

## *Dissertação de Mestrado*

### **Aplicação de Ultrassons no Deslocamento de Petróleo em Meio Poroso**

**Joselisse Soares de Carvalho Santos**

**Natal, novembro de 2010**

**Joselisse Soares de Carvalho Santos**

**APLICAÇÃO DE ULTRASSONS NO DESLOCAMENTO DE  
PETRÓLEO EM MEIO POROSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química sob a orientação do Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto e co-orientação do Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite.

Natal / RN  
Novembro / 2010

Catálogo da Publicação na Fonte.  
UFRN / CT / PPGEQ  
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolas Solimo".

Santos, Joselisse Soares de Carvalho.

Aplicação de ultrassons no deslocamento de petróleo em meio poroso /  
Joselisse Soares de Carvalho Santos. - Natal, 2010.

77 f.: il.

Orientador: Afonso Avelino Dantas Neto.

Co-orientador: Ricardo Henrique de Lima Leite.

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

1. Petróleo - Deslocamento de soluções - Dissertação. 2. Vibrações  
ultrassônicas - Dissertação. 3. Fluidos - Viscosidade - Dissertação. 4. Processos de  
recuperação - Petróleo - Dissertação. I. Dantas Neto, Afonso Avelino. II. Leite,  
Ricardo Henrique de Lima. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV.  
Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 665.6 (043.3)

CARVALHO SANTOS, Joselisse Soares de – Aplicação de ultrassons no deslocamento de Petróleo em meio poroso. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Co-Orientador: Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite

---

**RESUMO:** O objetivo desse trabalho foi avaliar o deslocamento de soluções de petróleo/diesel, em diferentes concentrações, observando o efeito das vibrações ultrassônicas no deslocamento dos fluidos presentes em meio poroso para obter um aumento na produção de petróleo. As bolhas formadas pelo ultrassom implodem na rocha de forma assimétrica, gerando jatos de líquido em alta velocidade, deslocando o óleo do meio poroso. As soluções foram preparadas em concentrações variadas de 20 g/L a 720 g/L em óleo com relação ao solvente diesel e suas viscosidades analisadas em um Reômetro Brookfield RS2000, com intervalos de temperaturas de 25 a 55 °C. Em seguida, foram realizados cálculos para obtenção dos dados de energia de ativação das soluções óleo/diesel. Para a realização dos experimentos de recuperação de petróleo foram utilizadas amostras de rochas porosas cilíndricas (*plugs*) resinadas na lateral deixando as extremidades livres para a transposição dos fluidos até a saturação, inicialmente com solução de KCl (2%) e posteriormente com as soluções de petróleo. Foram obtidos resultados satisfatórios da extração para todas as soluções estudadas, obtendo-se um deslocamento parcial por meio de injeção salina de até 68%. Após este estudo foi utilizado o sistema de ultrassom, que ajudou ainda mais no deslocamento final, obtendo-se extrações que variaram entre 63% e 79% de petróleo. Durante os experimentos ocorreu um aquecimento nos *plugs*, que auxiliou na diminuição da viscosidade dos sistemas mais concentrados, e conseqüentemente aumentou os percentuais de recuperação avançada para todas as soluções estudadas.

---

Palavras-Chave: deslocamento de petróleo, vibração ultrassônica, viscosidade.

---

**JOSELISSE SOARES DE CARVALHO SANTOS**

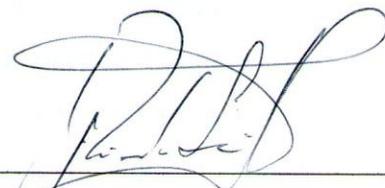
**APLICAÇÃO DE ULTRASSONS NO DESLOCAMENTO DE PETRÓLEO  
EM MEIO POROSO.**

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

Aprovação (a) em 10 de novembro de 2010.



Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto  
Orientadora – UFRN



Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite  
Co-orientador – UFERSA



Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto  
Membro Interno – UFRN



Prof. Dr. Francisco Klebson Gomes dos Santos  
Membro Externo – UFERSA



Drª. Érika Adriana de Santana Gomes  
Membro Externo – Pesquisadora CNPq

CARVALHO SANTOS, Joselisse Soares de – Ultrasound application to promote petroleum displacement in porous media. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Co-Orientador: Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite

---

---

**ABSTRACT:** The objective of this study was to evaluate the displacement of petroleum/diesel solutions, at different concentrations, observing the effect of ultrasonic vibrations in fluids present in porous media to obtain an increase in oil production. The bubbles produced by ultrasound implode asymmetrically in the rock, generating liquid jets with high speed, displacing the oil present in porous media. The oil/diesel solutions were prepared with concentrations ranging from 20 g/L to 720 g/L in oil in relation to diesel and its viscosities were obtained in a Brookfield Rheometer RS2000, with temperature ranging from 25 to 55 °C. After, calculations were performed to obtain the activation energy data for oil/diesel solutions. For oil recovery experiments, cylindrical samples of porous rock (core samples), with resin around the perimeter and its two circular bases free to allow the passage of fluids, were first saturated with 2% KCl solution and after with oil solutions. The results of oil extraction were satisfactory for all studied solutions, being obtained up to 68% partial displacement with saline solution injection. The ultrasound system was used after saline injection, increasing oil displacement, with oil extractions ranging from 63% to 79%. During the experiments, it was observed the warming of core samples, helping to reduce the viscosity of more concentrated systems, and consequently enhancing the percentage of advanced recovery for all studied solutions.

---

Keywords: oil displacement, ultrasonic vibration, viscosity.

---

---

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais José e Francisca, como também aos meus irmãos, Josimar, Josivânia, Josilene e Adriana, que estão sempre torcendo por mim.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu digníssimo Deus, que sempre esteve do meu lado em todos os momentos da minha vida acadêmica e pessoal.

Aos meus queridos pais, Francisca Soares e José Tadeu pelo amor e pela força, fundamentais na minha formação.

Aos meus queridos irmãos Adriana, Josilene, Josivania e Josimar pelo apoio e atenção.

Ao meu orientador, prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto, por sua orientação, confiança e estímulo no desenvolvimento deste trabalho.

Ao prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto, pela colaboração e desenvolvimento experimental do trabalho

Ao prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite, do Departamento de Agrotecnologia e Ciências Sociais da UFERSA, pela colaboração do trabalho.

As alunas de graduação Millene e Yane, que auxiliaram na realização dos experimentos.

Aos meus amigos professores José Lucas Freire da Silva e Romilson Nunes, do Departamento de Educação Física, que contribuíram com as atividades físicas e pela força em cada passo acadêmico.

Aos meus amigos, Zuzi, Luiz, Janaína Pessoa, Maria Alves, Klis, Damilson, Furukava, Cláudia, Dirval, João Maria, pelos momentos de descontração, pela amizade, paciência e força.

Ao professor Dr Francisco Welson Lima da Silva, da Escola Agrícola de Jundiá da UFRN, pela colaboração das correções gramaticais da língua portuguesa.

Aos professores do Departamento de Química e Engenharia Química da UFRN, Seixas, Franklin, Osvaldo, Marconi, José Luiz.

A todos os amigos dos Laboratórios LTT e FOTEQ, que estão sempre torcendo pelo sucesso do próximo.

A todas as minhas amigas da Residência Universitária da Praça Cívica.

Aquele que habita no esconderijo do Altíssimo, à sombra do Todo-Poderoso descansará.

Direi do Senhor: Ele é o meu refúgio e a minha fortaleza, o meu Deus, em quem confio. Porque ele te livra do laço do passarinho, e da peste perniciososa.

Ele te cobre com as suas penas, e debaixo das suas asas encontras refúgio; a sua verdade é escudo e broquel.

Não temerás os terrores da noite, nem a seta que voe de dia, nem peste que anda na escuridão, nem mortandade que assole ao meio-dia.

Mil poderão cair ao teu lado, e dez mil à tua direita; mas tu não serás atingido.

Somente com os teus olhos contemplarás, e verás a recompensa dos ímpios.

Porquanto fizeste do Senhor o teu refúgio, e do Altíssimo a tua habitação, nenhum mal te sucederá, nem praga alguma chegará à tua tenda.

Porque aos seus anjos dará ordem a teu respeito, para te guardarem em todos os teus caminhos.

**Salmo 91 (1-11)**

# Sumário

1. Introdução.....	2
2. Aspectos Teóricos.....	5
2.1.1. Efeito da temperatura no comportamento reológico .....	5
2.2.2. Tipos de fluidos .....	6
2.2. Viscosidades (Schramm, 1994) .....	7
2.2.1. Viscosidade dinâmica .....	7
2.2.2. Viscosidade cinemática.....	7
2.3. Teoria cinética das moléculas.....	8
2.4. Propriedades das rochas e fluidos.....	9
2.4.1. Porosidade .....	9
2.4.2. Saturação.....	10
2.4.3. Permeabilidade absoluta .....	11
2.4.4. Permeabilidade efetiva.....	12
2.5. Métodos de deslocamento de petróleo .....	12
2.5.1. Métodos convencionais.....	13
2.5.2. Métodos térmicos .....	13
2.5.3. Métodos químicos.....	14
2.5.4. Métodos miscíveis .....	14
2.6. Efeito do ultrassom .....	15
2.6.1. Determinação da potência calorimétrica do banho à ultrassons.....	16
3. Estado da Arte.....	19
4. Metodologia Experimental .....	24
4.1. Reagentes utilizados.....	24
4.2. Equipamentos utilizados .....	24
4.3. Preparação das soluções de petróleo.....	25
4.4. Estudo do comportamento reológico e da viscosidade .....	26
4.5. Preparação do plug.....	27
4.6. Rocha reservatório .....	28
4.7. Permeabilidade .....	28
4.8. Esquema de deslocamento de petróleo .....	29
4.9. Análises da concentração de óleo das amostras .....	30

4.10. Potência calorimétrica do aparelho ultrassônico .....	31
5. Resultados e Discussões .....	33
5.1. Comportamento reológico .....	33
5.2. Viscosidade dinâmica das soluções .....	37
5.3. Energia de ativação das substâncias .....	38
5.4. Recuperação de petróleo .....	41
5.4.1. Vazões dos fluidos injetados .....	41
5.4.2. Fator de recuperação parcial (FRP) e fator de recuperação total (FRT) .....	42
6. Conclusões .....	52
7. Referências .....	55
Anexos .....	61

# Índice de Figuras

## Capítulo 2

Figura 2. 1. Comportamento de fluidos newtonianos e não-newtonianos.....	6
Figura 2. 2. Ilustração de um processo de escape no escoamento de um fluido. A molécula deve passar através de uma abertura para atingir o sítio vacante.....	9
Figura 2. 3. Representação de um solo de reservatório..	9
Figura 2. 4. Fluxo Linear .....	11
Figura 2. 5. Curvas de permeabilidade efetiva versus saturação de água.....	12
Figura 2. 6. Taxa de extração de areias betuminosas lavadas com solução silicato de sódio.....	15
Figura 2. 7 - Ação dos ultrassons na remoção do óleo nas rochas porosas.....	16

## Capítulo 4

Figura 4. 1. Sistema utilizado para estudo da reologia e determinação da viscosidade das soluções de petróleo.....	26
Figura 4. 2. Rochas Botucatu calcinadas .....	27
Figura 4. 3. Acessórios do plug. a) rosca e conexão, b) tubo de aço, c) disco de acrílico com difusores de fluxo, d) arenito, e) resina. ....	28
Figura 4. 4. Esquema experimental do processo de injeção dos fluidos, para o deslocamento das soluções de petróleo por meio de vibração ultrassônica. ....	30
Figura 4. 5. Variação da temperatura da água em função do tempo de irradiação no banho a ultrassons. ....	31

## Capítulo 5

Figura 5. 1. Comportamento reológico do diesel em diferentes temperaturas.....	34
Figura 5. 2. Comportamento reológico da solução de petróleo a 20 g/L em diferentes temperaturas. ....	34
Figura 5. 3. Comportamento reológico da solução de petróleo a 200 g/L em diferentes temperaturas. ....	35
Figura 5. 4. Comportamento reológico da solução de petróleo a 400 g/L em diferentes temperaturas. ....	35

Figura 5. 5. Comportamento reológico da solução de petróleo a 600 g/L em diferentes temperaturas. ....	36
Figura 5.6. Comportamento reológico da solução de petróleo a 720 g/L em diferentes temperaturas. ....	36
Figura 5. 7. Comportamento reológico de petróleo bruto em diferentes temperaturas. .	37
Figura 5. 8. Energia de ativação da solução a 20 g/L de petróleo. ....	39
Figura 5. 9. Energia de ativação da solução a 200 g/L de petróleo. ....	39
Figura 5. 10. Energia de ativação da solução a 400 g/L de petróleo. ....	40
Figura 5. 11. Energia de ativação da solução a 600 g/L de petróleo. ....	40
Figura 5. 12. Energia de ativação da solução a 720 g/L de petróleo. ....	40
Figura 5. 13. Fator de recuperação avançada da solução a 20 g/L de petróleo. ....	45
Figura 5. 14. Fator de recuperação avançada da solução a 200 g/L de petróleo. ....	45
Figura 5. 15. Fator de recuperação avançada da solução a 400 g/L de petróleo. ....	46
Figura 5. 16. Fator de recuperação avançada da solução a 600 g/L de petróleo. ....	47
Figura 5. 17. Fator de recuperação avançada da solução a 720 g/L de petróleo. ....	47
Figura 5. 18. Fator de recuperação da solução a 720g/L de petróleo, sob o efeito da temperatura. ....	48
Figura 5. 19. Experimentos de duas soluções de óleo com frequências iguais para viscosidades diferentes. ....	49
Figura 5. 20. Experimentos de duas soluções de petróleo com potências iguais e viscosidades diferentes. ....	50

# Índice de Tabelas

## Capítulo 4

Tabela 4. 1. Equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais.....	25
---	----

## Capítulo 5

Tabela 5. 1. Viscosidade dinâmica das soluções de petróleo.....	37
---	----

Tabela 5. 2. Valores das energias de ativação das soluções de petróleo.....	41
---	----

Tabela 5. 3. Resultados nos processos de injeção e recuperação com os respectivos fatores de recuperação de cada solução de petróleo. ....	44
---	----

# Nomenclatura

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	UNIDADE
A	Absorbância	
T	Temperatura	°C
C	Concentração	ppm
$m_{\text{petr. rem.}}$	Massa de petróleo removida	g
C(corrigida)	Concentração corrigida	g/L
$V_{\text{petr}}$	Volume de petróleo	mL
$V_{\text{petr. corr.}}$	Volume de petróleo corrigido	mL
$V_o I$	Volume de óleo injetado	mL
$V_o RP$	Volume de óleo recuperado	mL
FRP	Fator de recuperação parcial	%
FRT	Fator de recuperação total	%
FRA	Fator de recuperação avançada	%
MRS	Método de recuperação simples	
$E_a$	Energia de ativação	kJ/mol
cP	Centipoise	
$\Delta G^+_0$	energia livre molar	
$\tilde{N}$	Número de Avogrado	$(\text{g.mol})^{-1}$
$K_w$	Permeabilidade efetiva da água	
$K_o$	Permeabilidade efetiva do óleo	
$K_g$	Permeabilidade efetiva do gás	

---

---

**CAPÍTULO 1**  
**INTRODUÇÃO**

---

---

# 1. Introdução

O petróleo é uma fonte de energia que, devido ao seu lento processo de formação, precisa de bilhões de anos para ser renovado. Esse é formado principalmente através de fitoplâncton e micro-animais que se sedimentam no fundo dos oceanos, são recobertos por camadas subsequentes de rochas e sofrem decomposição.

Em sua composição encontramos hidrocarbonetos e quantidades significativas de nitrogênio, enxofre e oxigênio, além de pequenas quantidades de níquel e vanádio, entre outros elementos químicos. Os tipos de petróleo são definidos através dos percentuais de hidrocarbonetos contidos no mesmo e identificados como parafinas, oleofinas e os hidrocarbonetos aromáticos. Segundo os tipos de hidrocarbonetos presentes podemos classificar os petróleos em leves, médios e pesados (Rosa et al, 2006).

Para que o petróleo seja gerado e acumulado, é necessário um processo de deposição de fragmentos de rochas num leito marinho, originando as rochas sedimentares, denominadas de rocha matriz ou geradora e a rocha reservatório.

A rocha reservatório é responsável pelo armazenamento do petróleo por ser bastante porosa e permeável, sendo a maioria dessas rochas constituída por arenitos e calcarenitos. Em relação à quantidade de óleo presente nos reservatórios é possível remover pequenas frações e a maior parte permanece no interior da jazida. Por isso, foram desenvolvidas metodologias para aumentar a extração e o tempo de vida útil dos poços nos campos petrolíferos.

De forma geral, os processos de recuperação de petróleo têm sido bastante estudados porque alguns reservatórios contêm óleos de alta viscosidade, o que causa a redução da produção no decorrer do tempo, em consequência de fatores, tais como, queda de pressão e densidade.

Dentre os processos de recuperação podemos observar que a eficiência da recuperação secundária, quando bem-sucedida, pode ser superior a 60%, embora o valor mais frequente seja entre 30% a 40%, para métodos convencionais (Rosa et al, 2006). Entre os métodos convencionais podemos citar: a injeção de gás ou de água; já os métodos especiais de recuperação (melhorados e aprimorados), são: os métodos químicos, os métodos miscíveis os métodos térmicos, entre outros.

