

Tese de Doutorado

DESENVOLVIMENTO DE TENSOATIVOS E SISTEMAS MICROEMULSIONADOS PARA A RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

Túlio Ytérbio Fernandes Vale

Natal, julho de 2009

Túlio Ytérbio Fernandes Vale

*DESENVOLVIMENTO DE TENSOATIVOS E SISTEMAS
MICROEMULSIONADOS PARA A RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO*

Defesa de Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação da Prof. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas e coorientação do Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

NATAL - RN

JULHO/2009

Divisão de Serviços Técnicos
Catalogação da Publicação na Fonte
UFRN / Biblioteca Setorial de Engenharia Química

Vale, Túlio Ytérbio Fernandes.

Desenvolvimento de tensoativos e sistemas microemulsionados para recuperação de petróleo / Túlio Ytérbio Fernandes Vale. – Natal, 2009.

135 f. : il.

Orientadora: Tereza Neuma de Castro Dantas.

Coorientador: Afonso Avelino Dantas Neto.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Microemulsão – Tese. 2. Recuperação de petróleo – Tese. 3. Deslocamento eficiente – Tese. 4. Óleo residual – Tese. 5. Tensoativos - Desenvolvimento – Tese. I. Dantas, Tereza Neuma de Castro. II. Dantas Neto, Afonso Avelino. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/BSPPGEQ

CDU 661.18 (043.2)

VALE, Túlio Yérbio Fernandes – Desenvolvimento de Tensoativos e Sistemas Microemulsionados para a Recuperação de Petróleo. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Coorientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

RESUMO

Um dos grandes problemas encontrados nos campos maduros é a alta saturação de óleo residual. Nesses campos, a injeção de microemulsão pode ser utilizada na recuperação de petróleo, pois esta tem se mostrado eficiente na recuperação de petróleo devido à obtenção de um deslocamento eficiente do petróleo, atuando diretamente no óleo residual. Esse trabalho tem como objetivo estudar sistemas microemulsionados para a recuperação de petróleo, determinando suas estabilidades térmicas e avaliando suas eficiências de recuperação. Os sistemas microemulsionados selecionados foram obtidos escolhendo-se pontos no diagrama de fases, com a seguinte composição: co-tensoativo, álcool iso-propílico (razão C/T=1), querosene, tensoativo (TP) e 5% de p-toluenosulfonato de sódio (hidrótopo). Para a escolha desse diagrama de fases foram avaliadas: a razão C/T, o co-tensoativo e a adição de hidrótopo ao sistema. As formações estudadas na recuperação de petróleo foram: a *Assu* e a *Botucatu*. O estudo das estabilidades térmicas do sistema apontou que à medida que se aumentou a concentração de matéria ativa, aumentava-se a estabilidade térmica do mesmo. A maior estabilidade térmica foi obtida no ponto F (79,56 °C). Dos pontos selecionados (3) o sistema que apresentou o maior percentual de recuperação foi obtido com o sistema constituído de 70% C/T, 2% de querosene e 28% de água, levando a 94 % de eficiência total e 60% de injeção de microemulsão, utilizando-se a formação *Botucatu*, que no geral apresentou eficiências maiores do que a formação *Assu* (81,3 % de eficiência total e 38,3% com microemulsão).

Palavras-chave: microemulsão, recuperação de petróleo, eficiências, petróleo, EOR.

Túlio Ytérbio Fernandes Vale

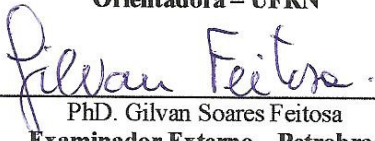
**DESENVOLVIMENTO DE TENSOATIVOS E SISTEMAS
MICROEMULSIONADOS PARA A RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.


Aprovada em 10 de julho de 2009.



Profª. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas
Orientadora – UFRN



PhD. Gilvan Soares Feitosa
Examinador Externo – Petrobras



Profª. Dra. Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura
Examinador Interno – UFRN



Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto
Co-orientador – UFRN



Profª. Dra. Vanessa Cristina Santanna
Examinador Externo – UFPB



Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Examinador Interno - UFRN

ABSTRACT

The high concentration of residual oil is one of the greatest problems found in petroleum mature fields. In these reservoirs, different enhanced oil recovery methods (EOR) can be used, highlighting the microemulsion injection. The microemulsion has showed to be efficient in petroleum recovery due to its ability to promote an efficient displacement of the petroleum, acting directly in the residual oil. In this way, this research has as objective the study of microemulsion systems obtained using a commercial surfactant (TP), determining microemulsion thermal stabilities and selecting points inside the pseudoternary phases diagram, evaluating its efficiencies and choosing the best system, that has the following composition: TP as surfactant (S), isopropyl alcohol as co-surfactant (C), kerosene as oil phase, water as aqueous phase, C/S ratio = 1, and 5% sodium p-toluenesulfonate as hydrotope; being observed the following parameters for the selection of the best pseudoternary phases diagram: C/S ratio, co-surfactant nature and addition of hydrotope to the system. The efficiency in petroleum recovery was obtained using two sandstone formation systems: Assu and Botucatu. The study of thermal stabilities showed that as the concentration of active matter in the system increased, the thermal stability also increased. The best thermal stability was obtained using point F (79.56 °C). The system that presented the best recovery percentile between the three selected (3) was composed by: 70% C/S, 2% kerosene and 28% water, with 94% of total recovery efficiency and 60% with microemulsion injection, using the Botucatu formation, that in a general way presented greater efficiencies as compared with the Assu one (81.3% of total recovery efficiency and 38.3% with microemulsion injection).

Keywords: microemulsion, oil recovery, efficiency, petroleum, EOR.

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, pelo grande esforço e pelo grande apoio.
Vocês nunca me deixaram e eu nunca os esquecerei!
A você Érica, pelo amor, carinho e dedicação comigo.*

AGRADECIMENTOS

À professora Tereza Neuma de Castro Dantas o meu agradecimento pela amizade, orientação e dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Afonso Avelino Dantas Neto, pelo constante incentivo e apoio em determinadas etapas desta tese.

À Dra. Maria Carlenise, o meu profundo agradecimento pelas discussões nesta tese e por participar efetivamente das correções.

Ao amigo Alcides de Oliveira Wanderley Neto, pela convivência, conselhos, por participar efetivamente nos experimentos e dividirmos a mesma bancada de laboratório. Considero uma honra tê-lo conhecido.

Ao Prof. Dr. Carlos Souto, pelo incentivo e ensinamentos em síntese orgânica.

Aos colegas de pós-graduação de mestrado e doutorado dos Laboratórios de Tecnologia de Tensioativos e Processos de Separação, pela amizade e inúmeras contribuições durante o período deste trabalho.

Aos bolsistas Sthefany, Ewerton e Rangel, pela amizade, pelos momentos de companheirismo e por estarem sempre presentes nos experimentos deste trabalho.

Ao amigo, colega e tutor Gilvan Soares Feitosa, pelo incentivo, pela paciência e principalmente pelos ensinamentos do que para mim é o novo, a Engenharia de Petróleo.

Ao colega Abaeté de Barros Correia pela ampla atenção, ensinamentos e discussão sobre recuperação avançada de petróleo.

Ao Prof. Luiz Di Souza, pela ajuda nas análises térmicas.

À ANP pelo apoio financeiro.

Ao programa de Recursos Humanos ANP-PRH-14 pelo desenvolvimento profissional e pela bolsa concedidos.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ.

Aos funcionários Mazinha e Medeiros, pela atenção.

A todos aqueles que, diretamente ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

I – INTRODUÇÃO	01
II – ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA	05
II.1 – TENSOATIVOS	05
II.1.1 – Definição e generalidades	05
II.1.2 – Classificação química	06
II.1.2.1 – Classificação quanto à carga da superfície ativa	06
II.1.2.2 – Classificação quanto à estrutura	07
II.1.3 – Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL)	08
II.1.4 – Concentração micelar crítica (<i>cmc</i>)	09
II.1.5 – Isoterma de adsorção de Langmuir	10
II.1.5.1 – Adsorção de Gibbs para tensoativos iônicos	11
II.1.6 – Isoterma de adsorção de Frumkin	13
II.1.7 – Ponto de Krafft e ponto de turbidez	15
II.2 – MICROEMULSÕES	16
II.2.1 – Definição e generalidades	16
II.2.2 – Estruturas das microemulsões	17
II.2.3 – Processo de formação das microemulsões	19
II.2.4 – Sistemas de Winsor	19
II.2.5 – Diagramas de fases de microemulsão	20
II.2.5.1 – Diagramas ternários	20
II.2.5.2 – Diagramas quartenários	21
II.2.5.3 – Diagramas pseudoternários	21
II.2.6 – Propriedades das microemulsões	22
II.2.6.1 – Difusão da luz	22
II.2.6.2 – Birrefringência	22
II.2.6.3 – Viscosidade	23
II.2.6.4 – Sedimentação	24
II.3 – TERMODINÂMICA DAS MICROEMULSÕES	24
II.3.1 – Fatores que influenciam no comportamento das regiões de microemulsões	25

II.3.1.1 – Temperatura	25
II.3.1.2 – Salinidade	25
II.3.1.3 – Razão cotensoativo/tensoativo (C/T)	26
II.3.1.4 – Natureza do óleo	26
II.3.1.5 – Natureza e concentração do cotensoativo	27
II.4 – ASPECTOS GERAIS SOBRE PETRÓLEO	28
II.4.1 – Definição e constituintes do petróleo	28
II.5 – PROPRIEDADES DAS ROCHAS	30
II.5.1 – Porosidade	31
II.5.2 – Saturação dos fluidos	31
II.5.3 – Permeabilidade	32
II.5.3.1 – Permeabilidade efetiva	32
II.5.3.2 – Permeabilidade relativa	33
II.5.3.2.1 – Molhabilidade	33
II.5.3.2.2 – Processo de saturação	34
II.6 – MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO	35
II.6.1 – Métodos convencionais de recuperação	36
II.6.2 – Métodos especiais de recuperação	37
II.6.2.1 – Métodos térmicos	37
II.6.2.1.1 – Injeção de fluidos aquecidos	38
II.6.2.1.2 – Combustão “in-situ”	39
II.6.3 – Métodos miscíveis	39
II.6.4 – Métodos químicos	40
II.6.4.1 – Injeção de polímeros	40
II.6.4.2 – Injeção de tensoativos	40
II.6.4.3 – Injeção de microemulsão	40
II.6.4.4 – Injeção de fluidos alcalinos	41
II.6.4.5 – Outros métodos	41
II.7 – PROPRIEDADES QUE INFLUENCIAM NOS MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO	42
II.7.1 – Mobilidade	42
II.7.2 – Razão de mobilidades	42
II.7.3 – Volume deslocável	42

II.7.4 – Volume deslocado	43
II.7.5 – Eficiência de varrido horizontal	44
II.7.6 – Estimativa da eficiência de varrido horizontal	46
II.7.7 – Eficiência de varrido vertical	46
II.7.8 – Eficiência de varrido volumétrica	46
II.7.9 – Eficiência de deslocamento	47
II.7.10 – Eficiência de recuperação	47
III: ESTADO DA ARTE	50
IV: METODOLOGIA EXPERIMENTAL	56
IV.1 – REAGENTES	56
IV.2 – SOLVENTES	56
IV.3 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS E VIDRARIAS	57
IV.3.1 – Equipamentos Utilizados	57
IV.3.2 – Vidraria utilizada	57
IV.4 – SÍNTESE DO TENSOATIVO	58
IV.4.1 – Síntese do CDS (2,4 dissulfonato de sódio-5n-pentadecil-fenol)	58
IV.4.1.2 – Determinação do Índice de SO ₃	59
IV.4.2 – Metodologia do Planejamento experimental para o CDS	59
IV.5 – Determinação da Concentração Micelar Crítica (cmc)	60
IV.6 – Obtenção de diagramas de microemulsão	60
IV.7 – Determinação das estabilidades térmicas dos tensoativos e sistemas microemulsionados	61
IV.8 – Aquisição de plugs	62
IV.8.1 – Arenito <i>Botucatu</i>	62
IV.8.2 – Arenito <i>Assu</i>	62
IV.9 – DETERMINAÇÃO DAS POROSIDADES DOS PLUGS	62
IV.9.1 – Curva de calibração do porosímetro	62
IV.9.2 – Determinação das porosidades	64
IV.10 – Preparação dos plugs	64
IV.11 – Determinação da eficiência de recuperação dos plugs	65
V – RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
V.1 – OBTENÇÃO DO TENSOATIVO CDS POR PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	69

V.2 – CARACTERIZAÇÃO DO TENSOATIVO	74
V. 3 – ESTUDO DE MICELIZAÇÃO DO CDS	76
V. 3.1 – Concentração micelar crítica	76
V. 3.2 – Parâmetros de Adsorção	80
V. 4 – OBTENÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASES	83
V. 5 – ESTABILIDADE TÉRMICA DAS MICROEMULSÕES	89
V.6 – ESTUDO DOS PONTOS DE MICROEMULSÃO NA RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO	94
VI – CONCLUSÕES	105
REFERÊNCIAS	109
ANEXOS	121
ANEXO I – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO POROSÍMETRO	121
ANEXO II – PREPARAÇÃO DOS PLUGS	123
ANEXO III – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO TINTÔMETRO PARA OS PONTOS MICROEULSIONADOS	125
ANEXO IV – ESTUDO DE METODOLOGIA EXPERIMENTAL DA SÍNTESE DO CDS	128
ANEXO V – CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DO CARDANOL HIDROGENADO E DO CARDANOL DISSULFONADO	131
ANEXO VI – PUBLICAÇÃO	134

LISTA DE FIGURAS

Figura II.1: Representação esquemática de uma molécula tensoativa	5
Figura II.2: Diversas estruturas dos tensoativos	8
Figura II.3: Efeito da concentração do tensoativo nas propriedades físicas da solução	10
Figura II.4: Ilustração da ocorrência do ponto de Krafft	15
Figura II.5: Ilustração da ocorrência do ponto de turbidez	16
Figura II.6: Estrutura de uma microgotícula direta (O/A)	17
Figura II.7: Estrutura de uma microgotícula inversa (A/O)	18
Figura II.8: Exemplos de diversos agregados que podem ser formados pelos tensoativos.(a) Micelas esféricas; (b) Micelas cilíndricas; (c) Bicamadas; (d) Vesículas esféricas; (e) Micelas inversas; (f) Estruturas bicontínuas	18
Figura II.9: Sistemas de Winsor	20
Figura II.10: Diagrama ternário mostrando a zona de microemulsão em um sistema de três constituintes	20
Figura II.11: Representação da região de microemulsão no diagrama quaternário	21
Figura II.12: Diagrama pseudoternário com razão cotensoativo/tensoativo constante	21
Figura II.13: Processo de inversão de fase de uma microemulsão O/A para uma microemulsão A/O	23
Figura II.14: Evolução dos sistemas de Winsor em função da temperatura e salinidade	25
Figura II.15: Influência da natureza do hidrocarboneto: (a) dodecano, (b)benzeno, (c) tolueno; sistema: Tensoativo (SDS)/água/hidrocarboneto	27
Figura II.16: Influência do álcool na região de microemulsão, (a) n-butanol, (b) n-hexanol, (c) n-heptanol; sistema: SDS (dodecil sulfato de sódio)/água/dodecano/álcool	28
Figura II.17: Efeito da molhabilidade sobre as curvas de permeabilidade relativa – (a): rocha molhável a água; (b): rocha molhável preferencialmente ao óleo	34
Figura II.18: Comportamento do processo de embebição e drenagem nas curvas de permeabilidades relativas	35

Figura II.19: Eficiência de Varrido Horizontal reproduzida por Caudle e Witte (1959)	45
Figura II.20: Eficiência de Varrido Horizontal utilizando o fluxo fracionário reproduzida por Caudle e Witte (1959)	45
Figura II.21: Eficiência de Varrido com volumes injetados (Rosa <i>et al.</i> , 2006)	46
Figura IV.1: Sistema Experimental desenvolvido para as Reações de Sulfonação	58
Figura IV.2: Representação esquemática do tensiômetro	60
Figura IV.3: Representação gráfica de pontos para construção dos diagramas	61
Figura IV.4: Sistema de determinação das porosidades – porosímetro	63
Figura IV.5: Preparação do Plug para os testes de recuperação de petróleo	64
Figura IV.6: Sistema de deslocamento de fluidos	65
Figura V.1: Rota sintética do CDS	69
Figura V.2: Superfície de resposta da temperatura de neutralização (B) e da razão molar Cardanol / H ₂ SO ₄ (C) para A em seu nível inferior	71
Figura V.3: Superfície de resposta da temperatura de neutralização (B) e da razão molar Cardanol / H ₂ SO ₄ (C) para A em seu nível superior	71
Figura V.4: Superfície de resposta do agente neutralizante (A) e da razão molar Cardanol / H ₂ SO ₄ (C) para B em seu nível inferior	72
Figura V.5: Superfície de resposta do agente neutralizante (A) e da razão molar Cardanol / H ₂ SO ₄ (C) para B em seu nível superior	72
Figura V.6: Superfície de resposta do agente neutralizante (A) e temperatura de neutralização (B) para C em seu nível inferior	73
Figura V.7: Superfície de resposta do agente neutralizante (A) e temperatura de neutralização (B) para C em seu nível superior	73
Figura V.8: Estrutura do tensoativo sintetizado (CDS)	75
Figura V.9: Micelização do cardanol hidrogenado disulfonado a 30 °C	76
Figura V.10: Micelização do cardanol hidrogenado disulfonado a 40 °C	77
Figura V.11: Micelização do cardanol hidrogenado disulfonado a 50 °C	77
Figura V.12: Excesso Superficial em função do log de Concentração do CDS a 30 °C	80
Figura V.13: Excesso Superficial em função do log de Concentração do CDS a 40 °C	81
Figura V.14: Excesso Superficial em função do log de Concentração do CDS a	

50 °C	81
Figura V.15: Diagrama de fases a 28 ° C com C/T=1. TP, n-butanol, querosene e água	84
Figura V.16: Diagrama de fases a 28 ° C com C/T=2. TP, n-butanol, querosene e água	85
Figura V.17: Diagrama de fases a 28 ° C com C/T=1. TP, álcool iso-propílico, querosene e água	85
Figura V.18: Diagrama de fases a 28 ° C com C/T=2. TP, álcool iso-propílico, querosene e água	86
Figura V.19: Diagrama de fases a 28 ° C com C/T=1. TP, álcool iso-propílico, querosene e 2% de p-tolueno sulfonato de sódio em água	87
Figura V.20: Diagrama de fases a 28 ° C com C/T=1. TP, álcool iso-propílico, querosene e 5% de p-tolueno sulfonato de sódio em água	87
Figura V.21: Diagrama de fases a 28 ° C com C/T=1. TP, álcool iso-propílico, querosene e 10% de p-tolueno sulfonato de sódio em água	88
Figura V.22: Estabilidade térmica dos componentes puros	90
Figura V.23: Comportamento das derivadas do potencial versus temperatura	91
Figura V.24: Estabilidade térmica das microemulsões	92
Figura V.25: Seleção dos pontos de microemulsão a serem injetados na recuperação de petróleo	93
Figura V. 26: Recuperação de petróleo para o Plug 1 _A	97
Figura V.27: Recuperação de petróleo para o Plug 2 _A	97
Figura V.28: Recuperação de petróleo para o Plug 1 _B	101
Figura V.29: Recuperação de petróleo para o Plug 2 _B	101
Figura V.30: Recuperação de petróleo para o Plug 4 _B	102
Figura A.I.1: Curva de calibração para obtenção das porosidades dos plugs	121
Figura A.II.1: Acoplamento dos discos de acrílico	123
Figura A.II.2: Resinamento do plug	123
Figura A.III.1: Curva de Calibração da Cor <i>versus</i> massa de óleo para Micro 1	125
Figura A.III.2: Curva de Calibração da Cor <i>versus</i> massa de óleo para Micro 2	125
Figura A.III.3: Curva de Calibração da Cor <i>versus</i> massa de óleo para Micro 4	126
Figura A.IV.1: Histograma de significância dos parâmetros estudados	128
Figura A.V.1: Espectro de Infra-vermelho do Cardanol	131

Figura A.V.2: Espectro de infra-vermelho do CDS	131
Figura A.V.3: Espectro de RMN- ¹ H do cardanol	132
Figura A.V.4: Espectro de RMN- ¹ H do cardanol sulfonado	132
Figura A.V.5: Espectro de RMN- ¹³ C do cardanol – DEPT	133
Figura A.V.6: Espectro de RMN- ¹³ C do cardanol sulfonado– DEPT	133

LISTA DE TABELAS

Tabela II.1: HBL de tensoativos e suas aplicações industriais	09
Tabela II.2: Tamanho de agregados (partículas dispersa) e diafanidade do meio	22
Tabela II.3: Frações típicas de petróleo (Thomas <i>et al.</i> , 2001)	29
Tabela II.4: Análise elementar do óleo cru típico	30
Tabela V.1: Variáveis estudadas e seus respectivos níveis	70
Tabela V.2: Matriz experimental para a reação de sulfonação	70
Tabela V.3: Resumo dos dados de <i>cmc</i> para o CDS, nos sistemas Água (SI), NaCl 0,1 M (S II) e NaCl 0,25 (S III), a diferentes temperaturas	79
Tabela V.4: Melhor ajuste dos Parâmetros de Frumkin encontrados para o CDS, nos sistemas Água (SI), NaCl 0,1 M (S II) e NaCl 0,25 M (S III), a diferentes temperaturas	80
Tabela V.5: Escolha dos pontos de microemulsão para determinação da estabilidade térmica	89
Tabela V.6: Apresentação dos picos dos potenciais com suas respectivas temperaturas	93
Tabela V.7: Temperatura de investigação dos pontos microemulsionados	93
Tabela V.8: Escolha dos pontos de microemulsão para injeção nos plugs	94
Tabela V.9: Propriedades dos plugs utilizados na recuperação de petróleo	95
Tabela V.10: Saturações iniciais de óleo nos plugs	96
Tabela V.11: Dados de Recuperação para os plugs: A _A (40% C/T, 58% FA e 2% FO – formação <i>Assu</i>) e B _A (50% C/T, 88% FA e 2% FO – formação <i>Assu</i>)	99
Tabela V.12: Dados de Recuperação para os plugs: A _B (40% C/T, 58% FA e 2% FO – formação <i>Botucatu</i>), B _B (50% C/T, 88% FA e 2% FO – formação <i>Botucatu</i>) e D (70% C/T, 28% FA e 2% FO – formação <i>Botucatu</i>)	102
Tabela A.IV.1: Valores dos Coeficientes e seus erros	128

NOMENCLATURA

A_{inv}	-	Área invadida pelo fluido injetado (cm ²)
A_t	-	Área total superficial (cm ²)
A_f	-	Área transversal ao fluxo (cm ²)
BHL	-	Balanço hidrofílico-lipofílico
cmc	-	Concentração micelar crítica
C/T	-	Razão cotensoativo tensoativo
DLS	-	Dynamic Light Scattering
E_A	-	Eficiência de varrido horizontal
E_D	-	Eficiência de deslocamento
E_R	-	Eficiência de recuperação
E_{vv}	-	Eficiência de varrido vertical
f_w	-	Fluxo fracionário
H_i	-	Contribuição dos grupos hidrofílicos e lipofílicos
k	-	Permeabilidade absoluta (mD)
k_f	-	Permeabilidade relativa a um fluido (mD)
k_r	-	Permeabilidade relativa
M	-	Razão de mobilidades
p	-	Pressão (psi)
pH	-	Potencial hidrogeniônico
OIP	-	Óleo in Place – óleo original
q_f	-	Vazão (cm ³ /s)
S_g	-	Saturação de gás
S_o	-	Saturação de óleo
S_{oi}	-	Saturação de óleo original
S_{o_mov}	-	Saturação de óleo móvel
S_{or}	-	Saturação de óleo residual
S_{or-inj}	-	Saturação de óleo irreduzível ao final da injeção do fluido deslocante
S_w	-	Saturação de água
S_{wi}	-	Saturação de água irreduzível
V_D	-	Volume deslocado (cm ³)
V_{DL}	-	Volume deslocável (cm ³)

- V_f - Volume de fluido (cm^3)
- V_p - Volume poroso (cm^3)
- V_{tr} - Volume de rocha (cm^3)
- V_v - Volume de vazios na rocha (cm^3)

LETRAS GREGAS

ΔG	-	Varição da energia livre de Gibbs (kJ/mol)
γ	-	Tensão superficial (mN/m)
ΔS	-	Área interfacial
ϕ	-	Porosidade
μ_f	-	Viscosidade do fluido (cP)
μ_o		Viscosidade do óleo (cP)
μ_w		Viscosidade da água (cP)
λ	-	Mobilidade (mD/cP)
π	-	Pressão interfacial do filme (dyn/cm)

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

I - INTRODUÇÃO

O petróleo é, sem dúvida, a principal fonte energética do mundo e sua utilização é conhecida desde a idade antiga. A demanda contínua e crescente de energia de baixo custo e a disponibilidade de recursos de hidrocarbonetos coloca ainda o petróleo como uma importante fonte não-renovável da matriz energética mundial para as próximas décadas do século XXI. Dentre os principais produtos obtidos do petróleo, pode-se citar: solventes, óleos combustíveis, gasolina, óleo diesel, querosene, querosene de aviação, lubrificantes, asfaltos, plásticos, entre outros.

Para países em desenvolvimento é muito importante manter uma produção de óleo capaz de sustentar sua demanda interna, evitando a importação, que geralmente impõe preços mais elevados. Analisando a situação desse ponto de vista, é importante não só explorar e encontrar mais reservatórios de óleo, mas, também, explorar e explorar aqueles que já foram descobertos devido à falta de tecnologias para torná-los economicamente viáveis. Esta tem sido a situação de campos pesados, campos maduros e alguns campos recém descobertos, em fase exploratória.

Uma dificuldade de se produzir em campos maduros vem de seus mecanismos e a própria energia natural do reservatório, que a depender das condições e propriedades deste último, dificultam a produção do campo e, em muitas vezes, suas eficiências de recuperação são baixas devido a grande quantidade de óleos residuais deixados dentro do reservatório. No intuito de se aumentar a recuperação, ou de se obter uma recuperação suplementar, ou até mesmo garantir que a energia natural do reservatório não decline rapidamente, desenvolveram-se métodos de recuperação de petróleo.

Estudos dirigidos em melhoramentos na exploração de óleo, a partir do final da década de 60, despertaram grandes interesses em empresas especializadas para tal fim. A partir daí, surgiu, então, uma preocupação em desenvolver métodos que incrementassem a produção de petróleo. Com a crise mundial do petróleo, assistiu-se a uma escalada nos preços, o que levou a se considerar seriamente o aumento da taxa de recuperação de petróleo, dando ênfase a jazidas e principalmente a campos maduros.

Atualmente, utilizam-se vários métodos de recuperação de óleo, dos quais destacam-se principalmente os seguintes: métodos de recuperações convencionais, gás

em solução, capa de gás e influxo de água e métodos de recuperações especiais, como: métodos químicos, miscíveis e térmicos.

Dentre os métodos listados, normalmente os que são mais utilizados em campos maduros, como métodos de recuperação avançada, são os métodos térmicos e químicos. Nos métodos térmicos, sobretudo, a injeção de vapor tem sido o método mais utilizado quando se trata de óleos muito viscosos. Quando se deseja deslocar óleos com tensões interfaciais muito elevadas entre fluidos e rochas do reservatório, então, utilizam-se tensoativos para tal fim. Embora tensoativos tenham sido amplamente utilizados, muitas vezes, torna-se inviável empregá-los devido ao alto custo operacional.

Um dos métodos de recuperação especial, especialmente um método químico, que tem despertado interesse é a injeção de microemulsão. Inúmeros trabalhos têm sido publicados e teses de doutorado e dissertações de mestrado têm abordado esse assunto.

Ao utilizar sistemas microemulsionados na recuperação de petróleo consegue-se minimizar os efeitos de diferenças interfaciais entre os fluidos água e óleo, melhorar o processo de desorção do óleo da rocha, atuar na saturação de óleo residual no reservatório, aumentar a eficiência de deslocamento minimizando as regiões de canais preferenciais ocasionadas pela injeção de água, anteriormente injetada no reservatório. Tal eficiência da injeção de microemulsão é possível devido à formação de micelas e a estabilidade da microemulsão.

Desta forma, no presente trabalho nos propomos a estudar a síntese de um tensoativo aniônico e avaliar seu comportamento de micelização; desenvolver sistemas microemulsionados, a partir de um tensoativo não iônico e avaliar a estabilidade térmica dos sistemas microemulsionados obtidos. Avaliou-se, ainda, as eficiências de deslocamento para cada método empregado (convencional e especial), como, também, a eficiência de deslocamento total e eficiência de recuperação.

Para um completo entendimento deste trabalho, dividiu-se esta tese em cinco capítulos:

O Capítulo I é destinado a uma breve introdução sobre a utilização de métodos especiais, a justificativa e o objetivo deste trabalho. A seguir, no Capítulo II faz-se uma descrição de aspectos teóricos necessários para o desenvolvimento desta tese. O Capítulo III trata da revisão dos principais trabalhos publicados aplicados à recuperação de petróleo envolvendo tensoativos e sistemas microemulsionados. No

Capítulo IV está descrita toda a metodologia experimental desenvolvida no presente trabalho. O Capítulo V descreve os principais resultados e discussões necessárias para um melhor entendimento dos dados, experimentos e prévias conclusões. E, por fim, o Capítulo VI, que encerra a tese, com as respectivas conclusões.

***CAPÍTULO II: ASPECTOS
TEÓRICOS E REVISÃO DA
LITERATURA***

II – ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, faz-se uma breve revisão dos principais conceitos envolvendo tensoativos, sistemas microemulsionados e métodos de recuperação de petróleo.

II.1 – TENSOATIVOS

II.1.1 – Definição e generalidades

Os tensoativos são substâncias que pela sua estrutura e propriedades têm a capacidade de reduzir as tensões interfacial e superficial dos líquidos onde estes se encontram. Fazem parte da família das moléculas anfifílicas, que são moléculas que têm como característica duas regiões de solubilidades distintas e com distância suficiente para se comportarem de maneira independente, apesar de serem ligadas uma a outra (DelNunzlo,1990; Rosen, 1978); possuem em sua estrutura uma cabeça polar, parte hidrofílica da molécula, e uma cauda apolar, parte hidrofóbica (Figura II.1).

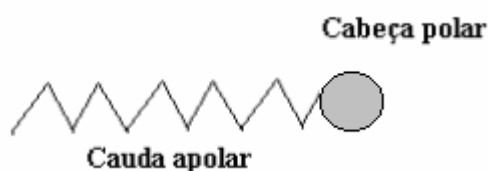


Figura II.1: Representação esquemática de uma molécula tensoativa.

Os tensoativos têm alta aplicabilidade industrial, podendo ser utilizados, por exemplo, como: emulsificantes, molhantes, solubilizantes, anti-espumantes, desemulsificantes, etc.

Uma das principais propriedades das moléculas tensoativas é a capacidade de emulsionar dois líquidos imiscíveis. Os tensoativos que apresentam estas características são chamados particularmente de agentes emulsificantes e atuam facilitando a emulsificação, bem como estabilizando a emulsão resultante.

II.1.2 – Classificação química

Os tensoativos podem ser classificados de diferentes formas. Uma classificação é feita levando-se em conta a carga (ou ausência de carga) da sua superfície ativa (parte polar) e a outra pela sua estrutura. A seguir, serão apresentadas as classificações:

II.1.2.1 – Classificação quanto à carga da superfície ativa

Considerando a carga da superfície ativa, os tensoativos podem ser classificados em:

– Tensoativos Iônicos

Esta classe é caracterizada em função da carga elétrica da parte hidrofílica, destacando-se dois grupos básicos: tensoativos iônicos (aniônicos, catiônicos e anfóteros) e não iônicos.

– Tensoativos aniônicos

São os mais numerosos, possuem um ou vários grupos ionizáveis em fase aquosa e uma vez dissociados em água formam íons na superfície ativa carregados negativamente. Estes são bastantes utilizados, e têm-se como exemplos: sabões, compostos sulfonados e sulfatados.

– Tensoativos catiônicos

Possuem um ou vários grupamentos ionizáveis em fase aquosa, fornecendo íons com cargas positivas. Embora se tenha conhecimento de muitos tensoativos catiônicos, os de maior interesse prático são os sais de amônio quaternário.

– Tensoativos anfóteros

Os tensoativos anfóteros possuem caráter iônico duplo, possuindo propriedades dos tensoativos aniônicos a altos valores de pH e dos tensoativos catiônicos a baixos valores de pH. Os aminoácidos e as betaínas são os principais representantes desta classe.

– Tensoativos não iônicos

Estes tensoativos não fornecem íons em solução aquosa e sua hidrofília se deve à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuam forte afinidade pela água (Viana, 1994; Araújo, 1994).

Os tensoativos não iônicos apresentam características bem particulares, visto que são compatíveis quimicamente com a maioria dos outros tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pelo pH. Este fato os torna bastante atrativos do ponto de vista industrial.

Existem basicamente três grandes grupos de tensoativos não iônicos: alcanolamidas de ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos como polióis e tensoativos etoxilados e propoxilados. Como exemplos de tensoativos não iônicos têm-se os tweens e spans.

II.1.2.2 – Classificação quanto à estrutura

Quanto à estrutura da molécula, os tensoativos podem ser classificados em:

- Tensoativo monocatenário clássico: assim chamado por possuir apenas uma cadeia hidrocarbonada simples;
- Tensoativo bicatenário clássico: assim chamado por possuir duas cadeias hidrocarbonadas simples ligadas à cabeça polar;
- Tensoativo tricatenário clássico: assim chamado por possuir três cadeias hidrocarbonadas ligadas à cabeça polar;
- Tensoativo geminado: possui duas cabeças polares ligadas entre si, cada uma das quais apresentando uma cadeia alquilada;
- Tensoativo bolaforme: constituído por duas cabeças polares unidas entre si por uma ou duas cadeias hidrocarbonadas;
- Tensoativo assimétrico: possui um ou mais centros de quiralidade em sua cabeça polar.

Na Figura II.2, tem-se uma maneira simples de representar esquematicamente os tensoativos segundo sua classificação estrutural.







Estrutura do tensoativo	Tipo de tensoativo
	Geminado
	Bolaforme
	
	Bicatenário
	Tricatenário
	Tensoativo assimétrico

Figura II.2: Diversas estruturas dos tensoativos.

II.1.3 – Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL)

Afim de selecionar qual o melhor tensoativo a ser usado na formulação de uma emulsão, Griffin (1954) introduziu a noção de balanço hidrofílico-lipofílico, que se traduz numa tentativa de quantificar os efeitos das contribuições das partes polar e apolar existentes na estrutura da molécula. A predominância de uma destas partes dotará a molécula anfifílica de características específicas e determinará os tipos de aplicação de cada uma (Griffin, 1954; Duane, 1987).

Em 1959, Davies introduziu a definição que combinou a aditividade com o conceito de grupos de contribuição (Tabela II.1). Sua definição pode ser escrita como (Equação II.1):

$$\text{BHL} = 7 + \sum H_i \quad (\text{II.1})$$

onde: H_i = contribuição dos grupos (i) hidrófilos e lipófilos.

Apesar do uso generalizado do método de Griffin, fica aparente que este método não pode levar em consideração muitos efeitos e, assim, frequentemente faz previsões incorretas (Davies, 1959; Blakey e Lawrence, 1954).

Tabela II.1: HBL de tensoativos e suas aplicações industriais.

Tensoativo (aplicação industrial)	HBL
Antiespumantes	1,5 – 3,0
Emulsionantes água-óleo	3,0 – 6,0
Espumantes	7,0 – 9,0
Emulsionantes óleo-água	8,0 – 18,0
Detergentes	13,0 – 15,0
Solubilizantes	15,0 – 20,0

II.1.4 – Concentração micelar crítica (*cmc*)

Em soluções diluídas as moléculas de tensoativos atuam como eletrólitos típicos na formação de monômeros, orientando-se preferencialmente nas interfaces de forma a reduzir a tensão interfacial.

À medida que se aumenta a quantidade de tensoativo a ser dissolvida em um dado 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, denominados micelas (Nome *et al.*, 1982).

A Figura II.3 ilustra as variações que ocorrem nas propriedades físicas em uma solução de tensoativo em função da concentração. Inicialmente a solução de tensoativo mostra várias propriedades similares àquelas para qualquer tipo de eletrólito. Entretanto, a uma determinada concentração, as propriedades físicas da solução apresentam uma variação pronunciada. Esta concentração é designada como concentração micelar crítica (*cmc*) e é a partir desta que se inicia o processo de micelização.

