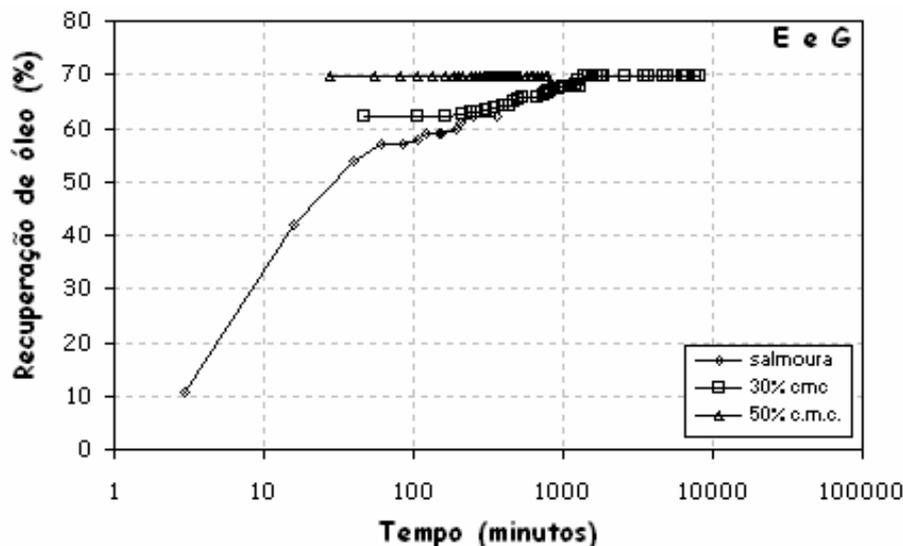


Figura 5.42. Fator de recuperação obtido para a mistura dos tensoativos E e G em diferentes concentrações.

Para a injeção das soluções da mistura dos tensoativos E e G, observa-se que dos 3,60 mL de óleo restantes no testemunho (OR), 0,73 mL foram recuperados.

A Tabela 5.23 mostra os dados de recuperação de óleo residual (FRP) e recuperação total do OOIP para as misturas dos tensoativos.

Tabela 5.23. Dados dos ensaios de recuperação para as misturas dos tensoativos.

Mistura dos Tensoativo	Volume de OR recuperado (mL)	FRP (%)	FRT (%)
E e F	0,30	3,40	46,00
E e G	0,75	20,30	70,00

O estudo do sinergismo entre os tensoativos E/F e E/G não obteve muito sucesso (Tabela 5.23), pois para a mistura dos tensoativos E e F, o fator de recuperação obtido foi de apenas 3,40% (Figura 5.41). Para a mistura dos tensoativos E e G a recuperação foi de 20,30% (Figura 5.42). Este é ainda um resultado satisfatório e próximo aos obtidos para os

tensoativos não iônicos B e C, entretanto, esses tensoativos (E e G) obtiveram resultados bem melhores quando utilizados individualmente. E, dentre as duas misturas E - F e E - G, a dos tensoativos E e G obteve um fator de recuperação maior, provavelmente, devido à viscosidade do tensoativo G.

Os ensaios de recuperação de petróleo foram feitos sem saturação de tensoativo e com saturação, para verificar se havia alguma alteração no consumo de massa para estes tensoativos, com a rocha completamente saturada e, também, alguma alteração na recuperação. Os ensaios de recuperação de petróleo com saturação foram feitos para todos os tensoativos não-iônicos e para os tensoativos iônicos este ensaio foi repetido apenas para o tensoativo F, uma vez que, para todos estes tensoativos, a saturação foi atingida próximo ao ponto onde não havia mais recuperação de petróleo.

A Tabela 5.24 mostra a massa total de cada tensoativo consumida durante a etapa de recuperação com e sem saturação e os volumes porosos (VP) consumidos.

Tabela 5.24. Massas consumidas durante os ensaios de recuperação.

Tensoativo	Sem saturação		Com saturação	
	R (ME) (%)	m (g)	R (ME) (%)	m (g)
B	23,00 (15 VP)	2,26	17,60 (109 VP)	3,53
C	20,50 (21 VP)	1,44	4,20 (102 VP)	2,98
D	11,10 (33 VP)	2,89	3,00 (170 VP)	3,80
E	35,00 (30 VP)	1,65	27,10 (79 VP)	2,97
F	50,00 (29 VP)	1,10	44,00 (25 VP)	1,61
G	-	-	71,00 (12 VP)	0,77
H	-	-	5,60 (8,5 VP)	0,19
E e F	-	-	3,40 (12 VP)	0,70 (0,23 g (E); 0,47g (F))
E e G	-	-	20,30 (14 VP)	0,68 (0,23 g (E); 0,45g (G))

Observa-se, pela Tabela 5.24, que dentre os tensoativos não-iônicos, o maior valor da massa utilizada foi para o tensoativo D (2,89 g), na recuperação sem saturação. Esse tensoativo obteve o menor fator de recuperação (11,10%) em comparação com os outros tensoativos não-iônicos. Os tensoativos B, C e E, consumiram massas menores, com boas recuperações (23,00%, 20,50% e 35,00%, respectivamente) sendo a menor para o E (1,65 g).

Os melhores resultados de massas consumidas e de fatores de recuperação foram obtidos para os tensoativos iônicos, F e G. A menor massa consumida foi obtida para o tensoativo H, entretanto, este tensoativo também obteve um fator de recuperação baixo (5,60%), não sendo interessante seu uso nas operações de injeção de tensoativo.

As misturas dos tensoativos, E/F e E/G, obtiveram massas consumidas muito próximas, (0,70 g e 0,68 g, respectivamente), com o melhor fator de recuperação para a mistura E/G (20,30%), devido à viscosidade da solução ser maior pela presença do tensoativo G. Por isso, esse tensoativo obteve a maior recuperação (71,00%) com pouca massa consumida (0,77 g), quando injetado individualmente. O tensoativo F apresentou uma massa consumida de 1,61 g, também, com bons resultados de recuperação (50,00%).

Também foi observado, na Tabela 5.24, que os valores de massa consumida nos ensaios com saturação aumentaram, e seus fatores de recuperação diminuíram, com relação aos ensaios sem saturação, isto pode ser devido às forças moleculares entre os tensoativos serem maiores quando em concentrações mais altas, fazendo com que a solução percorra melhor a rocha devido às baixas tensões interfaciais.

Nos ensaios de recuperação sem saturação as concentrações injetadas variaram desde a c.m.c. até 1000% acima desta. Enquanto que, para os ensaios de recuperação com saturação essas concentrações foram até, no máximo, 50% acima da c.m.c., pois a partir desta não havia mais recuperação de petróleo. Neste caso, o número de micelas presentes era menor com relação às concentrações maiores injetadas nos ensaios sem verificação da saturação do tensoativo.

5.4.3. Adsorção dos tensoativos na recuperação de petróleo

Durante os ensaios de recuperação de petróleo com saturação, foi verificada a adsorção dos tensoativos na rocha. A adsorção dos tensoativos não-iônicos difere, largamente, da dos tensoativos iônicos devido à ausência das interações eletrostáticas. A Figura 5.43 mostra as curvas de adsorção para os tensoativos não-iônicos.

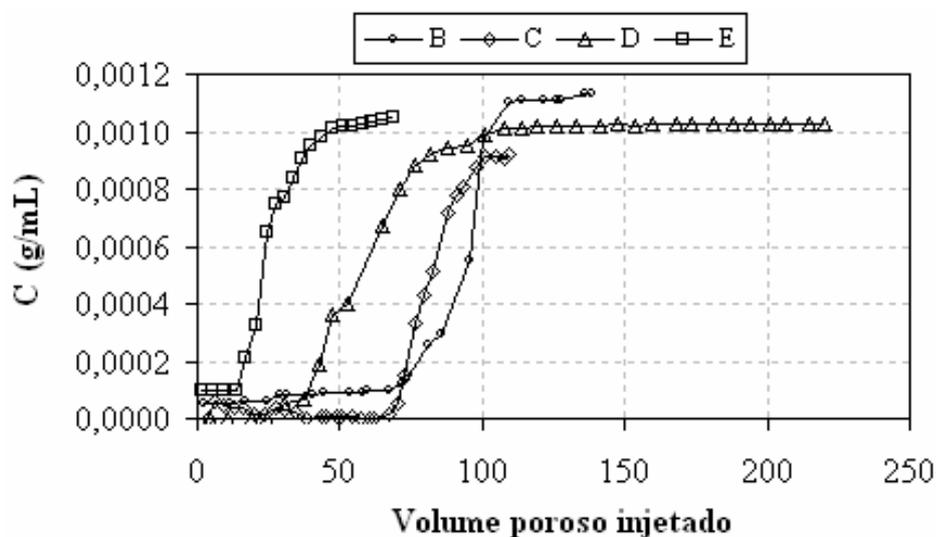


Figura 5.43. Adsorção dos tensoativos não-iônicos na recuperação.

Através da Figura 5.43, observa-se que houve um aumento no número de volumes porosos injetados no patamar da adsorção quando comparados com as curvas obtidas para estes tensoativos nos ensaios de adsorção no testemunho, Figura 5.11, para os tensoativos B, C e D, entretanto, para o tensoativo E houve uma diminuição, provavelmente pelo tamanho da cadeia polar deste tensoativo que é maior do que os outros. A Tabela 5.25 mostra estes valores para os ensaios de adsorção e recuperação com adsorção.

Tabela 5.25. Dados dos ensaios de adsorção e adsorção na recuperação.

Tensoativo	Adsorção	Adsorção na recuperação
	Número de volumes porosos injetados (VP)	
B	86	109
C	73	101
D	99	101
E	64	47

As Figuras 5.44 a 5.46 mostram as curvas de adsorção para os tensoativos iônicos.

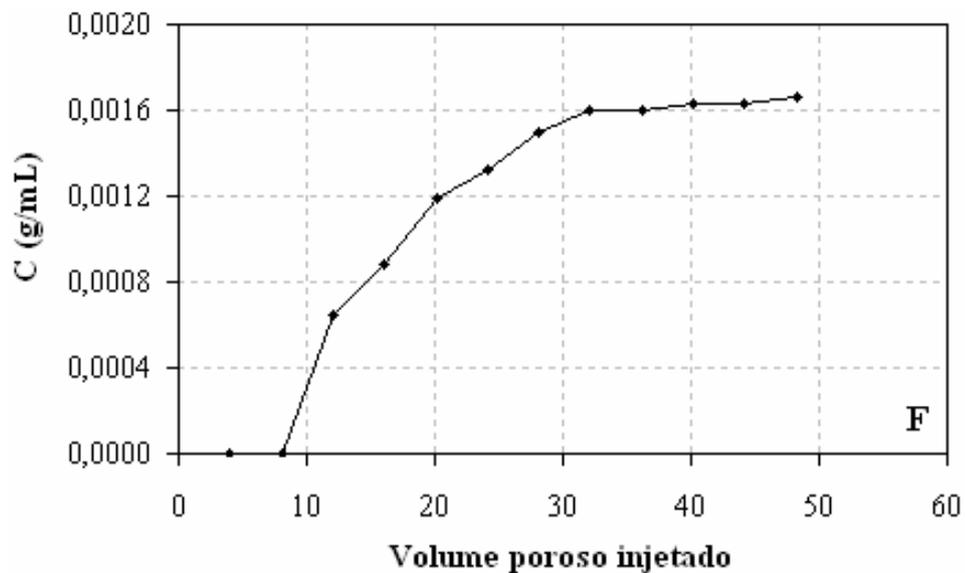


Figura 5.44. Adsorção do tensoativo F na recuperação.