Quando surgem problemas em algumas técnicas, parte-se para o desenvolvimento de outras que possam melhorar a tecnologia de produção e reduzir os custos de operação. Essas técnicas são denominadas como sendo de recuperação avançada. Dentre esses processos de recuperação avançada se incluem os que se valem da injeção de tensoativos iônicos e não-iônicos para a recuperação de petróleo por meio da adsorção destes tensoativos no meio poroso (Curbelo, 2006).

Atualmente, as técnicas utilizadas para a recuperação convencional e avançada não são eficazes porque estão recuperando cerca de 30% a 40% de óleo. O desenvolvimento de novos processos que possibilitam maiores percentuais de recuperação apresenta-se como um desafio para os pesquisadores da área. As vibrações ultrassônicas geram alta força de cisalhamento, quebrando as partículas aglomeradas em partículas individuais dispersas. Esses efeitos são provocados pela cavitação ultrassônica que gera jatos de líquidos de alta velocidade durante a propagação.

O objetivo desse trabalho foi estudar o deslocamento de soluções de petróleo em diesel, com diferentes concentrações, observando o efeito das vibrações ultrassônica no deslocamento dos fluidos, em meio poroso, para obter um aumento na produção de petróleo. Em relação aos fluidos se observa que a viscosidade é a propriedade que mais interfere na resistência ao escoamento. Parâmetros de natureza físico-química, tais como, temperatura, pressão, taxa de cisalhamento e campo elétrico do meio afetam diretamente a viscosidade. Dentre esses parâmetros, a temperatura é a que mais afeta a viscosidade logo seu estudo se faz importante, uma vez que, a temperatura está relacionada com a energia interna da substância e seu aumento promove uma redução da viscosidade dos líquidos.

Por sua vez, os métodos de recuperação avançada podem ser aplicados através da utilização de vibração ultrassônica, pois as mesmas produzem bolhas de cavitação que ajudam no deslocamento do petróleo dentro da rocha reservatório.

Neste trabalho as soluções de petróleo com concentrações variadas tiveram as viscosidades e as energias de ativação determinadas.

A seguir serão apresentados os aspectos teóricos relacionados à pesquisa realizada, além de alguns trabalhos encontrados na literatura sobre a recuperação de petróleo por meio das vibrações ultrassônicas. Também será apresentada a metodologia experimental, fornecendo, em seqüência, os resultados experimentais obtidos e a discussão dos mesmos, seguidos das conclusões.

---

---

**CAPÍTULO 2**  
ASPECTOS TEÓRICOS

---

---

## 2. Aspectos Teóricos

### 2.1. Reologia

Reologia é a ciência da deformação e movimento de um material. Refere-se à resposta do material a uma tensão aplicada, cujo resultado é o deslocamento do corpo em relação a um ponto (Arruda, 1996 apud Santanna, 2003). A reologia faz parte da físico-química que investiga as propriedades e o comportamento mecânico de corpos que sofrem uma deformação (sólidos elásticos) ou um escoamento (fluido: líquido ou gás) devido à ação de uma tensão de cisalhamento (num corpo sujeito a uma força cortante, é a força por unidade de área da seção transversal) (Machado, 2002).

Porém, os reômetros e os viscosímetros, pré-ajustam taxas definidas e medem então as tensões resultantes, as curvas de fluxo representam a variação da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento. A maioria dos reômetros faz uso de computadores que elaboram as curvas de fluxo facilmente através dos dados obtidos pelos programas dos equipamentos (Schramm, 1994).

Os fluidos ideais, tais como líquidos e gás, deformam-se de forma irreversível. A energia exigida para a deformação é dissipada dentro do líquido sob a forma de calor e não pode ser simplesmente recuperada (Schramm, 1994).

No processo de deformação do fluido se faz necessário conhecer o escoamento uniforme em tubulações que pode ocorrer através de três regimes: o laminar, o transicional e o turbulento. Segundo Porto (1998), o regime laminar ocorre para escoamentos em que o número de Reynolds seja menor ou igual a 2300, e o turbulento para valores maiores ou iguais a 4000 (geralmente, o regime transicional também é considerado como turbulento).

#### 2.1.1. Efeito da temperatura no comportamento reológico

Um dos parâmetros que influencia o comportamento reológico de um fluido é a temperatura, pois a viscosidade é altamente sensível à sua variação. A expressão comum que relaciona viscosidade e temperatura está apresentada pela Equação (2.1), de Carrancio, que demonstra as variáveis necessárias para efetuar os cálculos da  $E_a$ . (Hassan et al., 1998): Essa energia de ativação é a quantidade mínima de energia

fornecida para que a molécula se desloque até atingir o sítio vacante. A qual é geralmente proveniente do calor do sistema gerado pela colisão das moléculas em movimento.

$$\eta = A * e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (2.1)$$

onde: A é uma constante característica de cada fluido, R é a constante dos gases ideais e T a temperatura absoluta. A equação de Carrancio também pode ser representada na forma logarítmica, Equação (2.2):

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E_a}{RT} \quad (2.2)$$

### 2.2.2. Tipos de fluidos

Os fluidos são classificados segundo a forma de escoamento: newtoniano, não-newtoniano, bighamiano, pseudoplástico, dilatante.

A Figura 2.1 representa as relações das tensões de cisalhamento e das viscosidades com as taxas de cisalhamento para os diferentes tipos de fluidos apresentados anteriormente.

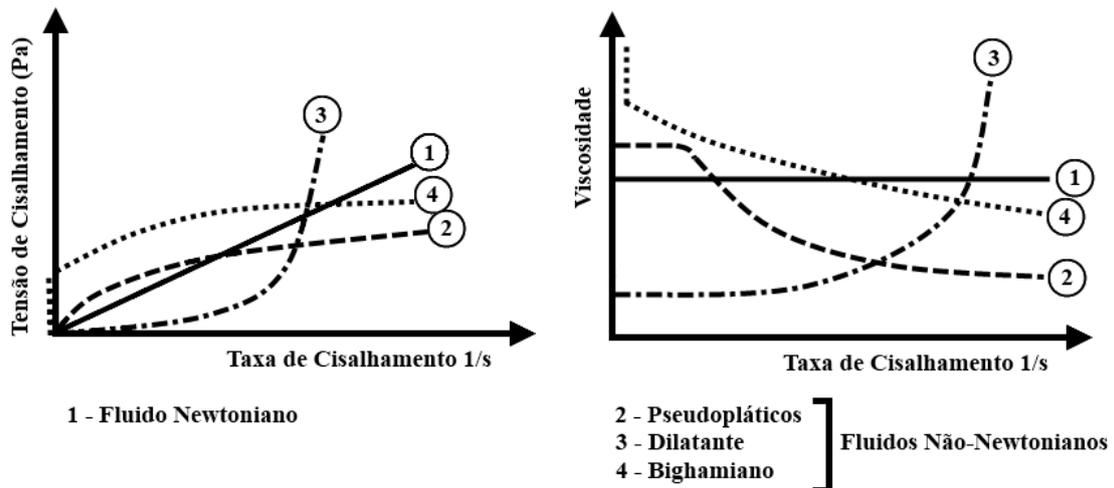


Figura 2. 1. Comportamento de fluidos newtonianos e não-newtonianos. Extraído de Schramm, 1994.

Os fluidos newtonianos apresentam uma relação linear devido à proporcionalidade entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento. Entre esses fluidos estão os gases, sistemas homogêneos e monofásicos, compostos de baixo peso molecular. Já os fluidos não-newtonianos apresentam determinada inconstância entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento. Quanto aos fluidos binghamianos estes requerem uma aplicação de tensão mínima para que haja alguma deformação cisalhante. A viscosidade dos pseudoplásticos diminui com o aumento da tensão e os dilatantes têm um comportamento contrário ao pseudoplástico (Machado, 2002).

## 2.2. Viscosidades (Schramm, 1994)

### 2.2.1. Viscosidade dinâmica

A viscosidade é a propriedade dos fluidos correspondente ao transporte microscópico de quantidade de movimento por difusão molecular. Ou seja, quanto maior a viscosidade, menor a velocidade com que o fluido se movimenta. A Equação (2.3) apresentada por Newton é aplicada a um dispositivo experimental em que um fluido preenche um espaço “*e*” entre duas placas, uma fixa e outra, de superfície *S*, deslocando-se em relação à placa fixa a uma velocidade *V*, e que aplica à placa móvel uma força *F*.

$$\mu = \frac{F \cdot e}{S \cdot V} \quad (2.3)$$

### 2.2.2. Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática é uma das principais variáveis de entrada nos modelos hidráulicos, pois influencia na escolha das equações relacionadas ao regime de escoamento laminar, crítico de transição ou turbulento. Quando os líquidos Newtonianos são testados por meio dos viscosímetros capilares tais como o Ubbelohde ou canhão Fenske, a viscosidade é determinada nas unidades de viscosidade cinemática ( $\nu$ ), que está representada pela Equação (2.4). A força da gravidade atua como a força que conduz a amostra líquida através do capilar. A densidade do fluido é um parâmetro

adicional, estando à viscosidade cinemática e a viscosidade dinâmica correlacionadas da seguinte forma:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2.4)$$

### 2.3. Teoria cinética das moléculas

Segundo Ball (2006), o estudo da viscosidade de líquidos ainda tem um caráter bastante empírico, visto que a teoria cinética para líquidos ainda não se encontra plenamente desenvolvida. A teoria apresentada por Eyring, embora envolva muitas simplificações, é interessante, pois permite uma estimativa da viscosidade dos líquidos em geral.

Segundo Bird (2004), num líquido puro em repouso, as moléculas individualmente, estão em constante movimento. Todavia, devido ao empacotamento fechado, o movimento é restrito à vibração de cada molécula no interior de uma “gaiola” formada por suas vizinhas mais próximas. Essa “gaiola” é representada por uma barreira de energia igual a  $\Delta G^+ / \tilde{N}$ , na qual  $\Delta G^+$  é a energia livre molar de ativação para escape da gaiola para o fluxo estacionário, veja a Figura 2.2. De acordo com Eyring, um líquido em repouso sofre contínuos rearranjos, nos quais uma molécula de cada vez escapa de sua “gaiola” para um espaço vizinho, e que as moléculas movem-se assim em cada uma das direções coordenadas, em saltos de comprimento “ $a$ ” e frequência “ $n$ ” por molécula.

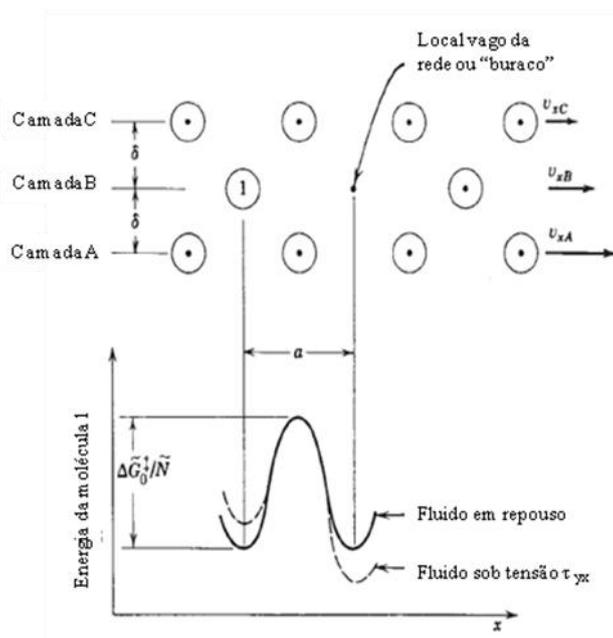


Figura 2. 2. Ilustração de um processo de escape no escoamento de um fluido. A molécula deve passar através de uma abertura para atingir o sítio vacante. Extraída de Bird 2004.

## 2.4. Propriedades das rochas e fluidos

### 2.4.1. Porosidade

A porosidade da rocha representa os espaços vazios para a acumulação de óleo e gás, além de fornecer à rocha capacidade de absorver e reter fluidos (Allen, 1993 apud Curbelo, 2006). A figura 2.3 representa os grãos de areia, os espaços porosos e o material cimentado.

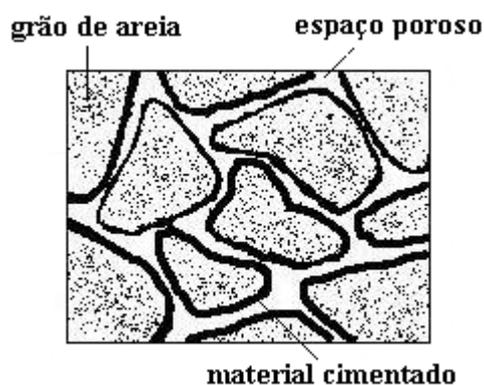


Figura 2. 3. Representação de um solo de reservatório. Extraída de Curbelo 2006.

Matematicamente a porosidade é definida pela razão entre o volume de vazios de uma rocha e o volume total, como representa a Equação (2.5).

$$\phi = \frac{V_v}{V_t} \quad (2.5)$$

sendo  $\phi$  a porosidade,  $V_v$  o volume de vazios e  $V_t$  o volume total. O volume de vazios é normalmente denominado de volume poroso da rocha e representado pelo símbolo  $V_p$  (Rosa et al., 2006).

De acordo com os estudos sobre valores de porosidade mais comuns das rochas-reservatório, os mesmos variam de 5% a 35%, concentrando-se na faixa de 15% a 30% (Santos, 2009)

#### 2.4.2. Saturação

A saturação é uma das propriedades de uma rocha reservatório. Na terra, em subsuperfície, a partir de certa profundidade, quase todo poro encontra-se preenchido por água. Esta profundidade é denominada nível freático. Em algumas situações da natureza, devido à conjugação de diversos fatores, esses poros estão preenchidos por hidrocarbonetos, que através da migração deslocaram parte da água original da rocha reservatório.

Quando observamos a saturação de uma rocha reservatório, é possível analisar o percentual do volume poroso ocupado por certo fluido. Por exemplo: se 70% do espaço poroso de uma rocha está ocupado por óleo, diz-se que a saturação de óleo dessa rocha é igual a 70%, no entanto os 30% do volume poroso restante não está vazio, ou seja, um ou mais fluidos completam o restante desse percentual do espaço poroso, o qual poderia estar ocupado totalmente por água, ou por 20% de água e 10% de gás.

Define-se saturação em um meio poroso como sendo a fração ou porcentagem do volume de poros ocupado pelo fluido. Assim, em termos de fração, a saturação é calculada utilizando a Equação (2.6):

$$S_t = V_f / V_p \quad (2.6)$$

sendo:  $S_t$  a saturação do fluido,  $V_f$  o volume do fluido e  $V_p$  o volume poroso.

### 2.4.3. Permeabilidade absoluta

Segundo Miranda (2004), em 1856, Henry Darcy trabalhou com meios granulados não consolidados, estabelecendo que a vazão de um fluido monofásico para um fluxo horizontal (volume por unidade de tempo) que flui através de uma amostra do meio poroso, de comprimento  $L$  e seção reta da área  $A$ , é dada pela Equação (2.7):

$$Q = \frac{kA\Delta P}{\mu L} \quad (2.7)$$

Onde  $\Delta P$  é a diferença de pressão aplicada na amostra,  $\mu$  é a viscosidade do fluido e  $k$  é a permeabilidade absoluta do meio poroso.

A Figura 2.4 representa o fluxo de um fluido através de um meio poroso linear segundo a equação 2.6.

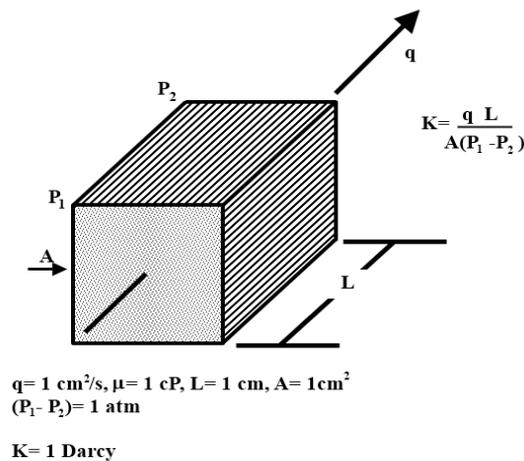


Figura 2. 4. Fluxo Linear (Thomas, 2001)

A permeabilidade de uma rocha pode ser definida como a habilidade ou capacidade de a mesma permitir o fluxo do fluido através dos seus poros. Algumas rochas são formadas por sedimentos argilosos, possuindo valores muito baixos de permeabilidade. Os arenitos e calcários, por sua vez, possuem valores muito altos de permeabilidade, sendo responsáveis pela formação dos principais reservatórios de petróleo (Miranda, 2004).

#### 2.4.4. Permeabilidade efetiva

Quando se estuda uma rocha-reservatório, é possível observar a existência de dois ou mais fluidos, desta forma a permeabilidade absoluta não é suficiente para medir com facilidade determinado fluido que se move no meio poroso.

Na existência de mais de um fluido, a facilidade com que cada um se move é chamada “permeabilidade efetiva” ao fluido considerado. Por exemplo, se em um meio poroso estão fluindo água e óleo, tem-se permeabilidade efetiva da água e do óleo. Assim, as permeabilidades efetivas ao óleo, ao gás e à água têm por símbolos  $K_o$ ,  $K_g$  e  $K_w$ , respectivamente (Thomas, 2001).