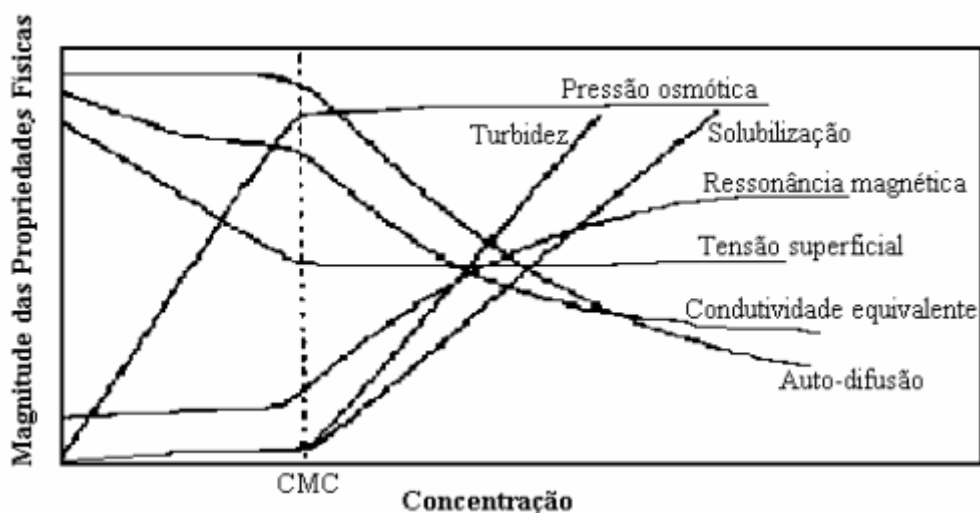


Figura II.3: Efeito da concentração do tensoativo nas propriedades físicas da solução.

Os tensoativos se adsorvem na interface através da sua afinidade por diferentes polaridades. Os dois modelos de adsorção mais prováveis para representar esta adsorção são os de Langmuir e de Frumkin.

II.1.5 – Isoterma de adsorção de Langmuir

A isoterma de Langmuir é estudada como base em dois parâmetros: a densidade superficial adsorvida e a concentração total do soluto. O tensoativo se adsorve em monocamadas podendo ser considerada como uma simples malha, onde o número total de sítios representa o máximo de moléculas que ocupa a superfície geometricamente. Os sítios têm áreas iguais, sendo responsáveis por fornecer informação direta sobre o formato do arranjo pelo qual as moléculas são adsorvidas sobre as superfícies (Peruch, 2001; Satterfield, 1980). A área mínima superficial por molécula adsorvida é determinada pela Equação II.2:

$$A_{\min} = \frac{10^{20}}{\Gamma_{\max} N_A} \quad (\text{II.2})$$

onde: N_A é o número de Avogadro e Γ_{\max} (mol/m^2) é o excesso superficial máximo de moléculas tensoativas adsorvidas na interface.

A isoterma de Langmuir de adsorção pode ser derivada a partir de considerações cinéticas, definidas no equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção

para os sítios superficiais. A taxa de adsorção de tensoativos, k_{ads} , é proporcional à concentração de tensoativos na solução (C) e à fração de sítios superficiais não ocupados por tensoativos, conhecidos por $\theta = (\Gamma/\Gamma_{m\acute{a}x})$, que no equilíbrio pode ser representado pela Equação II.3:

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{\kappa_{des}}{\kappa_{ads}} C \quad (II.3)$$

onde: k_{ads} e k_{des} são as taxas de adsorção e dessorção dos tensoativos, respectivamente; (Γ é o excesso superficial e $\Gamma_{m\acute{a}x}$ o excesso superficial máximo).

Por definição, a capacidade de adsorção para este modelo é $\Gamma_{m\acute{a}x,L}$, e a constante de equilíbrio é $K_L = \frac{\kappa_{ads}}{\kappa_{des}}$, onde a isoterma de Langmuir se rearranja como mostra a Equação II.4:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{m\acute{a}x,L}} = \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (II.4)$$

Quando $K_L C \ll 1$ a fração superficial recoberta (θ) é proporcional à concentração da solução. E quando $K_L C \gg 1$ o θ aproxima-se de 1, o que implica completa cobertura superficial.

A energia livre de Gibbs para a adsorção (ΔG_{ads}) é dada pela Equação II.5:

$$\Delta G_{ads} = -\mathfrak{R}T \ln K_L \quad (II.5)$$

onde: \mathfrak{R} é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta.

II.1.5.1 – Adsorção de Gibbs para tensoativos iônicos

Para os tensoativos iônicos, a isoterma de Adsorção de Gibbs considera que a superfície adsorvida é considerada eletroneutra, de forma que os tensoativos de grande atividade superficial possuam excesso superficial equivalente à superfície adsorvida. Nesta condição, a superfície representa a região de interface inteira, ignorando a espessura finita da dupla camada elétrica, que na maioria das vezes é

dada como múltiplo do comprimento de Debye (Attwood e Florence, 1985). A expressão matemática que representa o fenômeno do excesso superficial é expressa pela Equação II.6:

$$\Gamma = -\frac{1}{\mathfrak{R}T} \left(\frac{d\gamma}{d \ln C} \right) \quad (\text{II.6})$$

onde: Γ é o excesso superficial, $d\gamma$ é a variação da tensão interfacial, \mathfrak{R} é a constante universal dos gases e C é a concentração do componente em estudo (solvente ou tensoativo).

Sendo esta situação para os tensoativos iônicos, eles estão em solução de tal maneira que suas moléculas estão dissociadas, não necessariamente na forma de micelas ou na superfície. As espécies iônicas podem ser representadas pela equação de Gibbs, como na Equação (II.7):

$$d\gamma = -\mathfrak{R}T(\Gamma_{M^+} d \ln C_{M^+} + \Gamma_{S^-} d \ln C_{S^-} + \Gamma_{X^-} d \ln C_{X^-}) \quad (\text{II.7})$$

Sendo o Γ o excesso superficial, S^- o tensoativo, M^+ o contra-íon e X^- o co-íon, eletrólito suporte inorgânico. Nessa situação, há também uma dissociação do eletrólito suporte em solução que apresenta um íon comum ao tensoativo iônico e que pode causar um decréscimo na tensão superficial comparando com a ação do tensoativo estando sozinho no meio. Estudos com radioisótopos têm apresentado que a tensão decresce com o aumento da valência do contra-íon (Motomura *et al.*, 1982), mostrando que o Γ_{X^-} desaparece na expressão (Catro Dantas *et al.*, 2002; Moura, 2002). A Equação II.7 se reduz para tensoativo monovalente (Equação II.8):

$$d\gamma = -\mathfrak{R}T\Gamma[d \ln(C + C_X) + d \ln C] \quad (\text{II.8})$$

onde: C é a concentração de íons de tensoativo, C_X é a concentração dos co-íons e $(C+C_X)$ é a concentração de contra-íon, $M^{+/-z}$, considerando a eletoneutralidade do sistema interfacial. Desde que os limites sejam de $C_X = 0$ e $C_X \gg C$, reduzimos ainda mais a expressão (Equação II.8, transformando-a na Equação II.9):

$$d\gamma = -2\mathfrak{R}T\Gamma d \ln C \quad (\text{II.9})$$

Considerando apenas os íons produzidos pela molécula tensoativa, e que a concentração de eletrólito inerte seja baixa (solução diluída), esta forma de equação de Gibbs tem sido proposta na literatura (Attwood e Florence, 1985). Para o mesmo raciocínio tem-se energia livre de Gibbs para o processo de micelização iônico, dada pela equação de Gibbs (Moura, 2002):

$$\Delta G_{mic} = 2\mathfrak{R}T \ln(cmc) \quad (\text{II.10})$$

II.1.6 – Isoterma de adsorção de Frumkin

O modelo de adsorção de Frumkin é baseado em três parâmetros que relacionam a densidade superficial adsorvida à concentração de tensoativo no seio da solução. Este modelo oferece uma condição ideal para o seio da solução e a superfície é uma monocamada de capacidade finita, $\Gamma_{\text{máx,L}}$. No modelo de Frumkin, a monocamada é considerada não ideal, permitindo interações atrativas entre cadeias ou interações repulsivas entre grupos polares. Estas interações devem ocorrer somente entre moléculas tensoativas vizinhas. A derivação cinética da isoterma de Frumkin é semelhante a da isoterma de Langmuir. Os coeficientes cinéticos k_{ads} e k_{des} são funções da cobertura superficial, θ , com uma dependência do tipo Arrhenius (Equação II.11):

$$K_i = \kappa \exp\left(\frac{-E_i}{\mathfrak{R}T}\right) = \kappa_i \exp\left(\frac{(E_i^0) + \varepsilon_i \theta}{\mathfrak{R}T}\right) \quad (\text{II.11})$$

onde: k_i (i é *ads* ou *des*) é uma constante pré-exponencial e E_i é a energia de ativação molar, a qual é esperado ser uma função linear da fração recoberta superficial. A expressão de dinâmica de equilíbrio (Equação II.13) pode ser usada para derivar a isoterma de Frumkin (Equação II.12), é:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{máx}}} = \frac{K_F \exp(-A\theta)C}{1 + K_F \exp(-A\theta)C} \quad (\text{II.12})$$

onde a constante equilíbrio é dado pela Equação (II.13):

$$K_F \equiv \frac{\kappa_{ads}}{\kappa_{des}} \exp\left(\frac{E_d^0 - E_a^0}{\mathfrak{R}T}\right) \quad (\text{II.13})$$

e o parâmetro de interação (A) é dado pela Equação (II.14):

$$A = \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_d}{\mathfrak{R}T} \quad (\text{II.14})$$

onde ε_a e ε_d são as permissividades dos espaços livres para adsorção e dessorção respectivamente.

O parâmetro de interação A está relacionado à variação na energia de adsorção com a cobertura superficial. Quando $A = 0$, a Equação (II.12) reduz-se a isoterma de Langmuir (Equação II.4). Quando $A > 0$, há uma diminuição na constante de equilíbrio efetiva, sugerindo interações repulsivas entre a monocamada e o seio da solução, e quando $A < 0$, há alta compatibilidade entre a solução volumétrica e a monocamada. A isoterma de Frumkin pode ser expressa pela Equação II.15 em termos de θ :

$$\frac{d \ln C}{d\theta} = A + \frac{1}{\theta(1-\theta)} \quad (\text{II.15})$$

E, como descrito pela Equação (II.15), a integração da Equação (II.8) gera a Equação de estado correspondente a Isotermas de Frumkin para um tensoativo iônico, dada pela Equação II.16 (Catro Dantas *et al*, 2002):

$$\gamma = \gamma_0 + 2\mathfrak{R}T\Gamma_{m,F} \left[\ln(1-\theta) - \frac{A}{2}\theta^2 \right] + \left[\int_0^\theta \frac{1 + A\theta(1-\theta)}{\theta e^{A\theta} + K_F C_S (1-\theta)} d\theta \right] \quad (\text{II.16})$$

A fim de se produzir o melhor ajuste de parâmetros para o modelo, o desvio quadrado médio, $\delta\gamma$, foi calculado a partir dos dados de tensão experimentais, γ_{exp} , e

os dados calculados pelo modelo, γ_{cal} . Os modelos são investigados com o ajuste dos parâmetros, A, K e Γ , que estão baseados pelo desvio padrão, conforme Equação (II.17)

$$\delta\gamma \equiv \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\gamma_{exp_i} - \gamma_{cal_i})^2}{N}} \quad (II.17)$$

sendo N número de dados.

A avaliação do modelo é realizada considerando os valores de $\delta\gamma$ em relação ao erro estimado para medidas de tensão superficial, que é 1.0 mN/m. O ajuste do modelo às medidas podem ser classificadas: quando o valor de $\delta\gamma < 1.0$ mN/m é boa e quando $1.0 \text{ mN/m} < \delta\gamma < 3.0 \text{ mN/m}$ é ruim e tendo $\delta\gamma$ acima de 3.0 mN/m se classifica como péssimo (Catro Dantas *et al.*, 2002; Castro Dantas *et AL.*, 2009).

II.1.7 – Ponto de Krafft e ponto de turbidez

Para os tensoativos iônicos, a partir de um determinado valor de temperatura, a curva de solubilidade cresce exponencialmente, e somente a partir deste valor, conhecido como ponto de Krafft, é que se inicia o processo de micelização (Krafft e Wiglow, 1985; Rouviere e Faucompe, 1983).

O ponto em que a curva de solubilidade se intercepta com a curva da *cmc* corresponde ao ponto de Krafft (Figura II.4).

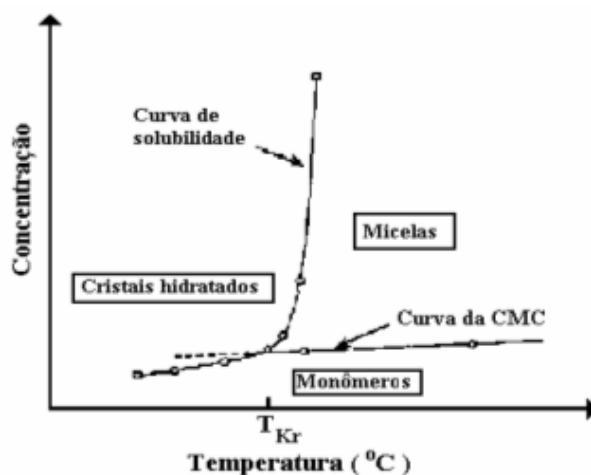


Figura II.4: Ilustração da ocorrência do ponto de Krafft.

Abaixo do ponto de Krafft e baixas concentrações de tensoativos tem-se uma solução de monômeros, e em concentrações mais elevadas o tensoativo precipita na forma de cristais hidratados sem que ocorra formação de micelas. Acima do ponto de Krafft e a uma baixa concentração de tensoativos tem-se uma solução de monômeros e em concentrações mais elevadas a formação de micelas, como pode-se observar na Figura II.4.

Os tensoativos não iônicos não apresentam o fenômeno de Krafft, sendo caracterizados pelo ponto de turbidez. Uma vez aquecidas, as soluções destes tensoativos turvam e se separam em duas fases à uma determinada concentração (Figura II.5). Desta forma a micelização para este tipo de tensoativo acontece abaixo do ponto de turbidez (Corti *et al.*,1984).



Figura II.5: Ilustração da ocorrência do ponto de turbidez.

II.2 – MICROEMULSÕES

II.2.1 – Definição e generalidades

As microemulsões são sistemas dispersos, termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos, monofásicos e ópticamente isotrópicos, formados a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos, normalmente imiscíveis, na presença de tensoativos e cotensoativos (Robb, 1982; Lindman e Danielsson, 1981).

O cotensoativo é uma molécula não-iônica, associada ao tensoativo iônico, cuja função é ajudar na estabilização do sistema. Na maioria dos casos, pode-se utilizar um álcool de cadeia curta (normalmente até C₄), apesar das aminas e ácidos

orgânicos desempenharem o mesmo papel (Barros Neto, 1995). Várias são as aplicações das microemulsões e, seu campo de atuação é muito diversificado (Prince, 1977; Scriven, 1982; Castro Dantas *et al.*, 2001; Barros Neto, 1995; Moura, 2002).

II.2.2 – Estruturas das microemulsões

As microemulsões permitem uma grande diversidade estrutural, em função da sua composição. Este fato explica, de certa forma, o largo domínio de existência das mesmas, em alguns sistemas. Schulman e Montague, em 1976, propôs um modelo estrutural que se mostra adequado para microemulsões ricas em óleo ou água. Segundo este modelo, as microemulsões são constituídas de microgotículas dispersas, dinâmicas, com um diâmetro variando entre 10 e 200 nm. Estas apresentam uma camada monomolecular de anfífilas (tensoativo e cotensoativo) envolvendo-as, como membrana. Nas microemulsões do tipo óleo em água (O/A) as microgotículas são ditas diretas, estando representadas na Figura II.6. Nas microemulsões do tipo água em óleo (A/O) as microgotículas são do tipo inversas, e estão representadas pela Figura II.7. Em cada caso, as moléculas dos tensoativos se comportam de forma que suas cabeças polares estejam voltadas para a fase aquosa e suas caudas apolares se dirijam para a fase óleo.

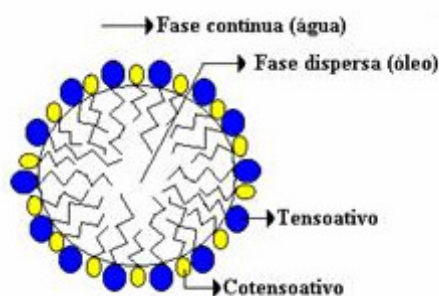


Figura II.6: Estrutura de uma microgotícula direta (O/A).

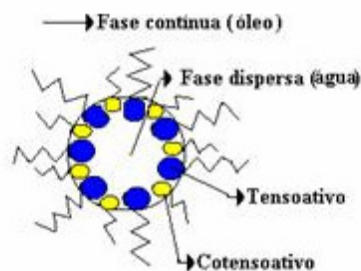


Figura II.7: Estrutura de uma microgotícula inversa (A/O).

O modelo estrutural descrito por Schulman e Montague (1976) não é representativo de microemulsões que contêm quantidades aproximadamente iguais de óleo e água. Neste caso, a estrutura da microemulsão fica melhor caracterizada pelo modelo de bicamadas contínuas e dinâmicas, sugerido por Scriven (1977). Finalmente, em microemulsões muito ricas em tensoativos, pode-se observar estruturas lamelares. A Figura II.8 ilustra os diversos tipos de estruturas que podem ser formados pelos tensoativos em meio microemulsionados.

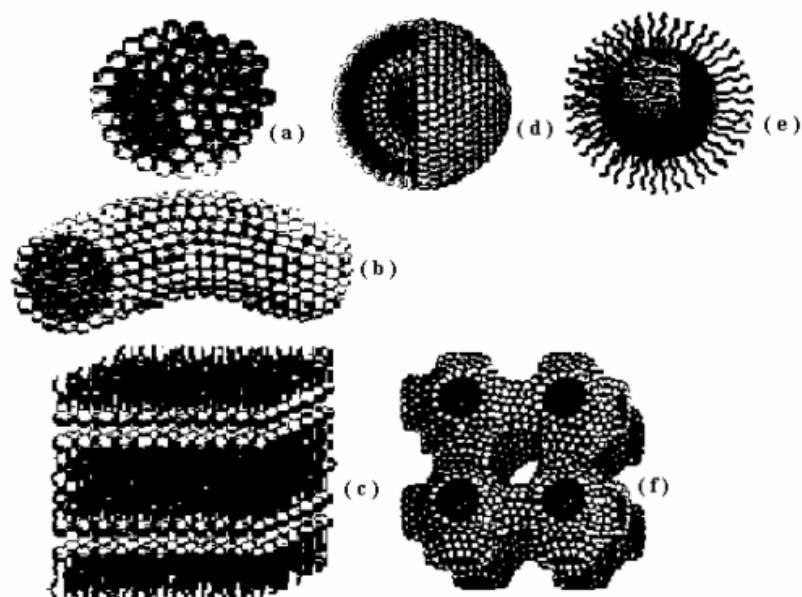


Figura II.8: Exemplos de diversos agregados que podem ser formados pelos tensoativos.

- (a) Micelas esféricas; (b) Micelas cilíndricas; (c) Bicamadas; (d) Vesículas esféricas;
(e) Micelas inversas; (f) Estruturas bicontínuas.

II.2.3 – Processo de formação das microemulsões

Como sugerido inicialmente por Schulman e Montegue (1961), as microemulsões se formam quando o tensoativo e o cotensoativo, exatamente na correta proporção, produzem um filme misto adsorvido que reduz a tensão interfacial (γ_i) a valores muito baixos. Ele conclui que γ_i deveria ter um valor “negativo” metaestável, fornecendo uma variação de energia livre ($-\gamma_i dA$), onde dA é a variação da área interfacial responsável pela dispersão espontânea.

A tensão interfacial (γ_i) na presença de um filme misto é dada por:

$$\gamma_i = \gamma_{O/W} - \pi \quad (\text{II.18})$$

onde: $\gamma_{O/W}$ é tensão interfacial O/W sem a presença do filme e π é pressão interfacial do filme.

No equilíbrio, γ_i torna-se zero. Se o conceito de tensão interfacial zero for aceito, a estabilização da microemulsão é concluída (Rosano *et al.*, 1987).

II.2.4 – Sistemas de Winsor

Winsor (1948) propôs uma classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases aquosa e oleosa. Em função dos equilíbrios, foram estabelecidos quatro sistemas:

Winsor I (W I): É representado pelo equilíbrio entre a fase microemulsão e a fase oleosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da microemulsão, a fase óleo se posiciona acima da microemulsão.

Winsor II (W II): Representa o equilíbrio entre a fase microemulsão e uma fase aquosa em excesso. Devido a microemulsão ser uma mistura de água/óleo/tensoativo e cotensoativo, sua densidade é menor que a da fase aquosa, assim a microemulsão se posiciona na parte superior do equilíbrio.

Winsor III (W III): Este sistema representa as três fases em equilíbrio, fase óleo, microemulsão e fase aquosa, onde o óleo é a fase superior, a microemulsão a fase intermediária e a fase aquosa a fase inferior.

Winsor IV (W IV): É um sistema em que apenas existe a fase microemulsão, isto é, um sistema pseudo monofásico. A Figura II.9 mostra os quatros tipos de sistemas de Winsor.

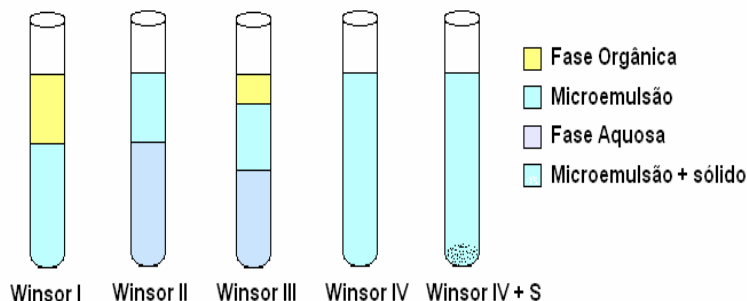


Figura II.9: Sistemas de Winsor.

II.2.5 – Diagramas de fases de microemulsão

As microemulsões podem ser formadas por água, óleo e tensoativo, ou água, óleo, tensoativo, cotensoativo.

A maneira mais comum de representar as microemulsões é através de diagramas de fases, ternários, quaternários e pseudoternários.

II.2.5.1 – Diagramas ternários

Os diagramas ternários representam diretamente microemulsões formadas por três constituintes: água, óleo e tensoativo. Em um diagrama triangular, cada componente assume um dos vértice do triângulo. Assim, de acordo com as condições e proporções dos constituintes, pode-se delimitar a região de microemulsão, como mostra a Figura II.10.



Figura II.10: Diagrama ternário mostrando a zona de microemulsão em um sistema de três constituintes.

II.2.5.2 – Diagramas quaternários

Este tipo de diagrama utiliza um tetraédro para representar a região de microemulsão de sistemas formados por quatro constituintes (água, óleo, tensoativo e cotensoativo), no qual, como nos diagramas ternários, cada componente assume um vértice do tetraédro (Figura II.11). Este tipo de representação é de pouca praticidade.

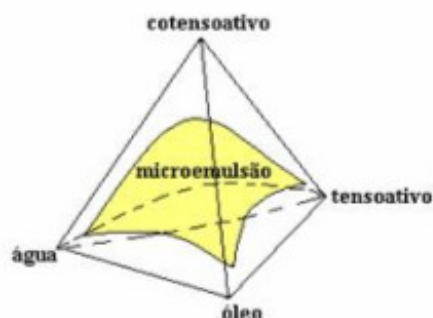


Figura II.11: Representação da região de microemulsão no diagrama quaternário.

II.2.5.3 – Diagramas pseudoternários

A representação dos sistemas de micromulsão com quatro constituintes torna-se mais fácil quando é fixada uma razão entre dois componentes, geralmente cotensoativo/tensoativo, na qual origina a mesma representação de um sistema de três componentes. Os diagramas pseudoternários representam cortes axiais nos diagramas quaternários, onde se obtém diagramas triangulares em que um dos vértices representa a mistura de dois componentes, a uma razão constante, como pode ser observado na Figura II.12.

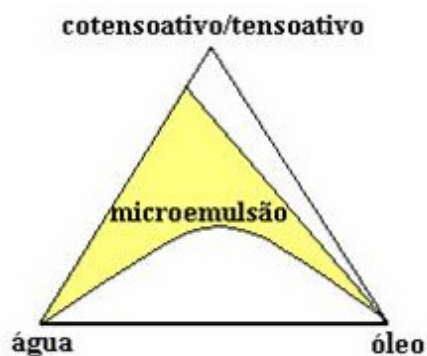


Figura II.12: Diagrama pseudoternário com razão cotensoativo/tensoativo constante.

II.2.6 - Propriedades das microemulsões

II.2.6.1 - Difusão da luz

Os meios dispersos têm a propriedade de espalhar as ondas eletromagnéticas (como a luz), que venham a atravessá-los. Este fenômeno depende do tamanho das partículas que compõem o sistema disperso e do comprimento de onda utilizado.

A diafaneidade de um meio pode ser utilizada para identificar as microemulsões, e estimar de forma grosseira o tamanho das partículas. A Tabela II.2 relaciona o diâmetro de alguns agregados e o aspecto como estes se apresentam, quanto a dispersão da luz

Tabela II.2: Tamanho de agregados (partículas dispersa) e diafaneidade do meio (Santos, 1994).

AGREGADOS	DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS (Å)	DIAFANEIDADE
Moléculas de água	2,7	Transparentes
Micelas	35-75	Transparentes
Soluções Micelares	50-150	Transparentes/translúcidas
Microemulsões	100-2000	Translúcidas
Emulsões	2000-100000	Opaca/branca
Unidade de resolução visual	500000	Discretos agregados

O fenômeno da dispersão da luz pelas microemulsões, pode ser avaliado de maneira eficiente, através da técnica chamada DLS - Dynamic Light Scattering. (Aboofazeli *et al.*, 2000).

II.2.6.2 – Birrefringência

A birrefringência ou dupla refração é um fenômeno caracterizado pela variação no índice de refração de um meio, em função da direção da propagação da luz ou do estado de polarização da mesma.

As dispersões que apresentam uma das suas dimensões superior as outras, como é o caso das micelas cilíndricas e lamelares, são opticamente anisotrópicas, apresentando uma birrefringência colorida (pleiocróismo). Os agregados esféricos são opticamente isotrópicos não apresentando birrefringência.

No processo de inversão de fases, uma microemulsão do tipo O/A (óleo em água) pode transformar-se numa A/O (água em óleo), ou vice-versa, sem qualquer descontinuidade aparente nas suas propriedades físicas (Moura,2002).

Durante a inversão os agregados tornam-se anisotrópicos, o que é caracterizado pela aparição de um gel viscoelástico, de aparência opalescente, voltando após a inversão a tornar-se opticamente isotrópico. Este fenômeno pode ser usado para identificar a ocorrência da inversão de fases. A Figura II.13 ilustra o processo de inversão de fases de uma microemulsão O/A para uma microemulsão A/O.

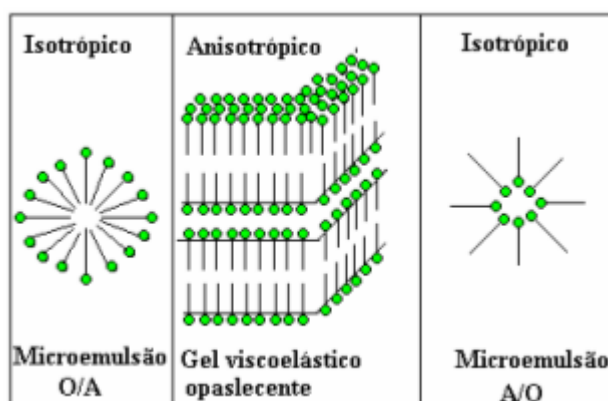


Figura II.13: Processo de inversão de fase de uma microemulsão O/A para uma microemulsão A/O.

II.2.6.3 – Viscosidade

O cisalhamento de uma microemulsão envolve a quebra ou a deformação de microestruturas locais, o que origina uma viscosidade que varia em função da distribuição óleo-água na dispersão.

Numa dispersão, a viscosidade aumenta com o aumento da fração volumétrica da fase dispersa. Como na inversão de fase ocorre uma transição microestrutural, o mecanismo de transferência de momento deve variar. No domínio de estruturas bicontínuas, o cisalhamento deve envolver a quebra e reestruturação das

microestruturas locais, originando uma maior viscosidade. Por outro lado, no domínio de microestruturas esféricas se faz necessário apenas a rotação ou a deformação das microestruturas, o que fornece uma menor viscosidade (Barros Neto, 1995).

Nas microemulsões contendo agregados esféricos, a viscosidade pode ser controlada e depende da proporção cotensoativo/tensoativo na monocamada do filme misto (Santos, 1994).

II.2.6.4 – Sedimentação

Uma das principais diferenças entre uma emulsão e uma microemulsão é a alta estabilidade desta última e sua conseqüente resistência à sedimentação. Normalmente uma emulsão quebra sob a ação de uma força física (gravidade, força de empuxo, força centrífuga), o que não ocorre com uma microemulsão.

A velocidade de sedimentação é normalmente avaliada submetendo-se a dispersão a uma centrifugação durante 5 minutos, e caso não ocorra a sedimentação é provável que se trate de uma microemulsão (Prince, 1977).

II.3 – TERMODINÂMICA DAS MICROEMULSÕES

Segundo Santos (1994), a estabilidade das microemulsões está baseada na tensão interfacial, na entropia de formação das microgotículas e na variação dos potenciais químicos dos componentes. Segundo eles, a energia livre do processo de formação das microemulsões seria composta de dois termos (Equação II.19):

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 \quad (\text{II.19})$$

onde: ΔG - Variação da energia livre de formação da microemulsão, ΔG_1 - Variação da energia livre devido à adsorção dos tensoativos na interface e dispersão das gotículas no meio contínuo, ΔG_2 - Variação da energia livre devido à tensão interfacial e área das microgotículas ($\Delta G_2 = \gamma \Delta S$), donde: γ - tensão interfacial e ΔS - área interfacial.

Neste modelo a tensão interfacial é positiva, porém extremamente pequena ($\gamma \rightarrow 0$) de forma que $\Delta G_2 > 0$, assim $|\Delta G_2| < |\Delta G_1|$, sendo $\Delta G_1 < 0$, fornece uma variação de energia livre global negativa.

II.3.1 - Fatores que influenciam no comportamento das regiões de microemulsões

II.3.1.1 - Temperatura

O aumento da temperatura faz aparecer a fase óleo no sistema e aumenta o seu volume relativo, ao mesmo tempo que se tem uma redução e um consequente desaparecimento da fase aquosa. Isto pode ser explicado pelo fato do tensoativo contido no meio, com o aumento da temperatura, ter sua capacidade hidrofóbica reduzida e a hidrofília elevada. Isto faz com que o tensoativo solubilize mais facilmente a água, dissolvendo-a cada vez mais na microemulsão. Então, pode-se dizer que o aumento da temperatura provoca a transição $WII \rightarrow WIII \rightarrow WI$, conforme for o caso, isto é, o sistema em que se encontra a microemulsão. A Figura II.14 ilustra este fato.

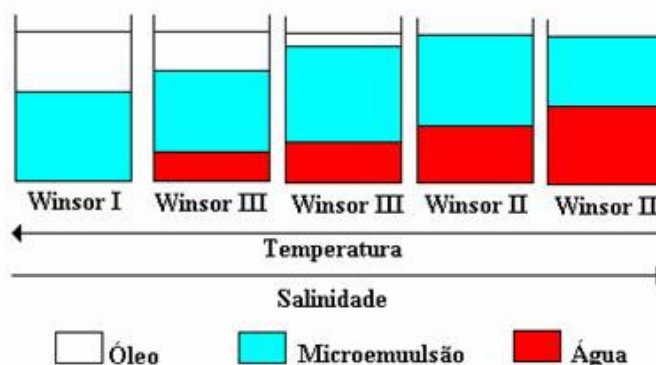


Figura II.14: Evolução dos sistemas de Winsor em função da temperatura e salinidade.

II.3.1.2 – Salinidade

A salinidade pode afetar a afinidade do tensoativo pelo óleo ou pela água, assim como a temperatura e a natureza dos componentes. O aumento da salinidade faz com que as forças coulombianas entre as cabeças polares das moléculas de tensoativo reduzam a afinidade destas pela água, ao mesmo tempo em que a afinidade pelo óleo

aumenta. Esta transformação pode ser bem observada, analisando os sistemas de Winsor, Figura II.14, onde o aumento da salinidade em WI, faz com que o óleo se solubilize na microemulsão formando uma fase aquosa, evidenciando a transformação do sistema para WIII. Continuando com o aumento da salinidade chega-se a solubilizar totalmente a fase óleo na microemulsão, provocando o crescimento da fase aquosa, evidenciando a formação de WIII.

II.3.1.3 – Razão cotensoativo/tensoativo (C/T)

Segundo Barros Neto (1994), o sistema com 9% de matéria ativa (tensoativo + cotensoativo), água/n-decano, salinidade da água com NiCl_2 a 0,085mol/L e 1 – pentanol/SDS (dodecil sulfato de sódio) variando de 1,5 a ∞ (infinito), mostraram que o aumento da razão C/T propicia a transição dos sistemas de WI→WIII→WII, e quando este tende a infinito, a matéria ativa passa a ser composta quase que totalmente por 1-pentanol e o sistema se separa em duas fases, uma aquosa e outra orgânica, onde o álcool se divide nas duas fases.

II.3.1.4 – Natureza do óleo

O aumento da cadeia do hidrocarboneto ou a substituição por um grupo aromático provoca uma diminuição da região de microemulsão. A Figura II.15 mostra a diferença entre as regiões de microemulsão para três hidrocarbonetos diferentes: o dodecano, tolueno e o benzeno (Santos ,1994).

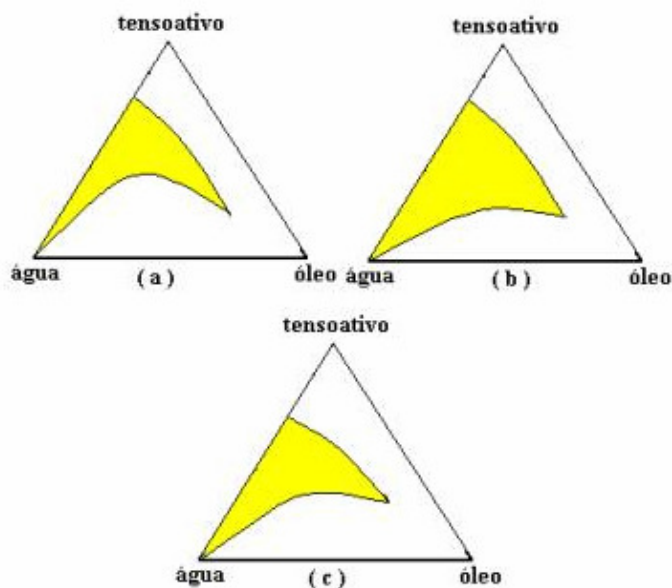


Figura II.15: Influência da natureza do hidrocarboneto: (a) dodecano, (b)benzeno, (c) tolueno; sistema: Tensoativo (SDS)/água/hidrocarboneto.

II.3.1.5 – Natureza e concentração do cotensoativo

O cotensoativo da microemulsão é frequentemente um álcool e apresenta propriedades importantes, dentre as quais tem-se:

- A redução das tensões interfaciais à níveis muito baixos;
- Interações de várias formas na camada interfacial;
- Melhoria da fluidez do filme.

O álcool, assim como os tensoativos, apresentam um grupamento polar hidrofílico e um apolar hidrofóbico, que é a cadeia carbônica mais ou menos ramificada. Estudos mostram que a estrutura do álcool tanto interfere na forma, quanto no tamanho da região de microemulsão. O que se tem é o fato de que quanto maior for a cadeia, menor será a região de microemulsão, onde, por exemplo, na Figura II.16 tem-se o n-heptanol formando uma região de microemulsão muito pequena com grandes regiões de solubilização, enquanto que o n-butanol apresenta uma região triangular bem maior que ocupa grande parte do diagrama.

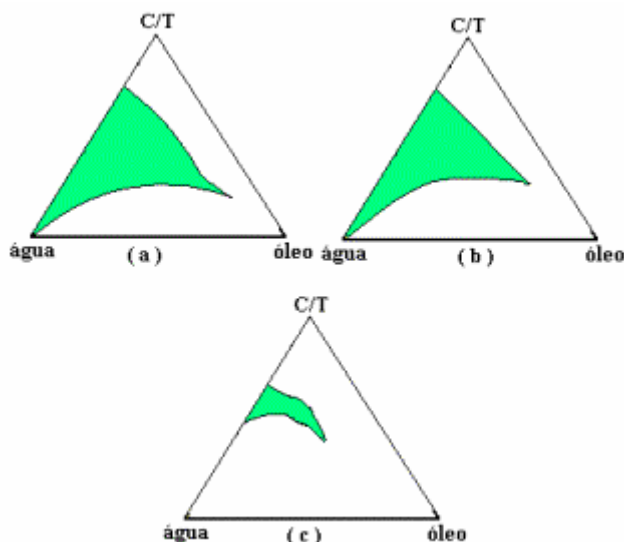


Figura II.16: Influência do álcool na região de microemulsão, (a) n-butanol, (b) n-hexanol, (c) n-heptanol; sistema: SDS (dodecil sulfato de sódio)/água/dodecano/álcool.