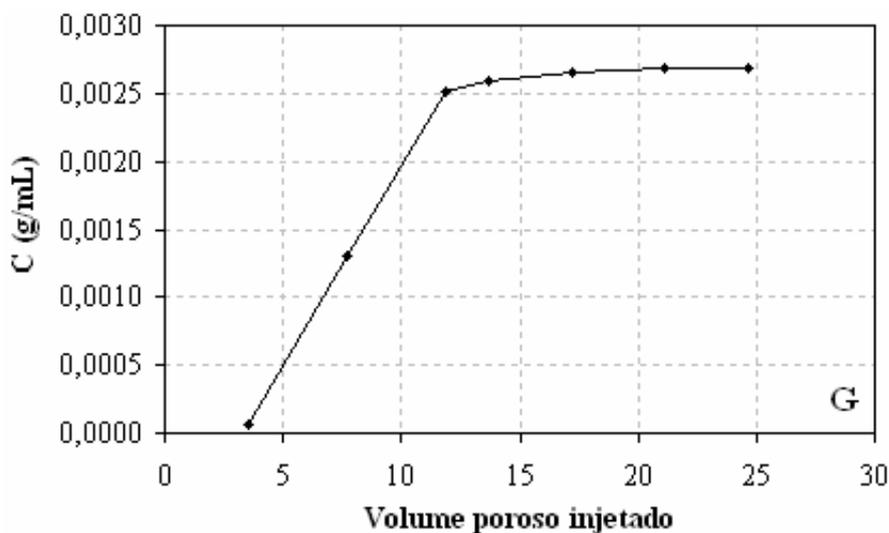


Figura 5.45. Adsorção do tensoativo G na recuperação.

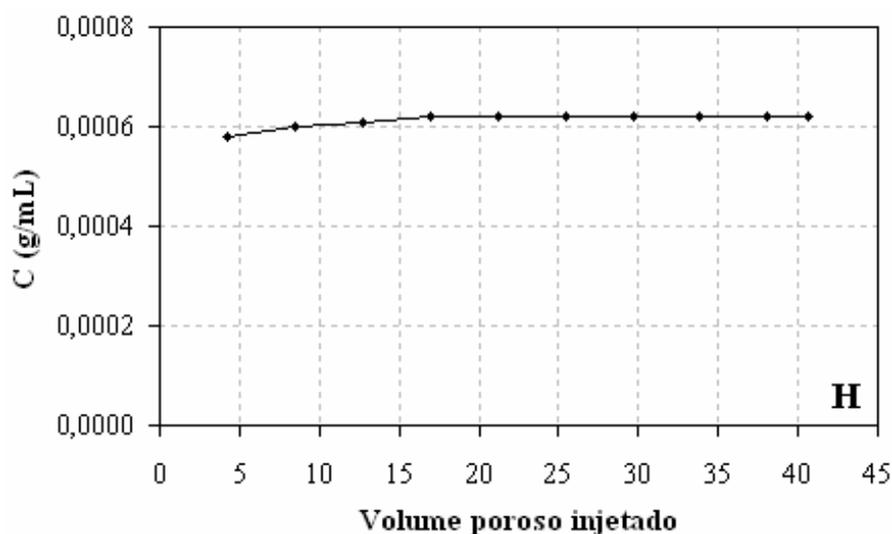


Figura 5.46. Adsorção do tensoativo H na recuperação.

Analisando as Figuras 5.44 e 5.45 pode-se observar que as curvas de adsorção para os tensoativos iônicos F e G tem o comportamento similar, e o início da saturação foi atingido com, aproximadamente, 25 VP e 12 VP, respectivamente. As áreas da cabeça polar destes tensoativos são $22,70 \text{ \AA}^2$ para o tensoativo F e $17,36 \text{ \AA}^2$ para o tensoativo G.

A Figura 5.46, que representa a saturação do tensoativo H, mostra que houve uma saturação muito rápida deste tensoativo, com início em apenas 8 VP, entretanto, com uma baixa recuperação (5,60%). Apesar deste tensoativo ter a cabeça polar menor, $13,14 \text{ \AA}^2$, ele é catiônico e, por isso, a adsorção é baixa.

As Figuras 5.47 e 5.48 mostram as curvas de adsorção para as misturas dos tensoativos iônicos.

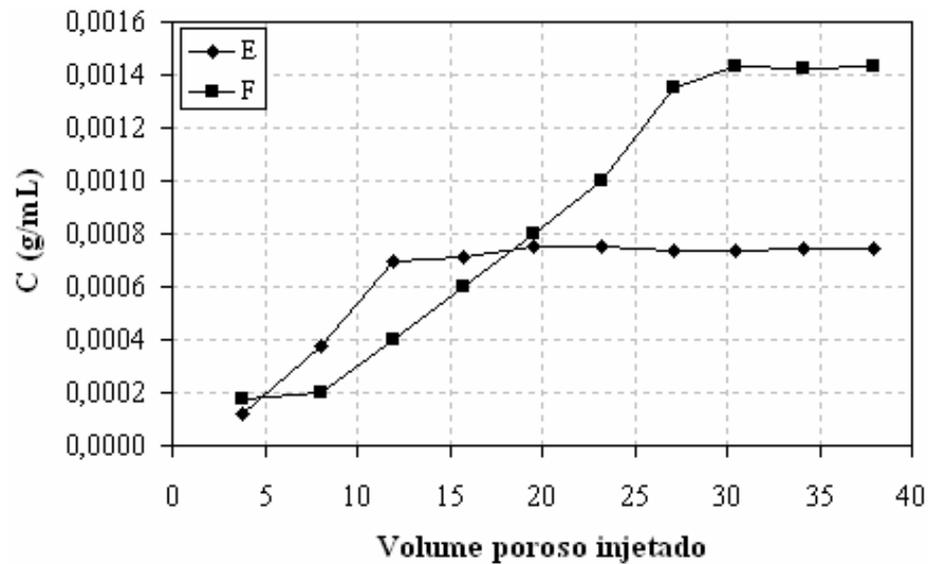


Figura 5.47. Adsorção do tensoativo E e F na recuperação.

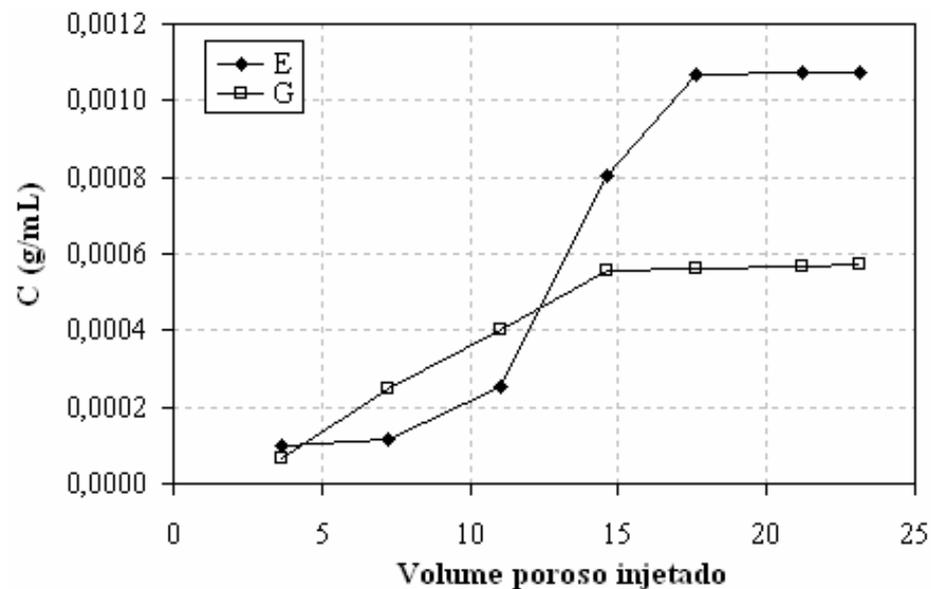


Figura 5.48. Adsorção do tensoativo E e G na recuperação.

Para a mistura E - F, o E saturou depois da injeção de 12 VP enquanto que o F saturou com 27 VP, havendo primeiro a saturação do não-iônico. E para a mistura E - G, o E saturou depois de 18 VP e o G, depois de 14 VP, havendo primeiro a saturação do iônico e, devido a isto, esta mistura apresentou uma maior recuperação, 20,30%.

O efeito do sinergismo em misturas de tensoativos pode levar a um aumento na adsorção de tensoativos não-iônicos pela presença de tensoativos iônicos ou vice-versa. Experimentos têm mostrado que, tensoativos iônicos e não-iônicos quando usados em misturas podem ser forçados a se adsorverem nos substratos em que eles não exibem nenhuma adsorção por eles mesmos (Somasundaran, 1997).

O efeito do sinergismo dessas misturas é, por hipótese, devido à redução nas repulsões eletrostáticas, levando a um melhor empacotamento dos tensoativos iônicos, enquanto que, para os não-iônicos a adsorção é devido a sua solubilização nos domínios hidrofóbicos formados pelos iônicos (Somasundaran, 1997).

5.4.4. Fator de Resistência e Fator de Resistência Residual

Este ensaio foi feito para verificar a resistência do meio poroso com relação à salmoura e ao tensoativo, a partir da equação 8, tem-se a relação entre as vazões da salmoura e da solução de tensoativo.

$$F_R = \frac{K_w}{\mu_w} \frac{\mu_s}{K_s} = \frac{Q_w * \mu_w * L}{A * \Delta P} * \frac{1}{\mu_w} * \frac{A * \Delta P * \mu_s}{Q_s * \mu_s * L} = \frac{Q_w}{Q_s}$$

A Figura 5.59 mostra uma vazão menor para o tensoativo, mostrando que o fator de resistência (FR) foi menor para a salmoura, pois esta não tem nenhuma interação com a rocha. Os dados das vazões foram obtidos na 3ª etapa da injeção.

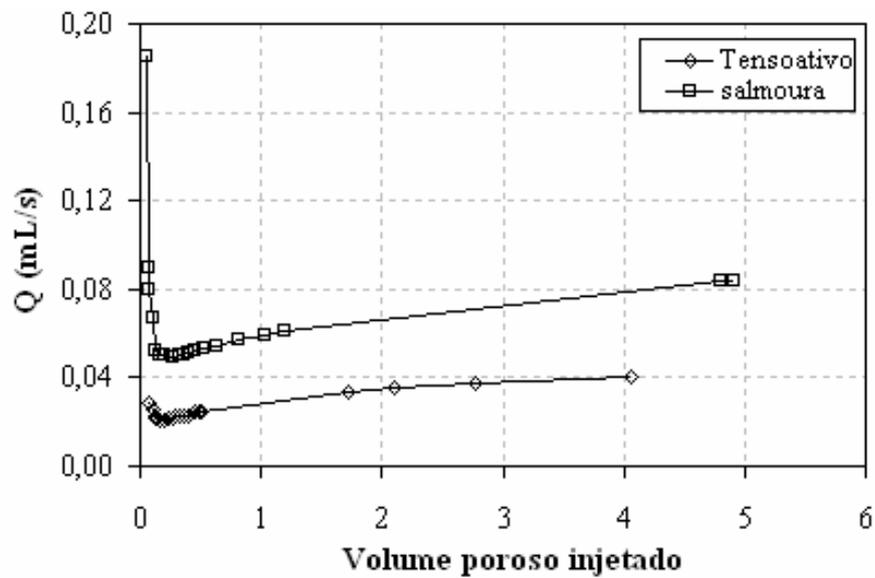


Figura 5.49. Comparação das vazões entre a salmoura e o tensoativo.