Em um meio poroso, com a existência de mais de um fluido depois de saturados individualmente, o valor da saturação corresponde a permeabilidade efetiva. A Figura 2.5 apresenta curvas de permeabilidade efetiva ao óleo e à água em função da saturação de água (Tomas, 2001).

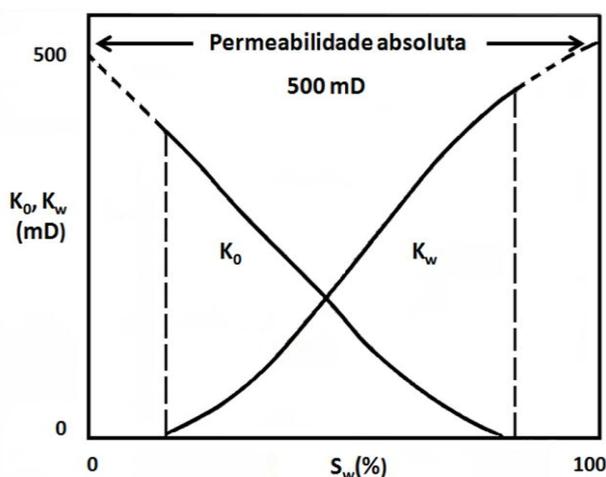


Figura 2. 5. Curvas de permeabilidade efetiva versus saturação de água. Extraído de Thomas (2001).

#### 2.5. Métodos de deslocamento de petróleo

Tendo em vista as dificuldades de escoamento de fluidos viscosos em meios porosos, várias técnicas já foram desenvolvidas no intuito de acelerar o deslocamento de petróleo nas rochas reservatório onde se encontram.

Essas dificuldades de escoamento estão associadas a fatores como: presença de forças capilares, de decréscimo de pressão no reservatório e à viscosidade do óleo.

Os diversos métodos de recuperação de petróleo agem sobre esses fatores, modificando-os e favorecendo o escoamento do petróleo no reservatório. Podemos dividir esses métodos em dois grupos: os convencionais e os de recuperação avançada.

Os métodos convencionais compreendem a injeção de água e vapor, sendo os mais comuns. Já os métodos de recuperação avançada compreendem os métodos químicos, térmicos, miscíveis, dentre outros.

### **2.5.1. Métodos convencionais**

A injeção de água foi a pioneira no método convencional de recuperação, a qual obteve aplicabilidade nos reservatórios e seus custos operacionais são menores do que as outras técnicas utilizadas na recuperação avançada de petróleo.

Segundo Curbelo (2006), a água injetada em reservatório pode ter quatro origens diferentes, sendo que em muitos projetos de injeção a água utilizada é a água dos aquíferos, pois essa água é similar à água da formação e, é, geralmente, bastante salina não sendo apropriada nem para o consumo humano e nem para o consumo animal.

Nos métodos convencionais que utilizam injeção de vapor ocorre a redução da viscosidade do óleo pesado, melhorando a mobilidade e a produtividade de óleo nos poços. No entanto, as recuperações convencionais de injeção de vapor estão limitadas às águas relativamente rasas, às areias grossas, às permeáveis e às homogêneas (German, 2004). Esse método mostrou-se eficiente nos Estados Unidos, onde se chegou a recuperar cerca de 4 bilhões de barris de petróleo (Moritis, 2002).

### **2.5.2. Métodos térmicos**

Nos métodos térmicos busca-se a redução da viscosidade do óleo através do aquecimento, aumentando a recuperação do petróleo. A aplicação da eletricidade para aumentar a temperatura e conseqüentemente à recuperação de petróleo não é um tópico novo, pois foi empregado operacionalmente, em teste no campo, desde 1969, para recuperação avançada (Pizarro e Trevisan, 1990 apud German, 2004).

### 2.5.3. Métodos químicos

Os métodos químicos envolvem processos em que se pressupõem certa interação química entre o fluido injetado e os fluidos do reservatório. Temos os seguintes tipos de injeções: solução de tensoativos, microemulsões, polímeros, solução microbiana, etc.

Quando se adiciona uma substância tensoativa à água de injeção, ocorre um deslocamento miscível com água, pois o tensoativo se direciona para a interface água/óleo, reduzindo as tensões interfaciais entre os fluidos. A tensão interfacial é uma propriedade termodinâmica fundamental de uma interface e sua diminuição é capaz de ampliar a eficiência de deslocamento.

Ao se injetar uma microemulsão no reservatório, pretende-se obter uma maior homogeneidade que possibilite o controle da viscosidade e a obtenção de uma melhor eficiência no deslocamento do varrido. Isto acontece porque essas soluções de microemulsão normalmente têm viscosidades bem menores que a do óleo, deixando a maior parte do reservatório sem ser varrida.

Segundo Curbelo (2006), quando o óleo do reservatório tem viscosidade elevada, polímeros podem ser adicionados à água de injeção para transformá-la em um fluido que se desloca no meio poroso com a mesma mobilidade que o óleo. Devido a essa semelhança, o fluido injetado em vez de escolher caminhos preferenciais e se dirigir rapidamente para os poços de produção, se difunde mais no meio poroso.

Quanto à injeção microbiana podemos observar a sua capacidade de degradar o óleo, sendo eficaz na redução da tensão interfacial entre o óleo e a salmoura, formando biosurfactantes, devido à fermentação e melhorando a mobilidade do óleo cru, principalmente em reservatório de altas temperaturas (Jinfeng et al., 2005).

### 2.5.4. Métodos miscíveis

Os métodos miscíveis se ocupam da injeção de fluidos que sejam ou venham a se tornar miscíveis ao óleo presente no reservatório, de tal modo que as tensões interfaciais sejam minimizadas ao máximo. Dessa maneira, o óleo será deslocado para fora da área que for contatada pelo fluido injetado. Os fluidos que podem ser utilizados para deslocamento miscível são preferencialmente: o dióxido de carbono, o gás natural e o nitrogênio (Curbelo, 2006).

## 2.6. Efeito do ultrassom

Os ultrassons são ondas mecânicas com frequências que variam entre 20 kHz a alguns MHz e que são inaudíveis aos seres humanos (Nussenzeig, 2002).

Abramov (2008) estudou o efeito dos ultrassons na cinética do processo de recuperação de óleos, utilizando um reator ultrassônico obteve resultados que demonstram a viabilidade do processo para a separação de areias betuminosas e misturas modelo constituídas de areia contaminada com óleo altamente parafínico ou óleo combustível residual, empregando solução de silicato de sódio como líquido de lavagem. A figura 2.6 representa a taxa de extração de óleo de areias betuminosas.

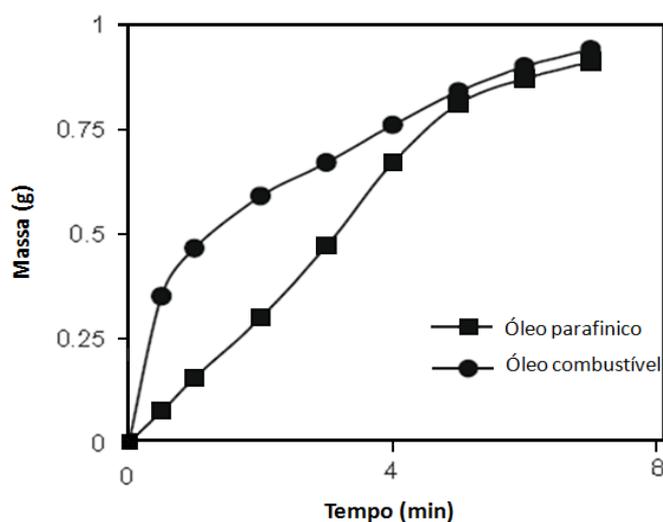


Figura 2. 6. Taxa de extração de areias betuminosas lavadas com solução silicato de sódio. Extraída de (Abramov, 2008).

A Figura 2.6 demonstra que o óleo de baixa viscosidade é facilmente recuperado de uma mistura preparada com areia dentro dos primeiros minutos. Já um óleo combustível mais viscoso residual é recuperado em 3-4 min, nas mesmas condições com uma mistura de areia do mesmo tipo, o betume por sua vez, é extraído da areia de alcatrão em um período de 7-8 min.

Em uma recuperação avançada o banho ultrassônico influencia no processo de deslocamento devido à cavitação acústica. Quando as ondas se propagam em meio líquido os ultrassons podem gerar, dependendo de sua amplitude, bolhas de cavitação. Essas bolhas crescem e oscilam na frequência do campo ultrassônico, implodindo após atingirem um tamanho crítico. Na proximidade de uma superfície sólida, as mesmas

bolhas implodem de forma assimétrica e geram jatos de líquido de alta velocidade na direção do sólido. Esses jatos de líquidos aumentam a velocidade de transferência de massa do líquido para a superfície do sólido, auxiliando conseqüentemente, no deslocamento do óleo presente na rocha porosa.

A figura 2.7 representa o efeito do ultrassom sobre as partículas de óleo presentes na rocha.

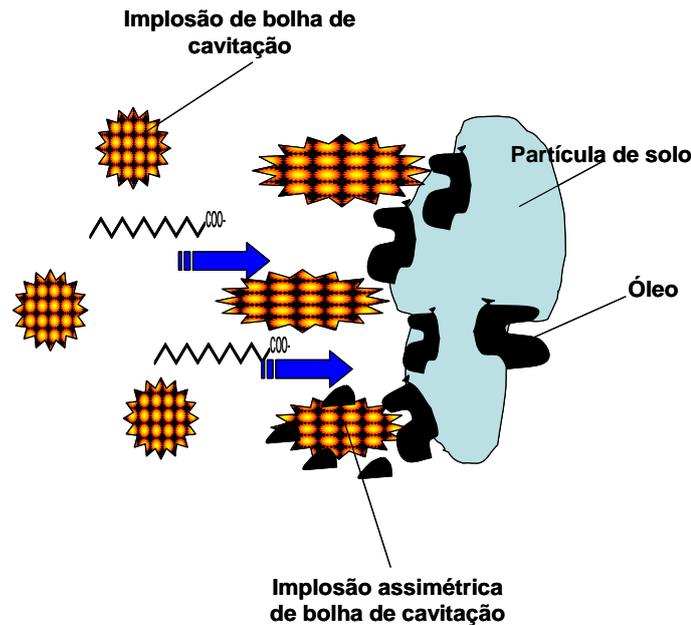


Figura 2. 7 - Ação dos ultrassons na remoção do óleo nas rochas porosas.

### 2.6.1. Determinação da potência calorimétrica do banho à ultrassons

As ondas ultrassônicas geradas no interior do banho a ultrassons são refletidas pela interface ar/líquido e se dissipam em calor no interior do meio líquido. Esse fenômeno de dissipação é responsável pelo aumento da temperatura, quando o aparelho encontra-se em funcionamento. A potência dissipada pelas ondas ultrassônicas sob a forma de calor é chamada de potência calorimétrica,  $P_{cal}$  (Mason e Lorimer, 1988)

A potência calorimétrica é dada pela Equação (2.8) do balanço térmico.

$$P_{cal} = H.S.(T - T_{ext}) + m.c_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (2.8)$$

Onde, H – coeficiente de transferência de calor ( $W.m^{-2}.K^{-1}$ ), S – superfície molhada ao interior do banho a ultrassons ( $m^2$ ), T – temperatura ( $^{\circ}C$ ),  $T_{ext}$  – temperatura externa

(°C),  $m$  – massa de água no interior do banho (kg),  $c_p$  – calor específico da água ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $t$  – tempo de irradiação (s).

O primeiro termo à direita da equação de balanço térmico corresponde às perdas de calor entre o banho ultrassônico e o ambiente. Esse termo pode ser desprezado, se o tempo de irradiação for curto o suficiente para que a diferença entre a temperatura no interior do banho e a temperatura externa seja pequena. A Equação (2.9) simplificada será:

$$P_{cal} = \left( m.c_p \frac{dT}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \quad (2.9)$$

Medindo-se o aumento da temperatura do líquido irradiado em função do tempo de irradiação,  $\frac{dT}{dt}$ , com o auxílio de um termopar, pode-se determinar a potência calorimétrica do equipamento. A potência calorimétrica é importante para fins de padronização dos experimentos com ultrassons.

---

---

**CAPÍTULO 3**  
ESTADO DA ARTE

---

---

### 3. Estado da Arte

Vários autores vêm estudando a recuperação de petróleo, através de técnicas de injeção, tais como: injeções de tensoativos, de gás, de vapores de água, aquecimento dos fluidos injetados, de microorganismos, extração de óleo utilizando ultrassons, etc.

Turksoy (1999) estudou o deslocamento de petróleo utilizando soluções de NaOH com salinidade crescente, obtendo uma recuperação que variou entre 3 a 9% do petróleo bruto, mostrando assim o efeito da injeção de solução salina.

Liu et al., (2004) estudaram a recuperação de petróleo de testemunhos de arenito Berea, por injeção de tensoativo e solução de hidróxido de sódio. O tensoativo usado foi uma mistura de aril-alquil sulfonatos de cadeia carbônica variável e massa molar variando entre 390 e 450 g/mol. Os autores demonstraram que o tensoativo adsorvido na rocha reservatório pode ser utilizado, por posterior injeção de solução de hidróxido de sódio, na recuperação do petróleo. A quantidade de tensoativo que se mantém adsorvida na rocha reservatório é suficiente para reduzir a tensão interfacial água/óleo e possibilitar o deslocamento do óleo pela solução de álcali. Foi possível recuperar em torno de 13 %, a mais de óleo, sem necessidade de nova injeção de tensoativo. Isso abre a via de uma maior eficiência e economia para o processo de recuperação de petróleo por injeção de soluções de tensoativos.

German et al., (2004) estudaram a recuperação de petróleo através do aquecimento localizado, por calor gerado via resistência elétrica, empregando um cabo com isolamento de origem mineral. O estudo foi conduzido por simulação de um reservatório. Os modelos de simulação utilizados foram do tipo bidimensional e tridimensional heterogêneo, utilizados em reservatórios com poços horizontais. A partir daí foi observada a eficiência do aquecimento por resistência elétrica, com uma potência regular, na melhoria da recuperação de petróleo. Os parâmetros mais importantes para aumentar a recuperação do óleo foram: o teor de gás em solução, a formulação e condutividade térmica do líquido que permite a condução do calor, e capacidade de atingir uma pressão relativamente baixa no fundo dos poços de produção. Foi avaliada a viabilidade econômica desse processo de recuperação e o custo do consumo de eletricidade foi calculado em torno de 1,25 dólares por barril de petróleo.

Bjorndalen e Islam (2004) demonstraram a possibilidade da utilização de microondas e ultrassons na remoção de asfaltenos e ceras parafínicas que precipitam nas seções horizontais de poços de petróleo e acabam por bloquear a produção do óleo.

Essas novas técnicas de limpeza, utilizando ultrassons ou microondas, aumentam a produtividade e lucratividade dos poços porque não há necessidade de parar a produção, ao contrário do que ocorre com as técnicas de limpeza atualmente empregadas.

Jinfeng et al., (2005) estudou a recuperação de óleo utilizando microorganismos presentes na própria água de inundação em reservatórios de petróleo a elevadas temperaturas. Um projeto de campo foi iniciado com os microorganismos e os nutrientes que ocorrem na natureza, injetados em uma unidade integrada, com uma temperatura próxima de 73 °C e uma salinidade de 16,790 mg/L, no campo petrolífero de Dagang e Petro, na China, em 2001. Os resultados no campo petrolífero mostram que os microorganismos podem proliferar e se mover mesmo em locais de alta temperatura dentro do reservatório. O efeito positivo do biotratamento ocorreu principalmente naqueles poços de produção que tiveram boa conectividade com poços de injeção, e os micro-organismos no reservatório de petróleo contribuíram com melhorias na recuperação do óleo após a injeção de nutrientes. Os resultados deste projeto sugerem que essa técnica microbiana apresenta um potencial significativo para o aumento na recuperação do óleo em reservatórios de alta temperatura.

Curbelo (2006) estudou o comportamento da adsorção de tensoativos não-iônico e iônico na recuperação avançada de petróleo. Os fatores, que influenciaram o processo foram: as concentrações de tensoativos injetados, a eficiência de varrido e de deslocamento, a viscosidade das soluções e a temperatura de turbidez. Com os tensoativos não-iônicos, foram obtidos taxas de recuperação variando entre 11,1 e 35%. Os tensoativos aniônicos estudados obtiveram taxas de recuperação 50 e 71%, enquanto que o tensoativo catiônico conseguiu recuperar apenas 5,6%. Os estudos de adsorção mostraram que apenas os tensoativos aniônicos apresentaram dados de equilíbrio que se ajustaram aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Babadagli et al. (2007), estudaram o potencial da injeção de vapor em reservatórios de carbonatos fraturados contendo óleo pesado. Os efeitos e a contribuição de diferentes mecanismos de recuperação foram realizados variando a temperatura do fluido injetado. A recuperação de óleo foi realizada em temperatura abaixo do ponto de bolha da água (90 ° C), sendo determinada por três mecanismos (expansão térmica, saturação capilar e drenagem por gravidade). Porém, a recuperação foi predominantemente controlada pela expansão térmica durante um período de tempo aplicado para as respectivas experiências de injeção.