Com relação à concentração do álcool, cotensoativo, seu aumento é similar ao da razão (C/T), onde o mesmo eleva a razão C/T e, conseqüentemente, o sistema tem o mesmo comportamento, provocando assim a transição entre os sistemas de Winsor, de WI→WIII→WIII.

II.4 – ASPECTOS GERAIS SOBRE PETRÓLEO

II.4.1 – Definição e constituintes do petróleo

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos denso que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro (Allinger *et al.*, 1982).

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

da crosta terrestre e transformaram-se em uma substância oleosa que é o petróleo. Ao contrário do que se pensa, o petróleo não permanece na rocha em que foi gerado - a rocha geradora - mas desloca-se até encontrar um terreno apropriado para se concentrar. Estes terrenos são denominados bacias sedimentares, formadas por camadas ou lençóis porosos de areia, arenitos ou calcários.

A acumulação de petróleo depende de alguns fatores. É necessário que existam rochas geradoras que contenham a matéria-prima (pasta orgânica) que se transforma em petróleo e as chamadas rochas-reservatório, que possuem espaços vazios, chamados poros, capazes de armazenar o petróleo. Essas rochas devem estar envolvidas em armadilhas chamadas trapas. Formam-se compartimentos isolados no subsolo, onde o petróleo se acumula e de onde não tem condições de escapar. São as jazidas de petróleo.

O petróleo é constituído, basicamente, por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos). Nas condições normais de temperatura e pressão, quando a mistura contém uma maior percentagem de moléculas pequenas seu estado físico é gasoso e quando a mistura contém moléculas maiores seu estado físico é líquido. Ele é normalmente separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos. A Tabela II.3 mostra as frações típicas que são obtidas do petróleo (Thomas *et al.*, 2001).

Tabela II.3: Frações típicas de petróleo (Thomas *et al.*, 2001).

Fração	Temperatura de Ebulição ($^{\circ}$ C)	Composição Aproximada	Usos
Gás Residual	-	C ₁ – C ₂	Gás combustível
Gás liquefeito de petróleo	Até 40	C ₃ – C ₄	Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial
Gasolina	40-175	C ₅ – C ₁₀	Combustível de automóveis, solvente
Querosene	175-235	C ₁₁ – C ₁₂	Iluminação, combustível de aviões à jato
Gasóleo leve	235-305	C ₁₃ – C ₁₇	Diesel e fornos
Gasóleo pesado	305-400	C ₁₈ – C ₂₅	Combustível, matéria-prima para lubrificantes
Lubrificantes	400-510	C ₂₆ – C ₃₈	Óleos lubrificantes
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈ +	Asfalto, piche, impermeabilizantes

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidade apreciável de gás. Entretanto, todos produzem análises elementares semelhantes (Tabela II.4).

Tabela II.4: Análise elementar do óleo cru típico.

Constituinte	Percentagem(g/g)
Hidrogênio	11-14%
Carbono	83-87%
Enxofre	0,06-8%
Nitrogênio	0,11-1,7%
Oxigênio	0,1-2%
Metais	Até 0,3%

Fonte: Thomas *et al.*, 2001.

A alta percentagem de carbono e hidrogênio existente no óleo mostra que os seus principais constituintes são os hidrocarbonetos. Os outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio. Metais também podem ocorrer com os sais de ácidos orgânicos.

II.5 – PROPRIEDADES DAS ROCHAS

A ocorrência dos depósitos de petróleo se dá em reservatórios formados por rochas sedimentares, principalmente em arenitos e calcários (Rosa *et al.*, 2006). Devido a este fato, serão descritas a seguir, as principais propriedades de rochas-reservatórios.

II.5.1 – Porosidade

A porosidade absoluta ou simplesmente porosidade (ϕ) é definida como sendo a relação entre o volume de vazios presentes na rocha (V_v) e o volume total desta (V_{tr}):

$$\phi = \frac{V_v}{V_{tr}} \quad (\text{II.20})$$

A porosidade depende do tamanho, forma, arranjo e homogeneidade dos grãos. Se os grãos forem de tamanho variado, a porosidade tende a ser menor do que num caso de grãos uniformes, uma vez que os grãos menores ocupam os espaços vazios entre os maiores. Na medição da porosidade em laboratório é necessária a determinação de somente dois de três parâmetros básicos: volume total, volume de poros (ou volume de vazios) e volume de sólidos (Paulino, 2007 e Rosa *et al.*, 2006).

II.5.2 – Saturação dos fluidos

Para que se tenha um reservatório de hidrocarbonetos, os espaços vazios da rocha podem estar parcialmente preenchidos por um determinado líquido e os espaços remanescentes por um determinado gás. Ou ainda, dois ou três líquidos imiscíveis podem preencher todo o espaço vazio. Nesses casos, é de grande importância o conhecimento do conteúdo de cada fluido no meio poroso, pois as quantidades dos diferentes fluidos definem o valor econômico do reservatório (Dake, 1978).

Desta forma, necessita-se inserir o conceito de saturação de um determinado fluido em um meio poroso (S_f). A saturação de um fluido em um sistema poroso é definida como a fração ou porcentagem de volume de poros (V_p) ocupada pelo fluido saturante (V_f). Desta forma, tem-se:

$$S_f = \frac{V_f}{V_p} \quad \text{ou} \quad S_f (\%) = \frac{V_f}{V_p} \times 100 \quad (\text{II.21})$$

Se um único fluido ocupar o meio poroso, diz-se que a saturação deste é 100%. Entretanto, num reservatório de hidrocarbonetos, aceita-se que a rocha-reservatório contenha inicialmente água e que não é totalmente deslocada pelo óleo ou pelo gás durante a fase de migração; a essa saturação dá-se o nome de água conata (S_{wi}) ou saturação de água inicial, pelo fato de ser determinada no momento da descoberta do reservatório (Rosa *et al.*, 2006).

Outro ponto a destacar é que a somatória das saturações de óleo (S_o), gás (S_g) e água (S_w) é sempre igual a 1 ou 100%.

$$S_o + S_g + S_{wi} = 1 \quad (\text{II.22})$$

II.5.3 – Permeabilidade

Define-se permeabilidade como sendo a facilidade com que o meio poroso deixa-se atravessar por um determinado fluido.

Em 1856, Darcy introduziu o conceito de permeabilidade absoluta em suas experiências, onde somente um fluido saturava o meio poroso. Entretanto, ao se estudar mais de um fluido em um sistema poroso deve-se definir os conceitos de permeabilidade efetiva e permeabilidade relativa.

II.5.3.1 – Permeabilidade efetiva

A capacidade de transmissão de um fluido que satura 100% de um meio poroso é definida como sendo a permeabilidade absoluta ou simplesmente a permeabilidade do meio. No caso em que dois ou mais fluidos saturam o meio poroso, a capacidade de transmissão de um desses fluidos chama-se permeabilidade efetiva do meio poroso ao fluido considerado, (Paulino, 2007).

Em muitos reservatórios observa-se grande distribuição de permeabilidades como função da profundidade e porosidade. Desta forma, utilizam-se várias correlações para a normalização destas permeabilidades efetivas, partindo-se de um valor base. A esse valor, posteriormente desnormalizado, dá-se o nome de permeabilidade efetiva (Thomas *et al.*, 2001 e Rosa *et al.*, 2006).

Segundo a lei de Darcy, pode-se definir a permeabilidade efetiva como sendo:

$$k_f = \frac{\mu_f L q_f}{A_f \Delta p} \quad (\text{II.23})$$

Onde: k_f é a permeabilidade efetiva do fluido (água, óleo ou gás); μ_f é a viscosidade do fluido; A_f é área da seção transversal do fluxo; L o comprimento da seção e q_f , a vazão do fluido deslocado.

II.5.3.2 – Permeabilidade relativa

A permeabilidade relativa de um determinado fluido, k_{rf} , é a representação percentual da permeabilidade efetiva de um determinado fluido desde a inexistência de fluxo até o fluxo de 100% de um único fluido (Equação II.24).

$$k_{rf} = \frac{k_f}{k} \quad (\text{II.24})$$

Onde: k_f é a permeabilidade efetiva do fluido e k é a permeabilidade absoluta.

Existem vários fatores que influenciam a permeabilidade relativa, dentre os quais, citam-se: a molhabilidade e o processo de saturação.

II.5.3.2.1 – Molhabilidade

A Figura II.17 ilustra o efeito da molhabilidade sobre as curvas de permeabilidades relativas em um sistema água-óleo. Na Figura II.17a, ao se comparar a saturação de água inicial, observa-se que a saturação de água inicial é maior que a saturação de água na Figura II.17b, e analisando também, a curva de permeabilidade relativa à água das Figuras II.17 a e b, verifica-se que na Figura II.17b, a permeabilidade relativa à água é maior do que na Figura II.17a, caracterizando assim que a Figura II.17a a rocha é molhável a água e na Figura II.17b, ao óleo.

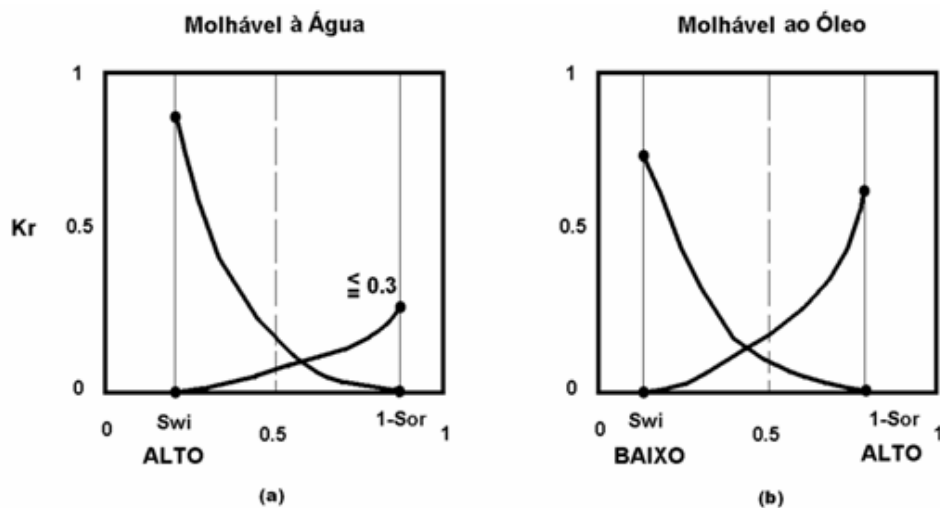


Figura II.17: Efeito da molhabilidade sobre as curvas de permeabilidade relativa – (a): rocha molhável a água; (b): rocha molhável preferencialmente ao óleo.

II.5.3.2.2 – Processo de saturação

Quando o meio poroso está saturado inicialmente com a fase que molha e se esta vai sendo diminuída com a introdução da fase que não molha, diz-se que há um processo de drenagem. Por outro lado, quando o meio está inicialmente saturado com a fase que não molha e a saturação da fase que molha é aumentada, diz-se que o processo é de embebição. A diferença fundamental entre as curvas de embebição e drenagem, obtidas pelos dois processos, reside na saturação mínima que produz fluxo do fluido que não molha a rocha.

Em um processo de embebição, a água (ou fluido molhante) penetra no meio poroso alojando-se junto às paredes dos poros e nos capilares de maior diâmetro, deslocando o óleo (ou fluido não molhante) para os capilares de maior diâmetro, nos quais existe uma corrente contínua deste fluido. Esse processo continua até que a saturação de óleo seja reduzida a um valor tal que o óleo deixe de fluir (Rosa *et al.*, 2006).

No processo de drenagem o óleo penetra inicialmente no meio poroso através dos capilares de maior diâmetro, ocupando preferencialmente as partes centrais dos canais de fluxo. Na prática, verifica-se que a saturação mínima de óleo necessária para que ele forme uma fase contínua e flua através do meio poroso, a saturação de óleo crítica (S_{oc}), é menor que a saturação de óleo residual (S_{or}), (Dake, 1978).

A influência do processo de saturação sobre as curvas de permeabilidades relativas pode ser representada na Figura II.18, considerando que a água molhe preferencialmente a rocha.

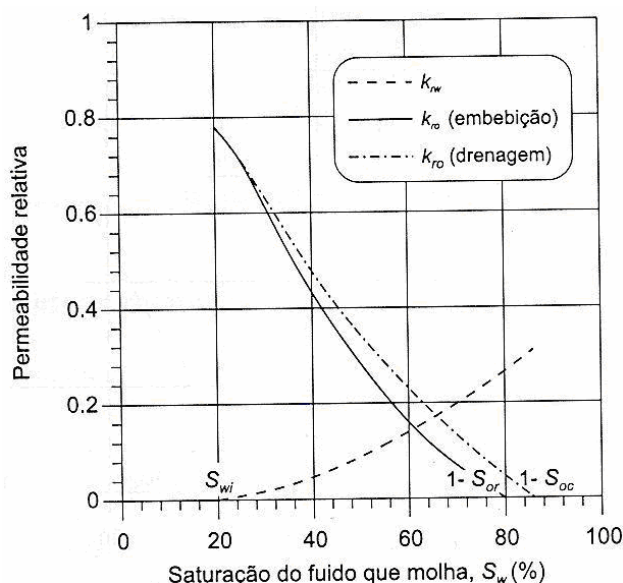


Figura II.18: Comportamento do processo de embebição e drenagem nas curvas de permeabilidades relativas (Rosa *et al.*, 2006).

Devido à influência do processo de saturação sobre as curvas de permeabilidades relativas, em um projeto de injeção de água de um determinado reservatório de óleo molhado preferencialmente pela água, a saturação de óleo residual pode apresentar um valor bastante elevado, e, portanto, as curvas de permeabilidades relativas obtidas pelo processo de embebição devem ser as curvas utilizadas para a previsão do comportamento desse tipo de reservatório (Rosa *et al.*, 2006).

II.6 – MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

Os reservatórios cujos mecanismos de produção são pouco eficientes, e que, por conseqüência, 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. A vida produtiva de um reservatório de petróleo, particularmente, quando se aplicam

métodos de recuperação, se compõe de etapas que cronologicamente são chamadas de recuperação primária, recuperação secundária, recuperação terciária.

A recuperação primária é a produção resultante da atuação da energia natural do reservatório. A um segundo esforço de produção deu-se o nome de recuperação secundária; a um terceiro, de recuperação terciária. Essa nomenclatura, aparentemente boa, não era suficientemente clara e causava certa confusão. Talvez a única expressão que tem o mesmo significado em todas as referências seja recuperação primária. Com o passar do tempo, as expressões secundária e terciária perderam a sua conotação cronológica e passaram a designar a natureza do processo. Assim, recuperação secundária passou a significar injeção de água ou injeção de gás, e recuperação terciária passou a designar os demais processos (Green e Paul, 1998).

As boas práticas de engenharia recomendam que a injeção de fluidos seja iniciada bem antes que ocorra declínio da produção. 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 (Baviere, 1991; Green e Paul, 1998; Thomas *et al.*, 2001). Os métodos de recuperação podem ser classificados em dois grandes grupos: Os Métodos Convencionais e Os Métodos Especiais. A seguir, serão descritos os principais métodos de recuperação de petróleo.

II.6.1 – Métodos convencionais de recuperação (Thomas *et al.*, 2001)

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 se submeter o reservatório a um processo não miscível de injeção de gás. Em outras palavras, não se espera que os fluidos se misturem entre si ou interfiram na rocha-reservatório.

Costuma-se classificar como Recuperação Convencional, a recuperação devido à energia primária do reservatório ou injeção de fluidos (água e o gás natural).

A água de injeção pode ter quatro origens diferentes: água subterrânea, coletada em mananciais de subsuperfície por meio de poços perfurados para este fim; água de superfície, coletada em rios, lagos, etc; água do mar e 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.

II.6.2 – Métodos especiais de recuperação (Rosa *et al.*, 2006)

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

As baixas recuperações resultantes de um processo convencional de injeção de fluidos podem ser creditadas basicamente a dois aspectos principais: alta viscosidade do óleo do reservatório e elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo. Quando a viscosidade do fluido injetado é muito menor que a do fluido a ser deslocado, o primeiro se move muito mais facilmente no meio poroso, encontrando caminhos preferenciais e se dirigindo rapidamente para os poços de produção. O óleo fica retido porque o fluido injetado não se propaga adequadamente no reservatório, ficando grandes volumes de rocha 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 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 os pontos 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 atingido. A classificação acima não é única e existem alguns processos que poderiam estar incluídos em uma ou outra categoria. A seguir, estão listados os principais métodos especiais de recuperação:

II.6.2.1 – 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 conseqüência, 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 (Dilgren *et al.*, 1983).

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 classificados quanto a forma de geração de calor (Baviere, 1991; Thomas *et al.*, 2001), que serão descritos a seguir:

II.6.2.1.1 – Injeção de fluidos aquecidos

O calor é gerado na superfície e em seguida transportado para o interior da formação, utilizando-se de um fluido.

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. Tem-se, portanto, dois tipos de processos, a Injeção de Vapor e a Injeção de Água Quente.

A injeção de vapor consiste em uma técnica de recuperação de petróleo na qual vapores são injetados nas jazidas com a finalidade de reduzir a viscosidade do óleo, e, portanto, melhorar a mobilidade do óleo.

Embora essa técnica seja amplamente utilizada, a eficiência do fluxo volumétrico e recuperação de óleo são significativamente reduzidos devido à gravidade e a formação de canais nas zonas mais permeáveis do reservatório. A formação de canais é o resultado do contraste de alta mobilidade entre o vapor e o óleo pesado. A eficiência deste método depende do controle de mobilidade, pois o controle pode ser importante para uma operação de injeção de vapor prematura nos poços de produção (Hamida *et al.*, 1990; Green e Isaacs, 1986).

A espuma gerada pela injeção de tensoativos pode reduzir os canais formados pelo vapor bloqueando as regiões de alta permeabilidade do reservatório. Assim, o vapor é desviado para as zonas de menor permeabilidade, ricas em óleo, que resultam em um aumento na eficiência do fluxo volumétrico.

Quando tensoativos são associados a este método, a injeção do tensoativo é precedida de uma injeção de vapor. É comum também, a co-injeção de gases não condensáveis como o Nitrogênio, pois, esses gases contribuem efetivamente para a estabilidade de formação e durabilidade da espuma, contribuindo também, desta forma, para o aumento na recuperação do petróleo (Green e Isaacs, 1986).

II.6.2.1.2 – Combustão “in-situ” (Rosa *et al.*, 2006).

O calor é gerado no interior do próprio reservatório a partir da combustão de parte do óleo ali existente.

A 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.

II.6.3 – Métodos miscíveis (Thomas *et al.*, 2001)

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 a 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. 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.

Os fluidos que podem ser utilizados para deslocamento miscível são preferencialmente o dióxido de carbono, o gás natural e o nitrogênio.

De uma maneira geral os métodos miscíveis são pobres em relação às 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.

II.6.4 – Métodos químicos

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

II.6.4.1 – Injeção de polímeros

Quando o óleo do reservatório tem viscosidade um pouco elevada, pode-se adicionar polímeros à água de injeção para transformá-la em um fluido que se desloca dentro do meio poroso com a mesma mobilidade que o óleo. 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 (Kessel, 1989).

II.6.4.2 – Injeção de tensoativos

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

De uma maneira geral, os métodos miscíveis são pobres em relação às 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 (Gurgel *et al.*, 2008).

II.6.4.3 – Injeção de microemulsão

A injeção de microemulsão, também chamada de solução micelar, é uma tentativa de se obter um deslocamento miscível com boas eficiências de varrido. É uma mistura com a qual se tem a preocupação com a miscibilidade e com o controle da viscosidade (Kessel, 1989; Gurgel *et al.*, 2008; Santana *et al.*, 2009).

II.6.4.4 – Injeção de fluidos alcalinos

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, tais como: redução da tensão interfacial, miscibilidade dos fluidos, os quais levam a um ganho na produção de óleo (Gurgel *et al.*, 2008).

II.6.5 – Outros métodos

Existem outros processos que têm sido pesquisados e que não se enquadram em nenhuma das categorias descritas anteriormente, 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 (tensoativas ou poliméricas) 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 ocasionadas pela aplicação de uma diferença de potencial entre os poços do campo (Baviere, 1991; Green e Paul, 1998).

No Brasil, há a existência de campos maduros em vários estados produtores, como na Bacia de Sergipe-Alagoas, da bacia do Recôncavo (Bahia) e da Bacia Potiguar (Rio Grande do Norte). Nesses campos, o óleo apresenta-se com alta viscosidade e sua maturidade já se apresenta bastante elevada. Dentre os métodos citados anteriormente tanto o método de injeção de vapor quanto o método de injeção de tensoativos podem ser utilizados nesse estados, pois os reservatórios apresentam óleos viscosos e são rasos (Muijs e Keijzer, 1987; Kessel, 1989; Stool *et al.*, 1991; Barboza e Mezzomo, 1991; Austed *et al.*, 1994; Stasiuk e Schraam, 1995; Schott, 1998).

II.7 – PROPRIEDADES QUE INFLUENCIAM NOS MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

Quando se estuda processos de recuperação de petróleo envolvendo injeção de fluidos, como água, solução de tensoativos, microemulsão, etc, se costuma definir parâmetros para estudar o comportamento e eficiências de recuperação de petróleo (Rosa *et al.*, 2006). Podem-se destacar os seguintes:

II.7.1 – Mobilidade

A mobilidade de um fluido (λ) é definida como sendo a relação entre a permeabilidade efetiva (k_i) a esse fluido e sua viscosidade (μ_i), nas condições de reservatório. Para um reservatório contendo três fluidos, têm-se as seguintes mobilidades para o óleo (λ_o), gás (λ_g) e água (λ_w), respectivamente:

$$\lambda_o = \frac{k_o}{\mu_o}; \lambda_g = \frac{k_g}{\mu_g}; \lambda_w = \frac{k_w}{\mu_w} \quad (\text{II.25})$$

II.7.2 – Razão de mobilidades

A razão de mobilidades (M) é a relação entre a mobilidade do fluido deslocante atrás da frente de avanço do mesmo e a mobilidade do fluido deslocado no banco deste fluido, sendo o fluido deslocante água, então M é calculado pela relação:

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{k_w / \mu_w}{k_o / \mu_o} \quad (\text{II.26})$$

II.7.3 – Volume deslocável

Volume deslocável (V_{DL}) é todo o volume teoricamente possível de ser removido do reservatório se injetasse água por um tempo infinito. Ele é calculado pela expressão (Equação II.27):

$$V_{DL} = V_p (S_o - S_{or}) \quad (\text{II.27})$$

onde: V_p é o volume poroso, S_o é a saturação de óleo e S_{or} é a saturação de óleo residual.

Ou seja, o volume deslocável pode ser definido como fração recuperável do volume original (Dake, 1978).

A Equação II.27 assume que o óleo é o único fluido móvel no meio poroso. E, portanto, a água ao ser injetada vai ocupando o espaço cedido ao óleo que está sendo produzido e, desta forma a água invade progressivamente o meio poroso.

II.7.4 – Volume deslocado

O aparecimento de uma região invadida só é possível porque uma parcela dos fluidos que aí se encontravam se deslocou, cedendo lugar para a água ou solução micelar ou microemulsão. O volume deslocado pode ser definido como o volume de salmoura, ou solução micelar ou volume de microemulsão injetado, em números de volumes porosos injetados (Equação II.28).

$$V_D = V_{pinj} (S_o - S_{or}) \quad (\text{II.28})$$

onde: V_D é o volume deslocado, V_{pinj} é o volume poroso injetado, S_o é a saturação de óleo e S_{or} é a saturação de óleo residual.

II.7.5 – Eficiência de varrido horizontal

Define-se como Eficiência de Varrido horizontal (E_A) como sendo a relação entre a área invadida pelo fluido injetado (A_{inv}) e área total (A_t) do meio poroso, ambas medidas em planta.

$$E_A = A_{inv} / A_t \quad (\text{II.29})$$

A dimensão da área invadida e, conseqüentemente, a eficiência de varrido horizontal depende da geometria de injeção, do volume de fluido injetado e da razão de mobilidades (Lake, 1978).

Uma outra forma de se definir a eficiência de varrido horizontal (E_A) é dada pela Equação II.30, partindo-se da Equação II.29 (Rosa *et al.*, 2006).

$$E_A = \frac{A_{inv}}{A_t} = \frac{A_{inv} h \phi (S_o - S_{or})}{A_t h \phi (S_o - S_{or})} = \frac{V_D}{V_{DL}} \quad (\text{II.30})$$

onde: (A_{inv}) é a área invadida pelo fluido injetado, (A_t) é a área total do meio poroso, h é a espessura do reservatório, ϕ é a porosidade, V_D é o volume deslocado, V_{DL} é o volume deslocável, S_o é a saturação de óleo e S_{or} é a saturação de óleo residual.

II.7.6 – Estimativa da eficiência de varrido horizontal

Caudle e Witte, (1959), realizaram determinações de eficiência de varrido horizontal e injetividade para malhas do tipo “five-spot”, para diferentes valores de razão de mobilidade. Os resultados deste estudo são utilizados para prever o comportamento do “breakthrough”, volumes injetados de fluidos deslocantes em grandes projetos de injeção (Rosa *et al.*, 2006). A Figura II.19 apresenta um gráfico adimensional de razão de mobilidades versus eficiência de varrido a partir de volumes adimensionais injetados.

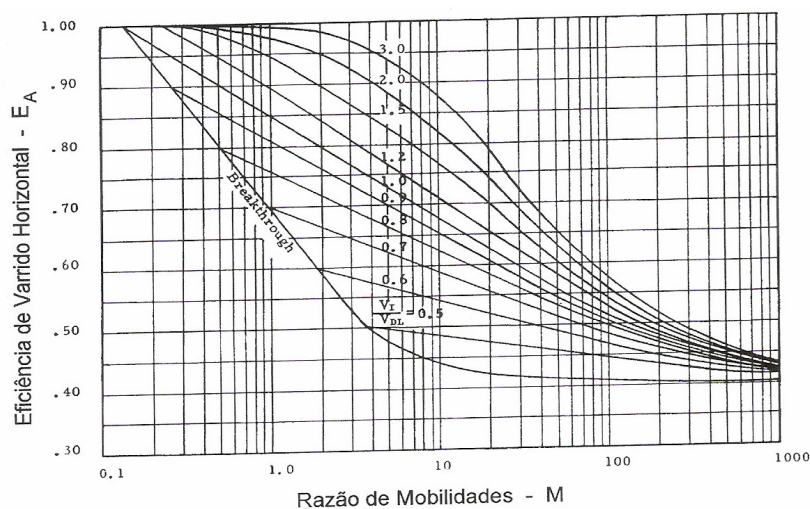


Figura II.19: Eficiência de Varrido Horizontal reproduzida em função da razão de mobilidades M , volume poroso injetado (V_I) e volume deslocável (V_{DL}) - Caudle e Witte (1959).

A eficiência de varrido horizontal também pode ser apresentada em função do fluxo fracionário do fluido injetado e da razão de mobilidades (Figura II.20). O fluxo fracionário do fluido injetado é definido conforme a Equação II.31, onde q_w e q_o são as vazões de água e óleo medidas em condições de reservatórios.

$$f_w = \frac{q_w}{q_w + q_o} \quad (\text{II.31})$$

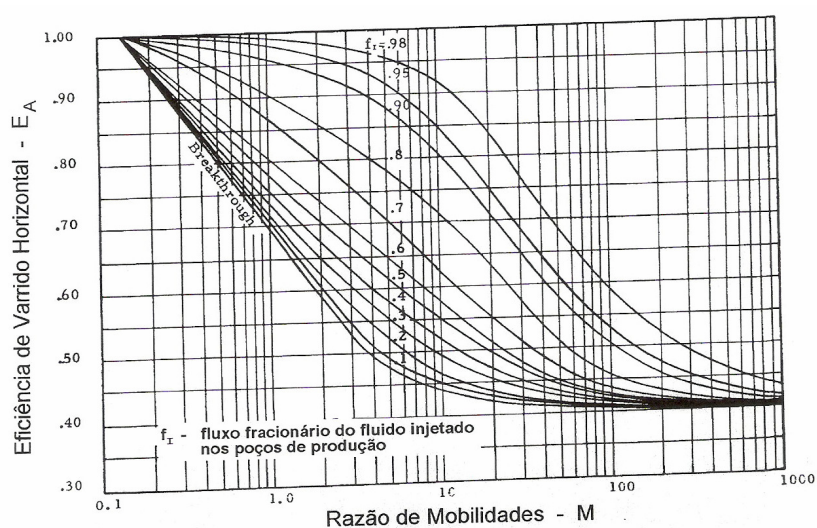


Figura II.20: Eficiência de Varrido Horizontal para um modelo five-spot utilizando o fluxo fracionário reproduzida de Caudle e Witte (1959).

Observa-se que em ambas as Figuras, II.19 e II.20, os gráficos apresentam valores de eficiência de varrido horizontal a partir do “breakthrough”. Antes do “breakthrough” o volume deslocado é exatamente igual ao volume injetado, de modo que não se faz necessário o conhecimento da área invadida para o cálculo do volume invadido (Rosa et al., 2006). A Figura II.21 mostra mais detalhadamente o comportamento da eficiência de varrido com volumes porosos adimensionais injetados, para uma dada razão de mobilidade.

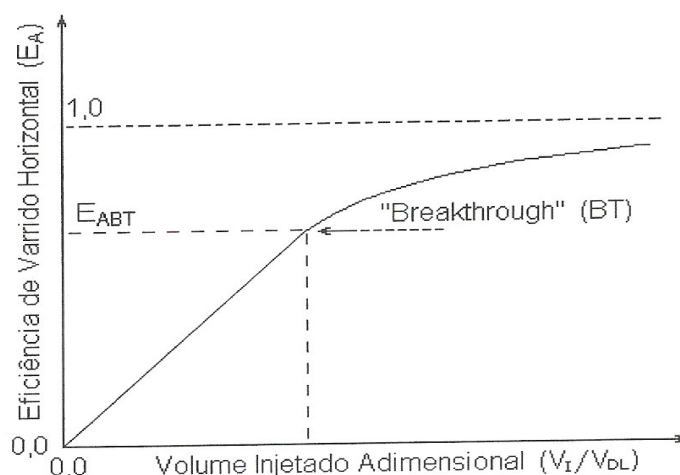


Figura II.21: Eficiência de Varrido com volumes injetados (Rosa *et al.*, 2006).

II.7.7 – Eficiência de varrido vertical

A eficiência de varrido vertical (E_{vv}) é definida como sendo a relação entre a área vertical invadida e a área vertical total da seção transversal exposta ao fluxo.

II.7.8 – Eficiência de varrido volumétrica

É definida como o produto das eficiências de varrido horizontal e vertical. Em termos práticos a eficiência volumétrica pode ser calculada como sendo a relação entre o volume invadido pelo fluido deslocante e o volume total da malha (Rosa *et al.*, 2006).

II.7.9 – Eficiência de deslocamento (Rosa *et al.*, 2006)

Supondo que um dado meio poroso contenha inicialmente óleo e água conata, um processo de deslocamento por água ou salmoura, deve ir gradativamente reduzindo a saturação de óleo até valores muito baixos. Se o tempo de injeção for muito longo, teoricamente infinito, todo óleo possível de ser deslocado será removido do meio poroso, restando aí apenas a saturação de óleo irreduzível. Essa saturação de óleo, que deve a sua existência aos fenômenos capilares, é impossível de ser reduzida por meio de injeção de água.

Chama-se saturação de óleo móvel (S_{o_mov}) a diferença entre a saturação inicial (S_{oi}) e a saturação residual de óleo (S_{or}).

$$S_{o_mov} = S_{oi} - S_{or} \quad (\text{II.32})$$

Desta forma, pode-se definir a eficiência de deslocamento (E_D) como sendo a fração do óleo móvel recuperado através do método de recuperação por injeção de fluido deslocante, ou seja:

$$E_D = \frac{S_{oi} - S_{or-inj}}{S_{oi} - S_{or}} \quad (\text{II.33})$$

Onde: S_{or-inj} é a saturação de óleo irreduzível ao final da injeção do fluido deslocante, S_{oi} e S_{or} as saturações inicial e residual de óleo para injeção de água (do reservatório), respectivamente.

II.7.10 – Eficiência de recuperação

A Eficiência de recuperação (E_R), Equação II.34, é o produto de todas as eficiências, ou seja, é o que de fato se consegue recuperar de óleo dentro do reservatório, levando-se em conta as eficiências de varrido horizontal, E_A (o que se consegue atingir em área o reservatório), eficiência de varrido vertical, E_{VV} (quanto do reservatório foi invadido verticalmente devido às distribuições de permeabilidades verticais) e quanto de óleo, efetivamente, foi produzido e ainda pode ser retirado do reservatório (eficiência de deslocamento, E_D). A eficiência de recuperação é utilizada

para se estimar a produção acumulada de um dado reservatório e pode ser dada pela Equação II.34 (Rosa *et al.*, 2006).

$$E_R = E_A E_{VV} E_D \quad (\text{II.34})$$

CAPÍTULO III: ESTADO DA ARTE

III – ESTADO DA ARTE

O petróleo é composto de hidrocarbonetos em seus três estados. Contém também pequenas quantidades de compostos de enxofre, oxigênio e nitrogênio. Na Antiguidade era usado para fins medicinais ou para lubrificação e era conhecido pelos nomes de óleo de pedra, óleo mineral e óleo de nafta. Atribuía-se ao petróleo propriedades laxantes, cicatrizantes e anti-sépticas. O betume, uma forma pastosa de petróleo, era encontrado a céu aberto.

Como o petróleo é uma fonte não renovável de energia, sua formação leva milhões de anos, e as fontes estão se tornando escassas, surgem diariamente preocupações com o intuito de prosseguir os avanços tecnológicos e melhorar as formas de pesquisa, prospecção, extração e utilização do petróleo (Thomas *et al.*, 2001).

Quase tão antigos quanto a 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. Esses métodos foram desenvolvidos baseando-se na idéia de que as baixas recuperações eram resultado de baixas pressões nos reservatórios. As primeiras experiências buscavam fornecer pressão ao reservatório por meio da injeção de um fluido cujas finalidades eram 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 injeções de fluidos, surgiram os diversos processos que se conhecem atualmente (Baviere, 1991; Green e Paul, 1998; Thomas *et al.*, 2001).

Os primeiros estudos de laboratório com tensoativos aconteceram com simulações em reservatório, visando recuperar petróleo por injeção de vapor (Dilgren *et al.*, 1983). Burley e colaboradores, em 1984, utilizaram sistemas desenvolvidos por Dilgren e estudaram o deslocamento de fluido através de um leito percolado utilizando diferentes formas de alimentação ao longo deste. Em 1985, Gall utilizou olefinas α sulfonadas em duas diferentes faixas de cadeias, entre C_{14} - C_{16} e C_{16} - C_{18} , e ainda alquillauril sulfonatos e etoxilados, onde verificou que as olefinas e os

alquilaurilsulfonatos apresentavam um melhor desempenho na recuperação de óleo devido as suas estabilidades térmicas.

Em 1986, Green e Isaacs utilizaram tensoativos comerciais, Suntech IV e TRS 10-80, e verificaram que pequenas quantidades, em massa, desses tensoativos eram necessárias para incrementar a produção de petróleo quando se aplicava como aditivos na de injeção de vapor. O uso desses tensoativos comerciais, embora incrementassem a produção de petróleo, tornavam-se cada vez mais inviáveis devido ao custo.

A partir do ano de 1987 a utilização de tensoativos aplicados ao método de injeção de vapor tornava-se mais viável com síntese de sulfonatos. Muijs e Keijzer, em 1987, sintetizaram olefinas sulfonadas entre C₂₅-C₃₀ e analisaram sua aplicação à injeção de vapor com gases não condensáveis.

O início da década de 90 foi marcada pela busca de tensoativos que tornassem os métodos de recuperação de petróleo viáveis economicamente. Hamida *et al.* (1990), a partir de estudos realizados por Muijs e Keijzer (1987), resolveram estudar o comportamento de olefinas alfa sulfonadas e olefinas internas sulfonadas, e atingiram bons resultados na recuperação de óleo com baixas concentrações de tensoativos para as olefinas alfa sulfonadas e em altas concentrações para olefinas internas sulfonadas.

Estudos para a aplicação em injeção de vapor com dodecilbenzenosulfonato de sódio e um tensoativo comercial, SAS 60, nas concentrações micelares críticas, concluíram que a estabilidade térmica do tensoativo comercial chegava a 300⁰ C e que, ainda na *cmc*, este apresentava uma boa estabilidade da espuma. Entretanto, o dodecilbenzenosulfonato, embora apresentando uma boa estabilidade da espuma, não apresentava estabilidade térmica (Stool *et al.*, 1991). Barboza e Mezzomo (1991), sintetizaram tensoativos a partir de matérias-primas regionais e aplicaram como aditivos em injeção de vapor, mostrando a viabilidade econômica e funcionalidade frente a tensoativos comerciais.