A Figura 5.50 mostra o fator de resistência residual (FRR) durante as injeções das concentrações de tensoativo nos experimentos de recuperação. Observa-se que as vazões foram diminuindo com a passagem das soluções devido a sua adsorção na rocha.

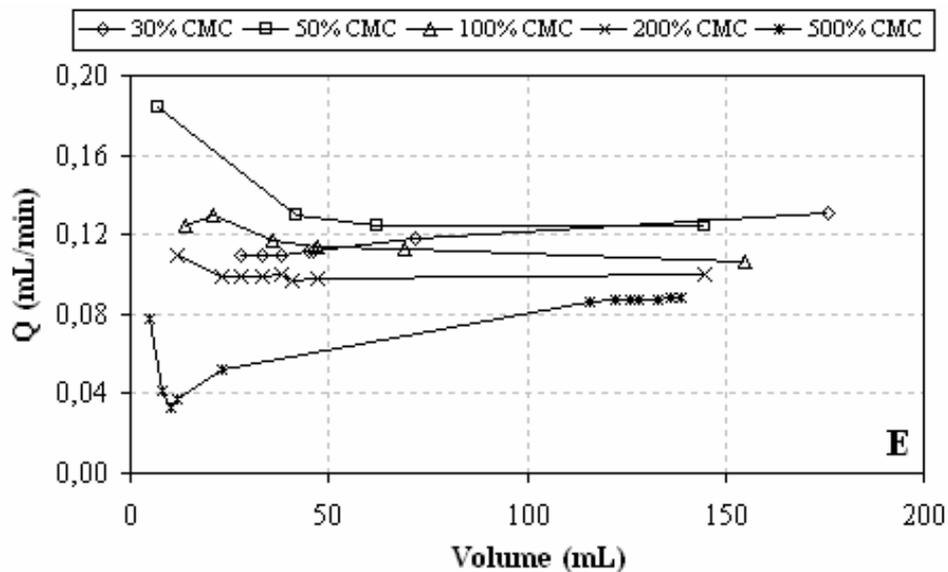


Figura 5.50. Vazões das soluções de tensoativo injetadas.

5.4.5. Ensaio de varrido

Este experimento foi realizado para verificar a eficiência de varrido do tensoativo na rocha. A visualização desse experimento, feito com o tensoativo G por ter apresentado a maior recuperação, está mostrada nas figuras abaixo. Elas seguem uma seqüência das etapas de saturação com salmoura e óleo (Figura 5.51 e 5.52) e, depois, a eficiência de varrido da solução deste tensoativo (Figura 5.53).



Figura 5.51. 1ª Etapa de saturação.



Figura 5.52. 2ª Etapa de saturação.

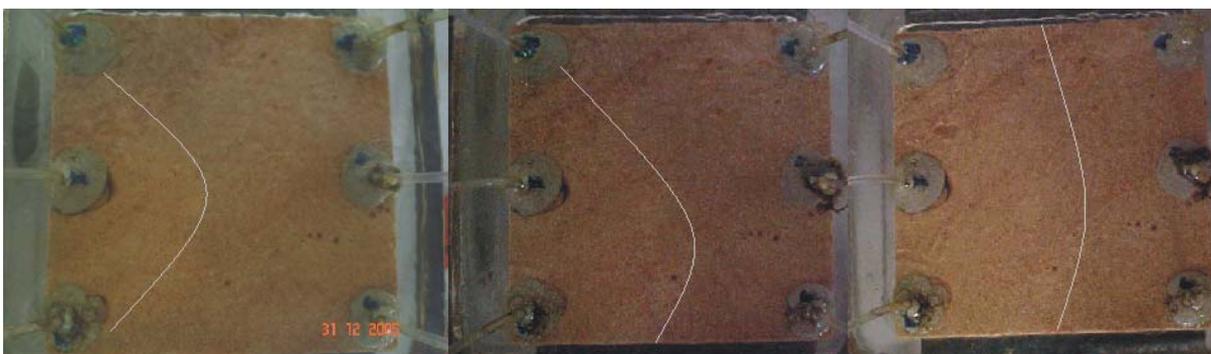


Figura 5.53. Varrido da solução.

A Figura 5.53 mostra a eficiência de varrido da solução com tensoativo G, comprovando, com isso, o maior fator de recuperação obtido com ele. As Figuras 5.51 a 5.53 estão mostradas sem demarcação no Anexo 6. Este estudo comprova que o tensoativo atua com um bom varrido, reduzindo as tensões interfaciais e se comportando como um polímero, auxiliando no deslocamento do óleo.

5.5. Temperatura de Turbidez

O resultado das temperaturas de turbidez determinadas para os tensoativos não-iônicos com variação na concentração de sal está mostrado na Figura 5.54.

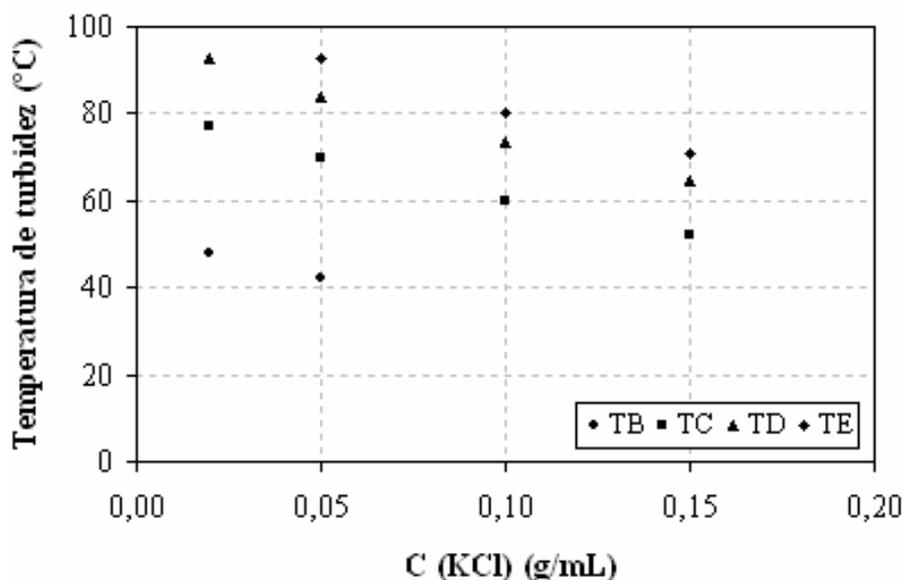


Figura 5.54. Temperatura de turbidez em função da concentração de KCl para os tensoativos utilizados.

A Figura 5.54 mostra as temperaturas de turbidez dos tensoativos B, C, D e E, em que a temperatura diminuiu com o aumento da concentração de sal e aumentou com o aumento da cadeia hidrofílica (parte etoxilada).

Os tensoativos D e E foram os únicos que apresentaram a temperatura de turbidez acima da temperatura média dos poços de petróleo (~70°C), mesmo em altas concentrações de sal, pois estes apresentam as maiores cadeias hidrofílicas. Entretanto, o tensoativo D obteve um fator de recuperação de petróleo baixo (11,10%), sendo o tensoativo E o mais indicado, entre os não-iônicos, para as operações de recuperação avançada de petróleo. Este resultado é importante na aplicação destes tensoativos, pois se ocorrer a separação de fases do tensoativo no meio, pode ocorrer depósitos de uma fase viscosa de tensoativos (coacervato) na rocha e dificultar o escoamento do fluido durante a injeção.

5.6. Viscosidade das soluções de tensoativos

A determinação da viscosidade das soluções de tensoativos foi feita com o objetivo de verificar sua mudança com a temperatura. Os resultados das viscosidades das soluções de tensoativos estão mostrados nas Figuras 5.55 a 5.60.

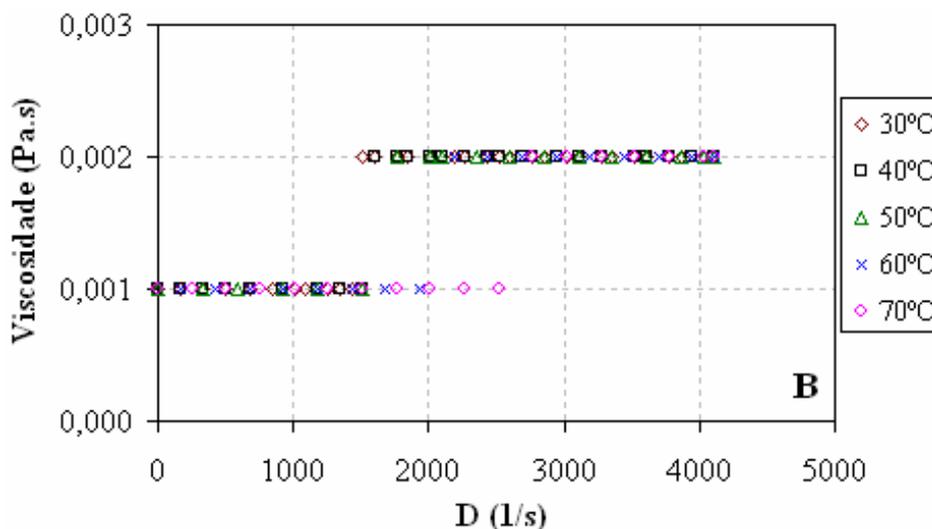


Figura 5.55. Dados de viscosidade versus taxa de cisalhamento para o tensoativo B.

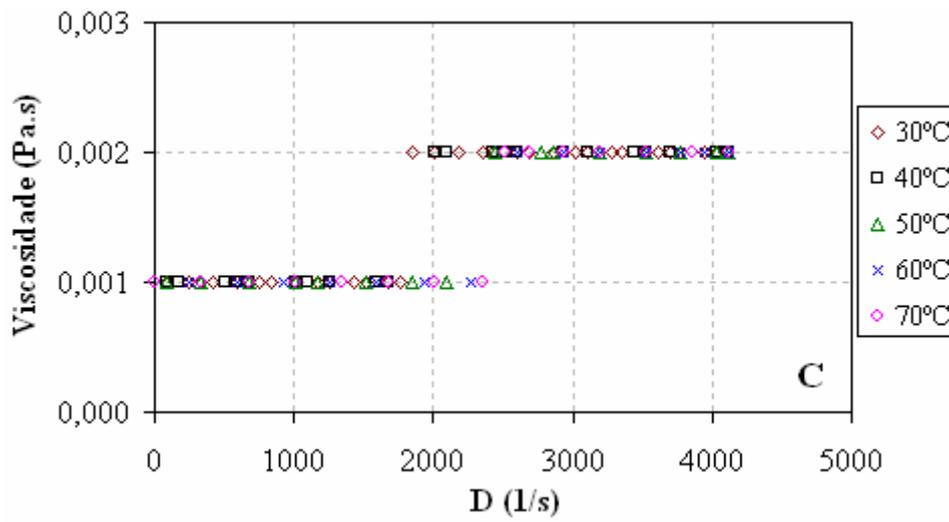


Figura 5.56. Dados de viscosidade versus taxa de cisalhamento para o tensoativo C.