Hamida e Babadagli (2007) estudaram a influência da radiação ultrassônica na absorção capilar de fluidos em meios porosos. Nesse estudo foram utilizadas amostras cilíndricas de arenito Berea e calcário Indiana como rochas modelo. As amostras foram saturadas com petróleo e submetidas a campos ultrassônicos gerados por um banho a ultrassons de 40 kHz de frequência e por uma sonda ultrassônica de 20 kHz de frequência. As seguintes misturas de recuperação foram estudadas: ar-água, óleo mineral – salmoura, óleo mineral – solução tensoativo e óleo mineral – solução polimérica. Os resultados apontaram que a irradiação ultrassônica reforça a recuperação por capilaridade para vários pares de fluidos, e que tal processo depende da tensão interfacial e da densidade dos fluidos. O maior percentual de extração alcançado foi de 35%, utilizando o banho ultrassônico de 40 kHz e uma mistura de recuperação constituída de óleo mineral e salmoura.

Dong et al (2009) desenvolveram um processo de recuperação avançada de petróleo para reservatórios de óleo pesado com uma viscosidade variando entre 1.000 a 10.000 mPa.s, utilizando misturas de tensoativos e álcalis. Os álcalis são capazes de formar tensoativos “in situ” por reação com os ácidos presentes no óleo gerando, também, um efeito de redução da tensão interfacial. Foram realizados testes de emulsificação para a escolha dos tensoativos e álcalis capazes de melhor emulsificar o óleo e a salmoura. Os testes realizados demonstraram que os tensoativos mais adequados para a emulsificação do sistema óleo/água estudado foram alquil sulfatos (tais como o lauril sulfato de sódio). Misturas de NaOH e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> apresentaram o melhor desempenho como álcalis no processo. Os autores obtiveram uma recuperação terciária de cerca de 22 % a 23 % do petróleo nas melhores condições do processo.

Santos et al., (2008) realizaram estudo com tensoativos não-iônicos, visando sua utilização na recuperação avançada de petróleo. Foram avaliados fatores como *cmc* e tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa. Dentre os parâmetros observados, pôde-se concluir que a etoxilação é um fator imprescindível, pois o seu aumento proporciona baixíssimos valores de *cmc*, garantindo economia no custo do fluido de injeção; em contrapartida, a redução da etoxilação diminui a tensão interfacial, fato interessante no processo de recuperação avançada.

Abramov et al., (2008) estudaram a cinética de extração do petróleo bruto em solos contaminados sob o efeito do ultrassom. A taxa e o grau de recuperação do petróleo foram influenciados pela temperatura, pela natureza e propriedades dos componentes de misturas homogêneas e pela concentração dos reagentes alcalinos.

Observa-se que essa técnica para a remoção de petróleo bruto em solos contaminados, foi viável porque, o ultrassom tem a função de dissipar energia através de vibrações, fazendo com que ocorra elevação das substâncias mais leves, e as mesmas sejam emitidas para a superfície do recipiente em análise.

Gurgel et al (2008), revisaram na literatura as técnicas de recuperação preliminar e os diversos métodos físicos conhecidos como os métodos de recuperação avançada de óleo (EOR). O desenvolvimento desses processos de EOR estão baseados em operações que envolvem produtos químicos, e muitos desses produtos empregados são os tensoativos. Porém, a importância deles está nas propriedades interfaciais entre o óleo, a água e os reservatórios da rocha contínua, especialmente sob condições extremas, com presença ocasional de gás natural. Em virtude disto, os sistemas químicos com tensoativos foram relatados por inúmeros estudos acadêmicos e por operações tecnológicas ao longo dos anos.

Mullakaev et al (2009) desenvolveram uma estimulação acústica de poços, utilizando dois esquemas de design, que foram propostos para as unidades de ultrassom, ou seja, com uma fonte de irradiação na superfície (gerador) e com a colocação do mesmo em um dispositivo submersível. Um dos recursos para novos geradores foi realizado pela presença de dois canais para formar um sinal de ultrassom, e isso fez com que fosse possível ligar dois transdutores magnéticos, cada um com uma potência de 4 kVA de ambos os lados do emissor. A unidade submersa foi preparada com um diâmetro de 42 mm e um comprimento de 208 mm, cuja construção torna possível a sua utilização em duas versões: na primeira versão básica, propõe-se utilizar uma unidade bem presa a um tubo de bomba compressora; na segunda versão, é possível conectar uma unidade no segundo poço presa ao tubo da bomba compressora. O aparelho de vibração ultrassônica pôde ser operado a altas pressões e temperaturas, mostrando boas características técnicas (potência, confiabilidade, etc).

Naderi e Babadagli (2009) testaram as taxas de recuperação com e sem irradiação ultrassônica, e desenvolveram um sistema para medir a capacidade de penetração da energia ultrassônica em diferentes meios, tais como ar, água e lama (mistura de areia e água). Durante a recuperação com energia ultrassônica foi observado um aumento no percentual de recuperação de petróleo em todos os poços analisados, e na medida em que a viscosidade do petróleo aumenta, a recuperação diminuiu.

---

---

## **CAPÍTULO 4**

### **METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

---

---

## 4. Metodologia Experimental

Nesse capítulo serão apresentados os materiais e procedimentos experimentais utilizados durante a realização desse estudo.

Os procedimentos experimentais foram divididos nas seguintes etapas: preparo de soluções de petróleo e caracterização do comportamento reológico das mesmas, medindo-se as viscosidades de cada solução em temperaturas distintas (25°C, 35 °C, 45 °C e 55 °C), como também, as respectivas energias de ativação; preparo dos *plugs* com calcinação de rocha porosa (arenito Botucatu) e determinação da porosidade do arenito; saturação dos *plugs* com solução salina e petróleo; determinação da permeabilidade à água e ao óleo; ensaios de recuperação de petróleo, avaliando o fator de recuperação, pela a injeção de água salina e aplicação de ultrassom no meio poroso.

### 4.1. Reagentes utilizados

As soluções de petróleo foram preparadas através de misturas com óleo diesel. O petróleo bruto utilizado apresenta 17° API em densidade e foi fornecido pela Petrobrás, oriundo da Bacia Potiguar que abrange o Rio Grande do Norte e o Ceará.

Para o processo de injeção dos fluidos na rocha porosa, utilizou-se uma solução a 2% de KCl (cloreto de potássio), elaborada a partir do cloreto de potássio (P.A).

O clorofórmio foi utilizado para as diluições de petróleo após a coleta das amostras, para serem analisadas no espectrofotômetro UV-Visível.

### 4.2. Equipamentos utilizados

Na tabela 4.1 estão listados os equipamentos utilizados no decorrer das análises experimentais.

Tabela 4. 1. Equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais.

<b>Equipamento</b>	<b>Modelo</b>	<b>Marca</b>
Balança Analítica	BK 800	Gehaka
Balança Analítica	Mark 210A	Tecnal
Centrífuga	Q – 222T28	Quimis
Mufla	3PS 3000	EDG
Reômetro	RIS 200	Brookfield
Espectrofotômetro UV-Visível	Cary 50 CONC	Varian
Termopar	SALVTERM 700K	Salcas
Transdutor de pressão	PS 100 – 10 bar	Instrutherm
Estufa	TE – 394/2	Tecnal
Serra copo diamantada	-	Person & Bouqnet
Banho a ultrassom	TranssonicT460	Elma

### 4.3. Preparação das soluções de petróleo

O petróleo, oriundo da Bacia Potiguar, foi deixado em repouso por 24 horas, em funil de decantação, separando-se a água do óleo bruto. O óleo bruto assim obtido foi usado para preparar as soluções de petróleo em diesel. Cinco soluções foram preparadas a partir da massa de petróleo pesada em uma balança analítica, sendo dissolvidas com óleo diesel e homogeneizadas em balões volumétricos de 250 mL. Foram efetuadas diluições para obtenção das concentrações desejadas, com as seguintes concentrações de petróleo: 20 g/L, 200 g/L, 400 g/L, 600 g/L, 720g/L.

#### 4.4. Estudo do comportamento reológico e da viscosidade

As soluções estudadas foram analisadas no reômetro Brookfield Viscometer – Brookfield Engineering Labs que se baseia na variação rotacional de um sensor do tipo cilindro concêntrico (spindle – CP48) imerso no fluido. O comportamento reológico e as respectivas viscosidades foram obtidos através de variações na taxa de cisalhamento na faixa de 0 - 4000 ( $s^{-1}$ ).

A faixa de temperatura escolhida para o procedimento experimental de cada amostra foi de 25 °C a 55 °C, variando-se em intervalos de 10 °C. Também foi modificada a taxa de cisalhamento para cada temperatura, possibilitando verificar a viscosidade e o comportamento reológico das soluções estudadas.

O viscosímetro Brookfield (Figura 4.1) é utilizado na caracterização de larga faixa de materiais, sendo usado em fluxos de baixa e alta taxa de cisalhamento. Seu sistema operacional é adaptado a um banho termostatizado acoplado a um computador, trabalhando com pequenas quantidades de amostra no recipiente da análise aproximadamente 70 mL.

A reologia é o ramo da mecânica dos fluidos que estuda as propriedades físicas que influenciam o transporte e a quantidade de movimento dos fluidos.

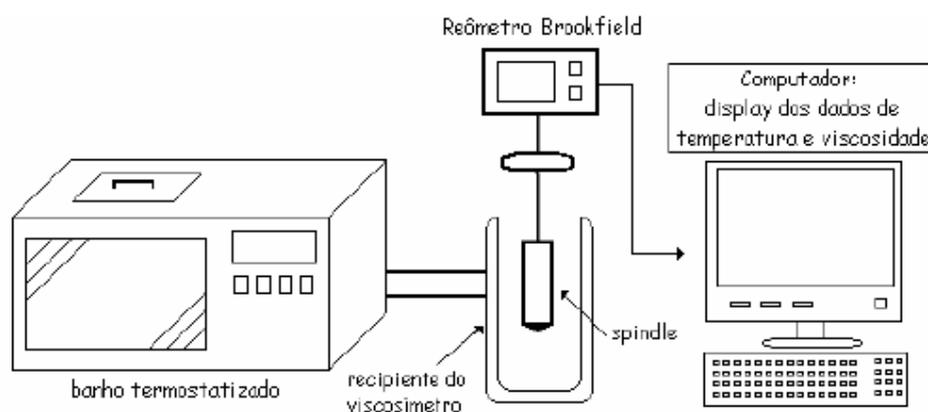


Figura 4. 1. Sistema utilizado para estudo da reologia e determinação da viscosidade das soluções de petróleo. Extraída de Curbelo, 2006.

A solução a ser analisada é injetada diretamente no reômetro para o controle da temperatura das amostras. O cilindro interno, que conduz força ao líquido na abertura anular, proporciona resistência ao fluido que está sendo cortado entre os limites estacionários e em movimento rotacional, captados pelo sistema do sensor do

equipamento. O torque gerado é relacionado à viscosidade. O trabalho do cilindro interno que neutraliza o torque é fornecido pelo motor de movimentação.

As amostras foram colocadas no recipiente do reômetro (Figura 4.1), e submetidas a um torque suficiente para manter a rotação do *spindle*, que fica imerso na amostra. A concentração utilizada para as amostras foi de: 20 g/L, 200 g/L, 400 g/L, 600 g/L e 720 g/L de petróleo bruto. Nesse estudo foram verificados os comportamentos reológicos das soluções variando: taxa de cisalhamento, tensão de cisalhamento e a viscosidade em função da temperatura e do tempo, uma vez que, nos processos de recuperação os poços de petróleo possuem altas temperaturas que podem variar em torno de 70°C.

#### 4.5. Preparação do plug

A preparação do plug foi realizada através do corte da rocha bruta com uma serra de copo diamantada, mas como a rocha é bastante porosa há presença de impurezas em quantidades bastante significativas, sendo necessário removê-las por aquecimento a altas temperaturas. A calcinação da rocha foi realizada utilizando-se um forno mufla capaz de atingir 3000 °C. O forno foi programado em três tempos de trinta minutos a 1000 °C. A figura 4.2 mostra a rocha calcinada, após a remoção das impurezas.



Figura 4. 2. Rochas Botucatu calcinadas

Quando a rocha esfriou, procedeu-se ao corte da mesma com uma altura de 3,0 cm e diâmetro de 2,5 cm, mediante a lapidação. Logo após, ocorreu o processo de

resinagem com cola orbi-epóxi em volta da rocha, deixando as extremidades livres para serem conectadas aos difusores. Em seguida, ocorreu o processo de adição da resina aos *plugs* que consiste na colocação de cola orbi-epóxi em volta da rocha, deixando as extremidades livres para serem conectadas aos difusores. O próximo passo foi a aplicação de resina Ortafit com o reagente Butanox, que auxiliam na secagem. Após todo esse procedimento, o *plug* é introduzido em um tubo de PVC com graxa de silicone para facilitar a sua remoção após a secagem. A Figura 4.3 representa os acessórios do *plug* durante a fabricação.

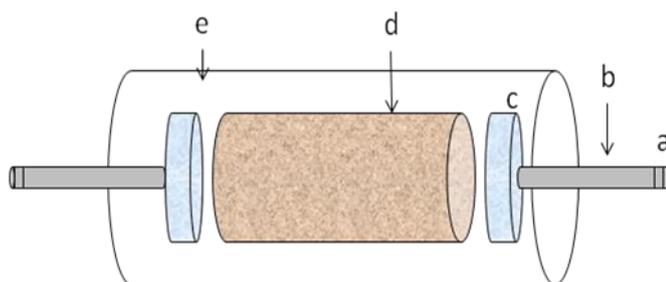


Figura 4. 3. Acessórios do plug. a) rosca e conexão, b) tubo de aço, c) disco de acrílico com difusores de fluxo, d) arenito, e) resina.

#### 4.6. Rocha reservatório

Em uma rocha reservatório temos a presença dos fluidos em meios porosos. Na rocha estudada temos a saturação pela salmoura preparada a 2% de KCl, com pH de 5,58, densidade de 1,03 g/mL e viscosidade de 1 cP a 26°C. Onde as suas especificações são as mesmas utilizadas por Curbelo (2006). A solução de KCl simula a solução salina do reservatório, evitando o bloqueio dos fluidos na expansão do testemunho (arenito). As soluções de petróleo em diferentes concentrações, possuindo viscosidades que variam entre 4,4 e 320 cP foram injetadas na rocha a temperatura ambiente.

#### 4.7. Permeabilidade

As permeabilidades enfatizadas neste trabalho são: absoluta (K), efetiva à água (Kw) e efetiva ao óleo (Ko), que determinam a saturação dos testemunhos com os fluidos do meio poroso. As etapas abaixo demonstram a realização do processo:

1ª Etapa: Injeção da salmoura até obter a saturação completa da rocha, com um tempo de 30 a 40 min. a uma pressão de 0,020 bar. Nessa etapa, a permeabilidade absoluta da rocha (K) foi calculada a partir da quantidade de salmoura retida no *plug*, conseqüentemente foi determinada por balanço de massa.

2ª Etapa: Como o arenito foi totalmente saturado com a solução salina, observa-se a perda por vazão constante e uniforme no arenito, sendo injetado óleo na direção contrária da água a uma pressão de 0,025 bar, até ocorrer a saturação irreduzível de água. As permeabilidades determinadas são efetivas ao óleo ( $K_o$ ) e à água ( $K_w$ ), porque há existência de mais de um fluido depois de saturá-los individualmente. Para calcular o volume, pesa-se a massa do *plug* seco e após a saturação de água, porque a densidade da água é igual a um. Com isso, podemos dizer que a massa de água corresponde a mesma quantidade em volume. Logo, ao injetarmos o óleo podemos medir o volume de água removido que representa a quantidade de óleo saturado.

3ª Etapa: Com o arenito completamente saturado pelos dois fluidos (água e óleo), inicia-se a recuperação pelo método convencional, através da injeção da água salina na direção oposta à injeção do óleo com uma pressão inicial na faixa de 0,140 bar que diminui até se estabilizar em torno de 0,025 bar. Nesta etapa, certa quantidade de óleo é recuperada, dependendo da concentração de cada solução, ficando determinadas quantidades retidas nos poros da rocha, a este óleo retido chamamos de óleo residual;

4ª Etapa: Esta etapa corresponde à recuperação de petróleo pelo método avançado, onde colocamos o *plug* em banho ultrassônico, que tem a função de formar bolhas de cavitação que implodem após atingirem o tamanho crítico gerando jatos de água e impulsionando o óleo residual para fora da rocha porosa.

## 4.8. Esquema de deslocamento de petróleo

A Figura 4.4 demonstra o processo de injeção dos fluidos à vazão constante quando injetado, a água e o óleo. Ao iniciar o processo de recuperação simples com soluções de petróleo viscosas, a vazão não é constante e a pressão é muito alta. Em alguns casos a pressão chegou a 0,550 bar, após certo tempo a vazão é estabilizada, ocorrendo uma queda da pressão para 0,040 bar.

Acompanhando o experimento, foi observado que no decorrer do tempo a recuperação simples não deslocava mais óleo, a partir daí foi acoplado o ultrassom com

tampa para reduzir trocas de calor com o meio externo. Em seguida, se procedeu a recuperação com auxílio das vibrações ultrassônicas emitidas ao *plug*, conseqüentemente as amostras foram coletadas em vários frascos medindo-se a temperatura, ministrando o tempo a cada dois minutos, totalizando setenta amostras.