O comportamento de estabilidade de espuma e térmica, bem como o do comportamento das tensões superficiais dentro de situações de reservatório, despertou grande interesse. Ao se injetar substâncias tensoativas em reservatórios, procura-se diminuir as tensões superficiais entre o óleo e a água e / ou tentar uma melhor miscibilidade entre estas fases (Austed *et al.*, 1994). Stasiuk e Schraam (1995), Amin e Smith(1998) e Schott (1998), utilizaram tensoativos na recuperação de petróleo, realizando estudos do comportamento da *cmc* desses tensoativos avaliando sua

dependência com pressões e temperaturas elevadas em várias concentrações de eletrólitos.

Austad *et al.* (1998) utilizaram um tensoativo catiônico na recuperação de petróleo, brometo de dodeciltrimetilamônio, em oito reservatórios, por 90 dias, onde alcançaram uma recuperação de 65%.

Chiu e Kuo (1998) desenvolveram correlações empíricas entre baixa tensão superficial, tamanho das micelas e solubilização de sulfonatos de petróleo de tensoativos TRS-16, 40 e 410. Eles observaram que estes tensoativos apresentaram uma boa solubilização, e o tamanho dos agregados da emulsão formada (200 nm) aproximava-se ao tamanho de agregados de microemulsão.

Em 1999, Zhenshan *et al.* estudaram as interações entre tensoativos comerciais (Triton X-100 e Triton X-114) com dodecil sulfonato de sódio e sulfonatos de petróleo. Eles verificaram que as melhores interações aconteciam entre os sulfonatos de petróleo e o Triton X-100, e ainda, que com a mistura dos tensoativos comerciais e os sulfonatos, ocorria um aumento da microviscosidade da interface micelar devido à cadeia hidrofóbica.

Os meios microemulsionados têm despertado grande interesse, pois estes têm sido alvo de inúmeros estudos. Isto se deve, em parte, as suas amplas potencialidades e aplicações industriais (Barros Neto, 1995; Moura, 1994; Castro Dantas *et al.*, 2001).

As microemulsões possuem propriedades particulares, fundamentais ao seu emprego industrial. Dentre outras propriedades pode-se destacar: 1) Sua alta estabilidade; 2) A sua baixíssima tensão interfacial (10^{-2} dynes/cm) à baixas concentrações de tensoativos; 3) A sua capacidade de combinar grandes quantidades de dois líquidos imiscíveis, em uma única fase homogênea; 4) A facilidade com que se pode passar de um meio “pseudo-monofásico” para um bifásico, e 5) A grande área interfacial existente entre as “fases microheterogêneas” (Prince, 1977; Scriven, 1982).

Como forma de aplicação na indústria do petróleo, as microemulsões têm sido utilizadas para promover a quebra de emulsões A/O de óleo cru (Castro Dantas *et al.*, 2001), e ainda, como aditivos na recuperação de petróleo (Albuquerque, 2008; Santanna *et al.*, 2009).

A injeção de fluidos alcalinos “in situ” confere às substâncias contidas no reservatório caráter de compostos tensoativos. Nem sempre a utilização de polímeros em processos de recuperação torna-se viável, pois, além de tratar de um processo

caro, sua adição em reservatórios, reduz o tempo de vida produtiva reduzido (Kessel, 1989).

Tem-se observado que no início deste século ainda há aplicabilidade de tensoativos em recuperação avançada de petróleo, no entanto, a grande maioria concentra-se no emprego de tensoativos comerciais (Austed *et al.*, 1998), o que garante um alto custo de implantação e execução de projetos.

Babadagli (2003), estudando reservatórios fraturados com quatro tipos de rochas diferentes e tensoativos iônicos e não iônicos, verificou que a depender do tipo de rocha e do óleo, a tensão interfacial diminuía quando os tensoativos eram diluídos em salmouras e que esse fenômeno ocasionava a diminuição da inibição capilar. Foi observado também que os tensoativos não iônicos obtiveram altas taxas de recuperação de petróleo.

Liu *et al.* (2007) estudando o comportamento da tensão interfacial entre o óleo e a água de formação observaram que com a injeção de tensoativos na recuperação de petróleo, os tensoativos dessorvidos na presença de hidróxido de sódio reduziam a tensão interfacial de 2 a 0,5 dina/cm, cuja redução era o fator crucial para a recuperação de petróleo.

Em 2004, Martel *et al.* estudaram as eficiências de varrido areal e de deslocamento tanto de soluções poliméricas quanto de soluções micelares. Estes autores observaram que a injeção da solução micelar aumentava as eficiências, entretanto ao se utilizar a solução micelar seguida de uma solução polimérica, conseguia-se, como conseqüência, aumentar a eficiência de varrido areal e a eficiência de deslocamento, a taxas de injeção reduzidas, devido ao controle da razão de mobilidade e o aumento do tempo de contato entre a solução de arraste com o óleo.

Em 2006, Somasundaran *et al.* estudaram o efeito da mudança da molhabilidade no processo de recuperação de petróleo, tornando o deslocamento do óleo mais eficaz. Foi verificado que o mecanismo de mudança de molhabilidade foi o fator determinante para o aumento da recuperação. Os autores concluíram, também, que determinados tipos de rochas estudadas favorecia a mudança de molhabilidade.

Curbelo, em 2006, estudou o efeito da recuperação de petróleo utilizando tensoativos comerciais e sintetizados, aniônicos e não iônicos. Este autor avaliou a injeção de soluções de tensoativos acima da *cmc* e a adsorção de tensoativos em salmoura, verificando que os tensoativos aniônicos obtiveram os melhores resultados

na recuperação de petróleo, alcançando valores de 70 % de recuperação do óleo original.

Levitt *et al.* (2006) avaliaram a recuperação de petróleo utilizando tensoativos de baixo custo e alta eficiência de recuperação para a utilização com diferentes óleos. Estes autores analisaram a salinidade, viscosidade da microemulsão, razão óleo água e tensão interfacial. Eles observaram que ao utilizar carbonato de sódio aumentava o tempo de coalescência para a microemulsão em equilíbrio e reduzia a adsorção de tensoativos na rocha, o que favorecia a aplicabilidade, pois diminuía a perda de matéria ativa.

Paulino (2007) estudou parâmetros dos sistemas microemulsionados, tais como, tipo de tensoativo, razão cotensoativo/tensoativo (C/T), salinidade e a eficiência de deslocamento. Verificou que entre as formações *Assu* e *Botucatu*, a última apresentou melhores parâmetros físicos para a recuperação de petróleo. A microemulsão do tensoativo intitulado BS obteve uma eficiência de deslocamento de 26,88%.

Ribeiro Neto (2007) avaliou a influência de alguns parâmetros no sistema microemulsionado (tipo de tensoativo, *cmc*, tensão superficial e tensão interfacial). Ele verificou que o tensoativo comercial PJN, quando injetado em uma solução mil vezes acima da *cmc*, conseguia um aumento na recuperação de petróleo de 21% em relação à eficiência convencional.

Albuquerque (2008) aplicando sistemas microemulsionados na recuperação de petróleo, variando o cotensoativo e o tensoativos desses sistemas, para as formações *Assu* e *Botucatu*, observou que álcoois de cadeia curta tornavam possível a adsorção de tensoativos na rocha, pois a microemulsão não era muito estável. Verificou, ainda, que o percentual do óleo original recuperado, injetando-se aproximadamente dois volumes porosos de microemulsão, após dois volumes porosos de água, conseguia um percentual de recuperação do óleo original entre 75 e 80 %, com eficiências de deslocamento da microemulsão em torno de 50 %.

Nguyen *et al.* (2008) analisou a associação de um biotensoativo e um tensoativo polietoxilado sintetizado, utilizando pequenas quantidades deste tensoativo na recuperação de petróleo. Eles observaram que o biotensoativo percolava grande maioria do reservatório e à medida onde se posicionava, funcionava como redutor de tensão interfacial. Eles concluíram, também, que a injeção do tensoativo sintetizado era imprescindível para a queda inicial da tensão interfacial.

***CAPÍTULO IV: METODOLOGIA
EXPERIMENTAL***

CAPÍTULO IV: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este Capítulo é dedicado à descrição dos materiais e os procedimentos experimentais adotados para o desenvolvimento deste trabalho. Os principais experimentos realizados foram: síntese do tensoativo aniônico CDS, obtenção dos diagramas ternários e pseudo-ternários a partir dos tensoativos CDS e TP, determinação das porosidades dos plugs, determinação das eficiências de deslocamento e de recuperação de petróleo utilizando para isto os sistemas microemulsionados confeccionados.

IV.1 – REAGENTES

Diversas substâncias foram utilizadas no desenvolvimento deste trabalho, as quais estão resumidamente descritas a seguir, com os respectivos fabricantes e graus de pureza:

Cardanol hidrogenado (Acros), Óleum 98% (Acros); Hidróxido de sódio 97% (Reagen); Carbonato de sódio 99% (Reagen); Iodo 99% (Reagen); Alaranjado de metila (Merck); Brometo de potássio (Reagen); Dodecilbenzeno sulfonato de sódio 78% (Acros).

IV.2 – SOLVENTES

Os solventes utilizados estão descritos a seguir com os respectivos fabricantes e graus de pureza:

Clorofórmio P.A. e padrão espectroscópico (Merck); Éter etílico P.A. (Reagen); Acetona P.A.(Reagen); Metanol (Reagen); Etanol P.A. (Reagen); n-Butanol (Reagen); Álcool iso-propílico (Reagen); Benzeno P.A. (Reagen); Tolueno P.A. (Reagen); Ciclohexano P.A (Merck); Éter de petróleo (Reagen); Querosene (BR Distribuidora); Querosene de aviação (Petrobras).

IV.3 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS E VIDRARIAS

IV.3.1 – Equipamentos Utilizados

Para o desenvolvimento da pesquisa foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Exaustor
- Agitadores mecânicos
- Balança analítica (Marte Mod. 200 – A&D Mod. HR-200)
- Banho Termostatizado (Quimis Mod. Q-334.28)
- Cronômetro digital (Citizen)
- Estufa (Quimis Mod. Q.317B.242)
- Evaporador rotativo (Acros Mod. 234-41)
- Tacômetro digital de contato (LUTRON –DT-2235-A)
- Termômetro
- Tensiômetro (Sensadyne – Inst. Div.)
- Espectrômetro de Infra vermelho (Excalibur – Bio Rad)
- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (Varian Inst.)

IV.3.2 – Vidraria utilizada

As seguintes vidrarias, de uso comum em laboratório, foram empregadas nos procedimentos experimentais:

- Béqueres (25, 50, 100, 500 e 1000 mL)
- Erlemeyers (125 e 250 mL)
- Balão de três bocas (100 e 250 mL)
- Balão volumétrico (50, 100, 200 e 1000 mL)
- Pipeta volumétrica (5, 10, 20 e 25 mL)
- Pipeta graduada (5, 10, 20 e 25 mL)
- Funil de decantação (50 e 100 mL)

IV.4 – SÍNTESE DO TENSOATIVO

IV.4.1 – Síntese do CDS (*2,4 dissulfonato de sódio-5n-pentadecil-fenol*)

Pesou-se o cardanol em um balão de reação de volume adequado. Este balão fica preso a um suporte e conecta-se a ele um balão e uma bureta, onde fica o ácido sulfúrico que será titulado lentamente. Ao iniciar a titulação do ácido a temperatura do sistema deve estar aproximadamente a 50°C e então mantém-se durante as duas horas de reação.

O composto obtido tem um aspecto pastoso e comprova-se a obtenção do cardanol substituído a partir de análise de cromatografia por placas e com teste de solubilidade em água, sendo solúvel neste solvente.

Após a obtenção do cardanol sulfonado segue-se a etapa de neutralização, a fim de se obter o sulfonato sódico, condicionando-se o composto obtido no mesmo aparato, adicionando-se hidróxido de sódio lentamente com o auxílio de uma micropipeta. Após a completa adição do hidróxido de sódio, que está solubilizado em álcool etílico, deixa-se a reação por uma hora, mantendo a temperatura a 25°C, aproximadamente. Como a reação de neutralização torna o sistema pastoso, a sua agitação é prejudicada, fez-se necessário o auxílio de um bastão de vidro para ajudar a homogeneizar o meio reacional. A estequiometria da reação é 1 mol de cardanol para 2 de hidróxido de sódio. O aparato experimental utilizado nessa etapa é mostrado na Figura IV.1.

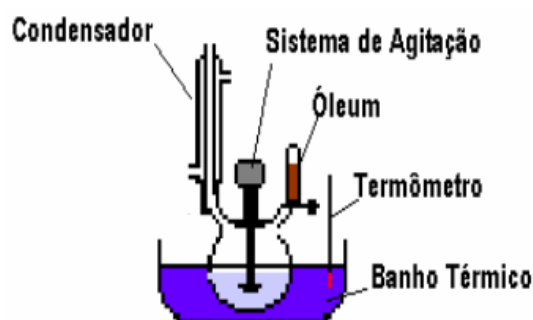


Figura IV.1: Sistema experimental desenvolvido para as reações de sulfonação.

IV.4.1.2 - Determinação do Índice de SO₃

A principal caracterização em relação a incorporação do grupo sulfonato é o índice de SO₃. Sua metodologia de cálculo é realizada da seguinte forma (Vale, 2002): pesou-se 5g da amostra em 1 erlenmeyer de 250 mL, dissolveu-se em aproximadamente 50 mL de água e acrescentou-se 2 a 3 gotas do indicador alaranjado de metila. Em seguida, acrescentou-se 30 mL de HCl 0,1 N e deixou-se refluxando por 2 a 3 horas até que cessasse a formação de espuma ou a amostra se apresentasse completamente hidrolisada. Em seguida, titulou-se com NaOH 0,1 N até mudança de cor do indicador.

A percentagem de SO₃ é calculada diretamente pela Equação IV.1:

$$SO_3 = 8x(V_{NaOH} - 35)\frac{1}{p} \quad (IV.1)$$

onde: V_{NaOH} é o volume de NaOH (0,1 N) gasto e p é o peso da amostra.

IV.4.2 – Metodologia do Planejamento experimental para o CDS

Os métodos de estudo e análise dos fenômenos físicos, químicos e biológicos consistem em sua totalidade de diversas partes interligadas, envolvendo principalmente o uso de técnicas de preparação e identificação, instrumentação sofisticada e métodos matemáticos e estatísticos de tratamento dos dados experimentais obtidos. O essencial dessa metodologia de pesquisa experimental consiste no domínio, descrição, previsão e explicação do fenômeno estudado. Ao se iniciar o estudo de um problema é natural que se estabeleça a lista de variáveis que podem interferir no mesmo. Define-se, assim, um fator como toda e qualquer variável que influencia o fenômeno estudado. Tal influência encontra-se traduzida na forma de uma função resposta ou resposta experimental. A resposta pode ser uma propriedade quantitativa ou qualitativa, tais como: cor, pureza, composição química, rendimento, índice oleoquímico, etc (Box *et al.*, 1978; Vale, 2002).

Para esse trabalho, resolveu-se utilizar como resposta o índice de SO₃, e como variáveis a serem estudadas inicialmente: temperatura, tempo de reação, excesso de reagentes (ácido sulfúrico).

As análises matemáticas e o tratamento estatístico foram realizados através de simuladores matemáticos como o Statistica 5.0 para o planejamento experimental.

IV.5 – DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (cmc)

- Técnica:

Foram preparadas, em balões volumétricos, soluções, em massa, de tensoativo sintetizado e mediram-se as tensões interfaciais em um tensiômetro (Sensadyne – Inst. Div.), observando-se se havia mudança brusca no comportamento das tensões. Ao encontrar diferenças bruscas nas tensões entre duas concentrações padrões citadas, acrescentavam-se gradativamente pequenas quantidades de volume e anotavam-se as respectivas concentrações e tensões. Ao final dessa etapa, com auxílio de um software gráfico (Excell®) plotou-se a tensão interfacial em função do logaritmo da concentração e, então, ao se observar mudança no comportamento da curva plotada, diretamente no ponto, mediu-se a concentração micelar crítica (Moura, 2002). A Figura IV.2 apresenta o funcionamento do tensiômetro.

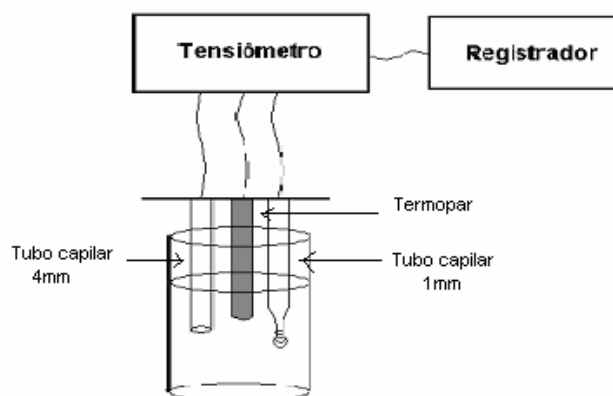


Figura IV.2: Representação esquemática do tensiômetro.

IV.6 – OBTENÇÃO DE DIAGRAMAS DE MICROEMULSÃO

Os diagramas foram obtidos a partir de proporções na base C/T - fase aquosa (FA) e C/T - fase oleosa (FO), conforme representado na Figura IV.3, titulando-se com os vértices contrários. Nas transições WI → WIV e WIV → WI o ponto de viragem foi determinado deixando-se o sistema em repouso a cada gota da solução de

origem adicionada, até que se possa verificar a formação ou desaparecimento de alguma fase. O ponto de viragem foi bem determinado pelo aspecto translúcido e homogêneo, característico da região de WIV.

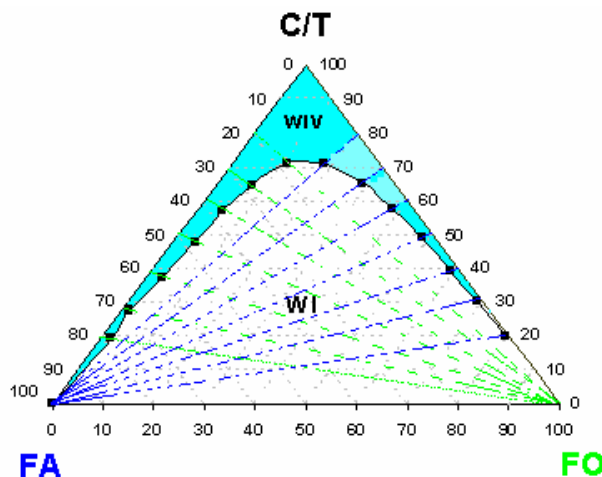


Figura IV.3: Representação gráfica de pontos para construção dos diagramas.

Os pontos determinados são convertidos em frações mássicas e plotadas com o auxílio de um editor gráfico (Excel).

A partir de vários diagramas de fases foram realizados estudos da escolha do cotensoativo, temperatura e escolha das regiões de microemulsão a serem utilizadas nos experimentos de recuperação de óleo. Para tais diagramas, foram utilizados os tensoativos CDS e TP (fornecido pela OXITENO). A estrutura química do TP contém um grupo aromático e um grupo polietoxilado.

IV.7 – DETERMINAÇÃO DAS ESTABILIDADES TÉRMICAS DOS TENSOATIVOS E SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

As Análises Térmicas realizadas via calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas nos equipamentos DSC-50 da Shimadzu, no Laboratório de Físico-química da UERN (Mossoró-RN); com rampa de aquecimento de 2 °C/min, para temperaturas finais de 85 °C.

IV.8 – AQUISIÇÃO DOS PLUGS

Os plugs utilizados nos experimentos deslocamento de óleo envolvendo injeção de água pelo método convencional e pelo método especial foram adquiridos de testemunhos das formações *Assu* e *Botucatu*.

IV.8.1 – Arenito *Botucatu*

O arenito Botucatu está presente através de uma vasta área na América do Sul. Este arenito é de origem eólica e foi depositado sob condições desérticas. Consiste numa superposição das paleodunas com estratificação típica de leito cruzado. O arenito Botucatu é relacionado ao período do Baixo-Cretáceo.

A formação é Botucatu é composta aproximadamente de: 70% de areiaas finas, 18% de silte e 12% de argila (Paulino, 2007).

IV.8.2 – Arenito *Assu*

A formação *Assu* caracteriza-se por sedimentos clásticos em camadas relativamente espessas, variando de areias finas a seixos. Sua litologia é de formações finas a grossas, localmente conglomeráticas, de cor cinza claro, amarelada ou avermelhada, com intercalações de folhelhos, calcarenitos, e argilitos siltíticos, com Idade do Cretáceo Inferior, 100 milhões de anos (Fernandes *et al.*, 2005).

IV.9 – DETERMINAÇÃO DAS POROSIDADES DOS PLUGS

As porosidades das formações *Assu* e *Botucatu*, as formações estudadas no presente trabalho, foram determinadas pelo procedimento experimental desenvolvida por Paulino (2007).

IV.9.1 – Curva de calibração do porosímetro

A curva de calibração do sistema de avaliação de porosidade (porosímetro) foi obtida pela medida de pressão utilizando-se três padrões cilíndricos (c_1 , c_2 e c_3), de

material, massa e volume de sólido conhecidos. Então, estabeleceu-se um procedimento de análise que obedece a seguinte seqüência (Figura IV.4):

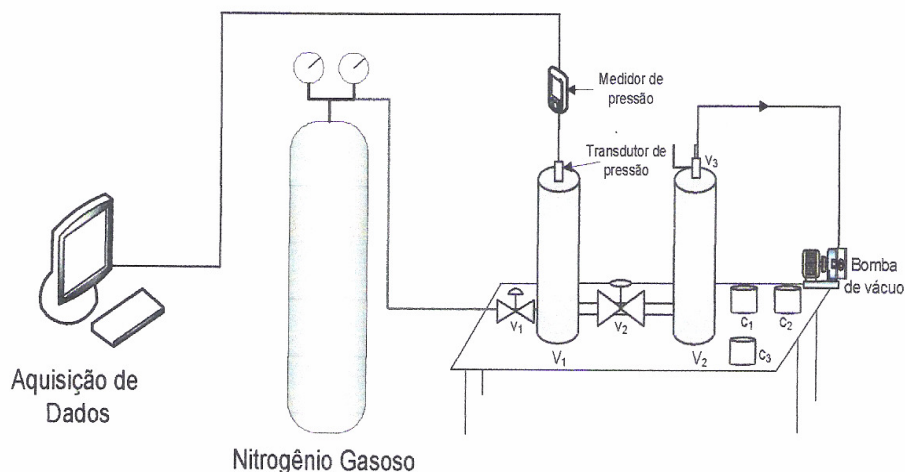


Figura IV.4: Sistema de determinação das porosidades – porosímetro.

1. Verificar se V_1 encontra-se fechado e sem vazamentos.
2. Colocar o padrão c_1 dentro de V_2 e fechar este.
3. Ligar o medidor de pressão que está conectado ao transdutor de pressão e ao computador.
4. Verificar se a válvula V_1 está totalmente fechada e V_2 aberta.
5. Com V_3 aberta, realizar vácuo em V_1 e V_2 .
6. Fechar V_2 e depois V_3 .
7. Abrir V_1 até que o gás ocupe o espaço de V_1 e alcance a pressão inicial estabelecida.
8. Fechar V_1 , abrir V_2 , e aguardar que a pressão estabilize. Anotar este valor de pressão.
9. Repetir o mesmo procedimento de 1 a 8 para os padrões c_2 ; c_3 e as associações: $c_1 + c_2$, $c_1 + c_3$, $c_2 + c_3$ e $c_1 + c_2 + c_3$.

A determinação da curva de calibração foi realizada com os valores conhecidos do volume dos cilindros-padrão em função das pressões inicial e exercida após a estabilização. As curvas de calibração utilizadas neste trabalho encontram-se no Anexo I.

IV.9.2 – Determinação das porosidades (Paulino, 2007)

Na determinação da porosidade dos plugs rochosos, procedeu-se da mesma forma descrita no item IV.9.1, apenas trocando-se os padrões por plugs com diâmetros e altura médias, previamente cortados com auxílio de broca diamantada. Antes de serem submetidos à medida de porosidade, os plugs foram calcinados a 700 °C durante 6 horas com a finalidade de retirar água que por ventura estivesse dentro dos plugs.

Após a determinação da porosidade, (ϕ), calculou-se o volume poroso (V_p) de cada plug, de acordo com a Equação IV.3.

$$V_s = \frac{3,1416d^2}{4} \quad (\text{IV.2})$$

$$V_p = \phi V_s \quad (\text{IV.3})$$

Onde: V_s é o volume do sólido do plug, V_p é o volume poroso, ϕ é a porosidade e d é o diâmetro do plug.

IV.10 – PREPARAÇÃO DOS PLUGS

Inicialmente, isolou-se cada plug com adesivo epóxico, exceto nas extremidades, onde se adaptou difusores de fluxo, confeccionados em acrílico, para permitir uma distribuição homogênea do fluido injetado. Em seguida, isolava-se os plugs com resina transparente, evitando-se que nem o fluido injetado e nem o óleo retido escoassem radialmente pelo plug. Esquema do plug preparado (plug) encontra-se na Figura IV.5 e no Anexo II encontram-se fotos das preparações dos plugs.

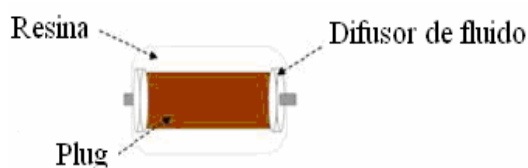


Figura IV.5: Preparação do Plug para os testes de recuperação de petróleo.

IV.11 – DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE RECUPERAÇÃO DOS PLUGS

Os ensaios de injeção foram realizados em um sistema de deslocamento de fluidos, desenvolvido por Curbelo (2006) e utilizado por Albuquerque (2008), que se constituiu, basicamente, da injeção de fluidos em plugs de arenito, conforme mostra a Figura IV.6.

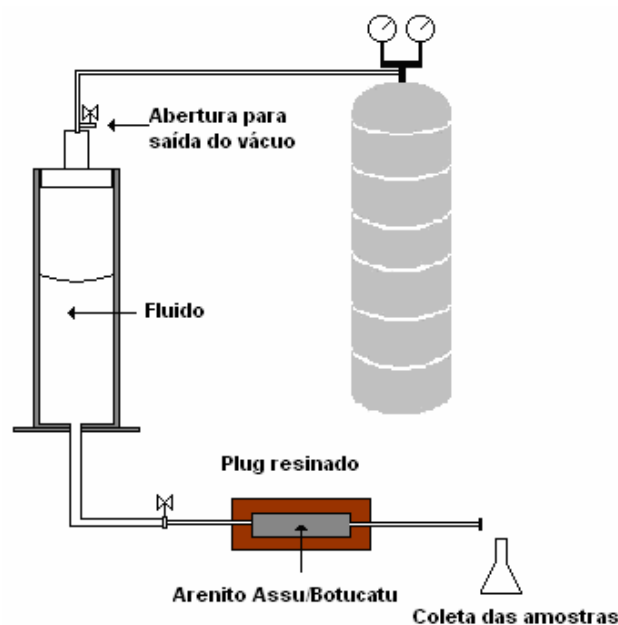


Figura IV.6: Sistema de deslocamento de fluidos (Curbelo, 2006 e Albuquerque, 2008).

A salmoura utilizada como água de formação foi composta de solução de KCl a 2% em peso. O óleo (petróleo) utilizado foi obtido da estação de Guamaré (Petrobras/RN).

Os ensaios de injeção seguiram as seguintes etapas:

- **1ª Etapa:** Para determinar a permeabilidade absoluta e a vazão, foi injetada salmoura (solução de KCl a 2% em peso), à vazão constante, através do plug, a 30 psi, até que fossem atingidos 20 volumes porosos de salmoura injetada, simulando assim o processo de embebição do reservatório.

- **2ª Etapa:** Com o plug saturado com salmoura, foi injetado óleo, à vazão constante, a 30 psi, até que fossem atingidos 20 volumes porosos de óleo. Após essa

etapa, determinava-se a saturação de água irreduzível e a saturação de óleo inicial, simulando, desta forma, o processo de drenagem do reservatório.

A saturação de água irreduzível era determinada pela diferença entre o volume de água que estava alojado no plug ao final da primeira etapa menos o volume de água que foi coletado ao final da segunda etapa. Desta forma, dispondo-se do volume de água no interior do plug, calculava-se a saturação de água irreduzível a partir da Equação I.20 (Equação IV.4).

De maneira análoga, a saturação de óleo inicial era determinada a partir do volume de óleo contido na célula menos o volume de óleo que foi coletado menos o volume de água irreduzível (V_{wi}) contido no plug. Desta forma, pela Equação IV.5, era calculada a saturação de óleo inicial (S_{oi}).

$$S_{wi} = \frac{V_{wi}}{V_p} \quad (\text{IV.4})$$

$$S_{oi} = \frac{V_{oi}}{V_p} \quad (\text{IV.5})$$

Onde: V_p é o volume poroso, V_{wi} o volume de água irreduzível e V_{oi} o volume de óleo inicial.

- **3ª Etapa:** Com o objetivo de verificar a mobilidade da salmoura, após a saturação do plug, foi injetada salmoura novamente, a 30 psi; no intuito de recuperar óleo e verificar o aparecimento de água (injetado até um volume poroso), bem como o percentual de óleo recuperado até esse instante.

Para se determinar o percentual de Eficiência de deslocamento dessa etapa, denominada, de Eficiência de deslocamento convencional, E_{Dc} , utilizou-se a Equação IV.6.

$$E_{Dc} = \frac{S_{oi} - S_{or-c}}{S_{oi}} \quad (\text{IV.6})$$

Onde: S_{or-c} é a saturação de óleo residual após a injeção de salmoura.

- **4ª Etapa:** Com o objetivo de determinar a recuperação de óleo, ou seja, o percentual de óleo expulso de dentro dos poros do plug, era então injetado solução de tensoativo, ou microemulsão, ou um banco de tensoativo / microemulsão, no plug à vazão constante, a 30 psi (até 2 volumes porosos). Eram coletadas amostras, que inicialmente apresentaram óleo, até que estas se apresentassem límpidas. O teor de óleo das amostras, quando vinham solubilizados nas microemulsões, foi determinado com a utilização do Tintômetro PFX950 (leitura da cor – Anexo III). As amostras de microemulsão foram coletadas em função do tempo, a partir do acionamento do cronômetro, quando aplicada a pressão. As permeabilidades dos plugs foram determinadas através da Equação de Darcy, utilizada para fluxo de fluidos em meios porosos.

Ao final da quarta etapa, eram então calculadas as eficiências de deslocamento do método especial (tensoativo ou microemulsão), E_{Dme} , calculada pela Equação IV.7, e a eficiência de deslocamento total, E_{DT} , calculada pela Equação IV.8.

$$E_{Dme} = \frac{S_{or_c} - S_{or_me}}{S_{or_c}} \quad (IV.7)$$

$$E_{DT} = \frac{S_{oi} - S_{or_me}}{S_{oi}} \quad (IV.8)$$

Onde: S_{or_me} é a saturação de óleo residual após a injeção do método especial.

***CAPÍTULO V: RESULTADOS E
DISCUSSÃO***

V – RESULTADOS E DISCUSSÃO

No Capítulo V estão descritos os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, os quais, referem-se a: síntese, caracterização do CDS e estudos de suas propriedades, obtenção e escolha dos pontos de microemulsão utilizando o tensoativo TP, estabilidade dos sistemas microemulsionados e as suas aplicações na recuperação de petróleo.

V.1 – OBTENÇÃO DO TENSOATIVO CDS POR PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O tensoativo utilizado neste trabalho é um derivado do cardanol hidrogenado e foi obtido por uma rota sintética desenvolvida no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos- LTT-UFRN, cujo fluxograma de obtenção encontra-se na Figura V.1:

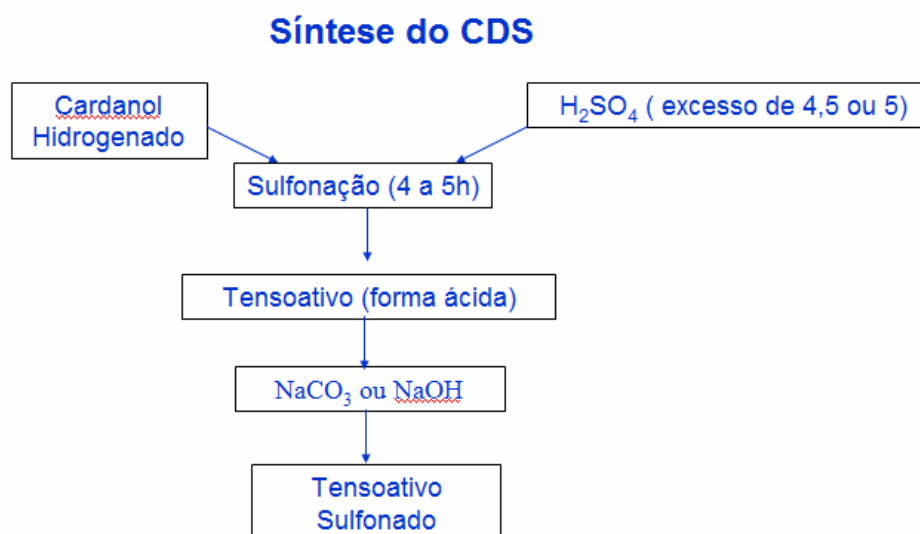


Figura V.1: Rota sintética do CDS – 2,4-dissulfonato de sódio–5*n*-pentadecilfenol.

Visando varrer um determinado domínio e buscar as variáveis que influenciam na sulfonação do Cardanol hidrogenado, resolveu-se desenvolver um planejamento experimental do tipo 2ⁿ, onde se utilizou 3 variáveis em dois níveis, utilizando-se como parâmetros a serem estudados: agente neutralizante, razão molar entre cardanol e ácido sulfúrico e temperatura de neutralização. A Tabela V.1 mostra as variáveis estudadas no planejamento experimental e os seus níveis mínimos e máximos.

Tabela V.1: Variáveis estudadas e seus respectivos níveis.

Descrição das Variáveis	Variável	Nível Inferior	Nível Superior
Agente neutralizante	A	NaHCO ₃	NaOH
Temperatura de neutralização (°C)	B	40	50
Razão molar de cardanol hidrogenado/ H ₂ SO ₄ (excesso)	C	1:4,5	1:5

Utilizou-se como resposta o índice oleoquímico de SO₃ final (g/g) correspondente para cada um dos experimentos. Como n=3, foi necessária a realização de 8 experimentos (Tabela V.2). Para estimar o erro experimental, os experimentos foram realizados em triplicatas. Após a obtenção das respostas, utilizou-se o *software Statistica*® 6.0 para o tratamento estatístico, determinação dos coeficientes e análise dos efeitos através das superfícies de iso-respostas.

Tabela V.2: Matriz experimental para a reação de sulfonação.

Experimento	Variáveis			Interações				Índice de SO ₃ (%)			Índice Médio
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y _M
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	10,78	9,98	10,56	10,44
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	13,21	13,23	13,20	13,21
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	13,06	13,12	13,10	13,09
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	15,00	15,08	15,05	15,04
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	10,48	10,47	10,47	10,47
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	13,71	13,72	13,70	13,71
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	14,6	13,00	13,95	13,85
8	1	1	1	1	1	1	1	15,14	15,10	15,12	15,12

A partir da matriz experimental elaborada, obteve-se a significância dos efeitos das variáveis (Anexo IV). As superfícies de iso-respostas obtidas neste estudo estão apresentadas nas Figuras V.2, V.3, V.4, V.5, V.6 e V.7.

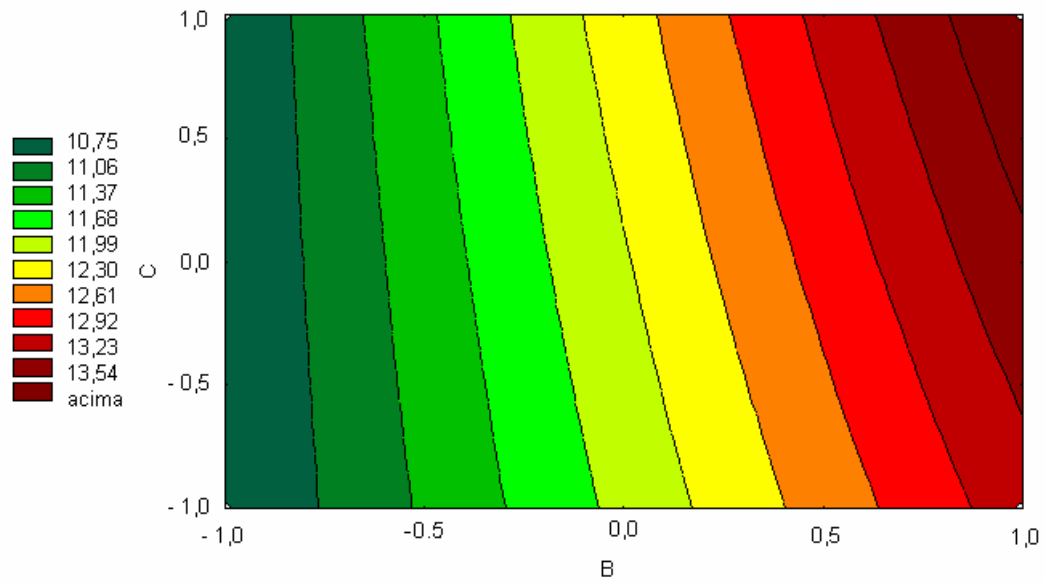


Figura V.2: Superfície de resposta da temperatura de neutralização (B) e da razão molar Cardanol / H₂SO₄ (C) para A em seu nível inferior.