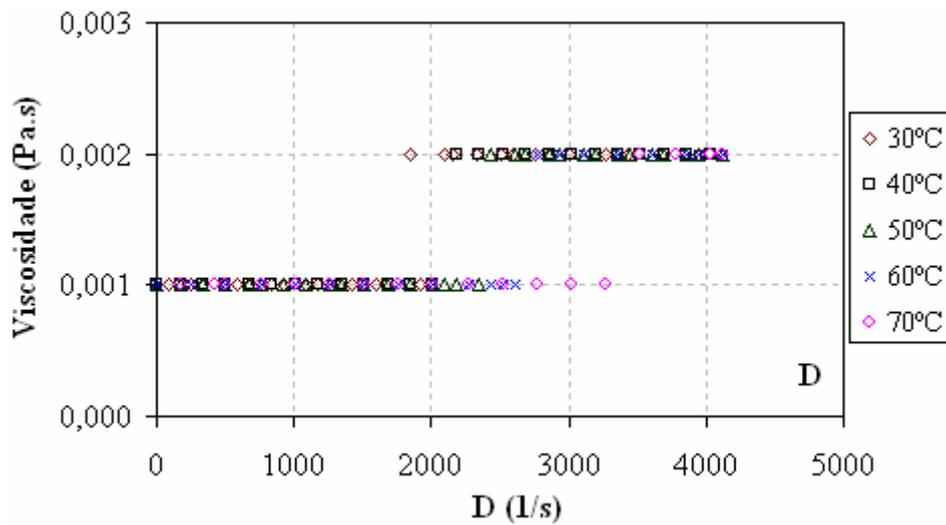


Figura 5.57. Dados de viscosidade versus taxa de cisalhamento para o tensoativo D.

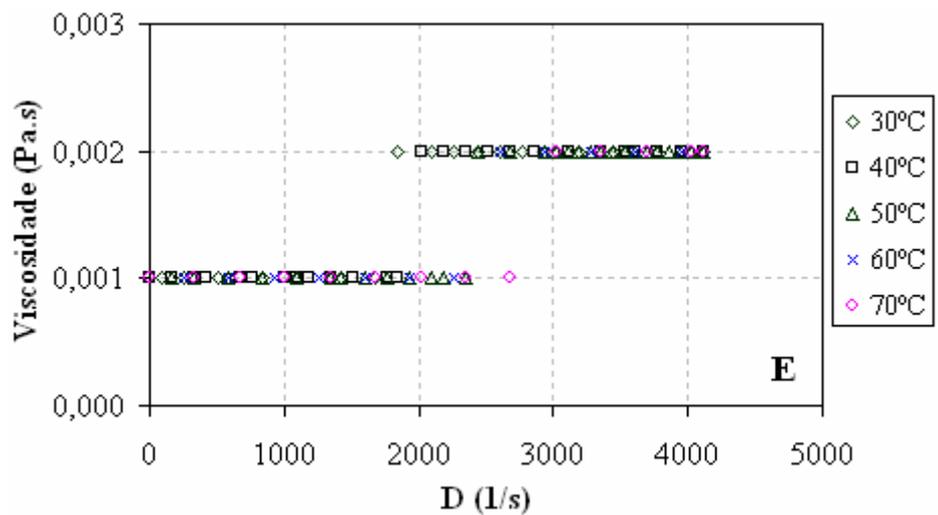


Figura 5.58. Dados de viscosidade versus taxa de cisalhamento para o tensoativo E.

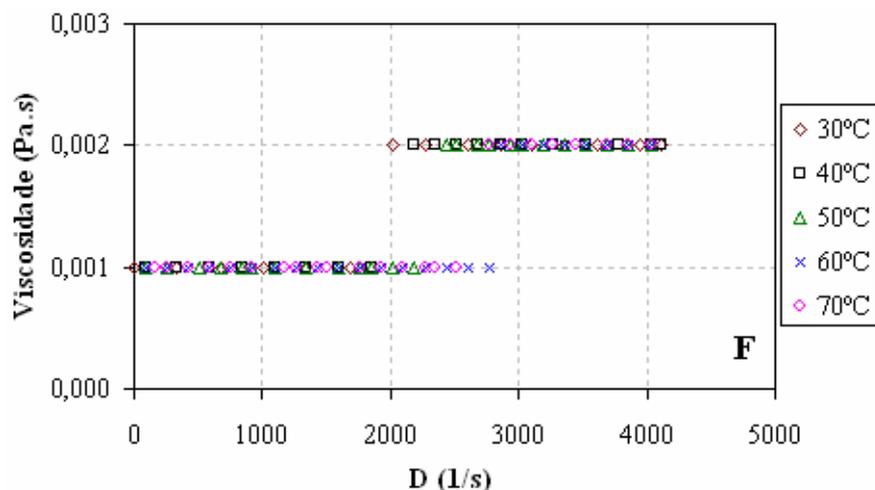


Figura 5.59. Dados de viscosidade versus taxa de cisalhamento para o tensoativo F.

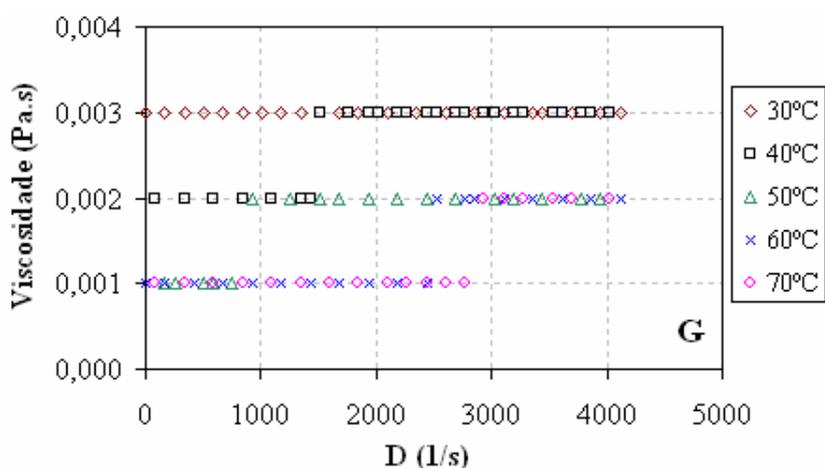


Figura 5.60. Dados de viscosidade versus taxa de cisalhamento para o tensoativo G.

Para os tensoativos B, C, D, E e F (Figuras 5.55 a 5.59), as viscosidades variaram entre 0,001 e 0,002 Pa.s, nas temperaturas de 30° e 70°C. O tensoativos G (Figura 5.60) apresentou a maior viscosidade, 0,003 Pa.s, à 30°C. À 40°C, sua viscosidade variou entre 0,002 e 0,003 Pa.s. Nas outras temperaturas, 50° a 70°C, sua viscosidade variou entre 0,001 e 0,002 Pa.s. Os dados detalhados deste estudo estão apresentados no Anexo 7.

Neste estudo, o aumento da temperatura ocasionou o aparecimento do ponto de turbidez para cada tensoativo estudado. Este aumento ocasionou a formação de uma 2ª fase, chamada de coacervato rica em tensoativo, e quanto maior a temperatura mais condensada é esta fase fazendo com que diminua sua razão volumétrica.

5.7. Avaliação econômica

Com os resultados de fatores de recuperação obtidos para os tensoativos estudados, foi feita a avaliação econômica para obter a relação custo/benefício da operação de recuperação avançada de petróleo utilizada, ou seja, quanto de tensoativo precisa ser utilizado para obter tal fator de recuperação. Este estudo foi feito para o tensoativo G.

Tensoativo G:

Foi consumido 1 VP deste tensoativo para recuperar 71,0% de petróleo. Sabendo que o volume poroso do plug é ~25 mL e que o custo do tensoativo é R\$ 1,00/Kg, tem-se:

$$1 \text{ VP} * 25 \text{ mL} = 25 \text{ mL da solução consumida}$$

Multiplicando pela concentração injetada, que foi 0,0027g/mL (30% acima da c.m.c.), tem-se a quantidade de tensoativo consumida:

$$25 \text{ mL} * 0,0027 = 0,0675 \text{ g (G)} * \text{R\$ } 1,00/1000 \text{ g} = \text{R\$ } 0,0000675 \text{ (G)}$$

Foi consumido R\$ 0,0000675 do tensoativo G para recuperar 1,53 mL de petróleo.

Considerando 1 Barril (159,5 L) de petróleo (US\$ 60,00) e sabendo que US\$ 1,00 = R\$ 2,20 (no dia 05/03/06), tem-se, R\$ 0,83/L:

$$\frac{\text{R\$ } 0,83}{\text{L}} * 1,53 \text{ mL} = \text{R\$ } 0,00127 \text{ (petróleo)} \therefore \frac{\text{R\$ } 0,00127 \text{ (petróleo)}}{\text{R\$ } 0,0000675 \text{ (tensoativo G)}} = \text{R\$ } 18,76$$

Portanto, para cada R\$ 1,00 de tensoativo é possível recuperar R\$ 18,76 de petróleo.

6. CONCLUSÕES

O objetivo principal deste trabalho foi estudar o fator de recuperação de petróleo por tensoativos iônicos e não-iônicos e a adsorção deles no meio poroso verificando as interferências que causam as baixas recuperações. Uma série de experimentos foi realizada em amostras de arenito da Formação Açu – RN, com permeabilidades de 1,21 até 8,36 mD (permeabilidades efetivas à água). Alguns fatores, tais como, valor da c.m.c., concentrações das soluções de tensoativo injetadas, viscosidade das soluções, eficiência de varrido e deslocamento e temperatura de turbidez foram considerados. A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que:

- A adsorção dos tensoativos na interface sólido-líquido depende da natureza do tensoativo (iônico ou não-iônico) e da superfície da rocha. Além disso, propriedades do sistema como, temperatura, afetam a adsorção, significativamente.
- Houve uma relação direta entre o início da formação da monocamada, o volume poroso injetado e o grau de etoxilação entre tensoativos os B, C, D e E. O grau de etoxilação dos tensoativos não-iônicos tem influência na adsorção na rocha. Isto é, um fator importante quando se trata de recuperação avançada de petróleo. Pode-se dizer que a adsorção destes tensoativos pela rocha forma uma bicamada e, que, a área da parte polar dos tensoativos é de grande importância para determinar a quantidade de tensoativo que se adsorve na rocha.
- Os tensoativos aniônicos mostraram uma adsorção maior, pois são carregados opostamente aos íons da superfície sólida. Neste caso, ocorreram interações eletrostáticas entre os íons do tensoativo e os íons do substrato.