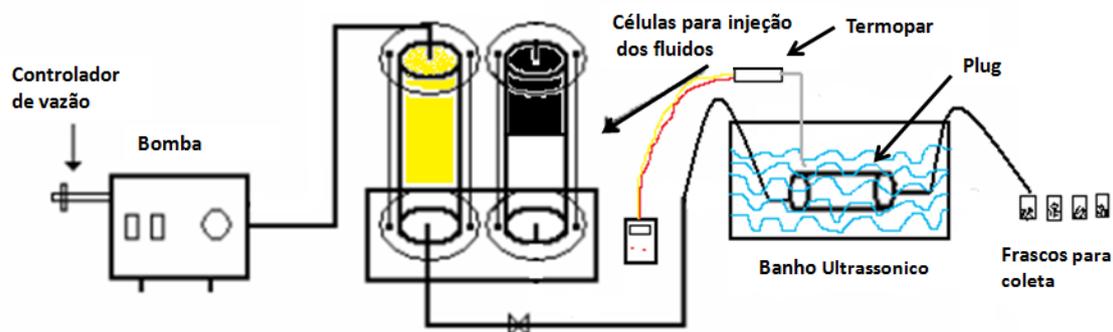


Figura 4. 4. Esquema experimental do processo de injeção dos fluidos, para o deslocamento das soluções de petróleo por meio de vibração ultrassônica.

#### 4.9. Análises da concentração de óleo das amostras

A espectrofotometria UV-Visível é utilizada para determinar de modo quantitativo a concentração de substâncias em soluções que absorvem radiação, segundo a lei de Lambert-Beer, expressa na equação (2.10).

$$A = -\log_{10}(I/I_o) = \varepsilon \cdot c \cdot L \quad (2.10)$$

onde  $A$  é a absorbância medida,  $I_o$  é a intensidade de luz incidente a um dado comprimento de onda,  $I$  é a intensidade transmitida pela amostra,  $L$  é o caminho óptico da amostra (distância que a luz percorreu por ela),  $\varepsilon$  é a constante conhecida como absorvidade molar, e  $c$  é a concentração da substancia em mol/L.

Após a recuperação do petróleo no meio poroso, foram realizadas varreduras das soluções numa faixa de absorção entre 200 e 800 nm, em seguida escolheu-se o comprimento de onda de maior absorbância, para se proceder a curva de calibração e através dela foram obtidas as equações das retas. Nos frascos das amostras provenientes da recuperação foram adicionados 5,0 mL de clorofórmio para realizar a leitura da concentração de óleo presente em cada amostra. Em seguida, as soluções foram

transferidas para tubos de ensaio apropriados para centrífuga, onde foi removida a água presente na solução. A determinação das absorvâncias (por espectrofotometria de UV-Visível) foram realizadas em um comprimento de onda igual a 350nm. Foram realizadas diluições adequadas com clorofórmio em determinadas amostras que continham altas concentrações de petróleo.

#### 4.10. Potência calorimétrica do aparelho ultrassônico

Na determinação da potência calorimétrica de nosso equipamento foi utilizada uma massa de 1,370 kg de água, correspondente ao nível de água indicado pelo fabricante do equipamento para as condições adequadas de funcionamento do banho ultrassônico. Essa massa de água foi irradiada e a temperatura da água medida por um termopar imerso na água. A Figura 4.5 mostra a variação da temperatura da água em função do tempo de irradiação.

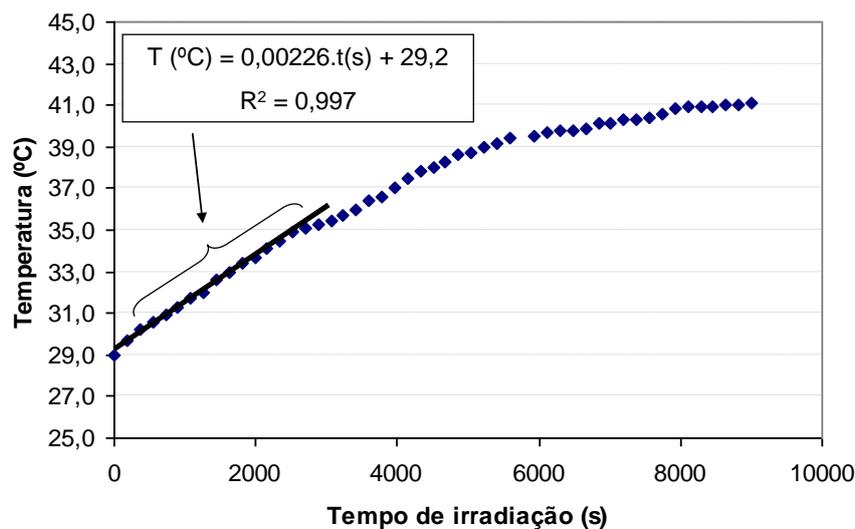


Figura 4. 5. Variação da temperatura da água em função do tempo de irradiação no banho a ultrassons.

Na Figura 5.10 está expressa a equação da reta que descreve a variação da temperatura da água irradiada em função do tempo de irradiação, nos instantes iniciais.

O coeficiente angular dessa reta, equivalente a  $\frac{dT}{dt}$ , é igual a  $2,26 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C/s}$ .

Utilizando a Equação (2.9), considerando o calor específico da água como sendo igual a  $4184 \text{ J.kg}^{-1}.\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  e a massa de água irradiada, calculamos a potência calorimétrica de nosso banho ultra- sônico como sendo igual a 12,9 W.

---

---

**CAPÍTULO 5**  
**RESULTADOS E DISCUSSÕES**

---

---

## 5. Resultados e Discussões

Neste capítulo serão mostrados os resultados obtidos, de acordo com a metodologia empregada, e uma discussão desses resultados. Primeiramente, serão apresentados e discutidos os resultados do estudo sobre comportamento reológico a viscosidade de cada solução de petróleo e a partir daí serão calculadas as energias de ativação das soluções estudadas. Também serão apresentadas as vazões obtidas nas rochas porosas, assim como a recuperação das soluções de petróleo, utilizando o método convencional e o avançado por ultrassom.

### 5.1. Comportamento reológico

Através dos dados obtidos no reômetro, foi possível observar o comportamento reológico das soluções de petróleo que se encontram nas seguintes concentrações: 20 g/L, 200 g/L, 400 g/L, 600 g/L, e 720 g/L. As curvas do comportamento reológico são determinadas pela relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento.

Os líquidos se comportaram como fluidos newtonianos devido à proporcionalidade entre a taxa e a tensão cisalhante. Esse comportamento foi equacionado por Newton e está representado na Equação (5.1). Para um líquido ideal a representação seria uma linha reta que começa na origem da curva de fluxo e a inclinação apresenta um ângulo menor que 90 ° com relação à abscissa.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (5.1)$$

Sendo,  $\tau$  a tensão de cisalhamento,  $\eta$  a viscosidade e  $\dot{\gamma}$  a taxa de cisalhamento.

Na figura 5.1 está representado o comportamento reológico do óleo diesel, onde observa-se que as curvas referentes às temperaturas de 25, 35 e 45 ° C denotam um comportamento de fluido newtoniano, o mesmo ocorre na Figura 5.2 nas curvas que representam as temperaturas de 25 e 35 ° C. Já a curva de 55°C da Figura 5.1 e as curvas de 45 a 55°C da Figura 5.2 se comportam de forma diferente porque ocorreu

uma turbulência no fluido devido às altas taxas de cisalhamento, conseqüentemente ocorre uma deformação do fluido no decorrer das análises de cada solução.

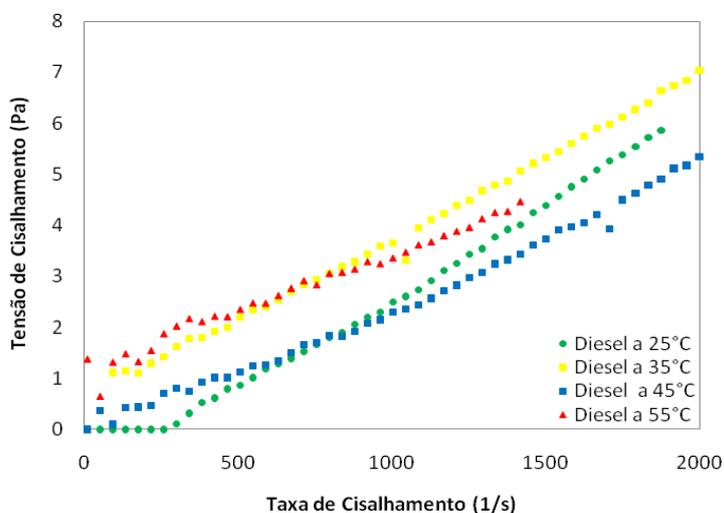


Figura 5. 1. Comportamento reológico do diesel em diferentes temperaturas.

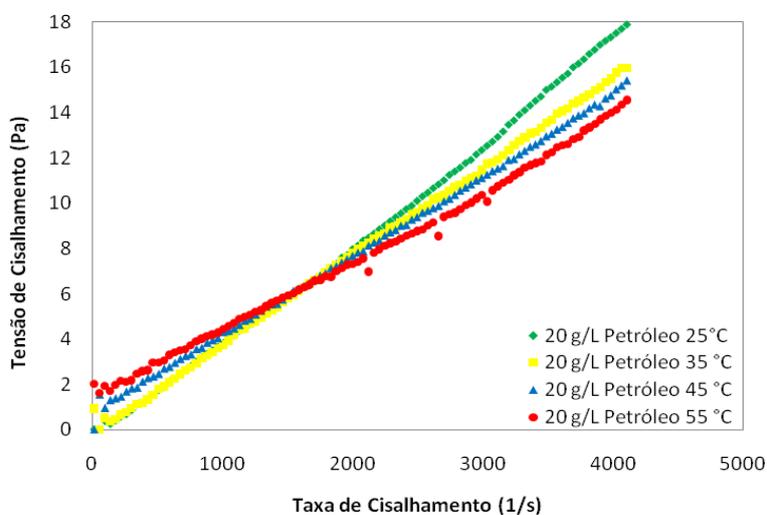


Figura 5. 2. Comportamento reológico da solução de petróleo a 20 g/L em diferentes temperaturas.

Quanto às Figuras de 5.3 a 5.6 observa-se que as soluções com 200 g/L, 400 g/L, 600 g/L, 720 g/L de petróleo e o petróleo bruto se comportaram como fluidos newtonianos, em todas as temperaturas estudadas. Como esperado, o aumento da temperatura reduz a viscosidade dos fluidos analisados e na maioria dos casos ocorre

um deslocamento do ângulo nas curvas de cada figura citada anteriormente. Também está perceptível que esses fluidos se comportam sem deformações reológicas.

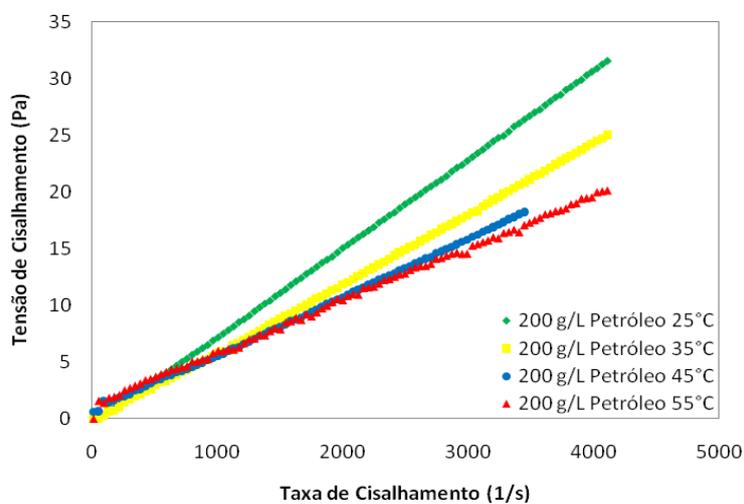


Figura 5. 3. Comportamento reológico da solução de petróleo a 200 g/L em diferentes temperaturas.

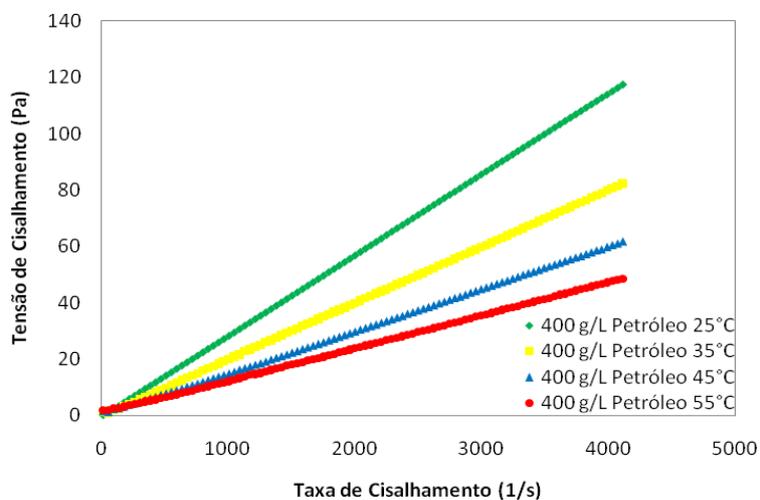


Figura 5. 4. Comportamento reológico da solução de petróleo a 400 g/L em diferentes temperaturas.

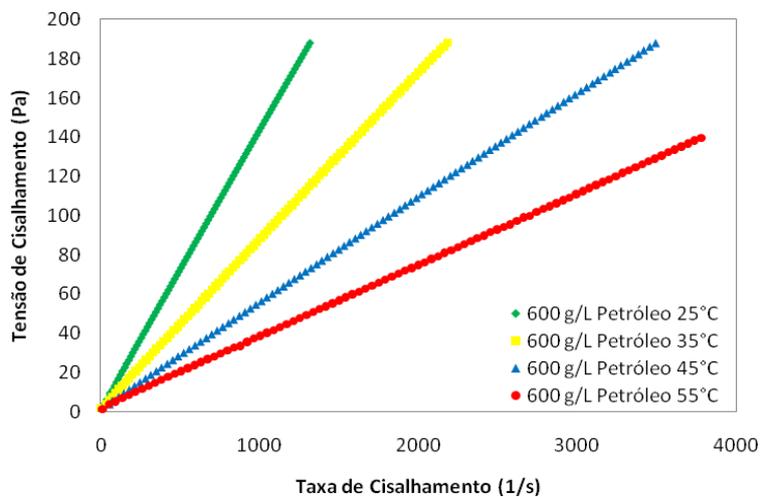


Figura 5. 5. Comportamento reológico da solução de petróleo a 600 g/L em diferentes temperaturas.

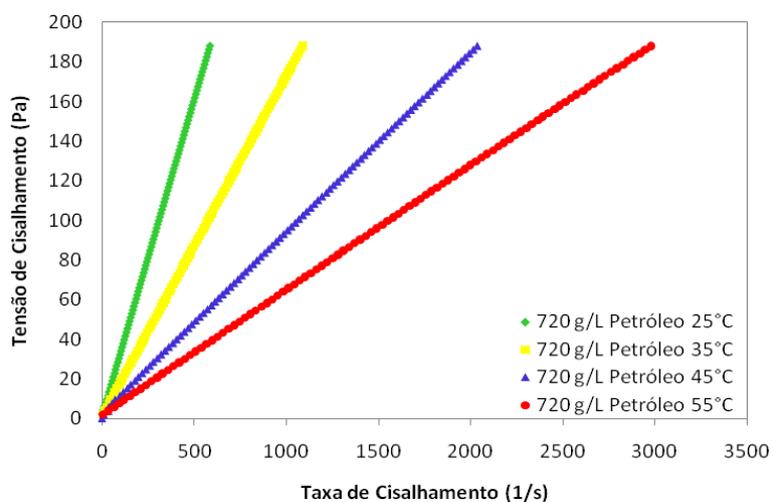


Figura 5.6. Comportamento reológico da solução de petróleo a 720 g/L em diferentes temperaturas.

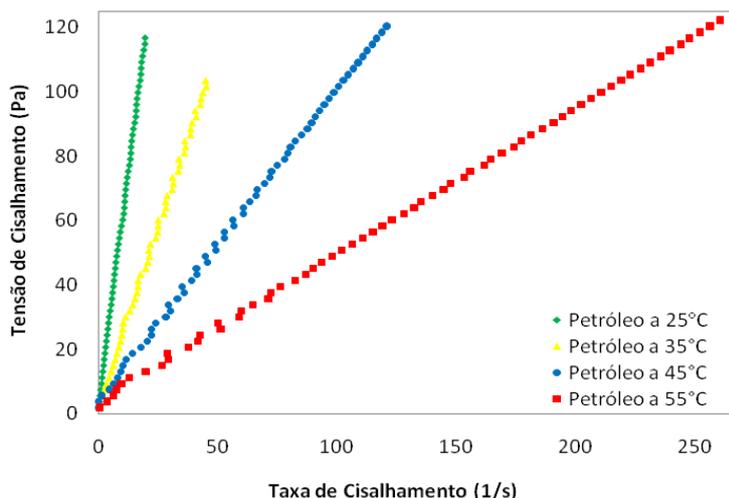


Figura 5. 7. Comportamento reológico de petróleo bruto em diferentes temperaturas.