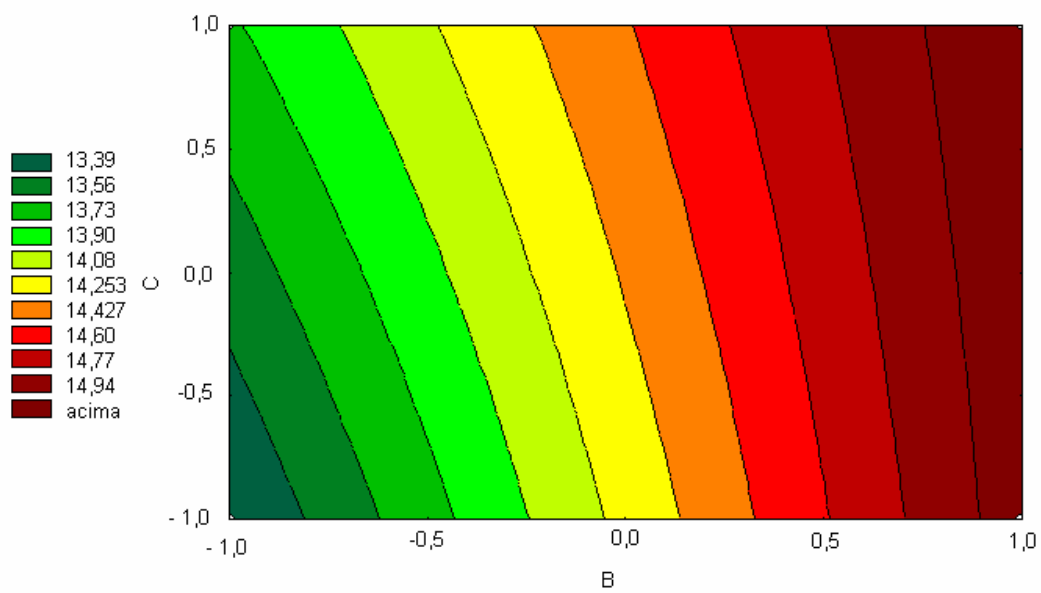


Figura V.3: Superfície de resposta da temperatura de neutralização (B) e da razão molar Cardanol / H₂SO₄ (C) para A em seu nível superior.

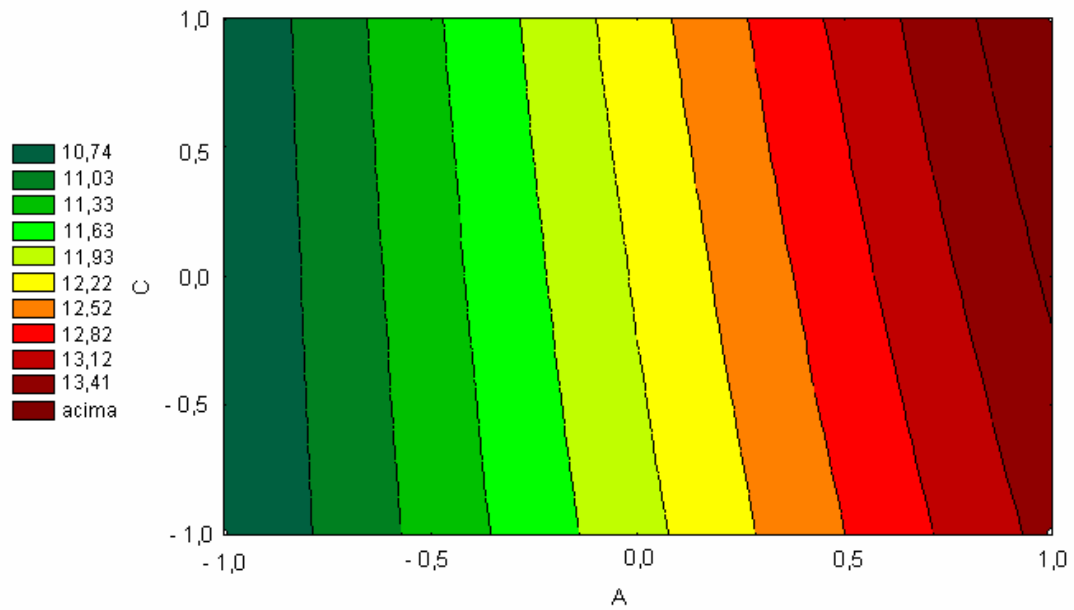


Figura V.4: Superfície de resposta do agente neutralizante (A) e da razão molar Cardanol / H₂SO₄ (C) para B em seu nível inferior.

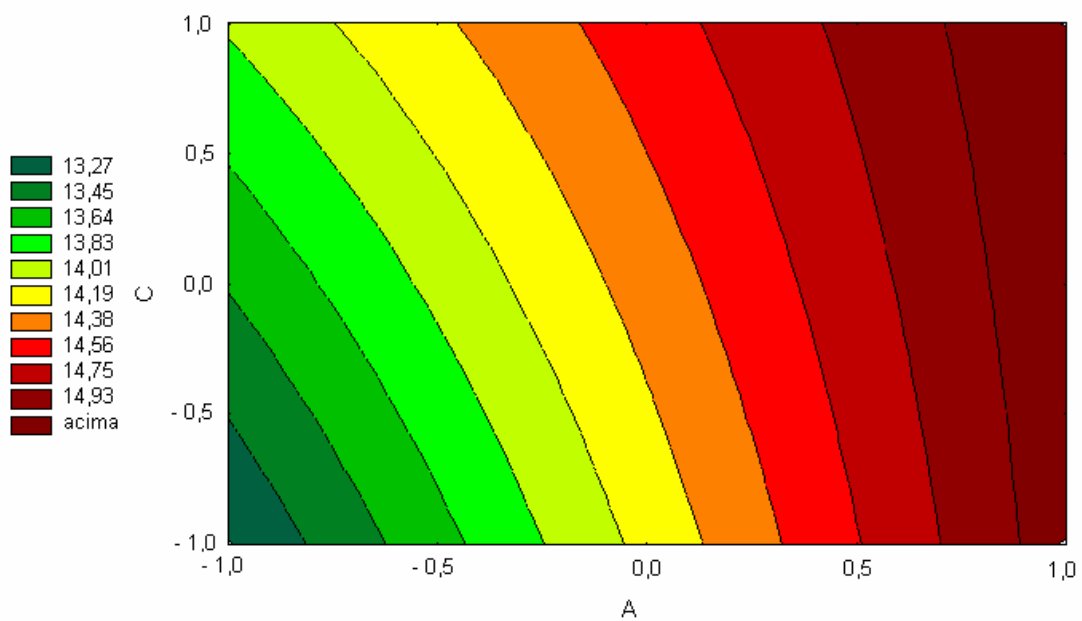


Figura V.5: Superfície de resposta do agente neutralizante (A) e da razão molar Cardanol / H₂SO₄ (C) para B em seu nível superior.

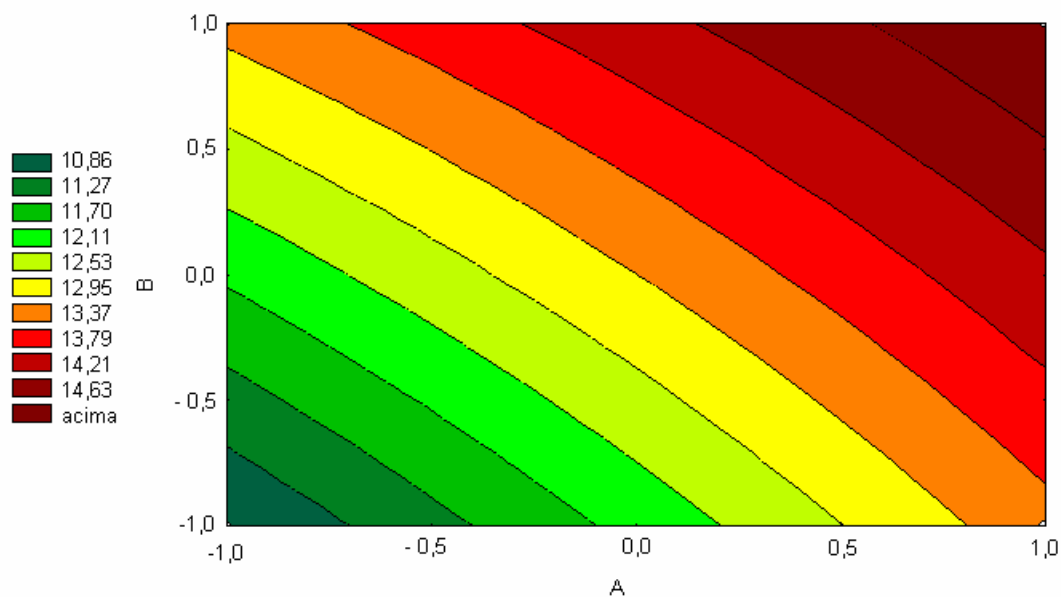


Figura V.6: Superfície de resposta do agente neutralizante (A) e temperatura de neutralização (B) para C em seu nível inferior.

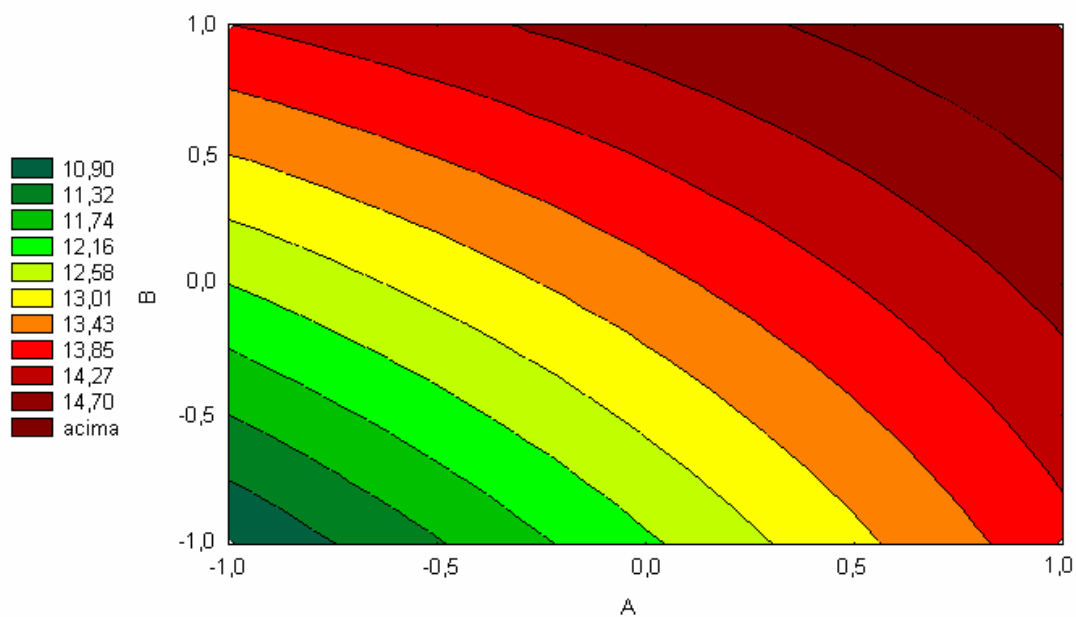


Figura V.7: Superfície de resposta do agente neutralizante (A) e temperatura de neutralização (B) para C em seu nível superior.

Analisando as Figuras V.2 e V.3 pode-se notar que os melhores rendimentos são obtidos nos valores superiores de A, de B e em toda faixa de estudo de C; ou seja, obteve-se um rendimento estimado de 14,90 % para uma razão molar de 1:5 de cardanol/ agente sulfonante e uma temperatura de neutralização de 50 °C.

Quando se utilizou uma temperatura de 40⁰ C (Figura V.4), para quaisquer valores mínimos de A e C obtinha-se os melhores resultados.

Para o nível superior de B(50⁰C), na Figura V.5, observou-se que a melhor resposta encontra-se nos níveis superiores de A, ou seja, utilizando a razão Cardanol / H₂SO₄ 1 : 5 e em todo domínio de C. Em uma comparação com os valores máximos e mínimos da variável B, obtemos como maior rendimento 14,93 % (Figura V.5) quando se opta por valores máximos de B.

As Figuras V.6 e V.7 mostram o efeito da razão molar nos seus níveis inferior (1 : 4,5) e superior (1 : 5), respectivamente. Observou-se que quando mantemos uma razão molar Cardanol / H₂SO₄ de 1:4,5 ou 1: 5, os resultados são praticamente os mesmos, chegando a um rendimento entre 14,62% a 14,70%.

Como um comportamento geral obteve-se os melhores resultados quando se utilizou o agente neutralizante NaOH a uma temperatura de neutralização de 50⁰C.

Decidiu-se adotar a razão molar de cardanol hidrogenado / H₂SO₄ de 1: 4,5 por apresentar resultados semelhantes aos da razão 1:5, e por utilizar menos reagentes. Portanto, a partir do estudo de obtenção do CDS através do planejamento experimental serão utilizados os níveis A (+), B (+) e C (-) para os experimentos futuros.

Outros experimentos realizados apontaram que com a adição de óleo a uma temperatura entre 100-120 °C os rendimentos apresentaram-se inferiores aos esperados. Tal fato se deu porque em meio ácido, os ácidos sulfônicos gerados são imediatamente deslocados para a esquerda, ou seja, o equilíbrio é favorecido para o sentido dos reagentes (Allinger *et al.*, 1982). Outro fato que ocorre é a formação de sulfonas devido ao efeito de ressonância provocado pelo excesso de SO₃ livre (Milwidsky e Holtzman, 1972; Roberts e Williams, 1990).

V.2 – CARACTERIZAÇÃO DO TENSOATIVO

Ao término do processo de obtenção do sulfonato de cardanol, analisou-se o tensoativo gerado por infra-vermelho e ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C.

Obteve-se como rendimento (g/g) 72,4 %. As amostras foram analisadas em um espectômetro de infravermelho Scalibur usando como dispersante discos de KBr. Obteve-se a seguinte caracterização espectroscópica (Anexos V):

IR (ν cm^{-1} , Kbr): 3541 (estiramento OH); 3075 (estiramento $\text{C}=\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}}$); 2916 e 2849 (estiramento C-H); 1601 e 1466 (estiramento $\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$); 1400 (deformação C-H); 1200 e 1045 (deformação SO_2).

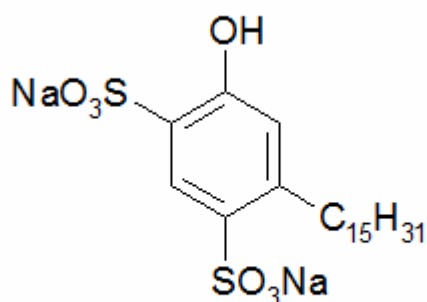
RMN- ^1H (δ ppm, 300 MHz, DMSO): 7,93 (1H, s, Ar-H); 6,35 (1H, s, Ar-H); 2,91- 2,86 (2H, t, CH_2 -Ar); 1,55 (2H, b, $-\text{CH}_2$ - CH_2 -Ar); 1,24 (26 H, m, CH_2 - CH_2 - CH_2); 0,85 (3H, t, CH_3).

RMN- ^{13}C (δ ppm, 75 MHz, DMSO): 153,88; 144,27; 137,33; 127,38; 117,42; 32,84;31,94; 30,94; 30,05; 29,72; 29,35; 22,73; 22,73; 14,55.

Através dos espectros de infra-vermelho (Anexo V) pôde-se identificar mudança na região entre $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, quando comparou-se espectros do cardanol e do produto sintetizado. Essa região é característica de deformações axiais SO_2 de sulfonatos, sulfonas e ácidos sulfônicos (Milwidsky e Holtzman, 1972; Roberts e Williams, 1990).

Analisando os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C (Anexo V), observou-se que o tensoativo sintetizado possui três hidrogênios a menos. Esse fato pode ser atribuído a interações intramoleculares do hidrogênio do grupo SO_3H com o hidrogênio da hidroxila e a substituição do hidrogênio pelo sódio.

A partir dos espectros de RMN- ^{13}C DEPT notou-se a incorporação à estrutura sintetizada de mais dois carbonos quaternários, evidenciando, assim, a incorporação de dois grupos sulfonatos. Com isso, tem-se a estrutura seguinte para o derivado do cardanol obtido (Figura V.8).



2,4-dissulfonato de sódio-5-*n*-pentadecilfenol

Figura V.8: Estrutura do tensoativo sintetizado (CDS).

V. 3 – ESTUDO DE MICELIZAÇÃO DO CDS

V. 3.1 – Concentração micelar crítica

A concentração micelar crítica (*cmc*) do tensoativo foi obtida estudando-se o comportamento pelas variações de temperatura e concentração de eletrólito presente no meio aquoso. Alguns parâmetros termodinâmicos foram calculados a partir da relação da tensão superficial pela concentração do tensoativo na solução. As Figura V.9, V.10 e V.11 e a Tabela V.3 mostram o comportamento das curvas de tensão superficial do tensoativo em diferentes concentrações de eletrólito (0; 0,1; 0,25 mol /L de NaCl) a 30, 40 e 50 °C, respectivamente.

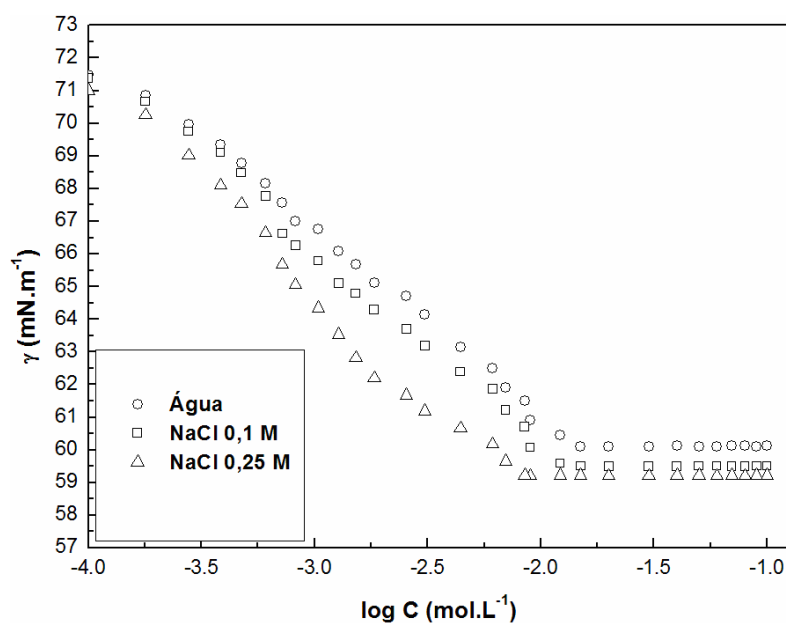
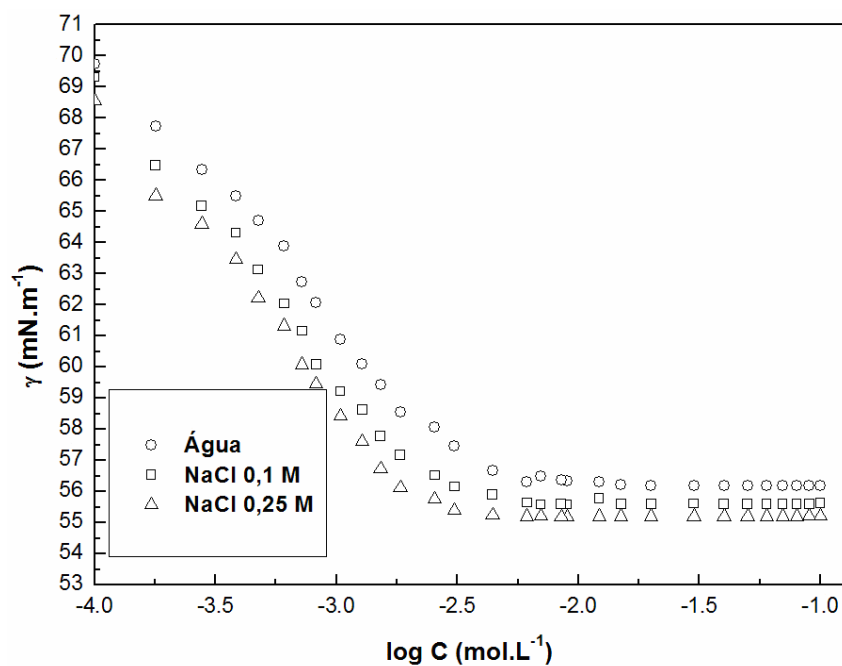
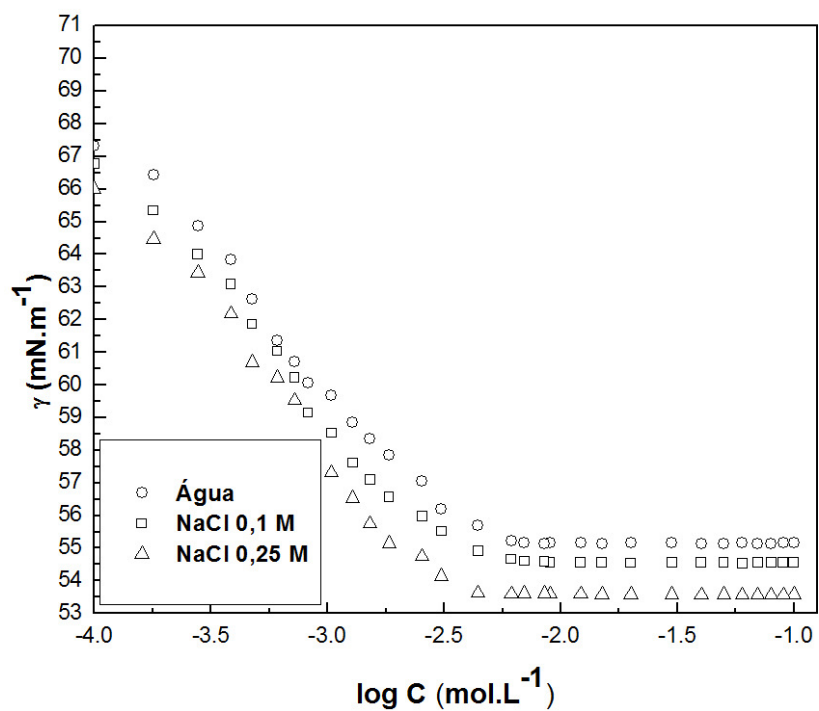


Figura V.9: Micelização do cardanol hidrogenado dissulfonado a 30 °C.

Figura V.10: Micelização do cardanol hidrogenado dissulfonado a 40°C .Figura V.11: Micelização do cardanol hidrogenado dissulfonado a 50°C .

Através das Figuras V.9, V.10 e V.11, observou-se que ao se aumentar a concentração de eletrólito diminui-se a *cmc* do sistema (Tabela V.3).

De forma geral, para tensoativos iônicos, a *cmc* diminui com o aumento da concentração de eletrólito devido as interações entre os eletrólitos e os grupos hidrofílicos do tensoativo enfraquecerem, o que favorece, assim, a formação de micelas.

A interferência do eletrólito na formação da micela neutraliza a carga na superfície da mesma, reduzindo, assim, a espessura da atmosfera iônica em torno das cabeças dos tensoativos e, portanto, as repulsões elétricas entre eles, ajudando desta forma na formação da micela (Casero *et al.*, 1997; Castro Dantas *et al.*, 2009).

Ao se analisar o efeito temperatura, verificou-se que o valor da *cmc* diminuiu com a temperatura (30 a 40 °C) e voltou a aumentar (40 a 50 °C) na faixa investigada. Sabe-se que a concentração micelar crítica é influenciada pela temperatura. Para tensoativos iônicos em solução aquosa, a *cmc*, primeiramente, diminui monotonicamente a um determinado mínimo com o aumento da temperatura e, em seguida, volta a aumentar com o aumento da temperatura, ou seja, um mínimo na curva de *cmc* versus temperatura é detectado (Chen *et al.*, 1998; Castro Dantas *et al.*, 2009).

Segundo Varade *et al.* (2005), o efeito da temperatura sobre a *cmc* dos tensoativos em soluções aquosas é normalmente analisado em termos de dois efeitos opostos: por um lado, à medida que a temperatura aumenta, o grau de hidratação do grupo hidrofílico diminui, o que favorece a micelização; por outro, um aumento de temperatura também provoca a ruptura da estrutura da água em torno do grupo hidrofílico, desfavorecendo a micelização. Os dados apresentados na Tabela V.3 mostram que estes dois efeitos foram observados na faixa de temperatura estudada, onde ΔG_{mic} foi determinada pela Equação I.10 e γ_{mic} obtido pela correlação de ajuste das curvas de *cmc*.

Tabela V.3: Resumo dos dados de *cmc* para o CDS, nos sistemas Água (S I), NaCl 0,1 M (S II) e NaCl 0,25 (S III), a diferentes temperaturas.

	30 °C			40 °C			50 °C		
	S I	S II	S III	S I	S II	S III	S I	S II	S III
<i>cmc</i> (mmol.L ⁻¹)	14,5	12,3	6,47	4,59	3,26	2,59	4,24	3,42	3,09
γ_{cmc} (mN.m ⁻¹)	60,11	59,53	59,21	56,18	55,57	55,18	55,15	54,60	53,61
ΔG_{mic} (kJ.mol ⁻¹)	-21,3	-22,2	-25,4	-28,0	-29,8	-31,0	-29,4	-30,5	-31,1

Onde: γ_{cmc} é tensão superficial na *cmc*, ΔG_{mic} é a variação da energia livre de Gibbs de micelização.

Com relação à variação da energia livre de Gibbs de micelização (Tabela V.3), observou-se que o processo de micelização é espontâneo. E que, com o aumento da concentração do eletrólito, a variação da energia livre de Gibbs de micelização diminuiu, da mesma forma como ocorre a diminuição da *cmc* (Casero *et al.*, 1997; Castro Dantas *et al.*, 2009).

A adsorção de tensoativos a partir de soluções aquosas em meios porosos é muito importante e deve ser bem compreendida, pois as perdas de matéria ativa por adsorção sobre as rochas reservatório compromete a eficiência de injeção dos tensoativos na redução da tensão interfacial entre óleo e água intersticial, tornando o processo tecnicamente inviável na EOR (Enhanced Oil Recovery). Estudos reportados da literatura sugerem que a concentração de tensoativos não iônicos utilizada, seja pelo menos, em concentrações acima da *cmc* (Curbelo *et al.*, 2007) e para os tensoativos aniônicos (Fjelde *et al.*, 1994), pelo menos, na concentração micelar crítica.

V. 3.2 – Parâmetros de Adsorção

No presente trabalho, utilizou-se o modelo de Adsorção de Frumkin (Castro Dantas *et al.*, 2002) para obter as relações entre a superfície de adsorção e a concentração de tensoativo em solução, baseadas na Equação de adsorção de Gibbs, para tensoativos aniônicos, a partir da Equação I.7. O excesso superficial, a constante de adsorção de Frumkin, o parâmetro de interação lateral e a fração de superfície adsorvida, foram calculados empregando-se a Equação (I.16). Os modelos foram investigados com o ajuste dos parâmetros, A , K e Γ , que foram baseados no desvio padrão, entre dados de tensão experimentais, γ_{exp} , e os dados calculados pelo modelo, γ_{cal} , empregando-se a Equação (I.17). As Figuras V.12, V.13 e V.14 apresentam o comportamento do excesso superficial (Γ) versus o log da concentração de tensoativo (C), para diferentes concentrações de eletrólitos e temperaturas. Na Tabela V.4 estão apresentados, resumidamente, os principais parâmetros de adsorção calculados.

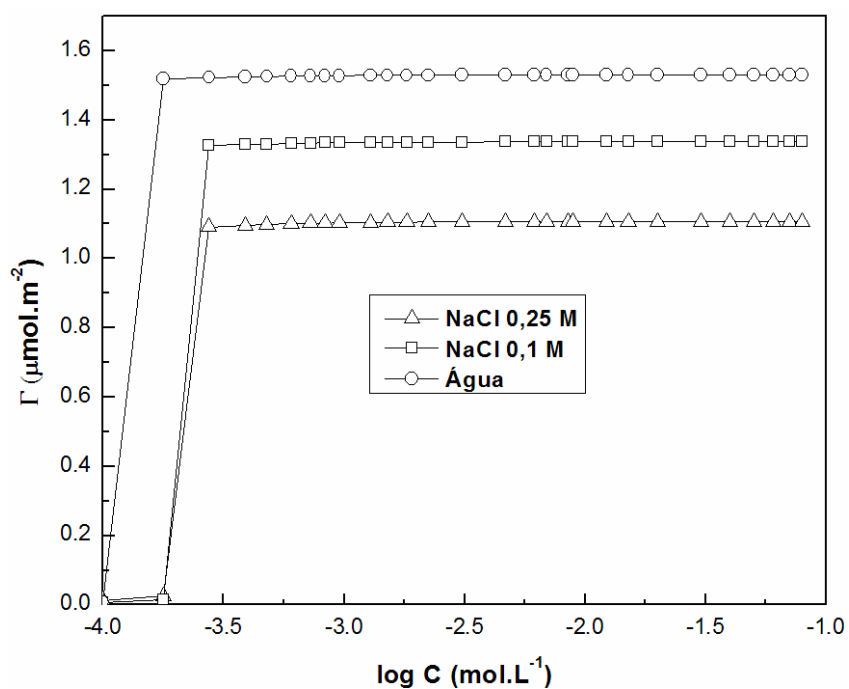


Figura V.12: Excesso Superficial em função do log de Concentração do CDS a 30 °C.

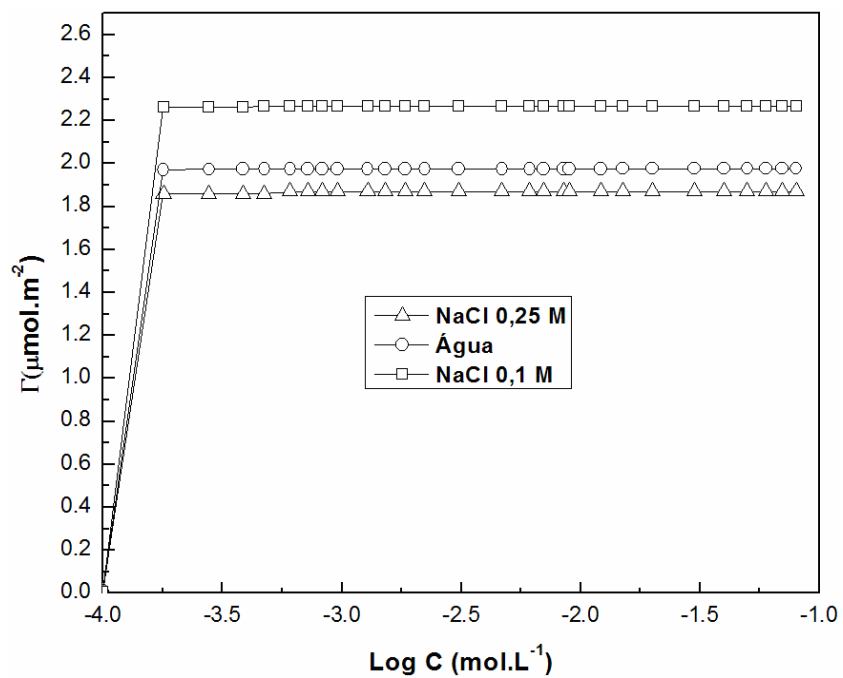


Figura V.13: Excesso Superficial em função do log de Concentração do CDS a 40 °C.

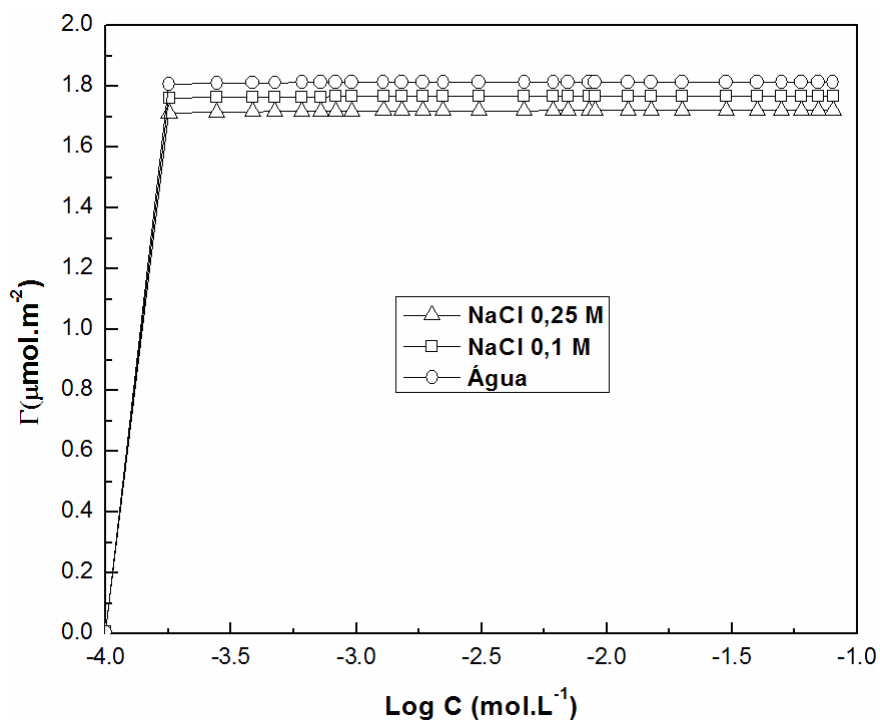


Figura V.14: Excesso Superficial em função do log de Concentração do CDS a 50 °C.

Tabela V.4: Melhor ajuste dos Parâmetros de Frumkin encontrados para o CDS, nos sistemas Água (SI), NaCl 0,1 M (S II) e NaCl 0,25 M (S III), a diferentes temperaturas.

Parâmetro	Temperatura								
	30 °C			40 °C			50 °C		
	S I	S II	S III	S I	S II	S III	S I	S II	S III
$\Gamma_{m,F} (\text{mol/L}) \times 10^6$	1,53	1,337	1,108	1,977	2,267	1,867	1,815	1,768	1,721
$K_F (\text{m}^3/\text{mol})$	41,96	54,71	107,8	45,07	27,95	41,61	33,43	43,91	37,03
A	-9,88	-9,02	-7,81	-10,6	-11,3	-10,3	-10,6	-10,4	-10,4
$\delta\gamma (\text{mN/m})$	0,30	0,36	0,31	0,56	0,46	0,37	0,50	0,37	0,31
Ajuste	bom	bom	bom	bom	bom	bom	bom	bom	bom

Nota: $\delta\gamma < 1.0 \text{ mN/m}$ é bom, se $1.0 \text{ mN/m} < \delta\gamma < 3.0 \text{ mN/m}$ é ruim e se $\delta\gamma > 3.0 \text{ mN/m}$.

Na Tabela V.4: A é o parâmetro de interação lateral, $\Gamma_{m,F}$ é o excesso superficial máximo da Equação de Frumkin, K_F à constante de adsorção de Frumkin e $\delta\gamma$ a variação da tensão superficial experimental e teórica.

Observou-se que em todos os sistemas estudados o excesso superficial aumentou com o aumento da concentração do CDS até o valor da cmc, em seguida, ele permaneceu em um nível constante. No entanto, a 50 °C, não houve diferença significativa entre os excessos superficiais. Observou-se, ainda, que ao se comparar as Figuras V.12, V.13 e V.14, a 30 °C, 40 °C e 50 °C, respectivamente, o sistema NaCl 0,25 M obteve o menor excesso superficial, para todas as temperaturas estudadas. Entretanto, ao se comparar os sistemas água e NaCl 0,1 M, vê-se que a 30 °C o excesso superficial do sistema água foi maior que o do sistema NaCl 0,1 M e a 40 °C, ocorreu o contrário, o que sugere uma mudança na estrutura micelar (Castro Dantas *et al.*, 2009).

Sabe-se que os tensoativos, quando em solução, podem formar micelas com estruturas esféricas, cilíndricas, ou até mesmo lamelares, onde estas são diretamente dependentes da geometria das unidades monoméricas e seu ambiente molecular. De acordo com Rosen e Dahanayake (2000), a área da seção transversal ocupada pelos grupos hidrofílicos na interface varia com o ambiente molecular, isto é, pH, força iônica da solução, temperatura, presença de aditivos, concentração de tensoativo, etc. Assim, acrescentando eletrólitos e mudando a temperatura, é possível mudar a forma da micela. Para tensoativos iônicos, a área da seção transversal do tensoativo diminui com o aumento da concentração, da força iônica da solução e da temperatura, permitindo a formação de estruturas mais complexas.