- Os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich representaram os dados experimentais para os tensoativos não-iônicos, mostrando uma adsorção bicamada. E para os iônicos, a bicamada só foi atingida à 30°C.
- Nos experimentos de recuperação, durante as etapas de saturação, os comportamentos das vazões foram similares, pois todos os ensaios foram feitos em amostras de arenito, havendo um decaimento no início da 3ª etapa, devido a viscosidade do óleo ser maior (2,9 cP) que a da salmoura (1 cP), depois que nenhum óleo mais é produzido esta vazão fica constante. Esta se refere somente à vazão da salmoura, com saturação de óleo irreduzível, chamado de óleo residual (OR).
- Todos os tensoativos foram efetivos na recuperação de petróleo, pois a adição de tensoativos na solução injetada diminuiu a tensão interfacial entre o óleo e a salmoura. Os maiores fatores de recuperação foram obtidos para o tensoativo E (35,00%), F (50,00%) e G (71,00%).
- A concentração ótima de tensoativo não-iônico a ser injetada para recuperação foi de 500% acima da c.m.c para os B, C, D e E, pois acima esta concentração o óleo estava solubilizado na solução. Para os tensoativos aniônicos, a concentração ótima a ser injetada foi de 30% acima da c.m.c.
- Em todos os casos, a recuperação do óleo residual final aumentou, no mínimo, 11,10% do óleo residual para o tensoativo D e o máximo de 35,00% para o E (entre os não-iônicos) e, 50,00% e 71,00% para os tensoativos F e G (aniônicos), respectivamente, 5,60% para o H (catiônico).
- O tensoativo G, entre todos os outros estudados, foi o que mais recuperou. Sua viscosidade alta (3,0 cP), em relação aos outros, e um pouco maior que a viscosidade do óleo (2,9 cP), fez

com que ele obtivesse boas razões de mobilidade, tendo boas eficiências de varrido e de deslocamento.

- O fator de resistência foi maior para o tensoativo do que para a salmoura devido à adsorção do tensoativo na rocha, com a injeção das concentrações em ordem crescente, o fator de resistência residual foi aumentando, diminuindo as vazões das concentrações injetadas.

- A temperatura de turbidez teve uma relação direta com a concentração de sal e com o aumento da cadeia hidrofílica, e os tensoativos D e E apresentaram temperatura de turbidez acima da temperatura média dos poços de petróleo (~70°C), mesmo em altas concentrações de sal, sendo o E com o maior fator de recuperação.

7. BIBLIOGRAFIA

Akhter, M. S. Effect of acetamide on the critical micelle concentration of aqueous solutions of some surfactants, *Colloids and Surface*, v. 121, p. 103 – 109, 1997.

Allen, T.O.; Roberts, A. P. *Production Operations: Well Completions, Workover, and Stimulation*. Oil & Gas Consultants International, Inc. Tulsa, Oklahoma, USA, 4^a edition, cap. 2, p. 1 - 26, 1993.

Alveskog, P. L.; Holt, T.; Torsaeter, O. The effect of surfactant concentration on the Amott wettability index and residual oil saturation, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 20, p. 247 – 252, 1998.

Anacker, E. W.; Geer, R. D. Dependence of micelle aggregation number on polar head structure : II. Light scattering by aqueous solutions of decyldiethylammonium bromide and related heterocyclic surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 35, p. 441 - 446, 1971.

Aranovich, G.; Donohue, M. Analysis of Adsorption Isotherms: Lattice Theory Predictions, Classification of Isotherms for Gas-solid Equilibria, and Similarities in Gas and Liquid Adsorption Behavior, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 200, p. 273 - 290, 1998.

Atkins, P. W. *Physical chemistry*, 5^o Edição, Oxford University Press, cap. 28, p. 961 - 1006, 1994.

- Attwood, D.; Florence, A. T. *Surfactants Systems*, 1^a Ed., London: Chapman and Hall, 1983.
- Azevêdo, D. C. S. Estudo cinético e termodinâmico da adsorção para o sistema etanol-água sobre zeólita, Dissertação de mestrado, PPGEQ, UFSCar, São Carlos, SP, 1993.
- Babadagli, T. Selection of proper enhanced oil recovery fluid for efficient matrix recovery in fractured oil reservoirs, *Colloids and Surfaces*, v. 223, p. 157 – 175, 2003.
- Babadagli, T.; Al-Bemani, A.; Boukadi, F.; Al-Maamari, R. A laboratory feasibility study of dilute surfactant injection for the Yibal field, Oman, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 48, p. 37 – 52, 2005.
- Baraka-Lokmane, S. Hydraulic versus pneumatic measurements of fractured sandstone permeability, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 36, p. 183 – 195, 2002.
- Benito, I; García, M. A.; Monge, C.; Saz, J. M.; Marina, M. L., Spectrophotometer and conductimetric determination of the critical micellar concentration of sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide micellar systems modified by alcohols and salts, *Colloids and Surface*, v. 125, p. 221 – 224, 1997.
- Bergen, F. V.; Gale, J.; Damen, K. J.; Wildenborg, A. F. B. Worldwide selection of early opportunities for CO₂ – enhanced oil recovery and CO₂ – enhanced coal bed methane production, *Energy*, v. 29, p. 1611 – 1621, 2004.
- Berthod, A. *Journal de Chimie Physique*, v. 80, 5, 1983.

- Bi, Z.; Liao, W.; Qi, L. Wettability alteration by CTBA adsorption at surfaces of SiO₂ film or silica gel powder and mimic oil recovery, *Applied surface science*, v. 221, p. 25 – 31, 2004.
- Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, E.; Teller, E. J. *Am. Chem. Soc.*, v. 62, p. 1723-1732, 1940. Em: Seader. J. D., Henley; E. J. *Separation Process Principles*. US: John Willey & Sons, Inc., cap. 15, p. 778-879, 1998.
- Cavalcante Jr., C. L. *Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processo em escala comercial*. Tese submetida ao concurso público para professor titular, DEQ, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1998.
- Combes, R.; Robin, M.; Blavier, G.; Aidan, M.; Degrève, F. Visualization of imbibition in porous media by environmental scanning electron microscopy: application to reservoir rocks, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 20, p. 133-139, 1998.
- Conde, A. L., *Tensoativos e suas aplicações em couros*. Artigo Técnico, Oxiteno, 2003.
- Cooney, D. O., *Adsorption design for wastewater treatment*. USA, Lewis Publishers, 1999.
- Coulson, J. M.; Richardson, J. F. *Tecnologia Química*. 3ª Edição, Lisboa, Fundação Calouste Gulbernkian, v. 3, 1982.
- Corkill, J. M.; Goodman, J. F.; Tate, J. F. *Trans. Faraday Soc.*, v. 62, 979, 1966.
- Craft, B.C.; Hawkins, M.F. *Applied Petroleum Reservoir Engineering*. Second edition, Prentice Hall PTR, New Jersey, p. 9 - 12, 1991.

Curbelo, F. D. S., Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. Dissertação de Mestrado, PPGEQ, UFRN, Natal, RN, 2002.

Davies, J. T.; Rideal, E. K. Interfacial Phenomena, Academic Press, New York, 1963.

Emberly, S.; Hutcheon, I.; Shevalier, M.; Durocher, K.; Gunter, W. D.; Perkins, E. H. Geochemical monitoring of fluid-rock interaction and CO₂ storage at the Weyburn CO₂ – injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada, Energy, v. 29, p. 1393 – 1401, 2004.

Evdokimov, I. N.; Eliseev, N. Y.; Eliseev, D. Y. Effect of asphaltenes on the thermal properties of emulsions encountered in oil recovery operations, Fuel, v. 83, p. 897 – 903, 2004.

Foust, A. S.; Wenzel, L. A.; Clump, C. W.; Maus, L.; Andersen, L. B., Princípios das Operações Unitárias, 2ª Edição, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, RJ, 1982.

Guan, H.; Brougham, D.; Sorbie, K.S.; Packer, K. J. Wettability effects in a sandstone reservoir and outcrop cores from NMR relaxation time distributions, Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 34, p. 35 - 54, 2002.

Griffin, W. C., J. Soc. Cosmetics Chemistry, v. 1, 311, 1949.

Griffin, W. C., J. Soc. Cosmetics Chemistry, v. 5, 249, 1954.

Jacobs, P. T.; Anacker, E. W. The effect of hydroxyl functionality in the polar head on surfactant aggregation number and dye solubilization efficiency, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 56, p. 255 - 261, 1976.

Krafft, F.; Wiglow, H. *Chem. Beriche*, 28, 2566, 1985.

Lake, L. W. *Enhanced oil recovery*. Englewood Cliffs, N. J., Prentice Hall, 1989.

Lange, K. R., *Surfactants: A Practical Handbook*, Alemanha, 1999.

Li, Q., Kang, C., Wang, H., Liu, C., Zhang, C. Application of microbial enhanced oil recovery technique to Daqing Oilfield, *Biochemical Engineering Journal*, v. 11, 197 – 199, 2002.

Liu, Q.; Dong, M.; Zhou, W.; Ayub, M.; Zhang, Y. P.; Huang, S. Improved oil recovery by adsorption – desorption in chemical flooding, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 43, p. 75 – 86, 2004.

Ma, G.; Li, G.; Xu, Y.; Wang, H.; Ye, X. Determination of the first and second CMCs of surfactants by adsorptive voltammetry, *Colloids and Surface*, v. 143, p. 89 – 94, 1998.

Maitland, G. C. Oil and gas production. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 5, p. 301-311, 2000.

Marra Jr., W. D. Adsorção de xilenos sobre zeólitas Y em leito fixo: interpretação de curvas “breakthrough”. *Dissertação de mestrado, PPGEQ, UFSCar, São Carlos, SP, 1991.*

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

Mohaghegh, S.; Arefi, R.; Ameri, S.; Aminiand, K.; Nutter, R. Petroleum reservoir characterization with the aid of artificial neural networks. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 16, p. 263 - 274, 1996.

Mukerjee, P. *Adv. Colloid Interface Science*, v. 1, 241, 1967.

Ngah, W. S. W.; Liang, K. H. Adsorption of gold (III) ions onto chitosan and N-carboxymethyl chitosan: equilibrium studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, p. 1411-1414, 1999.

Nilsson, S., Lohne, A., Veggeland, K. Effect of polymer on surfactant floodings of oil reservoirs, *Colloids and Surface*, v. 127, p. 241 – 247, 1997.

Nome, F.; Neves, A.; Ionescu, L. G. Solution behavior of surfactant: theoretical and applied aspects, v. 2, New York, 1982.

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

Robert, L., *Adsorption*. Editions Techniques de l'Ingénieur, Paris, V. J2, J 2730, 1989.

Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 1^a Ed., New York: Interscience Publication, 1978.

Rouviere, J.; Faucompre, B. *J. Chem. Phys.*, 80, 3, 1983.

Rupprecht, H. *Prog. Colloid and Polimer Sci.*, v. 65, 29, 1978.

Ruthven, D. M. *Principles of adsorption and adsorption process*. USA: John Wiley & Sons Inc., 1984.