## 5.2. Viscosidade dinâmica das soluções

Para determinar a viscosidade dinâmica de cada solução é preciso atentar para as unidades dos dados fornecidos pelo reômetro. Quando plotamos as curvas do comportamento reológico, taxa de cisalhamento (1/s) versus tensão de cisalhamento (Pa) é possível obter as equações das retas cujo coeficiente angular é a viscosidade dinâmica (Pa.s) das soluções em diferentes temperaturas. Para transformamos essa unidade em cP, multiplica-se por mil o valor obtido do coeficiente angular. A Tabela 5.1 mostra as viscosidades das soluções de petróleo referente às respectivas temperaturas que variaram de 25 a 55 °C em intervalos de 10 °C para cada amostra estudada.

Tabela 5. 1. Viscosidade dinâmica das soluções de petróleo.

Viscosidade (cP) do petróleo em g/L					
T (°C)	20 g/L	200 g/L	400 g/L	600 g/L	720 g/L
25	4,4	7,8	28,8	141,9	320,3
35	3,9	6,1	20,0	85,7	172,0
45	3,5	5,1	14,9	53,5	91,5
55	3,1	4,6	11,6	36,4	62,7

A aplicação deste estudo visa entender em que intensidade a viscosidade das soluções de petróleo pode ser afetada pela temperatura do meio. Embora a influência da temperatura na diminuição da viscosidade seja bastante enfatizada, no caso das soluções de 20 g/L e 200 g/L de petróleo, as viscosidades são muito baixas, e por mais que se aumente a temperatura, estas decrescem pouco.

Avaliando a Tabela (5.1), pode-se ainda observar que o aumento da concentração das soluções de petróleo alterou significativamente os dados da viscosidade dinâmica. Além da interferência da temperatura, ou seja, o calor gerado pelo ultrassom auxiliou na redução da viscosidade, e a partir destes dados da tabela houve a possibilidade de realizar os cálculos de energia de ativação das moléculas no decorrer da análise experimental no reômetro.

As soluções de 400 g/L, 600 g/L e 720 g/L, sofrem grande influência da temperatura por possuírem viscosidades elevadas, sendo possível observar que o decréscimo da viscosidade é brusco para as soluções de 600 g/L e 720 g/L. Pois, à medida que a temperatura aumenta a cada 10°C, a viscosidade se reduz pela metade em relação a viscosidade da temperatura anterior.

Quanto às variações das viscosidades das soluções foram estudadas baseando-se nas variações de temperaturas, conforme mencionado anteriormente, porque o aparelho ultrassônico utilizado para a recuperação avançada gera um aumento de temperatura semelhante.

### 5.3. Energia de ativação das substâncias

Através dos dados obtidos nas análises de cada amostra realizadas no reômetro, foi possível calcular a energia de ativação de fluxo ( $E_a$ ). A energia de ativação é dada pelo coeficiente angular do gráfico de  $\ln \eta$  versus  $1/T$ , porque quanto mais elevada a energia de ativação, mais forte será a dependência entre a velocidade de choque das moléculas e a temperatura, Atkins (2008).

De acordo com a Equação (2.2), foram construídos os gráficos apresentados nas figuras de 5.8 a 5.12, onde temos o  $\ln \eta$  e o recíproco da temperatura em kelvin. A partir das equações obtidas para as curvas, calcula-se a  $E_a$  através do coeficiente angular e pela constante dos gases R, como está representado na Equação (2.2).

O coeficiente angular das retas representadas nas figuras 5.8 a 5.12 equivale à tangente da curva que é adimensional, com a presença da temperatura inversa em K e do  $\ln A$  que corresponde ao  $\ln (\eta/\text{Pa}\cdot\text{s})$ . Através deste dado é possível calcular a energia de ativação das moléculas presentes em cada solução, utilizando a constante dos gases, coerente às unidades de energia de ativação.

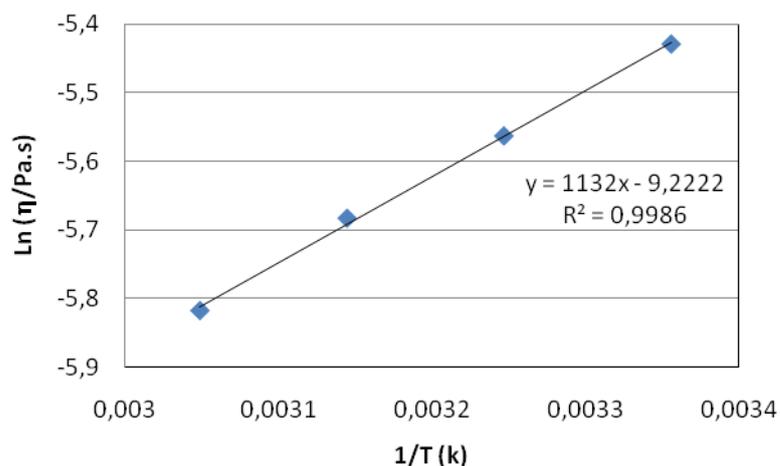


Figura 5. 8. Energia de ativação da solução a 20 g/L de petróleo.

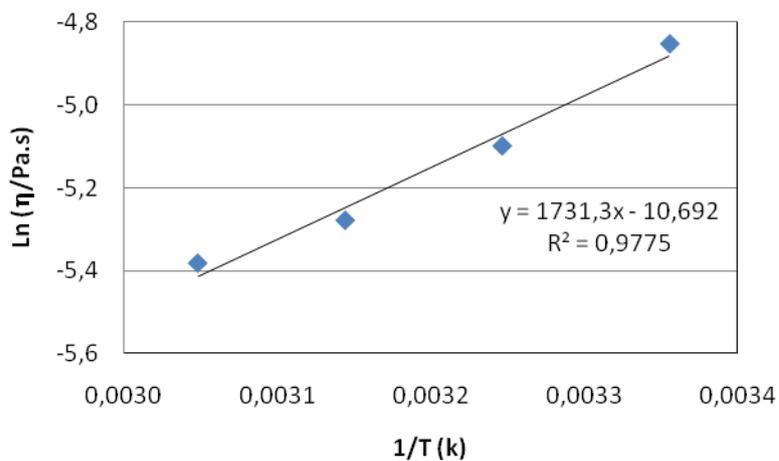


Figura 5. 9. Energia de ativação da solução a 200 g/L de petróleo.

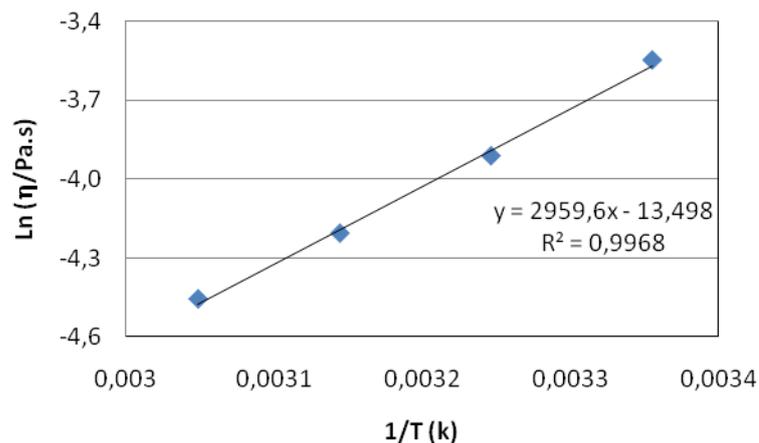


Figura 5. 10. Energia de ativação da solução a 400 g/L de petróleo.

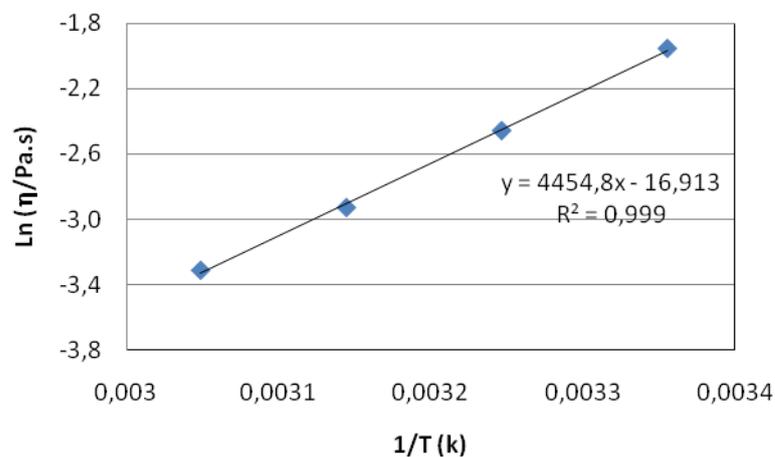


Figura 5. 11. Energia de ativação da solução a 600 g/L de petróleo.

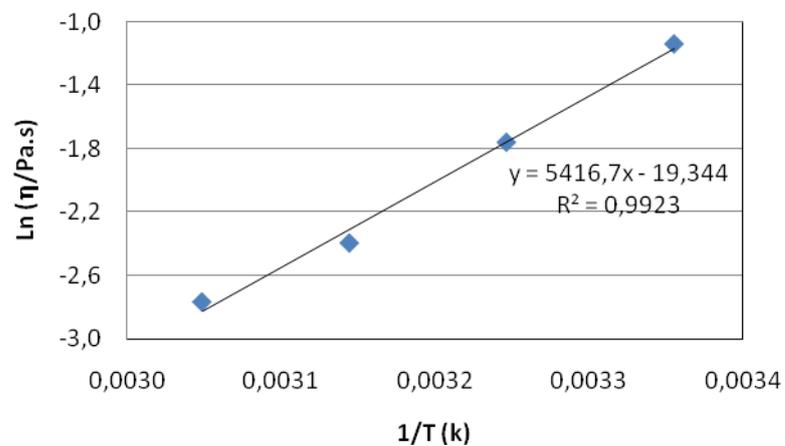


Figura 5. 12. Energia de ativação da solução a 720 g/L de petróleo.

Após os cálculos da energia de ativação, observa-se que quanto mais elevada a energia de ativação, mais viscosa é a solução, o que dificulta o deslocamento das moléculas para atingir o escape que permite o escoamento do fluido.

Após os cálculos matemáticos realizados através da equação 2.2, foram obtidas as seguintes energias de ativação, que estão apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5. 2. Valores das energias de ativação das soluções de petróleo

Soluções de petróleo	
Concentração (g/L)	Energia de ativação (kJ/mol)
20	9,41
200	14,39
400	24,6
600	37,03
720	45,03

À medida que na análise de viscosidade aumenta-se a temperatura, aumenta-se também a probabilidade das moléculas possuírem uma direção favorável a rotação do spindle, que nos fornece um gradiente de viscosidade  $dv_x/dy$ , assim como uma frequência de arranjos moleculares. Esse efeito acontece porque a barreira de energia potencial é distorcida sob a tensão, de modo que o volume do líquido aproxima-se do trabalho realizado sobre as moléculas. Com isso, as energias de ativação livre são ajustadas aos dados experimentais de velocidade versus temperatura, sendo praticamente constante para um dado fluido que está relacionado de modo simples a energia interna de vaporização.

## 5.4. Recuperação de petróleo

### 5.4.1. Vazões dos fluidos injetados

Nos ensaios de recuperação, as vazões de injeção para cada fluido foram determinadas a partir do volume poroso no decorrer da saturação do arenito. Os dados

das vazões dos fluidos, obtidos para cada arenito utilizado, correspondem às soluções de petróleo, com viscosidades diferentes.

Para cada óleo injetado na rocha foi necessário pesar o plug antes da saturação do meio poroso com água salina (2% KCl). As pressões de cada saturação se mantiveram constantes (0,015 bar). Após a saturação pesou-se novamente o *plug* para obter uma estimativa do volume de água total (6,5 mL), em seguida observou-se que na saturação do óleo, cerca de 2 mL de água ficam retidos no arenito, porque na vazão da água foram obtida cerca de 4,1 mL. Logo, é possível perceber que esse volume equivale à quantidade de óleo retido no plug durante a saturação de óleo. As etapas das vazões que foram realizadas durante o procedimento experimental, são as seguintes:

- ✓ 1ª etapa: a vazão é uniforme devido à presença apenas do fluxo da solução salina no arenito.
- ✓ 2ª etapa: a vazão de óleo começa com um decaimento, isto acontece devido à saída da salmoura que está sendo empurrada pelo óleo, até que a vazão do óleo se estabiliza quando pequenas quantidades da solução salina não conseguem fluir para fora dos poros da rocha.
- ✓ 3ª etapa: as vazões da solução salina misturadas ao óleo, nessa etapa, começam com um decaimento porque as viscosidades dos óleos são superiores a da solução salina, e depois que o óleo deixa de ser percolado a vazão começa a aumentar, evidenciando somente a saída da solução salina.
- ✓ 4ª etapa: a injeção salina continua com a presença das vibrações ultrassônicas, permanecendo a vazão constante.

#### **5.4.2. Fator de recuperação parcial (FRP) e fator de recuperação total (FRT)**

Para cada ensaio foi utilizado um plug. Por sua vez, as concentrações das soluções de petróleo eram diferentes entre si, mas a solução salina injetada era a mesma (2% de KCl) utilizada nas saturações dos *plugs*, o emprego de diferentes concentrações permitiu que fosse observado qual delas apresentava maior recuperação de petróleo. As lavagens realizadas na recuperação parcial chegaram a remover mais de 50% de óleo, depois disso não era mais possível deslocar o petróleo, haja vista que o decaimento da pressão interfere na impulsão do óleo.

Quando utilizamos o método da recuperação avançada, via irradiação ultrassônica, com a mesma injeção de solução salina, os resultados obtidos para os percentuais de óleo removido, durante o processo de deslocamento de petróleo, foram maiores. Isto pode ser observado através do aumento significativo no fator de recuperação total, apresentado na Tabela 5.3, em que o fator de recuperação avançada obteve resultados aproximadamente iguais.

Tomando a solução com 20 g/L de petróleo, exemplificamos como os cálculos matemáticos foram realizados para cada solução de petróleo estudada. Considerando o Método de Recuperação Simples (MRS), dos 4,1 mL injetados, foram recuperados apenas 2,8 mL do fator de recuperação parcial (FRP), referente somente a injeção da água salina que está representada na Equação (5.3).

$$\text{FRP} = \frac{\text{volume de óleo recuperado (MRS)} * 100}{\text{volume de óleo injetado no plug}} \quad (5.3)$$

$$\text{FRP} = \frac{2,8 \text{ mL}}{4,1 \text{ mL}} * 100 = 68,29\%$$

Na determinação do fator de recuperação avançada (FRA) foram coletadas amostras de petróleo, e através das leituras das absorvâncias de cada uma das amostras, foram efetuados os cálculos matemáticos das concentrações, das massas de petróleo, dos volumes de petróleo e do fator de recuperação avançada. (Vide Anexo 4). Logo o fator de recuperação avançada (FRA) foi de 11,03% de petróleo recuperado. O fator de recuperação total (FRT) pode ser calculado pela Equação (5.4) e corresponde à soma do fator avançado com o fator parcial de recuperação.

$$\text{FRT} = \% \text{ FRA} + \% \text{ FRP} \quad (5.4)$$

$$\text{FRT} = 11,03\% + 68,29\% = 79,32\%$$

Para as outras soluções, a recuperação foi calculada seguindo o mesmo modelo representado nas Equações (5.3) e (5.4). Os resultados estão apresentados na Tabela 5.3, em que podemos observar tanto os volumes injetados e os volumes parciais recuperados, como também os valores dos fatores de recuperação.

Para os fatores de recuperação parcial das soluções de petróleo (20 g/L a 720 g/L), obtivemos percentuais decrescentes com o aumento das concentrações, ou seja,

para as soluções menos concentradas os resultados obtidos mostram um fator de recuperação maior, uma vez que elas são soluções menos viscosas e a recuperação desse processo foi realizada em temperatura ambiente.

Quanto à recuperação avançada, existiram fatores que influenciaram na recuperação, entre eles temos as vibrações ultrassônicas e o aumento da temperatura que variou de 25 a 54 °C, com isso esses efeitos foram eficazes no aumento da recuperação para todas as soluções estudadas.

No fator de recuperação total, se obteve um balanço entre as recuperações parciais e avançadas, onde os percentuais das soluções diminuiram gradativamente correspondendo às concentrações das soluções estudadas, ou seja, à medida que as concentrações aumentam, a recuperação final diminui.

Tabela 5. 3. Resultados nos processos de injeção e recuperação com os respectivos fatores de recuperação de cada solução de petróleo.

<b>Soluções</b>	<b>Vo I (mL)</b>	<b>Vo R (mL)</b>	<b>FRP%</b>	<b>FRA%</b>	<b>FRT%</b>
20 g/L	4,1	2,8	68	11	79
200 g/L	4,0	2,5	62	12	74
400 g/L	4,7	3,1	66	10	76
600 g/L	5,2	2,9	56	12	68
720 g/L	5,5	2,8	51	12	63

Na recuperação avançada por meio de vibrações ultrassônicas, foi possível deslocar parte do petróleo que estava impregnado no meio poroso. Onde se levou em consideração o aumento da temperatura e o tempo para cada processo. Os resultados estão apresentados nas figuras 5.13 a 5.18.

A Figura 5.13 representa o fator de recuperação avançada da solução de petróleo a 20 g/L, utilizando vibrações ultrassônicas, nesse processo de deslocamento de petróleo obtivemos um fator de recuperação avançada de 11%. Observando o gráfico, perceberemos que a recuperação de petróleo tende a se elevar no decorrer do processo.