Analisando o efeito da temperatura, também é observado que de 30 °C até 40 °C, existe um aumento do excesso superficial para todos os sistemas. Contudo, de 40 °C até 50 °C o excesso superficial diminuiu. Esperava-se que um aumento da temperatura provocasse uma diminuição do excesso superficial, no entanto, este comportamento sugere que, entre 30 °C até 40 °C, houve uma mudança na agregação micelar, que pode ter sido causada pela alta concentração de tensoativo.

Pode-se observar, ainda, que todos os valores de interação lateral (A) foram negativos, o que é uma prova da interação lateral entre os grupos CH_2 presentes na cadeia carbônica das moléculas do CDS. Este fenômeno, quando comparado com as forças repulsivas causadas pelos grupos hidrofílicos, é de grande relevância para a formação da micela, porque a longa cadeia carbônica (15 átomos) torna difícil a formação de monocamadas.

O estudo das propriedades de adsorção e as cmc para o CDS possibilitaram a publicação de um periódico (Anexo VI).

V. 4 – OBTENÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASES

Após a síntese do tensoativo CDS, tentou-se confeccionar diagramas de fases variando-se: razão C/T , concentração de hidrótropos e, por fim a estabilidade térmica para os pontos do diagrama de fases escolhido. Entretanto, não foram observadas regiões de Winsor IV, região de interesse para este trabalho, para o tensoativo sintetizado CDS.

Embora tendo previsto utilizar esse tensoativo na recuperação de petróleo, também, em solução micelar, não foi possível sua utilização devido a falta de tempo

hábil para a preparação de mais material para os experimentos de deslocamento de fluidos nos plugs.

Após tentativas de obtenção de diagramas de fases com regiões de Winsor IV para o tensoativo iônico CDS, iniciou-se a confecção de diagramas para o tensoativo TP. Não foram estudados propriedades de adsorção e cmc para este tensoativo porque tais parâmetros já foram estimados por Curbelo (2006) e Curbelo *et al.* (2007).

O primeiro diagrama de fases para o TP foi constituído de: TP como tensoativo; n-butanol, como cotensoativo; querosene como fase orgânica e água como fase aquosa (Figura V.15). Observou-se a partir da Figura V.15 que o diagrama obtido apresentou região de Winsor IV rica em óleo, uma região de gel turvo, outra região de gel límpido + água e uma região de Winsor I.

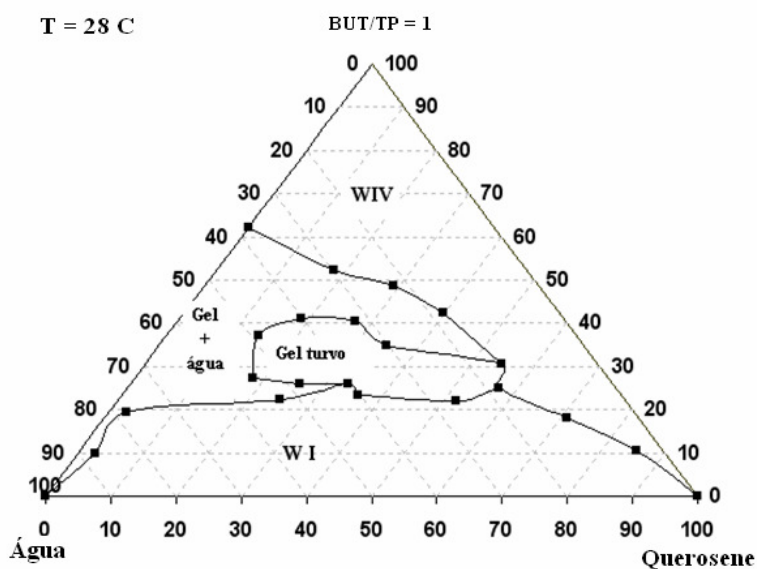


Figura V.15: Diagrama de fases a 28^o C com C/T=1. TP, n-butanol, querosene e água.

A partir da Figura V.15 resolveu-se aumentar a razão de C/T =1 para C/T=2, obtendo-se outro diagrama (Figura V.16). Observou-se que as mesmas regiões obtidas com a razão C/T = 1 (Figura V.15) foram obtidas.

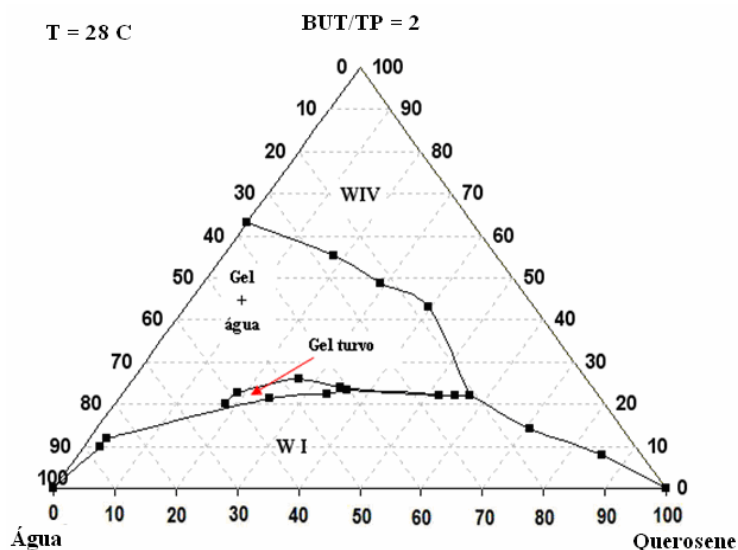


Figura V.16: Diagrama de fases a 28⁰ C com C/T=2. TP, n-butanol, querosene e água.

Entretanto, comparando-se as Figuras V.15 e V.16 observou-se a diminuição da região contendo um gel turvo com o aumento da razão C/T=1 para C/T=2. Por não ter conseguido regiões de Winsor IV na região rica em água, resolveu-se utilizar o álcool iso-propílico como cotensoativo.

A Figura V.17 apresenta o diagrama de fases com álcool iso-propílico, TP, querosene e água, com razão C/T=1. Observou-se que houve o desaparecimento da região de gel e o aparecimento de uma pequena região de Winsor IV na região rica em água com baixas concentrações de tensoativos e um aumento significativo da região de Winsor I, ao se comparar a Figura V.17, com as Figuras V.15 e V.16.

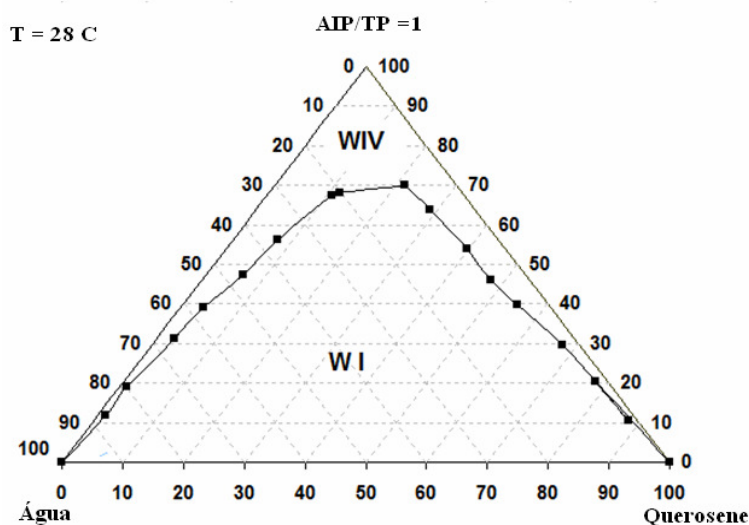


Figura V.17: Diagrama de fases a 28⁰ C com C/T=1. TP, álcool iso-propílico, querosene e água.

Investigou-se a influência da razão C/T (Figura V.18), aumentando-se a razão C/T de C/T=1 para C/T=2. A Figura V.18 foi obtida utilizando-se TP, como tensoativo; álcool isopropílico, como cotensoativo; querosene, como fase orgânica e água.

A partir da Figura V.18 observou-se que para a razão C/T=2 houve um pequeno aumento na região de Winsor IV para razão C/T superiores a 70%, entretanto não se observou um aumento significativo na região de Winsor IV na região rica em água (região de interesse para esse trabalho) em relação à Figura V.17.

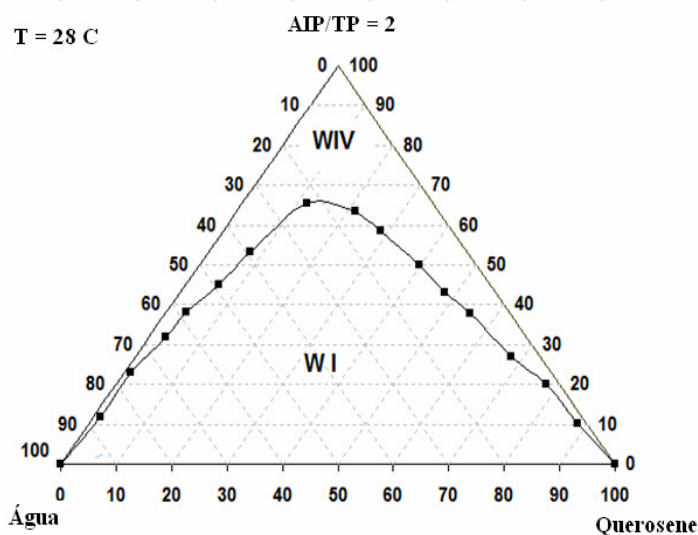


Figura V.18: Diagrama de fases a 28^o C com C/T=2. TP, álcool iso-propílico, querosene e água.

Os diagramas de fases estudados (Figuras V.15, V.16, V.17 e V.18) não apresentaram regiões de Winsor IV ricas em água, satisfatoriamente grandes, para possibilitar a escolha de pontos nessa região de interesse. Uma forma de se aumentar a região de Winsor IV é adicionando hidrótropos na fase C/T (Oliveira, 2004). Nesse trabalho, resolveu-se adicionar como hidrótropo o p-tolueno-sulfonato de sódio à fase aquosa. O hidrótropo p-tolueno-sulfonato de sódio não foi adicionado à fase C/T, geralmente a fase onde o hidrótropo é adicionado (Oliveira, 2004), pela não dissolução total desse hidrótropo com a fase C/T.

As Figuras V.19, V.20 e V. 21 apresentam o estudo da adição de p-toluenosulfonato de sódio para razão C/T=1, utilizando como cotensoativo álcool iso-

propílico, TP como tensoativo, querosene como fase orgânica e, como fase aquosa, soluções de p-toluenosulfonato de sódio nas concentrações de 2%, 5% e 10%, respectivamente.

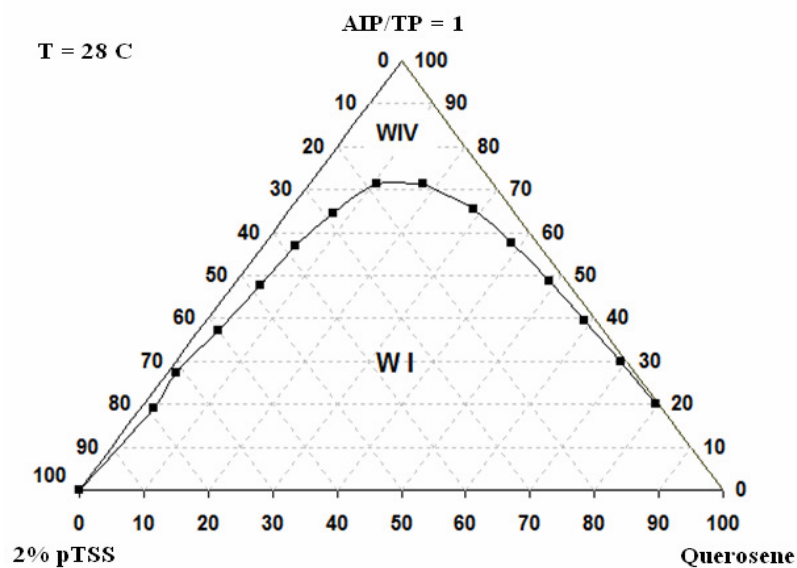


Figura V.19: Diagrama de fases a 28⁰ C com C/T=1. TP, álcool iso-propílico, querosene e 2% de p-tolueno sulfonato de sódio em água.

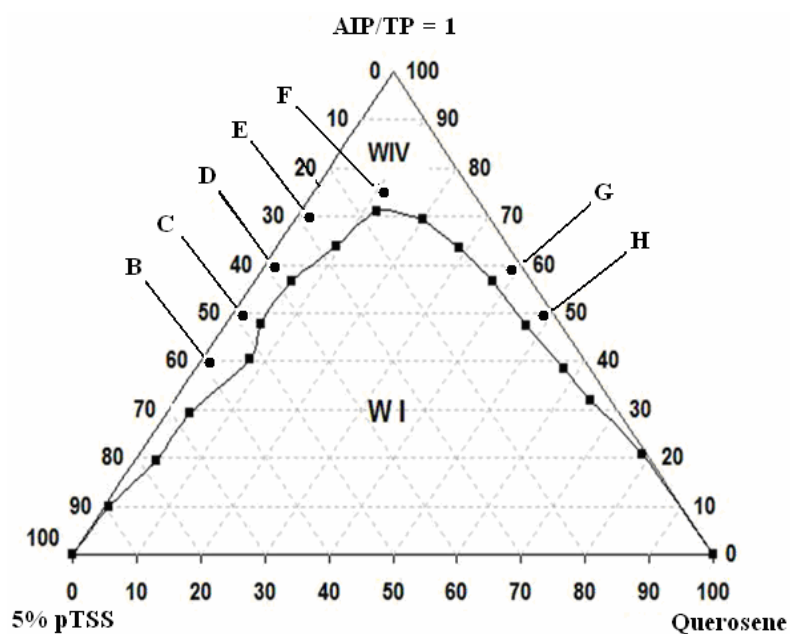


Figura V.20: Diagrama de fases a 28⁰ C com C/T=1. TP, álcool iso-propílico, querosene e 5% de p-tolueno sulfonato de sódio em água.

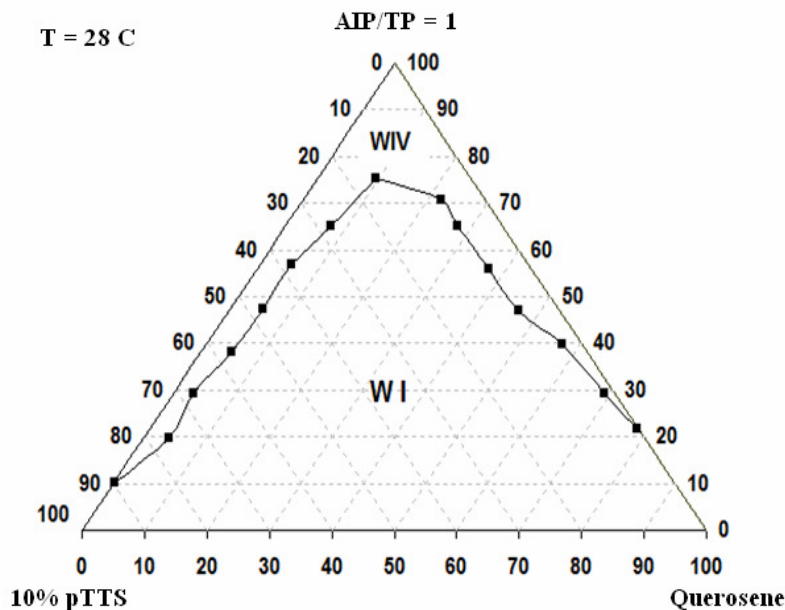


Figura V.21: Diagrama de fases a 28^o C com C/T=1. TP, álcool iso-propílico, querosene e 10% de p-tolueno sulfonato de sódio em água.

Comparando-se as Figuras V.17, V.19, V.20 e V.21 observou-se a influência da adição do hidrótropo ao sistema. No geral, à medida que se aumentou a concentração de p-toluenosulfonato de sódio, aumentou a região de Winsor IV na região rica em água.

Observou-se que entre as concentrações de 0 a 2% de hidrótropo não houve mudança significativa no aumento da região de Winsor IV (Figuras V.17 e V.19). Contudo, de 2% (Figura V.19) a 5% de p-toluenosulfonato de sódio (Figura V.20), observou-se que houve um pequeno aumento na região de Winsor IV tanto na região rica em água quanto a região rica em óleo. Entretanto, aumentando-se a concentração de 5 para 10% não se observou mudanças significativas entre as regiões de Winsor IV (Figura V.20 e Figura V.21, respectivamente).

O aumento das regiões de Winsor IV com a adição do hidrótropo foi possível porque este atua, assim como o tensoativo, diminuindo a tensão interfacial, contribuindo com o aumento da solubilização de mais fase oleosa na microemulsão (Oliveira, 2004).

Para fins de estudo da injeção de microemulsão na recuperação de petróleo, decidiu-se utilizar o diagrama de fases da Figura V.20, ou seja, o diagrama obtido com C/T=1 utilizando-se como tensoativo TP; cotensoativo, álcool iso-propílico; fase

orgânica, querosene e 5% de p-tolueno sulfonato de sódio em água, como fase aquosa. Tal decisão foi devida ao sistema que apresentasse maior região de Winsor IV na região da fase aquosa e também que apresentasse a menor quantidade de hidrótropo.

V. 5 – ESTABILIDADE TÉRMICA DAS MICROEMULSÕES

Um dos grandes motivos de inviabilidade técnica no emprego de tensoativos e microemulsões é a estabilidade térmica, pois, nem sempre o gradiente térmico dos reservatórios possibilitam o emprego destes aditivos (Rosa et al., 2006).

Visando determinar a quais temperaturas as microemulsões são estáveis, utilizando para este propósito análise térmica, decidiu-se partir do diagrama de fases representado na Figura V.20. Para tanto, escolheu-se pontos de microemulsão cujas composições estão apresentadas na Tabela V.5. Há a ausência nesta tabela do ponto A (C/T = 30%, FA = 68% e FO = 2%) devido a não disponibilidade de amostra para as análises térmicas.

Tabela V.5: Escolha dos pontos de microemulsão para determinação da estabilidade térmica.

PONTO	%RAZAO C/T	%FA	%FO
B	40%	58%	2%
C	50%	48%	2%
D	60%	38%	2%
E	70%	28%	2%
F	75%	12%	13%
G	60%	2%	38%
H	50%	2%	48%

A Figura V.22 apresenta o calor por tempo versus a temperatura para os constituintes dos vértices puros: fase aquosa (5 % de p-tolueno sulfonato de sódio), fase orgânica (querosene), tensoativo (TP) e cotensoativo (álcool iso-propílico). Essas curvas de DSC representam a liberação ou absorção de calor com o aumento da temperatura.

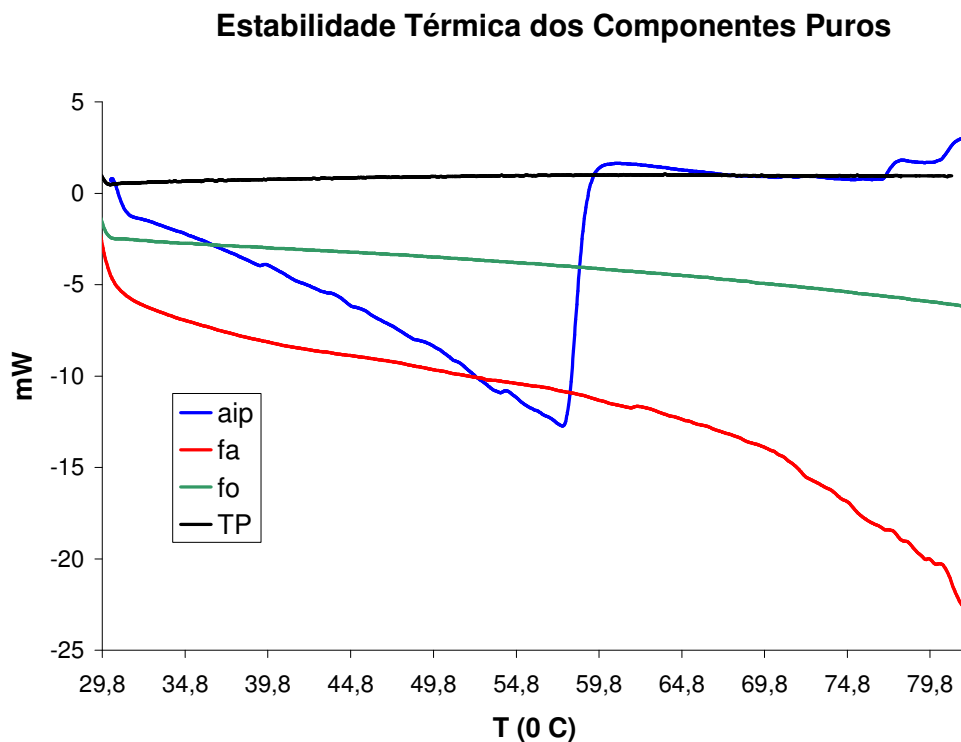


Figura V.22: Estabilidade térmica dos componentes puros.

A partir da Figura V.22 pode-se observar que a fase orgânica (fo) e o tensoativo (TP) não sofrem influência na faixa de temperatura estudada, quando se compara a fase aquosa (fa) e ao álcool (aip). A isto, atribui-se dois fatos distintos. Entre 48-58 °C, para o álcool iso-propílico, encontra-se o ponto de fulgor. Para a fase aquosa, devido à presença da água, que possui alta capacidade calorífica, nota-se a absorção de calor. Entretanto, não há inflexão percebida, o que sugere que nesta faixa de temperatura estudada não há mudança significativa de energia, apenas a absorção de calor para este constituinte.

Uma outra forma de se analisar o comportamento térmico é plotando-se as derivadas dos pontos dos potenciais versus a temperatura, como mostra a Figura V.23. Através desta, observa-se que há uma única mudança significativa encontrada nas derivadas, e é oriunda do álcool iso-propílico.

Derivada do Potencial

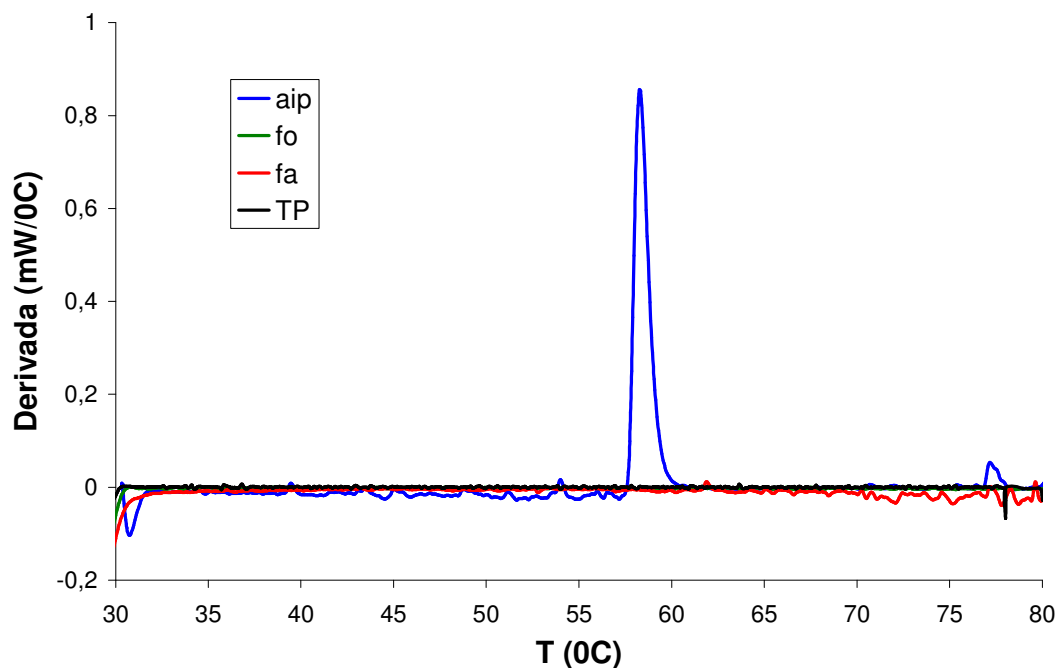


Figura V.23: Comportamento das derivadas do potencial versus temperatura.

A Figura V.24 apresenta o comportamento da estabilidade das microemulsões frente a temperatura dos pontos de microemulsão escolhidos, com diferentes percentuais de C/T, fase aquosa e fase oleosa, constituídos por: TP, álcool isopropílico, querosene e fase aquosa contendo 5% de p-tolueno sulfonato de sódio. A Tabela V.6 apresenta os picos dos potenciais com as respectivas temperaturas obtidos da Figura V.24, exceto o ponto D, cujas triplicadas foram descartadas devido a interrupção elétrica durante os experimentos, o que interferiu significativamente na aquisição das curvas termogravimétricas deste ponto.

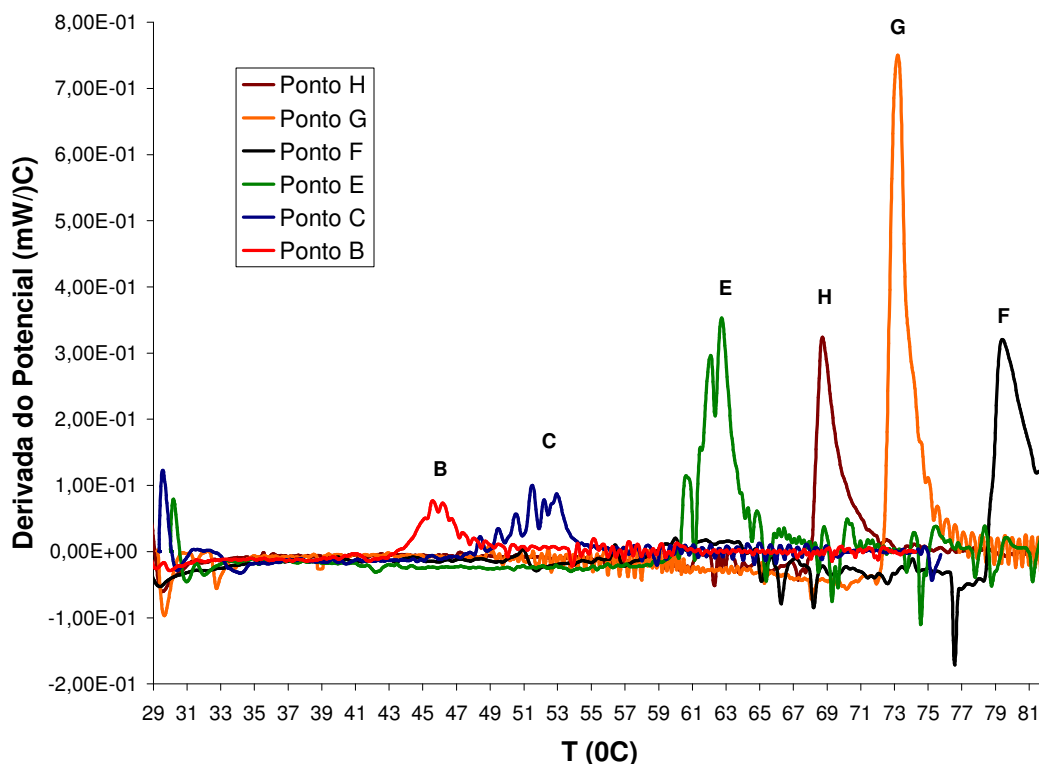


Figura V.24: Estabilidade térmica das microemulsões.

De uma forma geral, observou-se que quando aumenta a matéria ativa, aumenta-se também a temperatura, para todos os sistemas microemulsionados.

Observou-se, também, que ao mudar o tipo de formação micelar (de O/A para A/O, de E para G, respectivamente) a intensidade do pico também aumentou.

O ponto F apresentou a maior temperatura de estabilidade da microemulsão e o maior potencial foi obtido no ponto G. Esse fato pode ser atribuído a mudança da forma micelar, que anteriormente eram predominantemente O/A (pontos B, C e E), passam para o ponto H, formando estruturas micelares do tipo A/O. No caso da mudança do ponto F para o ponto G, a estrutura da microemulsão fica melhor caracterizada por micelas sob a forma de estruturas de bicamadas contínuas e dinâmicas, e com altas concentrações de tensoativos, as microemulsões podem apresentar-se na forma de estruturas lamelares (Scriven, 1977).

Tabela V.6: Apresentação dos picos dos potenciais com suas respectivas temperaturas.

Picos	FO (%)	Razão C/T (%)	Potencial (mW/°C)	Temperatura (°C)
B	2	40	0,068	45,78
C	2	50	0,099	51,87
E	2	70	0,350	62,79
F	13	75	0,318	79,56
G	38	60	0,740	73,23
H	48	50	0,321	68,77

Investigando evidências de que estas temperaturas poderiam representar pontos onde a fase microemulsionada deixaria de existir, fez-se outros experimentos em laboratório, com o auxílio de um banho termostático. De posse dos pontos microemulsionados B, C, E, e H, sob agitação, obteve-se as temperaturas onde se formaram duas fases (Tabela V.7). Esse fato pode ser atribuído a diferentes estruturas micelares decorrentes das diferentes concentrações de tensoativos, que a depender das estruturas micelares formadas, algumas necessitem de mais ou menos energia para a quebra da microemulsão (Garti *et al.*, 1996).

Tabela V.7: Temperatura de investigação dos pontos microemulsionados.

Picos	FO (%)	Razão C/T (%)	Temperatura DSC(°C)	Temperatura (°C)
B	2	40	45,78	44
C	2	50	51,58	53
E	2	70	62,79	62
H	48	50	68,77	66

Analisando-se a Tabela V.7, observou-se que não houve muita diferença entre os resultados obtidos através de experimentos de análise térmica e banho termostático, o que evidencia que a análise térmica diferencial pode ser utilizada como estimativa da temperatura de quebra da microemulsão.

V. 6 – ESTUDO DOS PONTOS DE MICROEMULSÃO NA RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

Após o desenvolvimento dos sistemas microemulsionados, selecionou-se pontos de microemulsão no interior da região de microemulsão rica em água do diagrama de fases constituído por: razão C/T=1 com álcool iso-propílico, TP, querosene, e solução de 5% (g/g) de p-tolueno sulfonato de sódio como fase aquosa (Figura V.20). Os pontos selecionados para aplicação na recuperação de petróleo estão indicados na Figura V.25 e suas respectivas composições estão apresentadas na Tabela V.8.

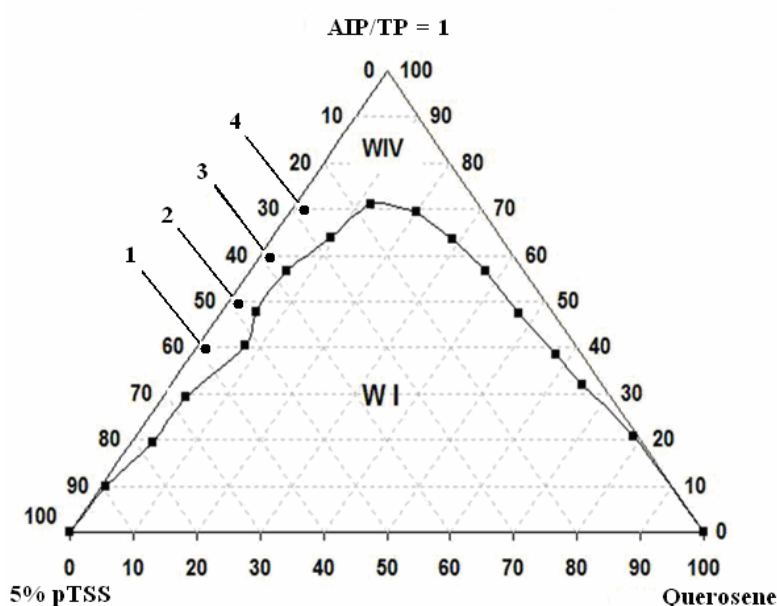


Figura V.25: Seleção dos pontos de microemulsão a serem injetados na recuperação de petróleo.

Tabela V.8: Escolha dos pontos de microemulsão para injeção nos plugs.

PONTO	%RAZAO C/T	%FA	%FO
1	40%	58%	2%
2	50%	48%	2%
3	60%	38%	2%
4	70%	28%	2%

A escolha foi direcionada buscando-se injetar o mínimo de fase orgânica possível (2%) e estudar a influência do aumento da concentração de matéria ativa no desempenho da recuperação de petróleo.

Os pontos A e B foram realizados nas formações *Assu* e *Botucatu*. Na Tabela V.9 são apresentados os resultados obtidos na caracterização dos plugs.

Tabela V.9: Propriedades dos plugs utilizados na recuperação de petróleo.

Plug	Formação	Comprimento	Diâmetro	Volume	Porosidade	Volume
		(cm)	(cm)	total		poroso
				(cm³)	(%)	(cm³)
1 _A	<i>Assu</i>	8,7	3,7	98,67	18,56	18,31
1 _B	<i>Botucatu</i>	5,2	3,35	45,83	22,42	10,27
2 _A	<i>Assu</i>	8,81	3,8	100,08	20,0	20,03
2 _B	<i>Botucatu</i>	5,2	3,35	45,83	22,38	10,25
3 _B	<i>Botucatu</i>	5,2	3,35	45,83	22,40	10,26
4 _B	<i>Botucatu</i>	5,2	3,4	47,21	27,21	12,84

Nota: os subscritos *A* e *B* indicam as formações *Assu* e *Botucatu*, respectivamente.

Os ensaios de injeção dos fluidos foram realizados nos plugs descritos na Tabela V.9. Todos os plugs foram submetidos as quatro etapas de injeção, a saber: saturação com salmoura (solução de KCl a 2% em peso), saturação com petróleo, recuperação convencional e recuperação avançada. Cada plug foi utilizado uma única vez, tendo em vista que após a injeção de fluidos nos plugs suas características são totalmente modificadas pela salmoura e microemulsão (Curbelo, 2006).

Na primeira etapa buscava-se saturar o plug com salmoura, onde foram injetados 20 volumes porosos visando percolar toda a rocha com salmoura, simulando a saturação de água conata no reservatório. Após as saturações de salmoura, seguiram-se as saturações dos plugs com óleo e, por último, foram calculadas as saturações iniciais de óleo para cada plug, de acordo com a Equação III.5. As saturações iniciais dos plugs estão apresentadas na Tabela V.10.

Tabela V.10: Saturações iniciais de óleo nos plugs.

Plug	Formação	S_{oi}	S_{wi}
1 _A	<i>Assu</i>	0,857	0,143
1 _B	<i>Botucatu</i>	0,85	0,15
2 _A	<i>Assu</i>	0,86	0,14
2 _B	<i>Botucatu</i>	0,93	0,07
3 _B	<i>Botucatu</i>	0,72	0,28
4 _B	<i>Botucatu</i>	0,623	0,373

Os experimentos de recuperação foram acompanhados plotando-se o volume recuperado de óleo versus volumes porosos injetados. Durante o experimento do plug C, este apresentou vazamento e foi então descartado, tendo em vista a incerteza das medições de volumes.

Os primeiros experimentos de deslocamento de fluidos foram realizados na formação *Assu* e decidiu-se injetar volumes superiores aos geralmente utilizados, 2 volumes de salmoura e 2 volumes de microemulsão. Foram utilizados para os experimentos da formação *Assu* 3,5 volumes de salmoura e 4 volumes de microemulsão. Essa decisão teve como objetivo verificar se a microemulsão, de fato, contribuiria para a recuperação de petróleo. Os resultados dos experimentos dos plugs 1_A e 2_A estão representados na Figuras V.26 e V.27.