- Sabhapondit, A.; Borthakur, A.; Haque, I.; Water soluble acrylamidomethyl propane sulfonate (AMPS) copolymer as an enhanced oil recovery chemical, *Energy and Fuels*, v. 17, p. 683 – 688, 2003.
- Schramm, L. L. *Emulsions, Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*; American Chemical Society, Washington, DC, 1992.
- Schramm, L. L. *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, Cambridge University Press, United Kingdom, 2000.
- Shaw, D. J. *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*. Ed. Edgard Blucher Ltd. 1975.
- Shaw, J. D. *Colloids and Surfaces chemistry*. 4^a ed., Great Britain: Butterworth – Heinemann Ltd., 1992.
- Shinoda, K.; Nakagawa, T.; Tamamushi, B. I.; Isemura., T. *Colloidal Surfactants, Some Physicochemical Properties*; Academic Press: New York, 1963.
- Siddiqui, S.; Talabani, S.; Saleh, S. T.; Islam, M. R. Foam flow in low-permeability Berea Sandstone cores: a laboratory investigation, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 36, p. 133 – 148, 2002.
- Siddiqui, S.; Talabani, S.; Yang, J.; Saleh, S. T.; Islam, M. R. An experimental investigation of the diversion characteristics of foam in Berea sandstone cores of contrasting permeabilities, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 37, p. 51 – 67, 2003.

- Somasundaran, T.; Fuerstenau, D. W. In: Adsorption from aqueous solution, (eds. W. J. Weber and E. Matijevic) American Chem. Society, Washington DC, 161, 1968.
- Somasundaran, P; Krishnakumar, S. Adsorption of surfactants and polymers at the solid - liquid interface. *Colloids and Surface A; Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 123 - 124, p. 491 – 513, 1997.
- Sorbie, K. S., *Polymer - Improved oil recovery*, Blackie and Son Ltd. Glasgow and London, 1991.
- Standnes, D.C.; Austad, T. Wettability alteration in chalk. 2. Mechanism for wettability alteration from oil-wet to water-wet using surfactants. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 28, p. 123-143, 2000.
- Thibodeau, L.; Neale, G. H. Effects of connate water on chemical flooding process in porous media, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 19, p. 159-169, 1998.
- Thomas, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, Rio de Janeiro: Interciência: Petrobrás, 2001.
- Toral, M. T. *Físico-Química de superfície y Sistemas Dispersos*. Bilbao: Urmo Espartero, 1973.
- Treybal, Robert E. *Mass transfer operations*, McGrall Hill, 3º Edition, 1980.
- Xiuli, L.; Jian, X.; Wanguo, H.; Dejun, S. Effect of additives on the cloud points of two tri-block copolymers in aqueous solution, *Colloids and Surface*, v. 237, p. 1 – 6, 2004.

Willhite, G. P. Waterflooding, SPE Textbook, v. 3, 326 pp, EUA, 1986.

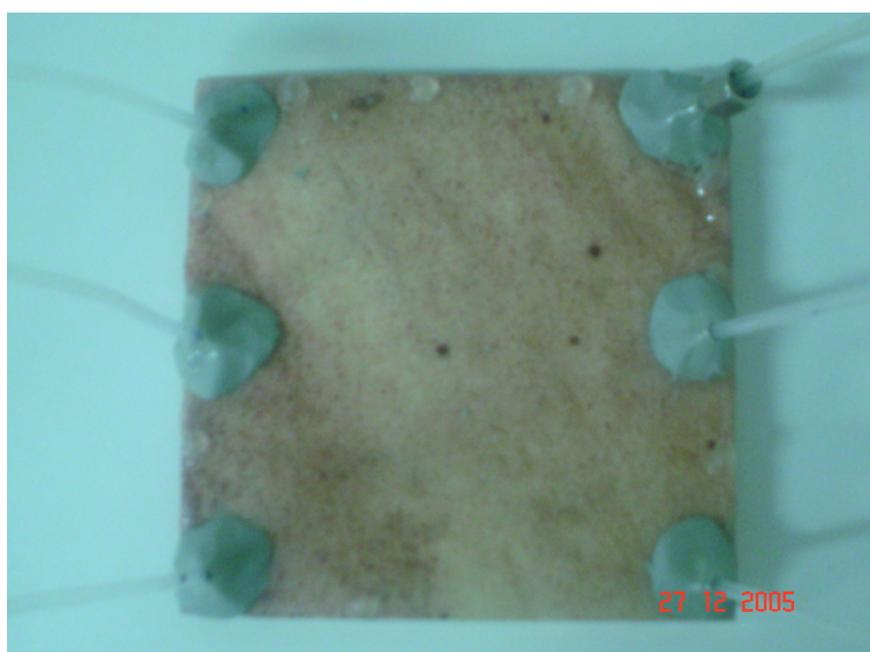
Yangming, Z., Huanxin, W., Zulin, C., Qi, C. Compositional modification of crude oil during oil recovery, Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 38, p. 1 – 11, 2003.

Ysambertt, F.; Vejar, F.; Parede, J.; Salager, J. L. The absorbance deviation method: a spectrophotometric estimation of the critical micelle concentration (CMC) of ethoxylated alkylphenol surfactants, Colloids and Surface, v. 137, p. 189 - 196, 1998.

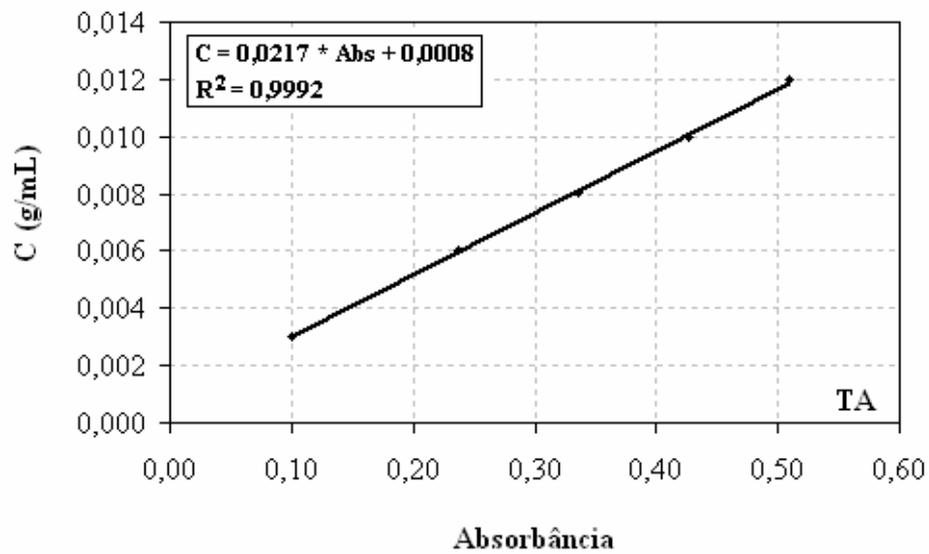
Anexo 1. Visão geral do sistema de injeção de fluidos (pressão constante).



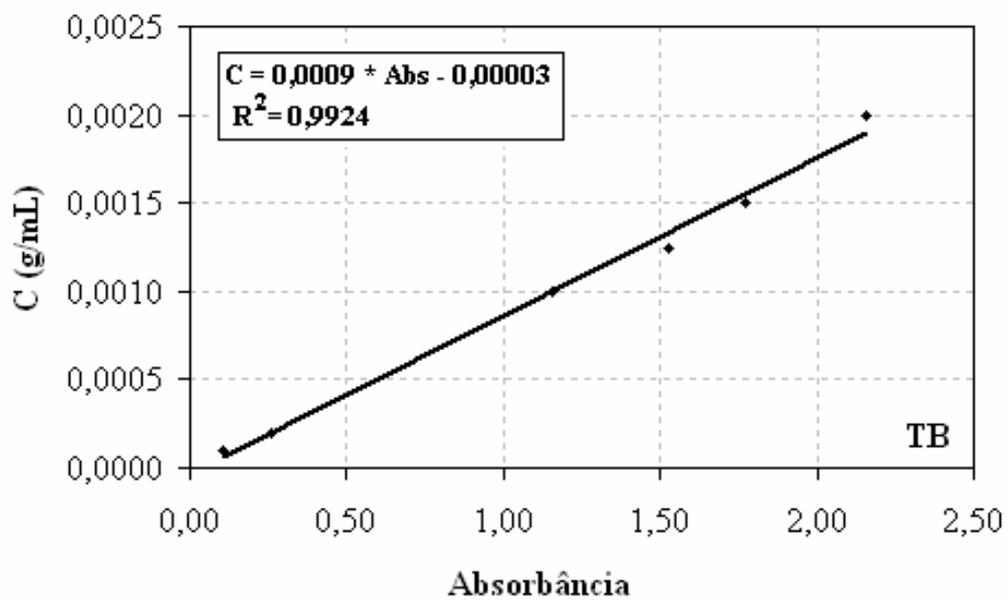
Anexo 2. Visão geral do testemunho e da placa de arenito.



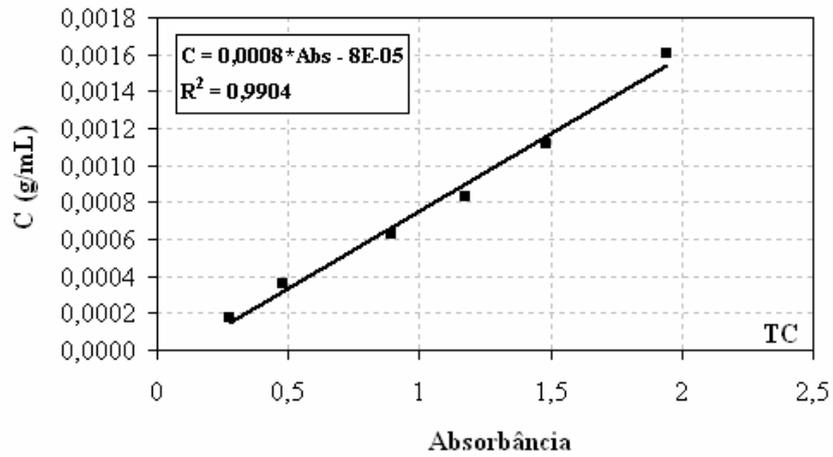
Anexo 3. Curvas de calibração para os tensoativos A, B, C, D, E, F, G e H.



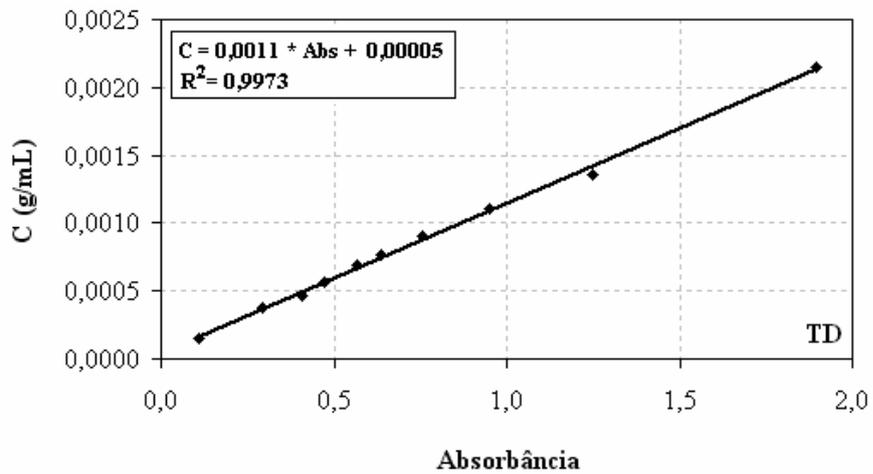
Curva de calibração para o tensoativo A.