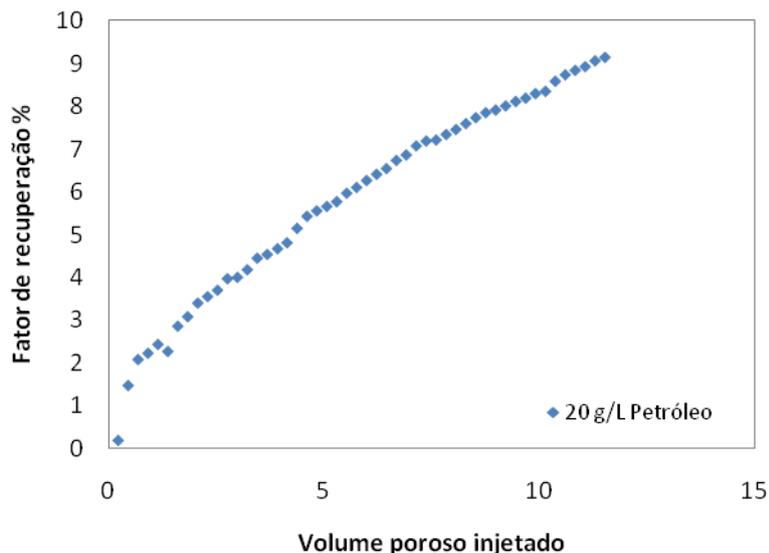


Figura 5. 13. Fator de recuperação avançada da solução a 20 g/L de petróleo.

A figura 5.14 mostra a evolução do fator de recuperação avançada em função do volume de adição salina injetada. Para a solução de petróleo a 200 g/L, alcançando 12% de recuperação. O comportamento da curva apresenta variações gradativas sugerindo prováveis aumentos de deslocamento do petróleo se o processo fosse continuado.

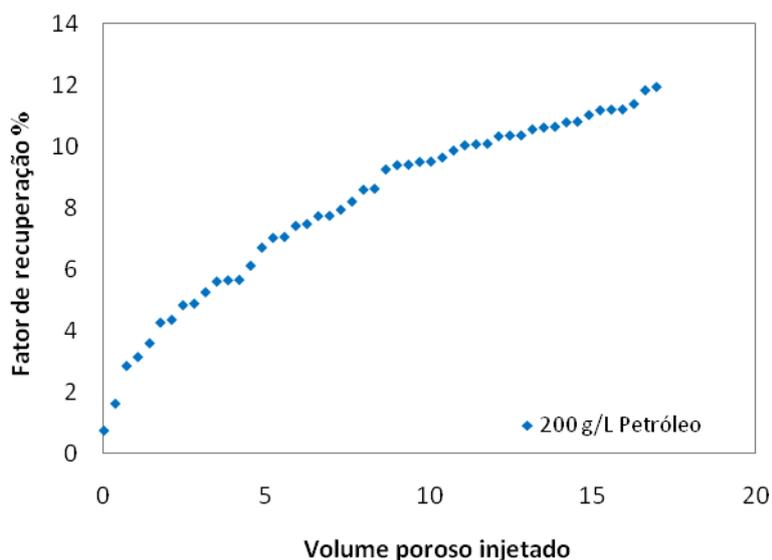


Figura 5. 14. Fator de recuperação avançada da solução a 200 g/L de petróleo.

Observando-se a figura 5.15, que apresenta os resultados para a solução de petróleo a 400 g/L, percebe-se que a recuperação aumentou constantemente e a partir dos 7% houve pouca variação no percentual recuperado, mas no decorrer do tempo a recuperação aumentou novamente, obtendo-se um fator de recuperação avançada na faixa de 10%.

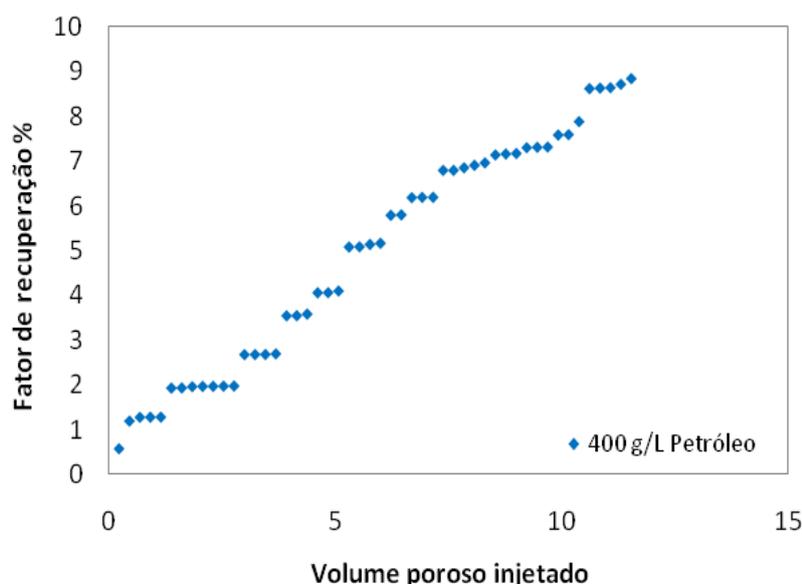


Figura 5. 15. Fator de recuperação avançada da solução a 400 g/L de petróleo.

No processo de recuperação avançada da solução de petróleo a 600 g/L que está representada pela figura 5.16, atingiu-se 13% na recuperação. Seu comportamento, no entanto, variou bastante, pois na maioria dos pontos ocorreram variações na recuperação, tendeu a se manter constante na faixa de 8,5%, depois ocorreram aumentos gradativos na recuperação. De acordo com o comportamento final dessa curva, foi verificado que se continuássemos o processo de recuperação, haveria possibilidade de se obter um maior percentual de petróleo.

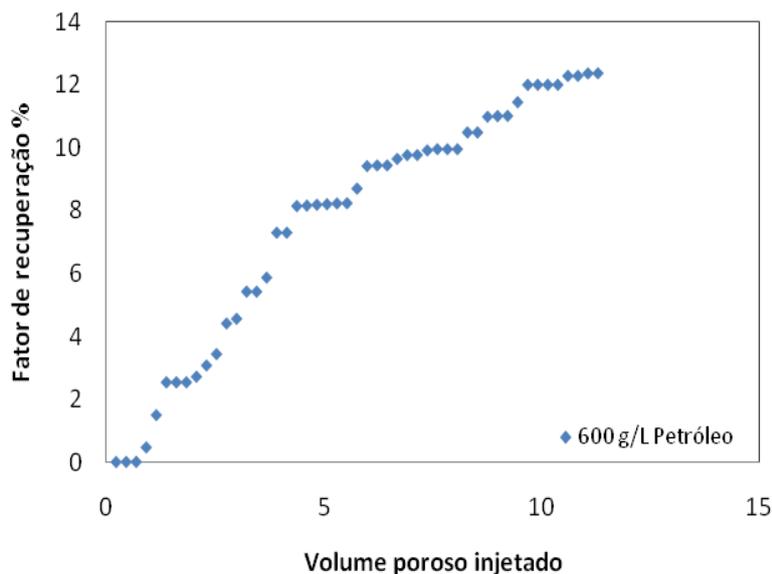


Figura 5. 16. Fator de recuperação avançada da solução a 600 g/L de petróleo.

Na recuperação da solução de petróleo a 720 g/L, cujos resultados estão apresentados na figura 5.17 foi possível recuperar 12% do óleo na recuperação avançada com ultrassons. Observando a curva verificou-se que na faixa de 3% a recuperação se manteve constante, após certo tempo ocorreram variações na recuperação, subsequentemente, aumentou-se a recuperação de forma gradativa e os últimos pontos mantiveram valores constantes.

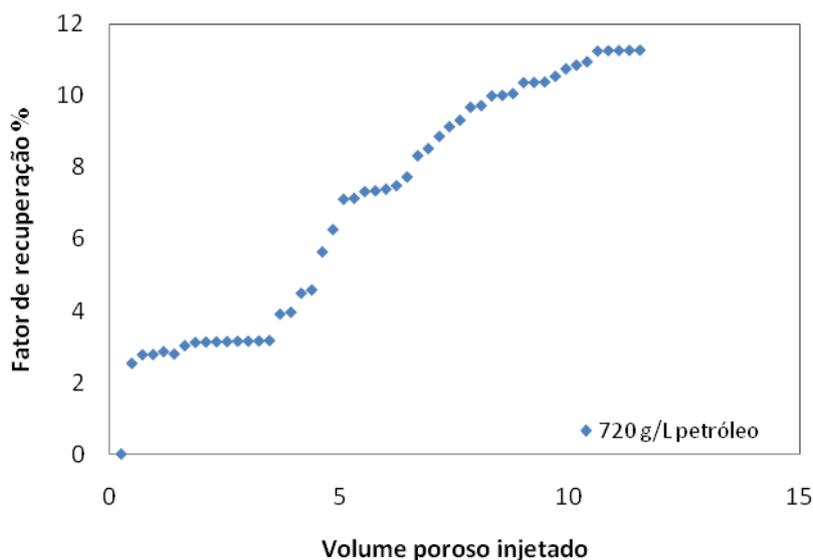


Figura 5. 17. Fator de recuperação avançada da solução a 720 g/L de petróleo

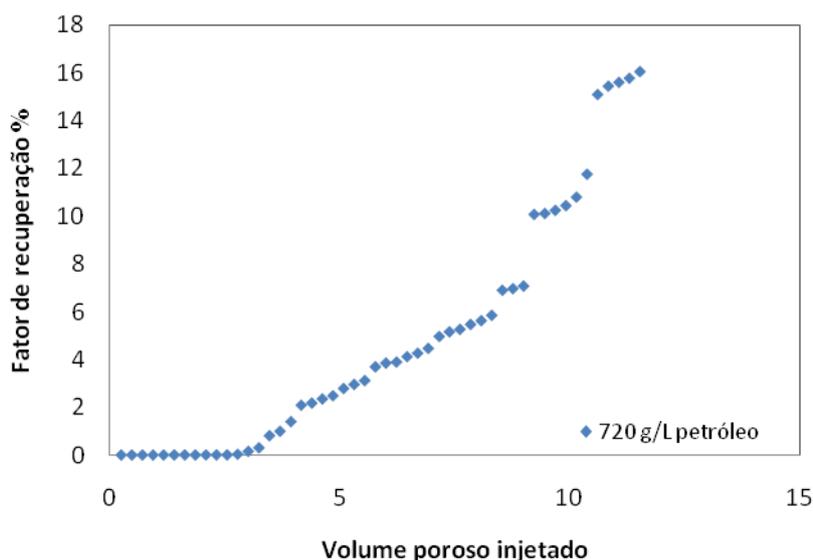


Figura 5. 18. Fator de recuperação da solução a 720g/L de petróleo, sob o efeito da temperatura.

Na Figura 5.18 podemos observar que o percentual de recuperação do petróleo sob o efeito da temperatura é da ordem de 16%, isto para uma concentração em petróleo de 720g/L. Percebe-se ainda que após o início do processo de deslocamento o petróleo somente começa a sair do plug a partir de aproximadamente 3 minutos, o que pode ter acontecido pelo fato do plug não ter atingido o equilíbrio térmico no início do experimento.

Após este tempo a recuperação passou a ser gradativa, conseqüentemente houve alguns saltos na recuperação. Os pontos finais indicam possíveis aumentos na recuperação se o processo continuasse em operação.

Avaliando todas as recuperações avançadas, verificou-se que as vibrações ultrassônicas contribuíram no deslocamento do petróleo, independente das concentrações das soluções. Quanto ao tempo de recuperação avançada por meio de vibração ultrassônica esse situou-se na faixa de 140 minutos para cada amostra, já o tempo das amostras encontradas na literatura foi de 160 minutos.

Um fator que também influenciou no deslocamento foi a diminuição da viscosidade, observado no caso das soluções de 600 e 720 g/L, pois em 10°C de aumento da temperatura percebesse que a viscosidade cai aproximadamente à metade. O que mostra uma relação direta da viscosidade com a aplicação do ultrassom. Sabendo

que para uma menor viscosidade se tem um maior deslocamento, é de se esperar que este efeito de temperatura promova um aumento da recuperação.

Naderi e Babadagli, 2009, também avaliaram o efeito dos ultrassons na recuperação de petróleo acompanhando paralelamente a viscosidade do mesmo, esses resultados são apresentados na Figura 5.19. Para uma melhor comparação com os nossos resultados mudamos a forma de apresentação da abscissa de volume poroso injetado para tempo de injeção, esses resultados são apresentados na Figura 5.20.

No caso de Naderi e Babadagli, 2009, observa-se que quanto maior a viscosidade mais difícil é remover o petróleo da rocha. No caso dos nossos experimentos podemos constatar que o mesmo fato ocorre.

Enfim podemos concluir que o ultrassom fornece energia ao meio promovendo uma elevação da temperatura, o que, por conseguinte, promove um aumento da recuperação.

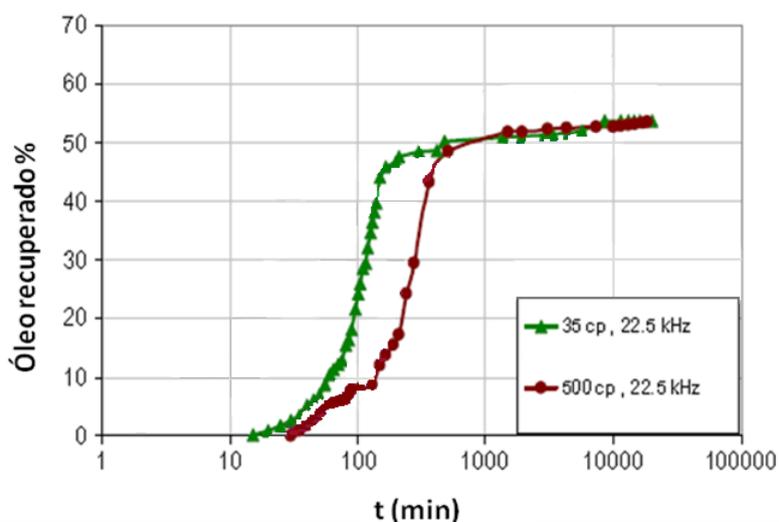


Figura 5. 19. Experimentos de duas soluções de óleo com frequências iguais para viscosidades diferentes. Extraída de Naderi e Babadagli, 2009.

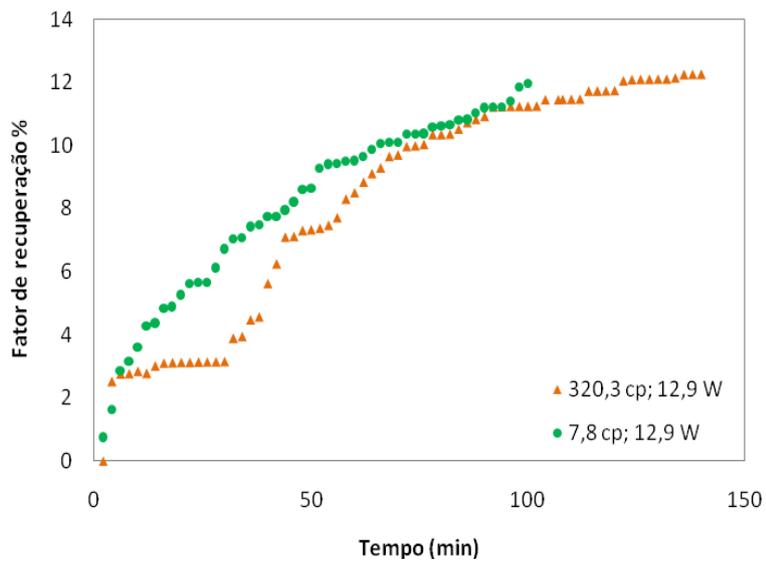


Figura 5. 20. Experimentos de duas soluções de petróleo com potências iguais e viscosidades diferentes.

---

---

**CAPÍTULO 6**  
**CONCLUSÕES**

---

---

## 6. Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho possibilitam várias conclusões sobre o processo de deslocamento de petróleo em meios porosos na presença de ultrassons.

O estudo do comportamento reológico das misturas diesel/petróleo nos permite afirmar que estas se comportam como fluidos newtonianos entre 25 e 55 °C. O efeito do aumento da temperatura sobre a redução da viscosidade das misturas diesel/petróleo é tanto mais pronunciado quanto maior é a concentração de petróleo na mistura. Observa-se um aumento da energia de ativação de fluxo com o aumento da concentração de petróleo nas misturas estudadas. Pode-se, assim, inferir que o ganho de energia que se traduz em fluxo do fluido petrolífero, decorrente do aquecimento da rocha porosa no reservatório, deve ser maior para petróleos mais densos e viscosos.

A recuperação parcial de misturas diesel/petróleo, unicamente através da injeção de solução salina, variou entre 51% e 68%, sendo maior para as misturas menos viscosas. A recuperação avançada das misturas diesel/petróleo do meio poroso por ação da irradiação ultrassônica situou-se em torno de 12%, sem que fosse observada diferença significativa da recuperação em função da viscosidade das soluções. A recuperação total das misturas estudadas variou entre 63% e 79% aumentando quando a viscosidade das misturas diminui.