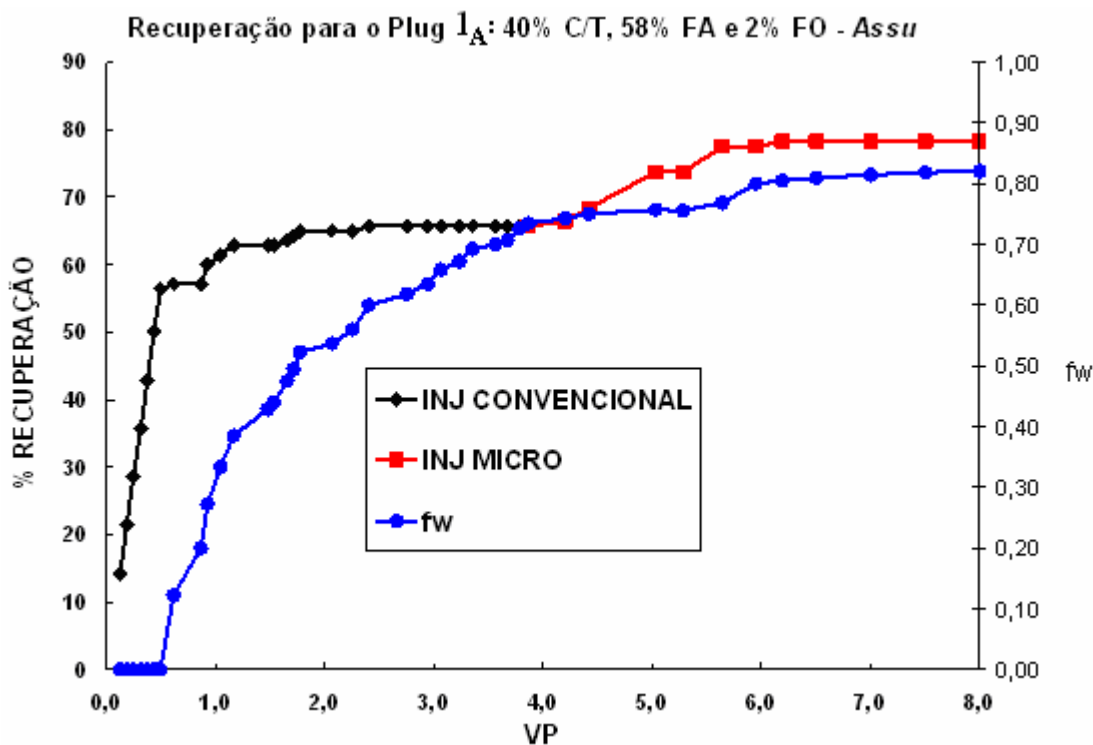


Figura V.26: Recuperação de Petróleo para o Plug 1_A – método convencional (INJ CONVENCIONAL), método especial (INJ MICRO) e fluxo fracionário (fw).

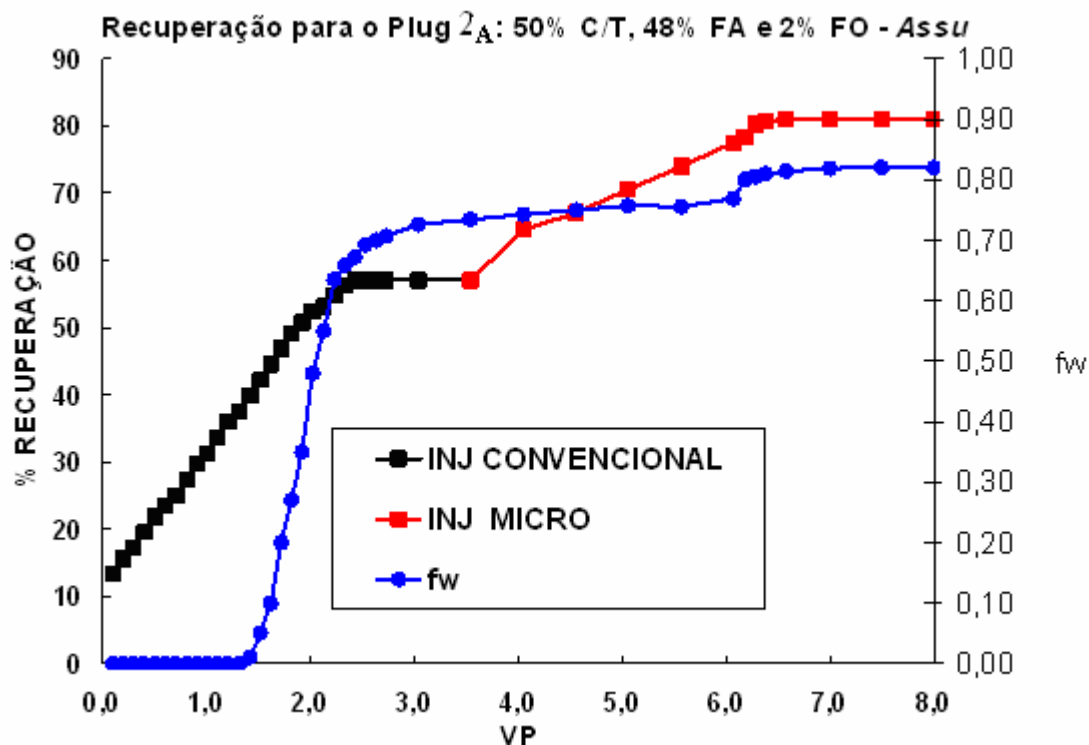


Figura V.27: Recuperação de Petróleo para o Plug 2_A – método convencional (INJ CONVENCIONAL), método especial (INJ MICRO) e fluxo fracionário (fw).

Pela análise das Figuras V.26 e V.27 pode-se observar que tanto para o plug A_A , quanto para o plug B_A , inicialmente, mesmo injetando-se salmoura, não ocorreu a produção de água (até 0,5 volumes poros na Figura V.26 e 1,26 volumes poros na Figura V.27). Esse fato é explicado pela acomodação do fluido injetado nos poros, tendo em vista que o fluido injetado ocupou o espaço do fluido deslocado. Entretanto, há um momento que se inicia a produção de água, conhecido como “breakthrough”. A partir deste instante há uma deficiência no processo de produção de óleo ocasionado pela água, pois como sua mobilidade é diferente da do óleo, esta ultrapassa o banco de óleo e então a eficiência de varrido no reservatório é ineficiente, ou seja, há uma saturação de óleo residual, que pelo método convencional não se consegue produzi-lo (Rosa et al., 2006; Lake, 1989).

Conforme os resultados obtidos pelos experimentos das Figuras V.26 e V.27, foram injetados até 3,5 volumes porosos de salmoura para os plugs 1_A e 2_A . Observou-se que não se conseguia recuperar mais do que 65,70 % do óleo original para o plug 1_A e 55 % para o plug 2_A .

Contudo, em ambos os casos foram injetados aproximadamente 4 volumes porosos de microemulsão, após 3,5 volumes de salmoura, e então foi observado que inicialmente, das duas microemulsões injetadas, apenas a microemulsão B_A aumentou significadamente a recuperação ao se injetar a microemulsão. Entretanto, depois de aproximadamente 2 volumes porosos de microemulsão injetados, observou-se o incremento da recuperação de petróleo devido à microemulsão em ambos os sistemas. No sistema 2_A , após 2 volumes porosos injetados, a recuperação continuava a aumentar até aproximadamente 3 volumes porosos. Entretanto, para o sistema 1_A com 2 volumes porosos injetados de microemulsão, praticamente atingiu-se o patamar máximo de recuperação.

O aumento da recuperação do petróleo devido à injeção de microemulsão se deve ao fato de que os métodos químicos atuam justamente na saturação de óleo residual. As microemulsões atuam de forma a homogeneizar a frente do banco de fluido injetado, minimizando as interações entre os fluidos e dos fluidos com a rocha e que associada a sua viscosidade, geralmente maior que a da salmoura, atua na diminuição da razão de mobilidades, impedindo a formação de caminhos preferenciais (Albuquerque, 2008; Rosa *et al*, 2006; Lake, 1989).

A Tabela V.11 apresenta os dados de recuperação de petróleo em função das eficiências de deslocamento calculadas a partir das Equações IV.6, IV.7 e IV.8.

Tabela V.11: Dados de Recuperação para os plugs: 1_A (40% C/T, 58% FA e 2% FO – formação *Assu*) e 2_A (50% C/T, 88% FA e 2% FO – formação *Assu*).

Propriedade	Plug 1_A	Plug 2_A
K (mD)	23,4	21,9
S_{oi}	0,857	0,86
$S_{or-convencional}$	0,33	0,553
$S_{or-microemulsão}$	0,215	0,341
E_{Dc}	61,43 %	35,73 %
E_{Dme}	34,81 %	38,3 %
E_{DT}	74,86 %	60,34 %
% OIP convencional	65,70 %	57 %
% OIP microemulsão	39,19 %	56,36 %
% OIP total	79,1 %	81,3 %

A partir dos dados da Tabela V.11 observou-se que há uma diferença entre eficiência de deslocamento e percentual de óleo recuperado. A eficiência de deslocamento é definida levando-se em conta as saturações de óleo, ou seja, quanto de óleo foi efetivamente retirado dos poros do plug e, no percentual de recuperação, leva-se em conta o percentual recuperado do óleo original, ou seja, a fração recuperada de óleo (Rosa *et al.*, 2006).

Analisando ainda os dados da Tabela V.11 observou-se que ambos os pontos de microemulsão obtiveram valores de eficiência de recuperação muito próximas, 79,1% (1_A) e 81,3% (2_A), entretanto, quando se comparam as eficiências de deslocamento pelo método convencional (E_{Dc}), observou-se que o plug 1_A (61,43 %) obteve uma eficiência convencional maior que a do plug 2_A (35,73 %). A esse fato pode ser atribuída a diferença de heterogeneidade entre os plugs e a própria heterogeneidade da formação *Assu* (Paulino, 2007).

Quando se comparou as eficiências de deslocamento pelo método especial (E_{Dme}), observou-se o oposto da eficiência de deslocamento convencional; para o 1_A, 34,81 %, e para o plug 2_A, 38,3%. O plug 2_A teve uma eficiência de deslocamento maior devido o processo convencional de recuperação ter sido ineficiente e, por conseguinte, ter deixado uma saturação de óleo residual maior (0,553), contra 0,33 do plug 1_A. Isso demonstra que a microemulsão foi eficiente na atuação da recuperação

de petróleo, pois agiu diretamente no óleo residual. Geralmente, quanto maior a saturação residual, maior a atuação do método químico (Lake, 1989).

Devido à disparidade entre as eficiências de deslocamento convencionais, o plug 1_A apresentou uma eficiência de deslocamento total (E_{DT}) maior que o plug 2_A, 74,86 % e 60,34 %, respectivamente. Este fato é atribuído a saturação de óleo residual no plug 1_A ser menor do que a do plug 2_A, ou seja, ao final das injeções consecutivas de água e microemulsão, mesmo o plug 2_A tendo conseguido recuperar mais óleo, sobretudo na etapa do método especial, a etapa convencional para o plug 2_A foi menos eficiente do que para o plug 1_A (Tabela V.11).

Outro ponto a ser destacado é que com o aumento de matéria ativa conseguiu-se uma eficiência de recuperação maior. A diferença de recuperação entre os plugs 1_A e 2_A foi de 2,2%, onde o plug 2_A obteve maior eficiência de recuperação. Isto se deve ao fato de que com o aumento da concentração de tensoativos há uma interação mais efetiva entre o tensoativo e a rocha e uma diminuição das tensões interfaciais entre o óleo e a água, favorecendo assim uma minimização da saturação de óleo residual.

Após os experimentos realizados com a formação *Assu*, prosseguiram-se os estudos com a formação *Botucatu*. Inicialmente, ao definir o planejamento deste trabalho, previa-se trabalhar apenas com a formação *Assu*, entretanto, por motivos de aquisição de plugs, resolveu-se adquirir os plugs da formação *Botucatu*.

Durante o experimento do plug 3_B ocorreram vazamentos, o que resultou no descarte deste experimento e, portanto, a não interpretação nos resultados de recuperação de petróleo para essa composição de microemulsão.

As Figuras V.28, V.29, V.30 e a Tabela V.12 apresentam os resultados dos experimentos de recuperação de petróleo desenvolvidos para os plugs 1_B, 2_B, e 4_B para a formação *Botucatu*.

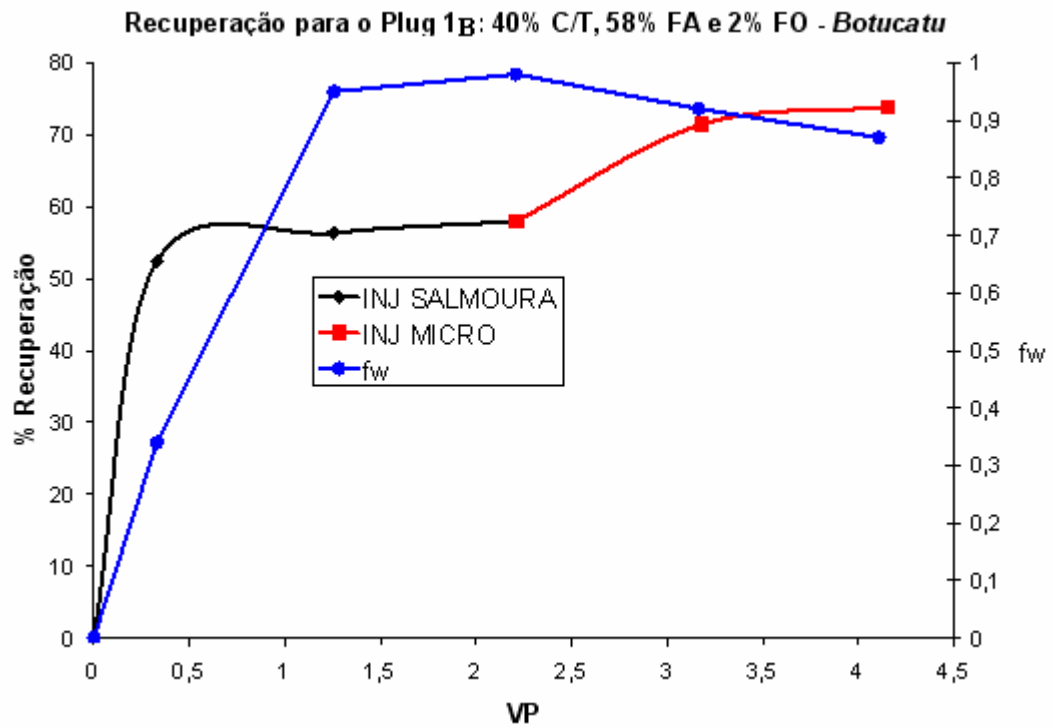


Figura V.28: Recuperação de Petróleo para o Plug 1_B – método convencional (INJ CONVENCIONAL), método especial (INJ MICRO) e fluxo fracionário (fw).

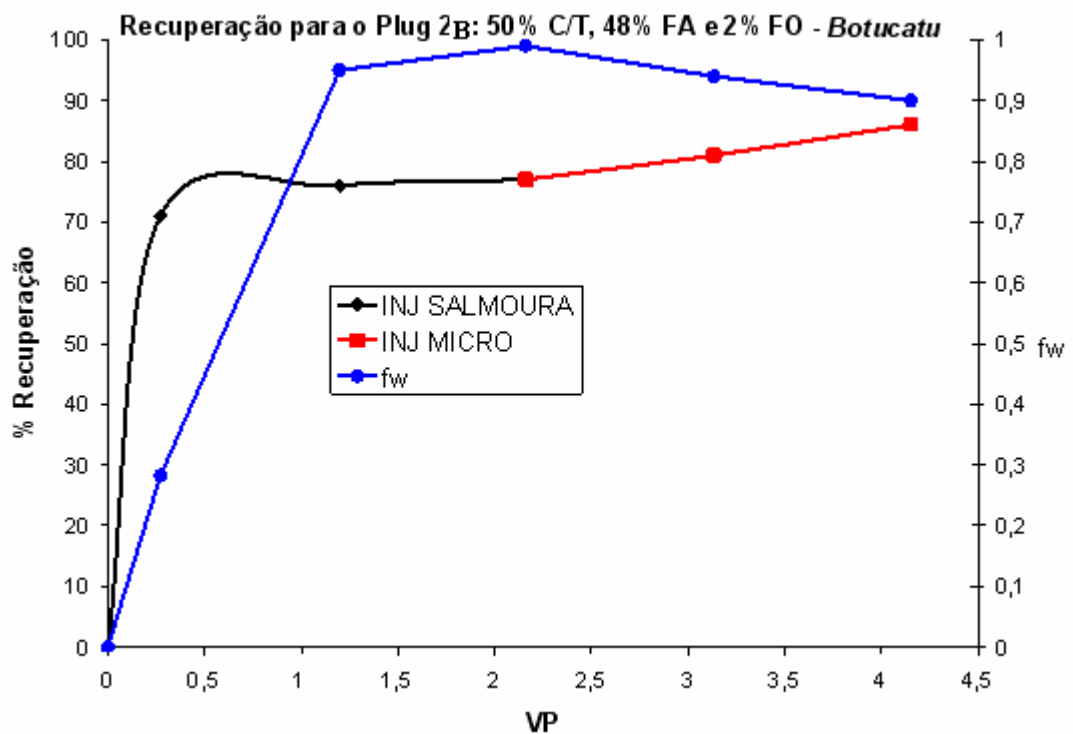


Figura V.29: Recuperação de Petróleo para o Plug 2_B – método convencional (INJ CONVENCIONAL), método especial (INJ MICRO) e fluxo fracionário (fw).

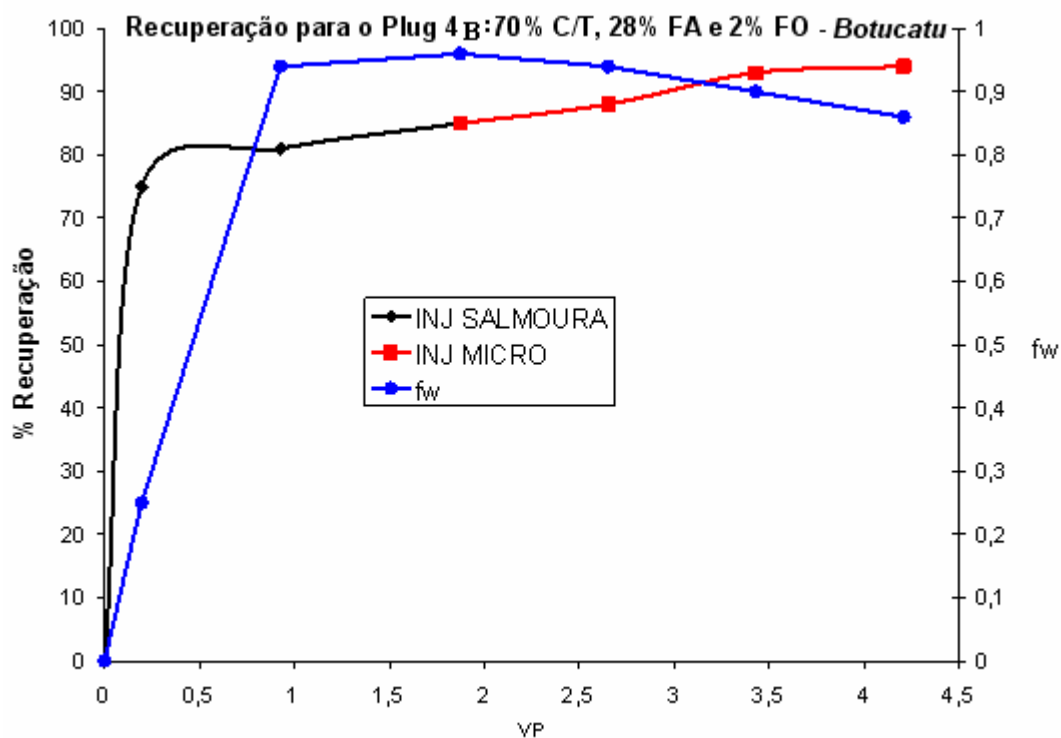


Figura V.30: Recuperação de Petróleo para o Plug 4_B – método convencional (INJ CONVENCIONAL), método especial (INJ MICRO) e fluxo fracionário (fw).

Tabela V.12: Dados de Recuperação para os plugs: 1_B (40% C/T, 58% FA e 2% FO – formação *Botucatu*), 2_B (50% C/T, 88% FA e 2% FO – formação *Botucatu*) e 4_B (70% C/T, 28% FA e 2% FO – formação *Botucatu*).

Propriedade	Plug 1 _B	Plug 2 _B	Plug 4 _B
K (mD)	46	41,6	42,4
S_{oi}	0,850	0,974	0,855
$S_{or-convencional}$	0,357	0,229	0,129
$S_{or-micromemulsão}$	0,223	0,139	0,052
E_{Dc}	57,90%	76,43 %	84,85 %
E_{Dme}	37,53 %	39,10 %	60 %
E_{DT}	73,81 %	86 %	94 %
% OIP conv	57,94 %	77 %	85 %
% OIP micro	18,48 %	39,13%	60 %
% OIP total	73,81 %	86 %	94 %

Analisando as Figuras V.28, V.29 e V.30, a Tabela V.12 e comparando aos experimentos da formação *Assu* (Figura V.26, Figura V.27 e a Tabela V.11), observou-se que no geral, as eficiências de recuperação são maiores para a formação *Botucatu*, quando se comparam os pontos 1_A com 1_B e 2_A com 2_B.

Tal fato é devido a rocha *Botucatu* ser mais homogênea e favorecer o deslocamento da água, devido as suas permeabilidades serem maiores. Reforçando tal explicação, vem da observação para todos os experimentos da formação *Botucatu*, que com 1 volume poroso injetado o fluxo fracionário é elevado; 0,95; 0,94 e 0,97 para os plugs 1_B, 2_B e 4_B, respectivamente; contra 0,27 e 0, para os Plugs 1_A e 2_A, respectivamente.

Ainda da Tabela V.12, observou-se que à medida que se aumenta a quantidade de matéria ativa, e portanto, a concentração de tensoativo no sistema, aumentou-se a eficiência de deslocamento da microemulsão (E_{Dme}), para todos os plugs da formação *Botucatu*.

Analisando todos os dados de Recuperação observou-se que o sistema microemulsionado que apresentou o maior percentual de recuperação foi o plug 4_B (70% C/T, 28% FA e 2% FO – formação *Botucatu*) com 94 % de recuperação total e o sistema que apresentou o menor percentual de recuperação foi de 73,81 % para o plug 1_B (40% C/T, 58% FA e 2% FO – formação *Botucatu*). Esse comportamento do plug 1_B, em ter conseguido um percentual mais baixo que o Plug 1_A, pode ser devido a imperfeições neste último plug, devido o arenito *Botucatu* ser mais permeável e também mais homogêneo do que o *Assu*.

Comparando-se ainda os sistemas A e B para as formações *Assu* e *Botucatu*, na primeira ficou evidenciada que os sistemas microemulsionados foram eficazes na recuperação de petróleo, embora que para que se conseguir recuperações superiores a 50 %, necessitou-se de pelo menos 2 volumes porosos injetados; entretanto, para apenas 1 volume poroso injetado na segunda, atingiu-se praticamente a eficiência máxima de recuperação convencional, que em maioria foram superiores a 70 % (57,6 % para 1_B, 76,2 % para 2_B e 82% para 4_B).

CAPÍTULO VI: CONCLUSÕES

VI – CONCLUSÕES

Após o desenvolvimento desta tese pôde-se chegar às seguintes conclusões:

Através do planejamento experimental desenvolvido para a síntese do CDS, observou-se que as melhores condições para a obtenção deste tensoativo são: razão molar de cardanol hidrogenado / H_2SO_4 1: 4,5; como agente neutralizante utilizar o NaOH e temperatura de 50 °C.

O estudo de micelização para o CDS mostrou que o processo de micelização foi espontâneo e ao se adicionar eletrólitos ao sistema observou-se a diminuição da *cmc*. Ao se analisar o efeito da temperatura, verificou-se que o valor da *cmc* diminuiu com a temperatura (30 a 40 °C) e voltou a aumentar (40 a 50 °C) na faixa investigada.

A determinação dos parâmetros de adsorção pelo modelo de Frumkin mostrou bom ajuste. Observou-se que em todos os sistemas estudados o excesso superficial aumentou com o aumento da concentração do CDS até o valor da *cmc*, em seguida, ele permaneceu em um nível constante. O sistema NaCl 0,25 mol/L obteve o menor excesso superficial, para todas as temperaturas estudadas.

Analisando o efeito da temperatura, também foi observado que de 30 °C até 40 °C, existe um aumento do excesso superficial para todos os sistemas. Contudo, de 40 °C até 50 °C o excesso superficial diminuiu, sugerindo que entre 30 °C e 40 °C houve uma mudança na agregação micelar.

Estudou-se a obtenção de sistemas microemulsionados, escolhendo-se como co-tensoativo álcool n-butanol, TP (tensoativo), com razão C/T=1, querosene (fase aquosa) e água. Observou-se que quando se utilizou o n-butanol para a confecção de diagramas de fases não foram encontradas regiões de Winsor IV, nem com razão C/T=1 e nem C/T = 2.

Mudando-se o co-tensoativo de n-butanol para álcool iso-propílico e utilizando-se o sistema composto por TP, querosene e água, com razão C/T=1 observou-se que havia a existência de duas regiões: Winsor IV e Winsor I, com predominância desta

última. E, ao se aumentar a razão de $C/T=1$ para $C/T=2$ não foi observado mudança significativa na Região de Winsor IV na região rica em água.

Dos diagramas de fases estudados escolheu-se o diagrama composto por TP, álcool iso-propílico, com razão $C/T=1$, querosene e estudou-se a adição de hidrótopo (p-tolueno-sulfonato de sódio) na fase aquosa. Observou-se que com a adição de 5% de p-tolueno sulfonato de sódio em água, obteve-se a maior região de Winsor IV na região rica em água. Tal fato contribuiu para a escolha desse sistema nos experimentos de recuperação de petróleo.

O estudo de análise térmica via DSC para a estabilidade térmica das microemulsões permitiu prever, para os pontos B, C, E, F, G e H as possíveis temperaturas de quebra da microemulsão desses pontos estudados no diagrama de fases constituído por TP, álcool iso-propílico, razão $C/T=1$, querosene e 5% de p-tolueno sulfonato de sódio em água. E, experimentos posteriores comprovaram que os pontos B, C E e H foram bem estimados via DSC.

Viu-se ainda que ao aumentar a concentração de matéria ativa aumentava-se a temperatura de estabilização e o potencial energético, e que ao mudar o tipo de formação micelar (de O/A para A/O) a intensidade do pico também aumentou. O ponto que apresentou o maior potencial energético foi o ponto G, 60% C/T, 2 % FA e 48% FO, ($0,740 \text{ mW}^{\circ}\text{C}$) e o ponto F, 75% C/T, 12% FA e 13% FO, apresentou a maior estabilidade térmica ($79,56^{\circ}\text{C}$).

Os experimentos realizados para a formação *Assu* comprovaram que as microemulsões agiram diretamente na saturação residual de óleo. Viu-se também que ao se aumentar a concentração de matéria ativa, aumentava-se a eficiência de recuperação. As eficiências de recuperação para as microemulsões 1_A e 2_A , para a formação *Assu*, foram de 39,19 % e 56,36 %, respectivamente. E, como eficiências totais de recuperação, 79,1 % para 1_A e 81,3 % para 2_A .

Para a formação *Botucatu* comprovou-se também que à medida que se aumentava a quantidade de tensoativo aumentava-se a eficiência de recuperação da

microemulsão e que no geral, todas as eficiências de recuperação (as convencionais, as de microemulsão e as totais) foram maiores que as eficiências da formação *Assu*.

As eficiências de recuperação de microemulsão para a formação *Botucatu* dos pontos 1_B, 2_B e 4_B foram de 18,48 %, 39, 13% e 60 %, respectivamente; e, para eficiências totais de 73,81 % (1_B), 86 % (2_B) e 94 % (4_B).

Embora as temperaturas de quebra das microemulsões injetadas não tenham superado 80 °C, o que pode inviabilizar a aplicação em reservatórios com temperaturas superiores a esta, o estudo de sistemas microemulsionados na recuperação de petróleo mostrou que a utilização do sistema TP, álcool iso-propílico, com razão C/T=1, querosene e 5% de p-tolueno sulfonato de sódio em água foi eficaz no deslocamento de óleo nos arenitos *Assu* e *Botucatu*, pois os pontos microemulsionados escolhidos para esses testes atuaram diretamente na saturação de óleo residual.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

ABOOFAZELI, R. ; BARLOW, D.J.;LAWRENCE, M. J. Particle size analysis of concentrated phospholipids microemulsions: I. Total intensity light scattering American Association of Pharmaceutical Scientists, 2, p. 1-13, 2002.

ALBUQUERQUE, H. S. *Obtenção e Aplicação de Sistemas Microemulsionados na Recuperação Avançada de Petróleo.* 120p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DQ/PPGQ, 2008.

ALLINGER, N. L; CAVA, M. P.; DE JONGH, DON C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. Química Orgânica. Guanabara, Rio de Janeiro, 1982.

AMIN, R. e SMITH, T. N. *Fluid Phase Equilibria.* Interfacial Tension and Spreading coefficient under reservoir conditions, n 142, p. 231-241, 1998.

AUSTED, T.; MATRE, B.; MILTER, J.; SAEVAREID, A.; OYNO, L. Spontaneous oil expulsion from oil-and water-wet low permeable chalk material by imbibition of aqueous surfactant solutions. *Coloids and Surface A*, 137, p. 117-129, 1998.

AUSTED, T.; FJELDE, I., VEGGELAND, K. Adsorption VI: Nonequilibrium adsorption etoxylated sulfonate onto reservoir cores in presence of xanthan. *Journal of Petroleum Acience and Engineering*, n 12, p.01-08, 1994.

ARAÚJO, R. S. *Desenvolvimento de processos a partir de óleos vegetais: aplicação às reações de sulfatação e epoxidação.* 217p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ/PPGEQ, 1994.

ATWOOD. D; FLORENCE, A .T. *Surfactants Systems. 1 ed.*, London: Chapman and Hall,1985.

BABADAGLI, T. *Colloids and Surface A: Phisicochem. Eng. Aspects*. Selection the proper enhanced oil recovery fluid for efficient matrix recovery in fratured oil reserrvoirs. N 223, p. 157-175, 2003.

BARBOSA, L. C. F.; MEZZOMO, R. F. Síntese e Avaliação de Tensoativos a partir de matérias-primas nacionais. Relatório Único – Petrobrás/CENPES: 1 117, 1991.

BARROS NETO, E. L. *Extração de Cobre Utilizando Microemulsões: Otimização e Modelagem*. 138p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ/PPGEQ, 1995.

BAVIERE, M. Basics Concepts in Enhanced Oil Recovery Process. Elsevier Applied Sciences SCI, V. 33, p. 4-23, 1991.

BLAKEY, B. C.; LAWRENCE, A. S. C. *Disc. Faraday Soc.*, Vol. 18, p. 268, 1954.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. *Statistics for Experiments*, New York: John Wiley & Sons, inc., 2 ed., 1978.

BURLEY, R.W.; NUTT,C.W.; BAYAT, M. G. Studies of Fluid Displacement by Foam in Porous Media. *Chem. Eng. Res. Des.*, vol 62, 1984.

CASERO I, SILICIA D, RUBIO S, PÉREZ BENDITO D. Analytical potential of mixed micelle-based methodology for the determination of ionic surfactants. *Analytica Chimica Acta* 345, 75-86,1997.

CASTRO DANTAS, T. N., DANTAS NETO, A. A. e MOURA, E. F. Microemulsions systems applied breakdown petroleum emulsions. *Journal of Petroleum Acience and Engineering*, n 32, p.145-149, 2001.

CASTRO DANTAS, T. N., MOURA, E. F, SCATENA H. Jr, DANTAS NETO, A. A. e GURGEL, A . Micellization and Adsorption Thermodynamics of novel ionic

Surfactants at fluid Interfaces. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n 207, p.243-252, 2002.

CASTRO DANTAS, T. N., VALE, T. Y. F., DANTAS NETO, A. A., SCATENA H. Jr, e MOURA, M. C. P. A. Micellization Study and Adsorption Properties an Ionic Surfactant Synthesized from Hydrogenated Cardanol in air-water in air-brine interfaces. *Colloid Polym. Sci.*: 287, p.81-87, 2009.

CHEN, L. J., LIN, S. Y., HUANG, C. C., CHEN, E. M. Temperature dependence of critical micelle concentration of polyoxyethylenated non-ionic surfactants. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 135, 175-181, 1998.

CHIU, Y. C.; KUO, P. R. An empirical correlation between low interfacial tension and micellar size and solubilization for petroleum sulfonates in enhanced oil recovery. *Colloids and Surface A*, n. 235, p. 235-244, 1998.

CAUDLE, B. H.; WITTE, M. D. J. *Pet. Tech.*, 63, 1959.

CORTI, M.; MINERO, C.; PIAZZA, R. Fast measurement of the consolution curve of nonionic solutions: A turbidimetric method. *Colloids and Surfaces*, 12, 1984, 341-356., 1984.

CURBELO, F. D. S. *Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos*. 217p. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ/PPGEQ, 2006.

CURBELO, F. D. S., SANTANNA, VANESSA S., BARROS NETO, E. L., DUTRA JR, T. V., CASTRO DANTAS, T. N., DANTAS NETO, A. A., GARNICA, A. I. C. Adsorption of nonionic surfactants in sandstones. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 293, 1-4, 2007.

DAKE, L. P. *Fundamentals of Reservoir Engineering*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1978.

DAVIES, O. L. *The design and Analysis of Industrial Experiments*, New York, 1978.

DeNUNZLO, M. J. Tensoativos e suas aplicações básicas. *Aerosol & Cosméticos*, p. 14-24, 1990.

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

DUANE, H.S. *Comparision of Emulsion With Phase Diagrams of Systems in whith They Form*. In: **SCHICK, M. J.; FOWKES, F. M.**, *Microemulsion Systems*, Marcel Dekker Inc., p. 84-85, New York, 1987.

FERNANDES, M. A. B., SANTIAGO, M. M. F., GOMES, D. F., MENDES FILHO, J., FRISCHKORN H., LIMA, J. O. G. A origem dos cloretos nas águas subterrâneas na cgapada do Apodi – Ceará. *Águas Subterrâneas*, v. 19, n. 1, p. 25-34, 2005.

FJELDE, I., AUSTAD, T., MILTER, J. Adsorption VII. Dynamic adsorption of a dual surfactant system onto reservoir cores at seawater salinities. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 13, 193-201, 1994.

FLOCKHART, B.D. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol 67, n 484, 1961.

GALL, J. J. W. Steam diversion by surfactants. SPE 14390, 1985.

GARTI, N.; ASERIN, A.; EZRAHI, S.; TIUNOVA, I. BERKOVIC, G. Water Behavior in Nonionic Surfactant Systems I: Subzero Temperature Behavior of Water in Nonionic Microemulsions Studied by DSC. *Journal of Colloids and Interface Science*, v.178, 60-68, 1996.

GREEN, D. W. e PAUL G. Enhanced Oil Recovery, SPE Textbook Series, p. 101-178, vol.6, 1998.

GREEN, M. K.; ISAACS, E. E. Laboratory investigation on the use of foam forming surfactants during steam injection. *Petroleum Society of CIM*. 1986.

GRIFFIN, W. C.: *Journal Soc. Cosmetics Chemistry*, V.5, p.249, 1954.

GROGGINS, P. H. Unit Process in Organic Synthesis. 5. ed. Tokyo: Kōgakusha Co., Ltd. p. 303, 1952.

GURGEL, A.; MOURA, M. C. P. A.; CASTRO DANTAS, T. N.; BARROS NETO, E. L.; DANTAS NETO, A. A. A Review on \chemical Flooding Methods Applied in Enhanced Oil Recovery. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v. 2, n. 2, p. 83-95, 2008.

HAMIDA, F. M., DEMIRAL B. M. R., SHALLCROSS, D. C., CASTANIER, L. M.; BRIGHAM, W. E. Further Characterization of Surfactants as Steamflood Additives. *SPE 20065*, 1990.

KRAFFT, F.; WIGLOW, H. *Chem. Bericht*, V. 28, p. 2566, 1985.

KESSEL, D.G. *Chemical flooding – Status report*. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 2, p. 81-101, 1989.

LAKE, L.W. *Enhanced oil recovery*. New Jersey: Prentice Hall, 1989.

LEVITT, D. B.; JACKSON, A. C.; HEINSON, C.; BRITTON, L. N.; MALIK, T.; DWARAKANATH, V. POPE, G. A. Identification and evaluation of eighth-performance EOR surfactants. SPE n^o 100089, 2006.

LINDMAN. B.; DANIELSSON, I. The definition of microemulsion. *Colloids and*

Interface Science, n. 3, 391-392, 1981.

LIU, Q.; DONG, M.; MA, S.; TU, Y. Surfactant enhanced alkaline flooding for western Canadian heavy oil recovery. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 293, p. 63-71, 2007.

MARTEL, R.; HEBRT, A.; LEFEBVRE, R.; GELINAS, P. GABRIEL, U. Displacement and sweep efficiencies in a DNAPL recovery test using micellar and polymer solutions injected in a five-spot pattern. *Journal of Contaminant Hydrology*, v.75, p.1-79, 2004.

MOTOMURA, K., IWANAGA, S., YAMANAKA, M., ARATONO, M. MATUURA, R. Thermodynamic studies on adsorption at interfaces V. Adsorption from micellar solution. *J. Colloid Interface Sci.* 86,151-157, 1982.

MUIJS, H.M. AND KEIJZER, P.P.M. Steam Foam Process. U. S. Patent 4.693.311, September 15, 1987.

MILWIDSKY, B. M.; HOLTZMAN, S. Sulphonation of Castor Oil by Means of SO₃. *Sap/Cosmetics/ Chemical Specialties*, 1972.

MOURA, E. F. *Estudo hidrodinâmico e operacional no extrator Morris utilizando o sistema água-ácido acético-metilsobutilcetona*. 173p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1994.

MOURA, E. F. *Síntese de novos tensoativos aminados do óleo de mamona e estudo de soluções micelares e microemulsionadas na inibição de corrosão de aço-carbono*. 233p. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 2002.