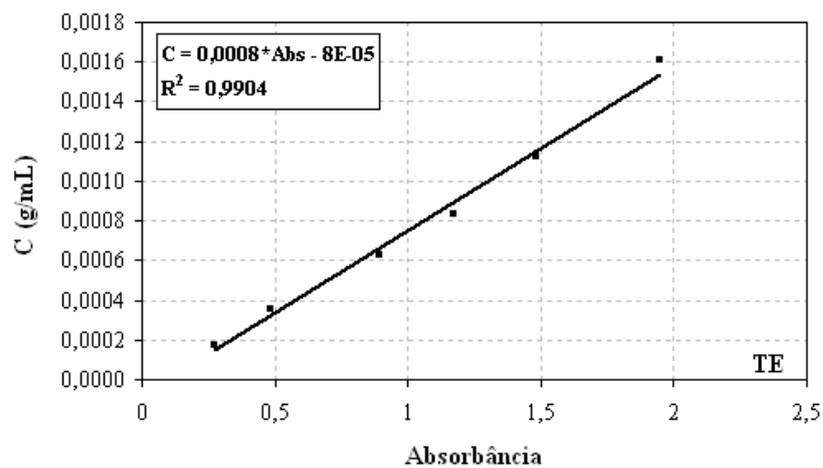
Curva de calibração para o tensoativo B.



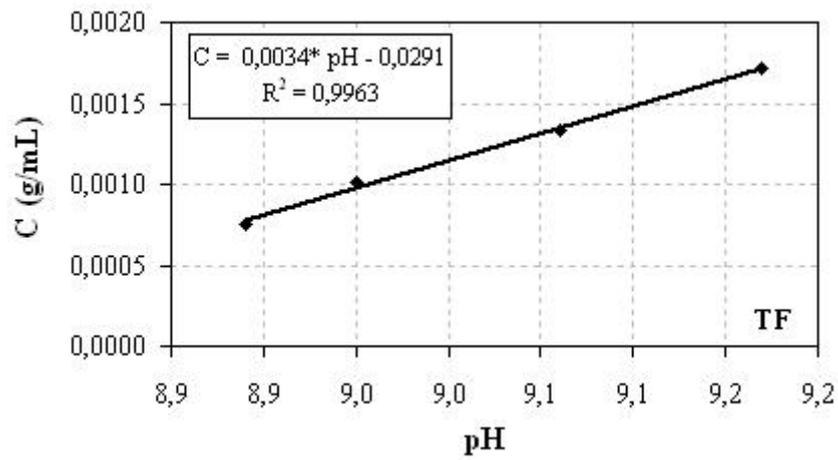
Curva de calibração para o tensoativo C.



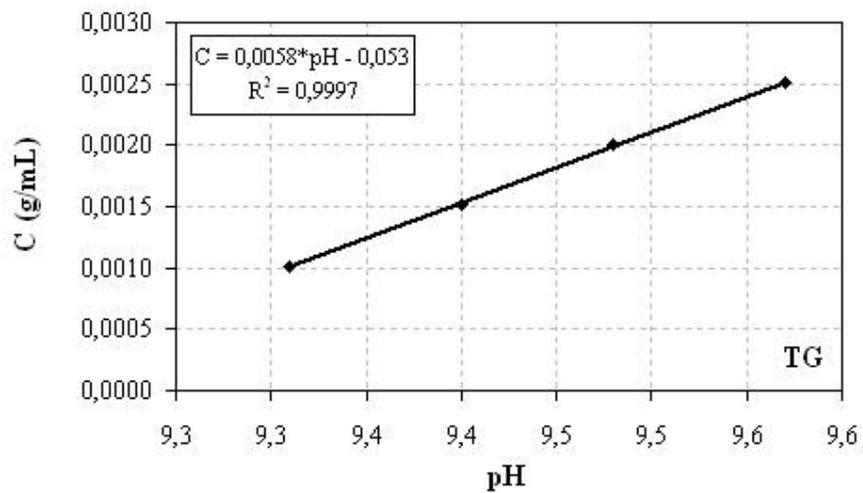
Curva de calibração para o tensoativo D.



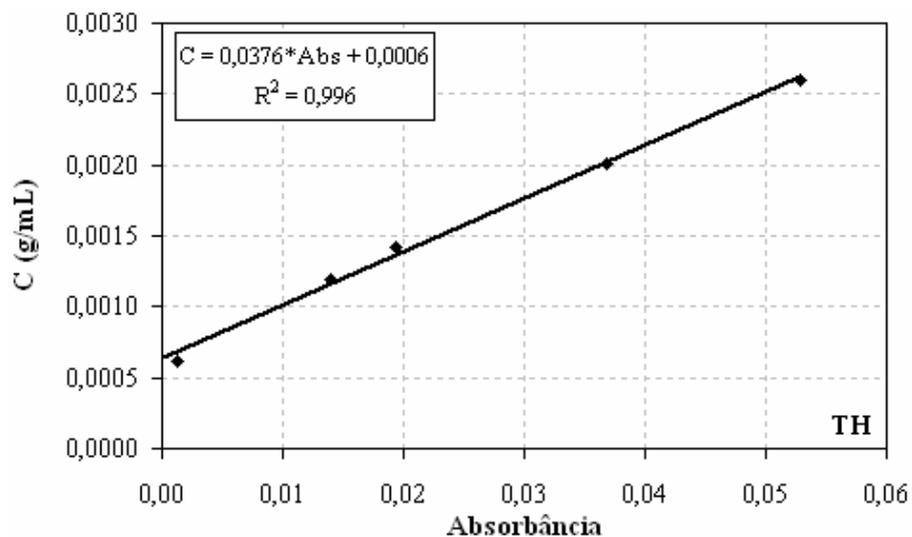
Curva de calibração para o tensoativo E.



Curva de calibração para o tensoativo F.

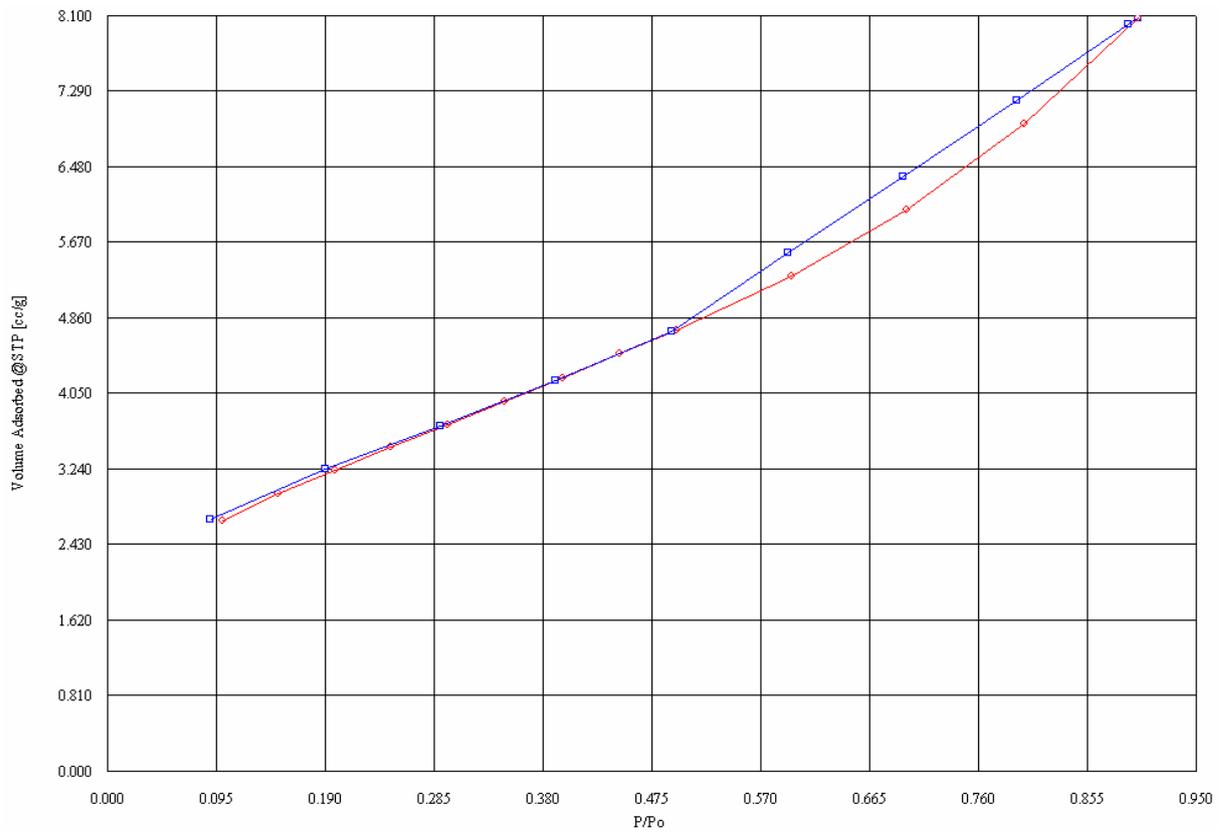


Curva de calibração para o tensoativo G.



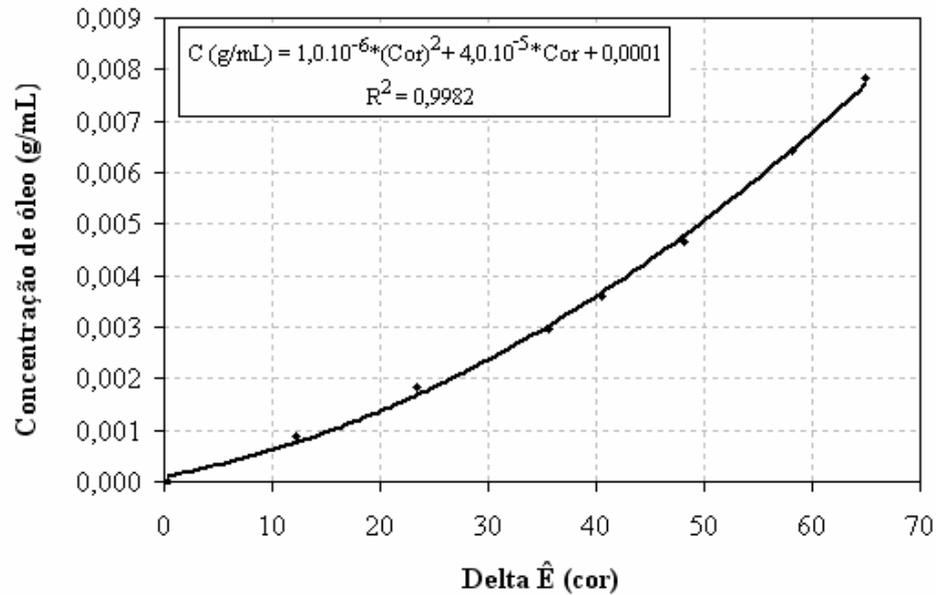
Curva de calibração para o tensoativo H.

Anexo 4. Isoterma de adsorção e dessorção pelo Método BET.