NOME, F.; NEVES, A. ; IONESCU, L. G.: *Solution behavior of surfactant: theoretical and applied aspects*. New York: Ed.2, V. 2, 1982.

NGUYEN T. T.; YOUSSEF, N. H; MCINERNEY, M. J.; SABATINI, D. A. Rhamnolipid Biosurfactant mixtures for Environmental Remediation. *Water Research*, v. 42, p. 1735-1743, 2008.

OLIVEIRA, M. C. K. *Remediação de solos contaminados por compostos orgânicos utilizando-se microemulsões*. 212p. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2004.

PAULINO, L. C. *Estudo de Sistemas Microemulsionados utilizando água do mar na Recuperação Avançada de petróleo*. 123p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ/PPGEQ, 2007.

PERUCH, M. G. B. *Adsorção de Corantes Têxteis em solução aquosa sobre Carvão Ativado e alumina ativada*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis: DEQ/PPGEQ, 2001.

PRINCE, L.M. *Micromulsion: Theory and Practice*, Academic Press, New York, 1977.

RIBEIRO NETO, V. C. *Desenvolvimento de Sistemas a Base tensoativos para a Recuperação de Petróleo*. 111p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ/PPGEQ, 2007.

ROBB, I. D. *Microemulsions*, Plenum Press, New York, 1982.

ROBERTS, D. W.; WILLIAMS, D. L. Formation of Sultones in Olefins Sulphonation. *Jaocs*, Vol 67, December 1990.

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

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*. Editora Iterciência, Rio de Janeiro, RJ., 2006.

ROSEN, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons Inc., USA, 1978 .

ROSEN, M.J., DAHANAYAKE, M. *Industrial Utilization of Surfactants: Principles and Practice*. AOCS, Illinois, 2000.

ROUVIERE, J.; FAUCOMPRE, B. Phase diagram of the system sodium n-octylbenzene sulfonate/water/n-pentanol. *FEBS Letters*, v.172, 75-79, 1983.

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

SANTOS, C. T. *Preparação e propriedades de microemulsões de cera de carnaúba*. 111p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ/PPCEQ, 1994.

SATTERFIELD, C. N. Adsorption. In: *Heterogeneous catalysis in Practice*. Massachusetts Institute Tec. McGraw-Hill, 1980.

SCHOTT, H. Comparing the Surface Chemical Properties and the Effect of Salts on the Cloud Point of a Conventional Nonionic Surfactant, Triton X-100 and of Its Oligomer, Triton WR-1339. *Journal of Colloids and Surface Science*, n 205, p. 496-502, 1998.

SCRIVEN, L. E. *Micellization, Solubilization and Microemulsions*, Plenum Press, Vol. II, p.877-893, New York, 1977.

SCRIVEN, L.E. Nature, N^o 263, p.123, 1976. In **ROBB, I.D.** *Microemulsions*. 1^a Ed., New York Plenum Press, 1982.

SCHULMAN, J. H.; MONTAGUE, J.M. Trans Faraday Soc., N° 42B, p. 165, 1976.
In: **ROBB, I. D.** *Microemulsions*. 1^a Ed., New York Plenum Press, 1982.

SCHULMAN, J. H.; MONTAGUE, J.M. *Formation of Microemulsions by Aminoalkyl Alcohols*, Acad.SCI.,92, 366, 1961.

SOMASUNDARAN.; LEI ZHANG, P. Adsorption of mixtures of nonionic sugar-based surfactants with other surfactants at solid/liquid interfaces: I. Adsorption of *n*-dodecyl- β -D-maltoside with anionic sodium dodecyl sulfate on alumina. *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 302, p.20-24, 2006.

STASIUK, E. N. B. e SCHRAAM, L. L. *Journal of Colloids and Surface Science*. The temperature dependence of the critical micelle concentrations of foam-forming surfactants, 178, p. 324-333, 1995.

STOLL, R. D.; GUDENAL, H. W.; LUPIK. Mobility control for Steam flooding with high temperature resistant additives. *SPE International Symposium*, 1991.

THOMAS, J. E.; TROGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; FILHO, C. V.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; SOUZA FILHO, J. E.; PAULA, J. L.; DE ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S., BARRAGAN, R.V. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Interciência, Rio de Janeiro, 1 ed, p. 2-42, 2001.

VALE, T. Y. F. *Síntese de tensoativos a partir de matérias-primas regionais visando aplicação na recuperação de petróleo*. 120p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DQ/PPGQ, 2002.

VARADE, D., JOSHI, T., ASWAL, V. K., GOYAL, P. , HASSAN, P. A., BAHADUR, P. Effects of salt on the micelles of cetyl pyridinium chloride. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 259, 95-101, 2005.

VIANA, F.A. *Obtenção de Novos Tensoativos a Partir de Óleos Vegetais: Processo, Caracterização e Avaliação Econômica* Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ/PPGEQ, 1994.

WINSOR, P. A . Hydrotropy, solubilization and related emulsification process I to VIII. *Trans. Faraday Society*, 1948.

ZHENSHAN, H.; ZHIPING, L.; WANG,. H. The interaction of sodium dodecyl sulfonate and petroleum sulfonate with nonionic surfactants (Triton X-100, Triton X-114). *Colloids and Surface A*, n. 243, p. 243-249, 1999.

ANEXOS

***ANEXO I: CURVA DE
CALIBRAÇÃO DO POROSÍMETRO***

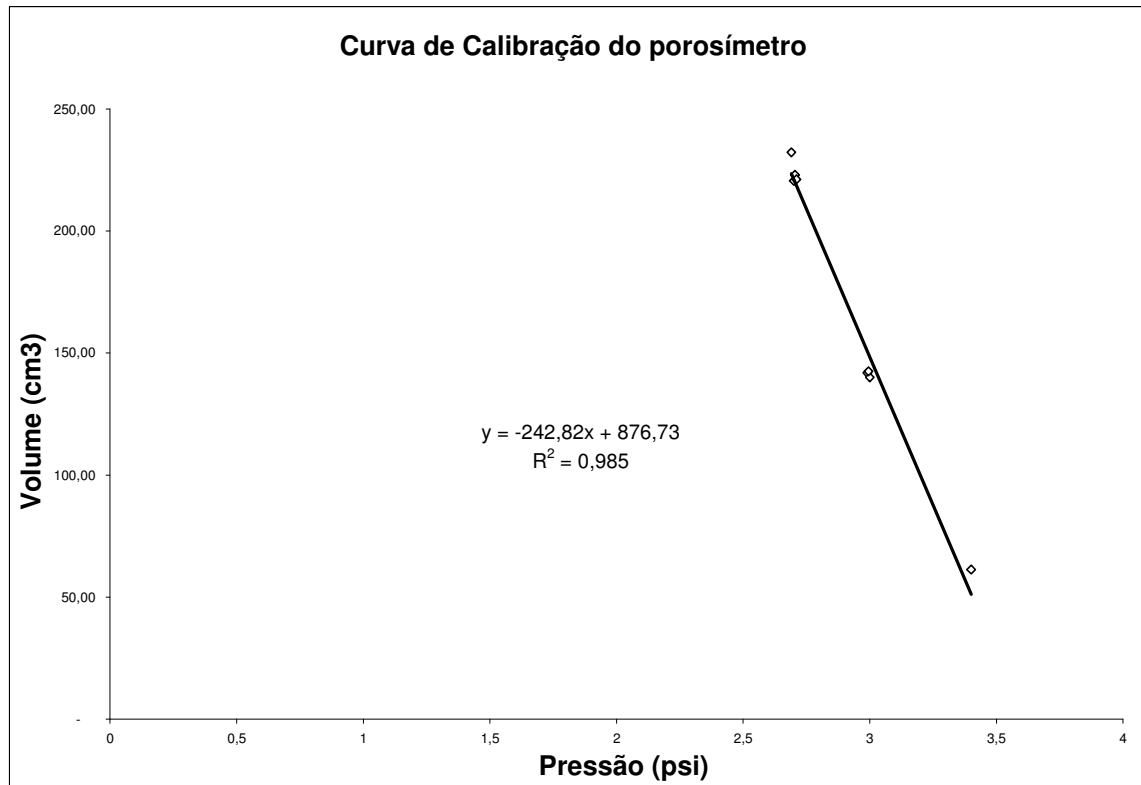
ANEXOS**ANEXO I – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO POROSÍMETRO**

Figura A.I.1: Curva de calibração para obtenção das porosidades dos plugs.

***ANEXO II: PREPARAÇÃO DOS
PLUGS***

ANEXO II – PREPARAÇÃO DOS PLUGS



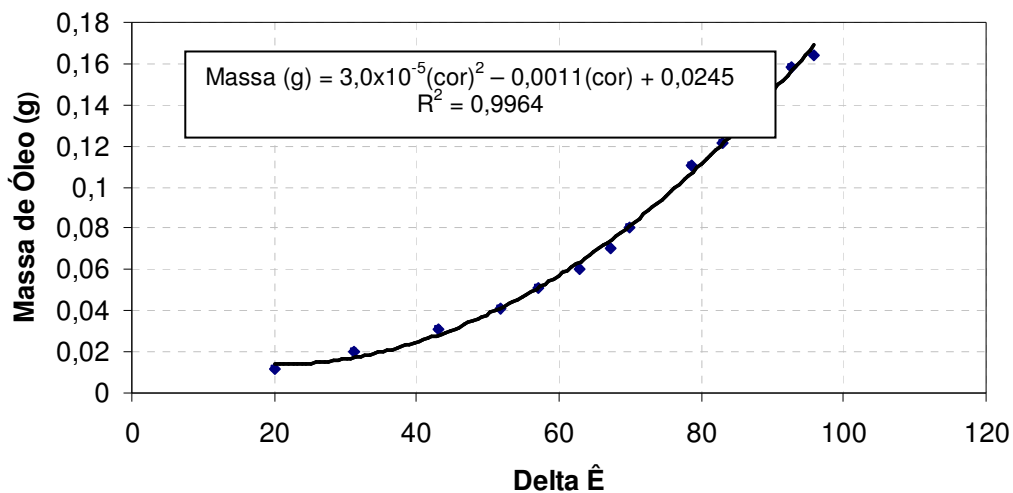
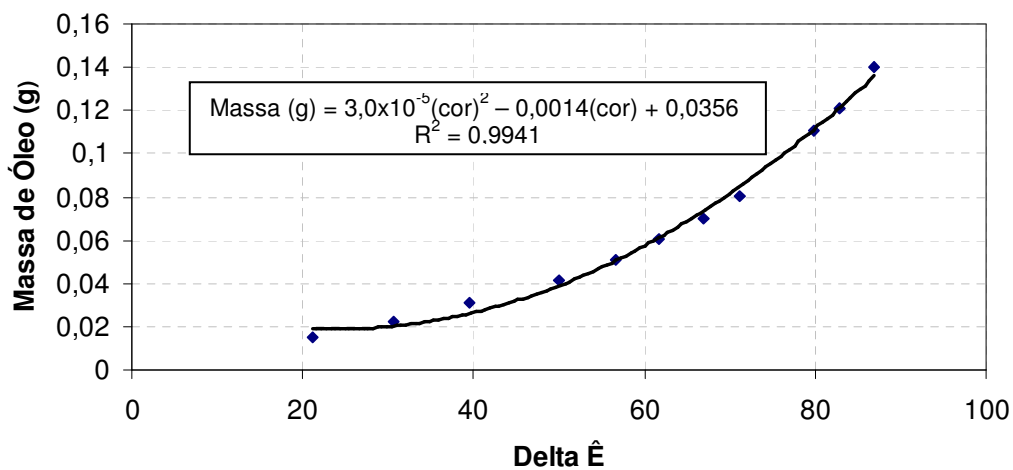
Figura A.II.1: Acoplamento dos discos de acrílico.



Figura A.II.2: Resinamento do plug.

***ANEXO III: CURVAS DE
CALIBRAÇÃO DO TINTÔMETRO
PARA OS PONTOS
MICROEULSIONADOS***

ANEXO III – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO TINTÔMETRO PARA OS PONTOS MICROEULSIONADOS

Figura A.III.1: Curva de Calibração da Cor *versus* massa de óleo para Micro 1.Figura A.III.2: Curva de Calibração da Cor *versus* massa de óleo para Micro 2.

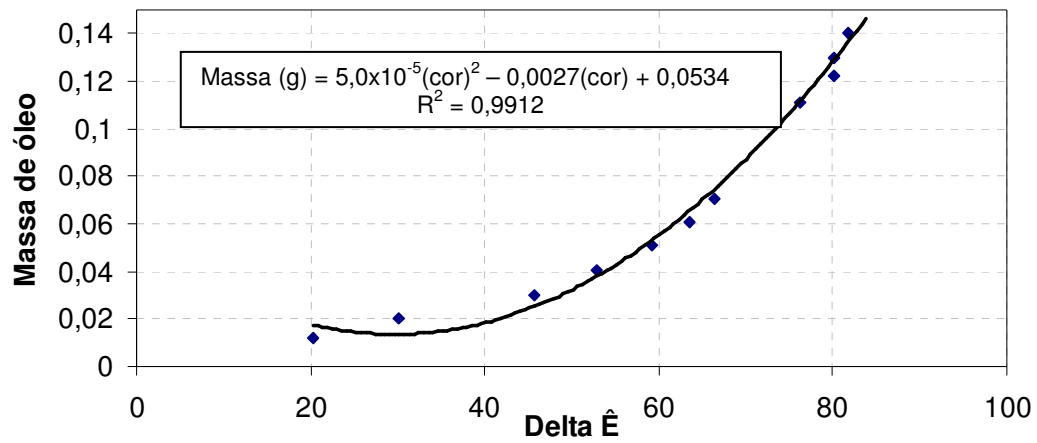


Figura A.III.3: Curva de Calibração da Cor *versus* massa de óleo para Micro 4.

***ANEXO IV: ESTUDO DE
METODOLOGIA EXPERIMENTAL
DA SÍNTESE DO CDS***

ANEXO IV – ESTUDO DE METODOLOGIA EXPERIMENTAL DA SÍNTESE DO CDS

A Figura A.IV.1 mostra os resultados dos efeitos, com sua significância estatística, para os valores das respostas Y, levando em conta os valores de probabilidade a 95% de confiança.

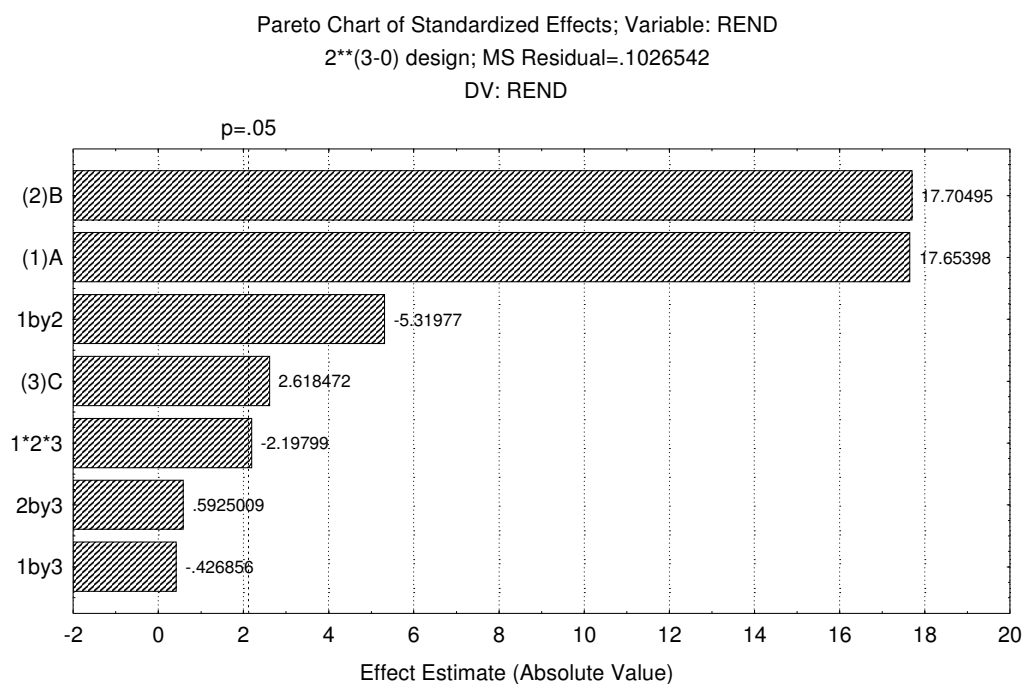


Figura A.IV.1: Histograma de significância dos parâmetros estudados.

Tabela A.IV.1: Valores dos Coeficientes e seus erros.

2**(3-0) design; MS Residual=.1026542 DV: REND						
Factor	Regressn Coeff.	Std.Err.	t(16)	p	-95.% Cnf.Limt	+95.% Cnf.Limt
Mean/Interc.	13.11708	.065401	200.5648	.000000	12.97844	13.25573
(1)A	1.15458	.065401	17.6540	.000000	1.01594	1.29323
(2)B	1.15792	.065401	17.7049	.000000	1.01927	1.29656
(3)C	.17125	.065401	2.6185	.018628	.03261	.30989
1 by 2	-.34792	.065401	-5.3198	.000069	-.48656	-.20927
1 by 3	-.02792	.065401	-.4269	.675173	-.16656	.11073
2 by 3	.03875	.065401	.5925	.561796	-.09989	.17739
1*2*3	-.14375	.065401	-2.1980	.043014	-.28239	-.00511

Conforme os dados, observou-se que nem todos os fatores são significantes (Figura A.IV.1 e Tabela A.IV.1), pois os valores de interações AC e BC não são significantes.

Desta forma, teve-se a seguinte equação que descreve o comportamento da sulfonação, desprezando as interações AC e BC:

$$Y = 13,117 + 1,154A + 1,158B - 0,171C - 0,348AB - 0,144ABC$$

Onde: Y é a resposta (índice de SO₃), A, B e C são as variáveis da reação estudada.

***ANEXO V: CARACTERIZAÇÃO
ESPECTROSCÓPICA DO
CARDANOL HIDROGENADO E DO
CARDANOL DISSULFONADO***

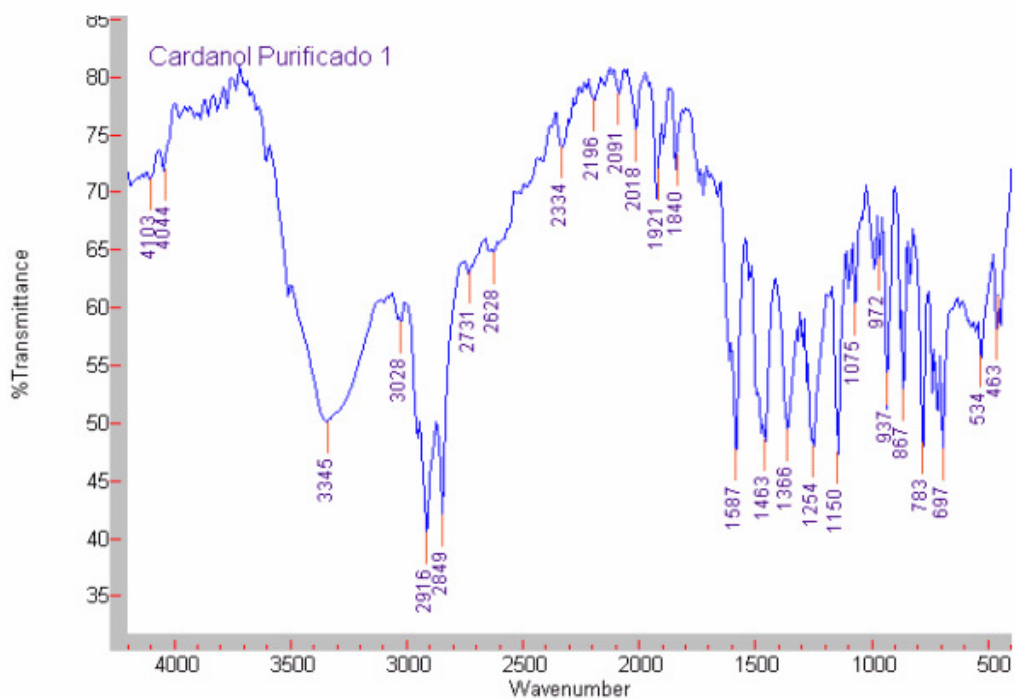
ANEXO V – CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DO CARDANOL
HIDROGENADO E DO CARDANOL DISSULFONADO

Figura A.V.1: Espectro de Infra-vermelho do Cardanol.

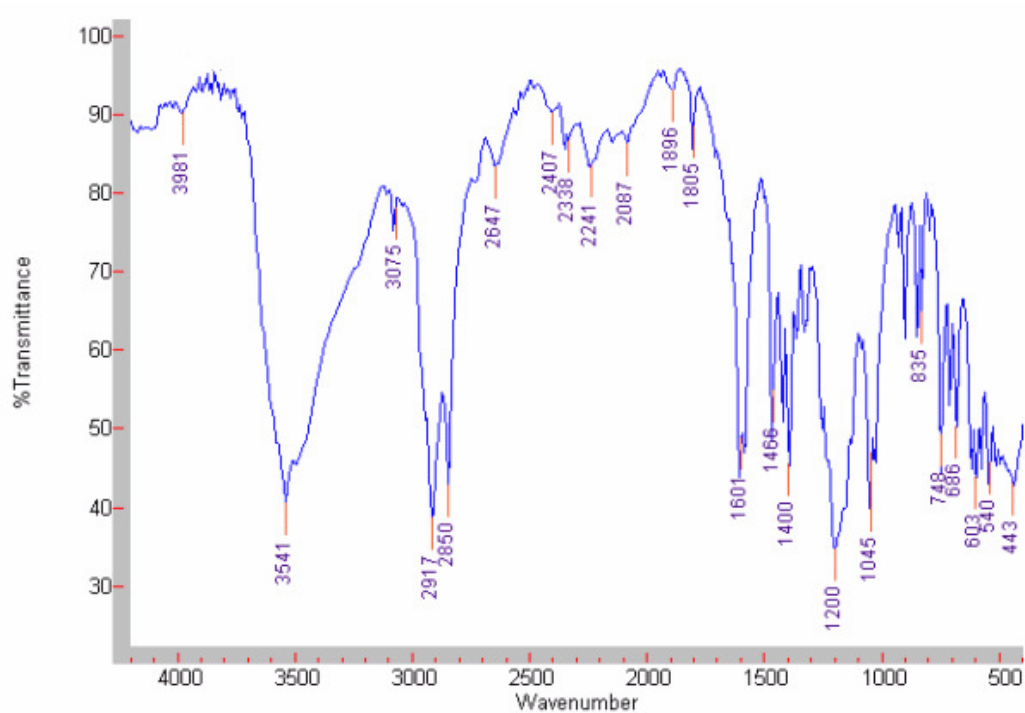


Figura A.V.2: Espectro de infra-vermelho do CDS.

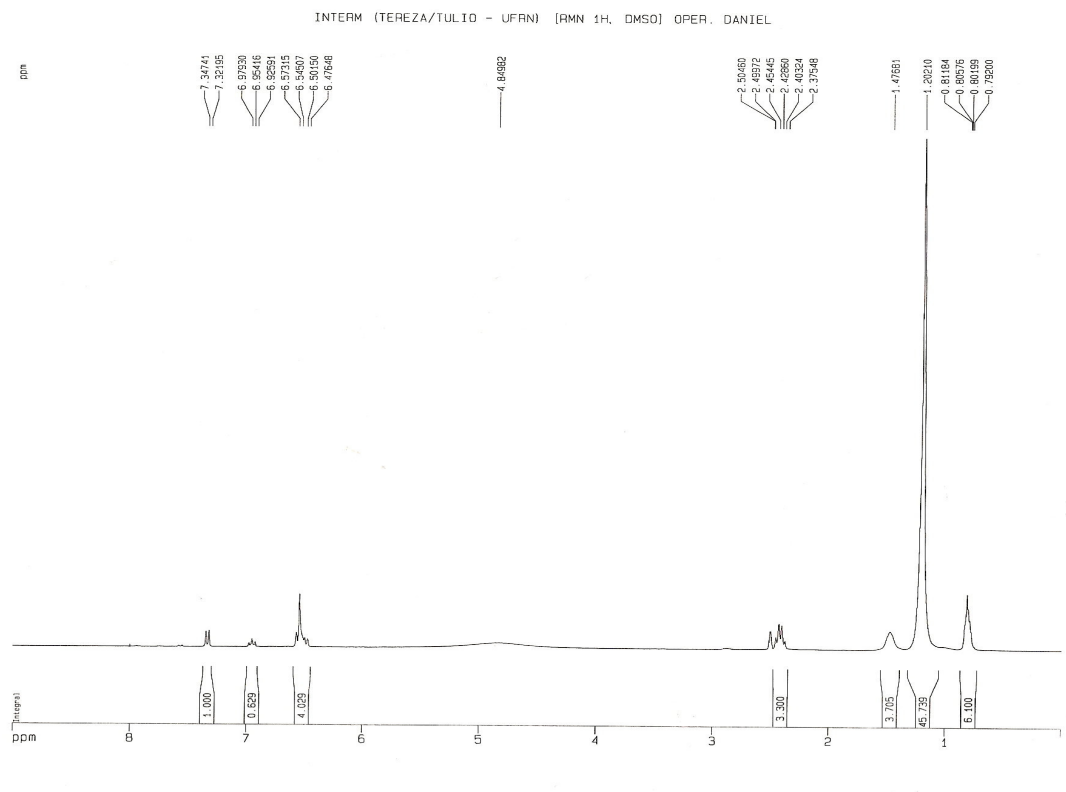


Figura A.V.3: Espectro de RMN-¹H do cardanol.

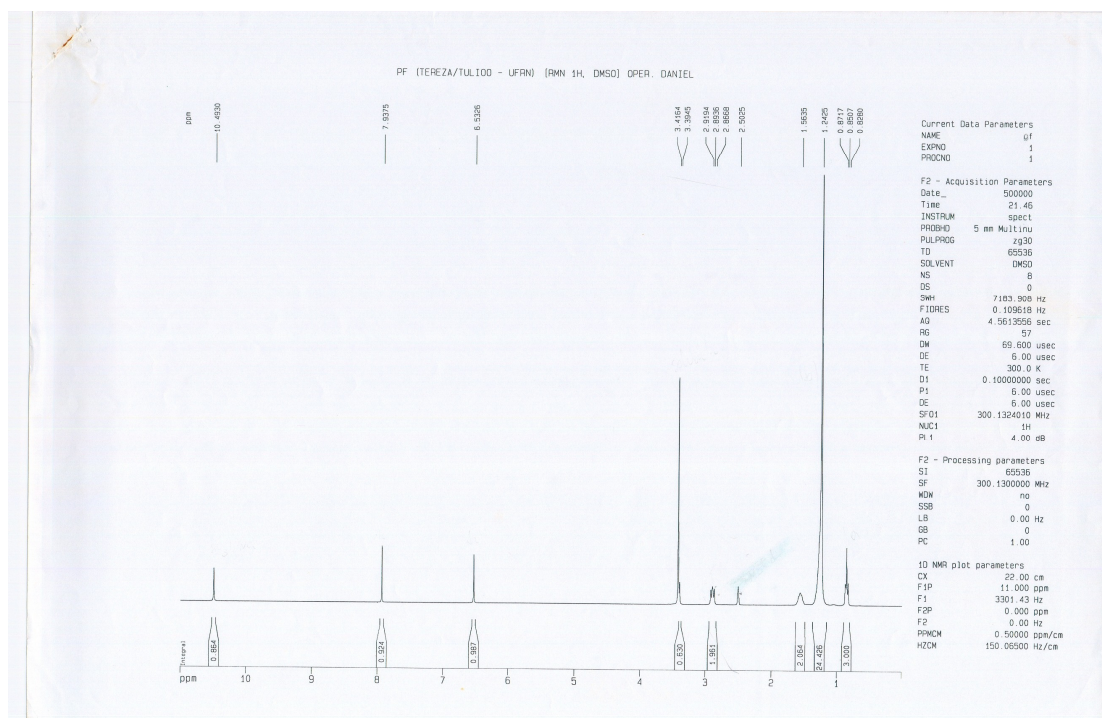
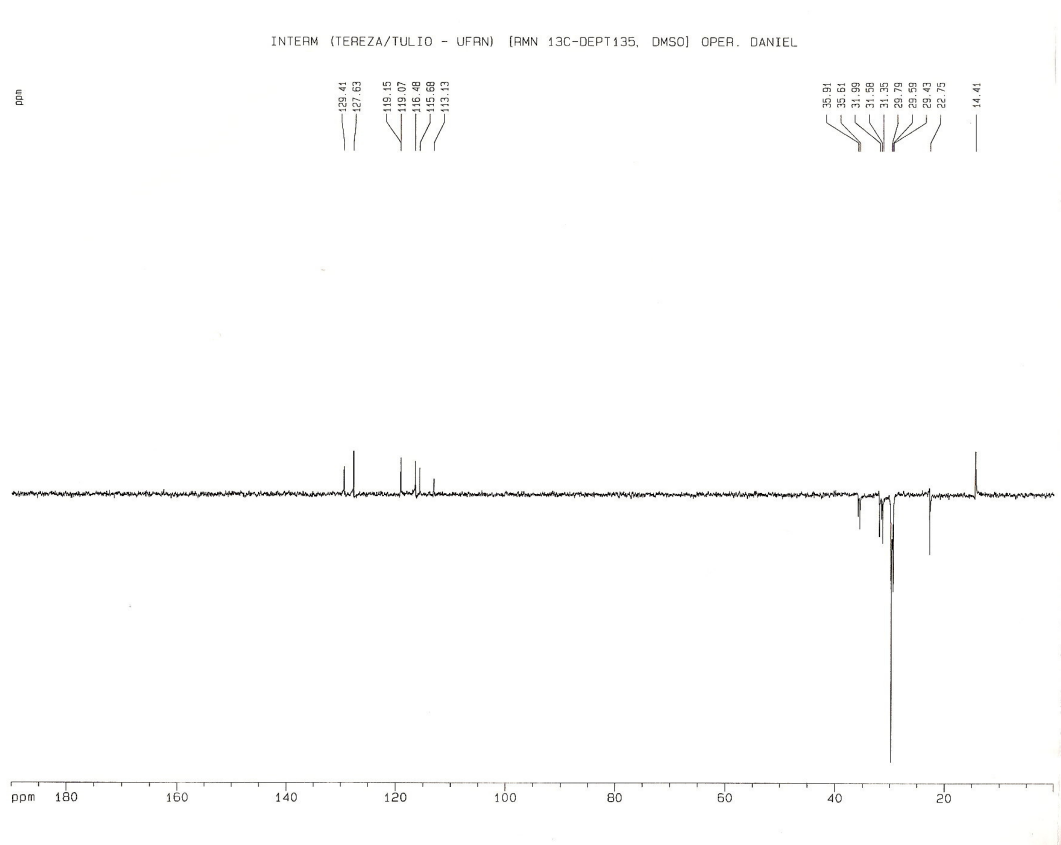
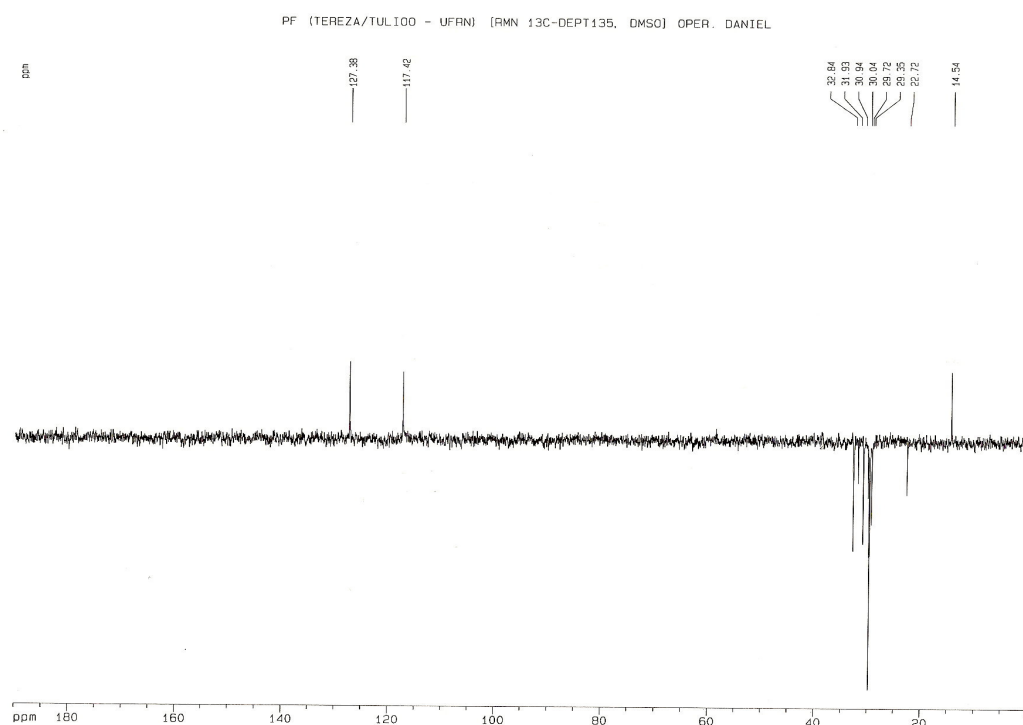


Figura A.V.4: Espectro de RMN-¹H do cardanol sulfonado.

Figura A.V.5: Espectro de RMN- ^{13}C do cardanol – DEPT.Figura A.V.6: Espectro de RMN- ^{13}C do cardanol sulfonado– DEPT.

ANEXO VI: PUBLICAÇÃO

ANEXO VI – PUBLICAÇÃO

Colloid Polym Sci
DOI 10.1007/s00396-008-1956-1

ORIGINAL CONTRIBUTION

Micellization study and adsorption properties of an ionic surfactant synthesized from hydrogenated cardanol in air–water and in air–brine interfaces

T. N. Castro Dantas · T. Y. F. Vale · A. A. Dantas Neto · H. Scatena Jr. · M. C. P. A. Moura

Received: 6 August 2008 / Revised: 2 October 2008 / Accepted: 16 October 2008
© Springer-Verlag 2008

Abstract A sulfonate (2,4-sodium disulfonate-5-*n*-pentadecylphenol) was synthesized from hydrogenated cardanol and the micellization study was carried out using temperature and electrolyte concentration as variables. The adsorption parameters were obtained using surface tension data by the Frumkin adsorption model and the Simplex Nelder–Mead method. Values of critical micelle concentration (cmc) and surface excess (Γ) were obtained in three different temperatures (303 K, 313 K, and 323 K) and two electrolyte concentrations (NaCl solution—0.1 M and 0.25 M). It was verified that cmc decreased with increasing electrolyte concentration and temperature. The Gibbs free energy showed that the micellization process was spontaneous for all studied systems and temperatures, and also that the presence of several CH₂ groups was significant for micelle formation.

Keywords Cardanol · Cashew-nut shell liquid · Ionic surfactant · Micellization process · Adsorption process

Abbreviations

C	concentration (mol L ⁻¹)
\mathfrak{R}	Universal gas constant (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
<i>T</i>	temperature (K)
K_F	Frumkin adsorption constant (m ³ mol ⁻¹)
<i>A</i>	Interaction lateral parameter
¹ H-NMR	hydrogen nuclear magnetic resonance

T. N. Castro Dantas (✉) · T. Y. F. Vale · A. A. Dantas Neto · H. Scatena Jr. · M. C. P. A. Moura
Departamento de Engenharia Química,
Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Campus Universitário s/n,
59072-970 Natal, RN, Brazil
e-mail: tereza@eq.ufrn.br

¹³ C-NMR	carbon nuclear magnetic resonance
DMSO	dimethyl sulfoxide
Γ	surface excess
Γ_{max}	maximum surface excess (mol L ⁻¹)
$\Gamma_{max, F}$	maximum surface excess in Frumkin model
γ	surface tension (mN m ⁻¹)
$\Delta_{mic}G$	variation of Gibbs free energy of micelle formation (kJ mol ⁻¹)
θ	fractional adsorbed surface density
$\delta\gamma$	mean square average deviation in surface tension (mN m ⁻¹)
δ	chemical displacement

Introduction

Surfactants have been used thoroughly in processes such as flotation, detergency, paint formulations, lubricants, microelectronics, and enhanced oil recovery [1–4]. The study of surfactant adsorption at the air–aqueous solution interface has received much attention due to its great importance in both practical and theoretical points of view [5–7]. The micellization study of surfactants in solution is important because the performance of the surfactant in many interfacial processes depends on its concentration and orientation at the interface [8].

Micellization process begins when monomeric surfactant ions concentrate, spontaneously, at the fluid interface in a monolayer form, under a condition of apparent adsorption, until maximum adsorption capacity, when the surface excess remains constant. It is at this point, after interface saturation, starting from the critical micelle concentration (cmc), that micelle formation occurs, being an important property of surfactants [9]. The micelles are surfactant clusters inside the solution, with spherical form in most of

 Springer