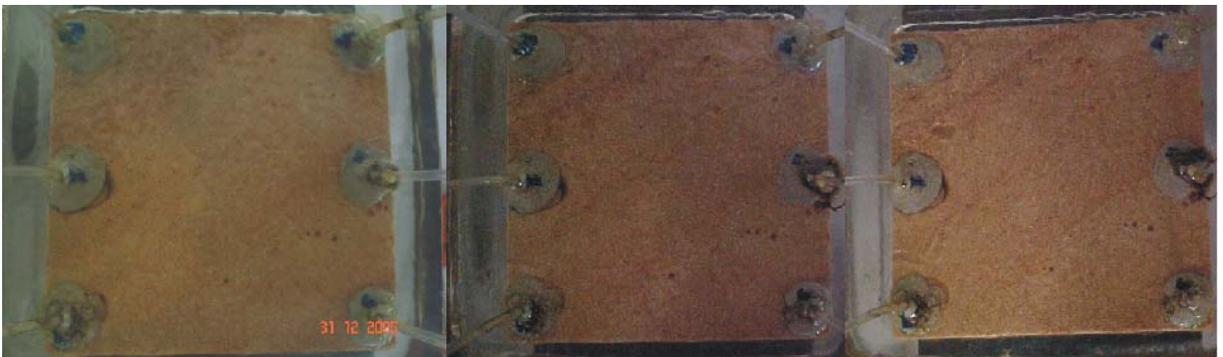
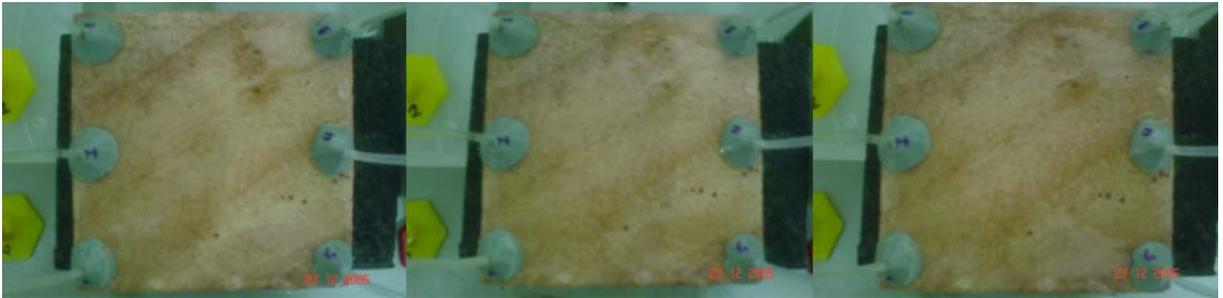
Anexo 5. Extração do óleo das amostras.

Determinação da quantidade de óleo recuperado através da leitura da cor das amostras em concentrações de óleo conhecidas utilizando o clorofórmio como solvente.



Curva de calibração de cor versus concentração de óleo.

Anexo 6. Fotos obtidas durante o ensaio de varrido para o tensoativo G.



Anexo 7. Dados detalhados do estudo de viscosidade para os tensoativos.

Tensoativo A:

T (°C)	30	40	50	60	70
D[1/s]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]
0,98	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
84,84	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
168,81	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
252,73	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
336,65	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
420,56	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
504,48	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
588,45	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
672,42	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
756,34	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
840,31	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
924,17	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
1008,09	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
1092,06	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
1175,98	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
1259,89	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
1343,86	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
1427,73	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
1511,7	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
1595,61	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
1679,58	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
1763,5	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
1847,42	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
1931,39	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
2015,3	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
2099,32	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
2183,14	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
2267,11	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
2351,03	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
2435,05	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
2518,91	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
2602,88	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001
2686,75	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001
2770,66	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001
2854,63	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001
2938,6	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001
3022,47	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001
3106,44	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001
3190,3	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001
3274,27	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001
3358,19	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002
3442,11	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002
3526,02	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002
3609,99	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002
3693,96	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002
3777,88	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002
3861,8	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002
3945,71	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002
4029,63	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002
4113,6	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002

Tensoativo B:

T (°C)	30	40	50	60	70
D[1/s]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]
0,98	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
84,84	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
168,81	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
252,73	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
336,65	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
420,56	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
504,48	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
588,45	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
672,42	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
756,34	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
840,31	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
924,17	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1008,09	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1092,06	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
1175,98	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1259,89	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1343,86	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1427,73	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1511,7	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
1595,61	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
1679,58	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
1763,5	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001
1847,42	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001
1931,39	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001
2015,3	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001
2099,32	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001
2183,14	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
2267,11	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
2351,03	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
2435,05	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
2518,91	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
2602,88	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
2686,75	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
2770,66	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
2854,63	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
2938,6	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3022,47	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3106,44	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3190,3	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3274,27	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3358,19	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3442,11	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3526,02	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3609,99	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3693,96	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3777,88	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3861,8	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3945,71	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
4029,63	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
4113,6	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002

Tensoativo C:

T (°C)	30	40	50	60	70
D[1/s]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]
0,98	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
84,84	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
168,81	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
252,73	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
336,65	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
420,56	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
504,48	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
588,45	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
672,42	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
756,34	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
840,31	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
924,17	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1008,09	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1092,06	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1175,98	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1259,89	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1343,86	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1427,73	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1511,7	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1595,61	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1679,58	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1763,5	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1847,42	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
1931,39	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
2015,3	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
2099,32	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
2183,14	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
2267,11	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
2351,03	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001
2435,05	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001
2518,91	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
2602,88	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
2686,75	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
2770,66	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
2854,63	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
2938,6	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3022,47	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3106,44	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3190,3	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3274,27	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3358,19	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3442,11	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3526,02	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3609,99	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3693,96	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3777,88	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3861,8	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3945,71	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
4029,63	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
4113,6	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002

Tensoativo D:

T (°C)	30	40	50	60	70
D[1/s]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]
0,98	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
84,84	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
168,81	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
252,73	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
336,65	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
420,56	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
504,48	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
588,45	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
672,42	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
756,34	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
840,31	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
924,17	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1008,09	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1092,06	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1175,98	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1259,89	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1343,86	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1427,73	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1511,7	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1595,61	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1679,58	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1763,5	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1847,42	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
1931,39	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
2015,3	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
2099,32	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
2183,14	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
2267,11	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
2351,03	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
2435,05	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001
2518,91	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001
2602,88	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001
2686,75	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
2770,66	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
2854,63	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
2938,6	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
3022,47	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
3106,44	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
3190,3	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
3274,27	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
3358,19	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3442,11	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3526,02	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3609,99	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3693,96	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3777,88	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3861,8	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3945,71	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
4029,63	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
4113,6	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002

Tensoativo E:

T (°C)	30	40	50	60	70
D[1/s]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]
0,98	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
84,84	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
168,81	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
252,73	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
336,65	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
420,56	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
504,48	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
588,45	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
672,42	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
756,34	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
840,31	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
924,17	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1008,09	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1092,06	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1175,98	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1259,89	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1343,86	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1427,73	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1511,7	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1595,61	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1679,58	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1763,5	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
1847,42	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
1931,39	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
2015,3	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
2099,32	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
2183,14	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
2267,11	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
2351,03	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001
2435,05	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001
2518,91	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
2602,88	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
2686,75	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
2770,66	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
2854,63	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
2938,6	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3022,47	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3106,44	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3190,3	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3274,27	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3358,19	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3442,11	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3526,02	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3609,99	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3693,96	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3777,88	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3861,8	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3945,71	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
4029,63	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
4113,6	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002

Tensoativo F:

T (°C)	30	40	50	60	70
D[1/s]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]
0,98	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
84,84	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
168,81	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
252,73	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
336,65	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
420,56	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
504,48	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
588,45	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
672,42	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
756,34	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
840,31	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
924,17	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1008,09	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1092,06	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1175,98	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1259,89	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1343,86	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1427,73	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1511,7	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1595,61	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1679,58	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
1763,5	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
1847,42	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
1931,39	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
2015,3	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
2099,32	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
2183,14	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
2267,11	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
2351,03	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001
2435,05	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001
2518,91	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001
2602,88	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002
2686,75	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002
2770,66	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002
2854,63	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
2938,6	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3022,47	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3106,44	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3190,3	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3274,27	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3358,19	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3442,11	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3526,02	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3609,99	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3693,96	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3777,88	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3861,8	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
3945,71	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
4029,63	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
4113,6	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002

Tensoativo G:

T (°C)	30	40	50	60	70
D[1/s]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]	Eta[Pas]
0,98	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001
84,84	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001
168,81	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001
252,73	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001
336,65	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001
420,56	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001
504,48	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001
588,45	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001
672,42	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001
756,34	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001
840,31	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001
924,17	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
1008,09	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
1092,06	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
1175,98	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
1259,89	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
1343,86	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
1427,73	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
1511,7	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001
1595,61	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001
1679,58	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001
1763,5	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001
1847,42	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001
1931,39	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001
2015,3	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001
2099,32	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001
2183,14	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001
2267,11	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001
2351,03	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001
2435,05	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001
2518,91	0,003	0,003	0,002	0,002	0,001
2602,88	0,003	0,003	0,002	0,002	0,001
2686,75	0,003	0,003	0,002	0,002	0,001
2770,66	0,003	0,003	0,002	0,002	0,001
2854,63	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002
2938,6	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002
3022,47	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002
3106,44	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002
3190,3	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002
3274,27	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002
3358,19	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002
3442,11	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002
3526,02	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002
3609,99	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002
3693,96	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002
3777,88	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002
3861,8	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002
3945,71	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002
4029,63	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002
4113,6	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002

Anexo 8. Paper aceito para publicação na Revista Petroleum Science and Technology.

Petroleum Science and Technology

Editor: Dr. James G. Speight

November 28, 2005

Dr. Fabiola Dias da Silva Curbelo,
UFRN/NT/PPGEQ,
Campus Universitário
59072-970 Natal RN,
Brazil

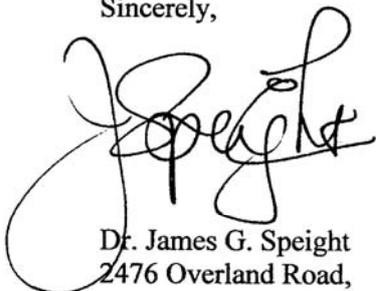
Dear Dr. da Silva Curbelo:

I am in receipt of the reviewers' comments on your manuscript "Oil Recovery and Adsorption of Non-ionic Surfactant" (PET/05/142). In any future correspondence about this article, please refer to the identification number.

The reviewers found that your article is eminently suitable for publication in *Petroleum Science and Technology*. As a result the article is hereby accepted for publication in the journal. However, I need to receive the manuscript formatted strictly according to the Instructions for Authors paying particular attention to the number of pages. The maximum allowable number of pages that the publisher will accept is 16; your manuscript currently has 28 pages. I also need to receive the completed Transmittal Form and the Copyright Transfer Agreement as well as the correctly formatted manuscript on disk.

Thank you for your interest in the journal.

Sincerely,



Dr. James G. Speight
2476 Overland Road,
Laramie,
WY 82070-4808, USA
Tel: 307-745-6069
Fax: 307-721-3128
E-mail: JamesSp8@aol.com
Web page: <http://www.drjamesspeight.qpg.com>