Por outro lado, a evolução das curvas de recuperação avançada das misturas diesel/petróleo mostrou variações na taxa de recuperação. Essas variações são coerentes com a existência de caminhos preferenciais para o escoamento da solução salina, sem que o óleo seja forçado através do meio poroso. A aplicação da radiação ultrassônica provoca, provavelmente, o desprendimento de parcelas do óleo aderidas à rocha por força das vibrações induzidas ao meio. Esse mecanismo explicaria as variações bruscas na recuperação do óleo ao longo do tempo de irradiação pelos ultrassons.

Também, a dissipação da energia ultrassônica aplicada aos plugs traduz-se num aumento da temperatura do meio, que variou entre 25 e 54 °C, no caso dos experimentos realizados neste estudo. Esse aumento da temperatura provoca um abaixamento da viscosidade das misturas diesel/petróleo, facilitando o escoamento no interior dos poros da rocha e explica, em parte, a recuperação alcançada quando do uso dos ultrassons.

Do exposto, podemos finalizar com a afirmação de que a aplicação de uma irradiação ultrassônica de baixa frequência apresenta-se como uma alternativa tecnológica para a recuperação avançada de petróleo; agindo, provavelmente, os ultrassons através de mecanismos, mecânico e térmico, combinados. Porém, a delimitação das contribuições individuais destes mecanismos resta a determinar através de estudos futuros.

---

---

**CAPÍTULO 7**  
**REFERÊNCIAS**

---

---

## 7. Referências

ABRAMOV, O. V.; ABRAMOV, V. O.; MYASNIKOV, S. K.; MULLAKAEV, M. S. Extraction of bitumen, crude oil and its products from tar sand and contaminated sandy soil under effect of ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, Moscow, v. 16, p. 408-416. Out. 2008.

ARRUDA, E. J. *Viscoelasticidade de géis de colágeno – tipo I*. 1996. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas - SP.

ATKINS, P. W.; PAULA, J.; tradução SILVA, E. C.; [et al]. *Físico – química*. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BABADAGLI, T.; AL-BEMANI, A. Investigations on matrix recovery during steam injection into heavy-oil containing carbonate rocks. *Petroleum Science And Engineering*, Canadá, v. 58, p. 259-274, 2007.

BALL, D. W.; tradução VICHI, A. M. *Físico – química*. São Paulo: Thomson, 2006.

BIRD, A. S.; STEWRT, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. tradução TELLES, A. S.; RUSSO, C.; PEÇANHA, R. P.; CALADO, V. *Fenômenos de transporte*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

BJORNDALLEN, N.; ISLAM, M. R. The effect of microwave and ultrasonic irradiation on crude oil during production with a horizontal well. *Petroleum Science And Engineering*, Halifax, v. 43, p. 139-150, 2004.

CURBELO, F. D. S. *Recuperação Avançada de Petróleo Utilizando Tensoativos*. 2006. 190f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química, UFRN, Natal.

DONG, M.; SHANZHOU, M. A.; LIU, Q. Enhanced heavy oil recovery through interfacial instability: A study of chemical flooding for Brintnell heavy oil. *Fuel*, Canadá, v. 88, p. 1049-1056, 2009.

GERMAN, R. E. R.; SCHEMBRE, J.; SANDBERG, C.; KOVSCECEK; A. R. Electrical-heating-assisted recovery for heavy oil. *Journal of Petroleum Science And Engineering*, Menlo Park, v. 45, p. 213-231, 2004.

GURGEL, A.; MOURA, M. C. P. A.; DANTAS, T. N. C.; BARROS NETO, E. L.; DANTAS NETO, A. A. A review on chemical flooding methods applied in enhanced oil recovery. *Brasilian Journal of Petroleum and Gas*. Natal, v. 2, n. 2, p. 83-95, 2008.

HAMIDA, T.; BABADAGLI, T.; Analysis of capillary interaction and oil recovery under ultrasonic waves. *Transp Porous Med*, Edmonton, v. 70, p. 231-255, 2007.

HASSAN, P.A.; CANDAU, S.J.; KERN, F.; MANOHAR, C. *Rheology of wormlike micelles with varying hydrophobicity of the counterion*. *Langmuir*, v. 14, p. 6025-6029, 1998.

JINFENG, L.; LIJUN, M.; BOZHONG, M.; RULIN, L.; FANGTIAN, N.; JIAXI, Z.; The field pilot of microbial enhanced oil recovery in a high temperature petroleum reservoir. *Journal of Petroleum Science And Engineering*, Shanghai, v. 48, p. 265-271, 2005.

LIU, Q.; DONG, M.; ZHOU, W.; AYUB, M. Y. P.; HUANG, S. Z. Improved oil recovery by adsorption–desorption in chemical flooding. *Journal Of Petroleum Science And Engineering*, Regina - Canadá, v. 43, p. 75-86, 2004.

MACHADO, J. C. V.; *Reologia e Escoamento de Fluidos: ênfase na indústria do petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

MASON, T.J.; LORIMER, J.P. *Sonochemistry: theory, application and uses of ultrasound in chemistry*, Ellis Horwood: Series in Physical Chemistry, 1998.

MIRANDA, H. C. B.. *Interpretação conjunta de dados de GPR e medidas de permeabilidade sobre um reservatório ciliociclástico falhado na bacia de tucano, NE Brasil*. 2004. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Geologia, UFRN, Natal.

MORITIS, G. Biennial EOR production report - California steam EOR produces less, other EOR continues. *Oil Gas Journal*, v. 72, p.15, 2002.

MULLAKAEV, M. S.; ABRAMOV, V. O.; PECHKOV, A. A. Ultrasonic unit for restoring oil wells. *Chemical And Petroleum Engineering*, Moscow, v. 45, n. 3, p. 15-17, 2009.

NADERI, K.; BABADAGLI, T. Influence of intensity and frequency of ultrasonic waves on capillary interaction and oil recovery from different rock types. *Ultrasonics Sonochemistry*, Edmonton, v. 17, p. 500-508, 2009.

NUSSENZEIG; M. H. *Curso de física básica: Fluidos - Oscilações e ondas - Calor*. 4. ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2002.

PIZARRO, J.O.S., TREVISAN, O.V., Electrical heating of oil reservoirs: numerical simulation and field test results. *J. Pet. Technol*, v. 42, p.1320– 1326, 1990.

PORTO, R. M. *Hidráulica Básica*. São Paulo: EESC-USP, 1998.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. *Engenharia de reservatório de petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, Petrobrás, 2006.

SANTOS, F. K. G.; MOURA, M. C. P. A.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; BARROS NETO, E. L. Avaliação de soluções de tensoativos não-iônico visando a aplicação na recuperação avançada de petróleo. *Petro&Química*, v. 308, p. 50-57, 2008.

SANTOS, F. K. G. *Avaliação do comportamento de fluidos micelares na recuperação avançada de petróleo*. 2009. 116f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química, UFRN, Natal.

SCHRAMM, G. *Practical approach to rheology and rheometry*. 2 ed. Dieselstrasse 4: Federal republic of germany, 1994.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência: Petrobrás, 2001.

TURKSOY, U.; BAGCI, S. Improved oil recovery using alkaline solutions in limestone medium. *Petroleum Science And Engineering*, Turkey, v. 26, p. 105-119. Dec. 1999.

NUSSENZEIG; M. H. *Curso de física básica: Fluidos - Oscilações e ondas - Calor*. 4. ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2002.

PIZARRO, J.O.S., TREVISAN, O.V., Electrical heating of oil reservoirs: numerical simulation and field test results. *J. Pet. Technol*, v. 42, p.1320– 1326, 1990.

PORTO, R. M. *Hidráulica Básica*. São Paulo: EESC-USP, 1998.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. *Engenharia de reservatório de petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, Petrobrás, 2006.

SANTOS, F. K. G.; MOURA, M. C. P. A.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; BARROS NETO, E. L. Avaliação de soluções de tensoativos não-iônico visando a aplicação na recuperação avançada de petróleo. *Petro&Química*, v. 308, p. 50-57, 2008.

SANTANNA, V. C.; *Obtenção e estudo das propriedades de um novo fluido de fraturamento hidráulico biocompatível*. 2003. 214f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química, UFRN, Natal.

SANTOS, F. K. G. *Avaliação do comportamento de fluidos micelares na recuperação avançada de petróleo*. 2009. 116f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química, UFRN, Natal.

SCHRAMM, G. *Practical approach to rheology and rheometry*. 2 ed. Dieselstrasse 4: Federal republic of germany, 1994.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência: Petrobrás, 2001.

TURKSOY, U.; BAGCI, S. Improved oil recovery using alkaline solutions in limestone medium. *Petroleum Science And Engineering*, Turkey, v. 26, p. 105-119. Dec. 1999.

---

---

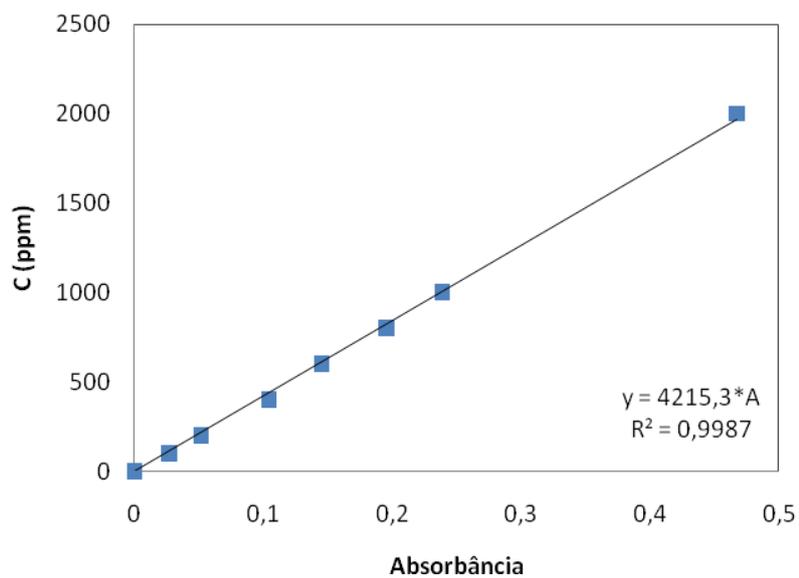
ANEXOS

---

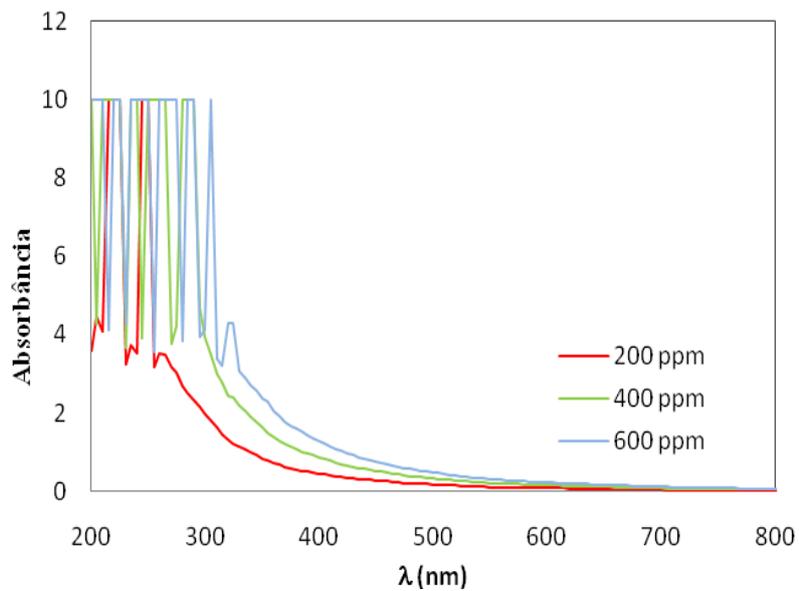
---

## Anexos

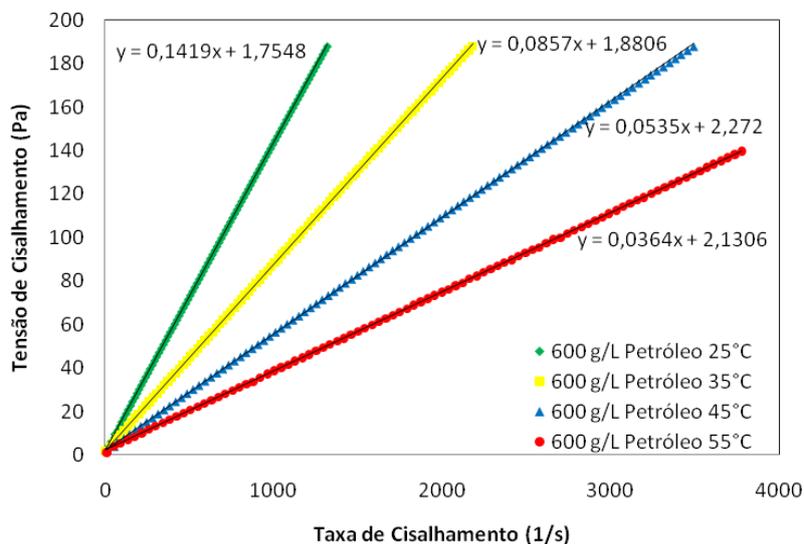
Anexo I - Curva de calibração da solução de petróleo a 20 g/L.



Anexo II – Varredura das amostras de petróleo.



Anexo III - Através das equações das retas nas curvas reológicas pode-se determinar os valores das viscosidades dinâmicas, utilizando o coeficiente angular da solução de petróleo a 600 g/L.



Anexo IV – Dados expererimentais e cálculos matemáticos para otenção do fator de recuperação avançada.

A	C	C (corrigida)	m petr. rem.	V petr.	V petr. corr.	FRA
0,34	1461,93	1461,93	0,007	0,008	0,008	0,190
2,31	9973,10	9973,10	0,050	0,054	0,062	1,506
1,09	4705,91	4705,91	0,024	0,025	0,087	2,126
0,26	1105,78	1105,78	0,006	0,006	0,093	2,271
0,36	1569,30	1569,30	0,008	0,008	0,102	2,478
0,07	295,75	295,75	0,001	0,002	0,095	2,310
1,06	4565,03	4565,03	0,023	0,025	0,119	2,911
0,40	1700,57	1700,57	0,009	0,009	0,129	3,135
0,57	2453,06	2453,06	0,012	0,013	0,142	3,459
0,27	1138,07	1138,07	0,006	0,006	0,148	3,608
0,40	1702,23	1702,23	0,009	0,009	0,154	3,758
0,48	2059,19	2059,19	0,010	0,011	0,165	4,029

0,05	219,56	219,56	0,001	0,001	0,166	4,058
0,32	1354,93	1354,93	0,007	0,007	0,174	4,237
0,48	2073,10	2073,10	0,010	0,011	0,185	4,510
0,15	650,78	650,78	0,003	0,004	0,188	4,596
0,24	1008,45	1008,45	0,005	0,005	0,194	4,728
0,24	1045,15	1045,15	0,005	0,006	0,200	4,866
0,60	2594,50	2594,50	0,013	0,014	0,214	5,208
0,50	2162,30	2162,30	0,011	0,012	0,225	5,492
0,22	960,66	960,66	0,005	0,005	0,230	5,619
0,18	779,13	779,13	0,004	0,004	0,235	5,722
0,19	832,66	832,66	0,004	0,004	0,239	5,831
0,35	1510,06	1510,06	0,008	0,008	0,247	6,030
0,24	1012,16	1012,16	0,005	0,005	0,253	6,163
0,29	1233,03	1233,03	0,006	0,007	0,259	6,326
0,26	1106,68	1106,68	0,006	0,006	0,265	6,472
0,23	1002,08	1002,09	0,005	0,005	0,271	6,604
0,34	1454,53	1454,54	0,007	0,008	0,279	6,795
0,23	966,16	966,17	0,005	0,005	0,284	6,922
0,38	1607,22	1607,23	0,008	0,009	0,292	7,134
0,21	860,94	860,94	0,004	0,005	0,297	7,247
0,25	1051,45	1051,45	0,005	0,006	0,298	7,272
0,23	970,20	970,21	0,005	0,005	0,303	7,400
0,21	877,54	877,55	0,004	0,005	0,308	7,516
0,25	1030,39	1030,39	0,005	0,006	0,314	7,651
0,25	1041,48	1041,48	0,005	0,006	0,319	7,789
0,21	889,79	889,80	0,004	0,005	0,324	7,906
0,32	1372,10	1372,10	0,007	0,007	0,327	7,969
0,17	713,24	713,25	0,004	0,004	0,331	8,063
0,19	771,16	771,17	0,004	0,004	0,335	8,165
0,14	590,80	590,81	0,003	0,003	0,338	8,243
0,19	791,18	791,18	0,004	0,004	0,342	8,347
0,09	376,08	376,09	0,002	0,002	0,344	8,396
0,42	1802,19	1802,20	0,009	0,010	0,354	8,634

0,27	1146,07	1146,08	0,006	0,006	0,360	8,785
0,19	772,77	772,77	0,004	0,004	0,364	8,886
0,16	642,18	642,18	0,003	0,003	0,368	8,971
0,25	1030,50	1030,51	0,005	0,006	0,373	9,107
0,14	591,55	591,55	0,003	0,003	0,377	9,185
0,20	831,28	831,29	0,004	0,004	0,381	9,294
0,19	779,18	779,18	0,004	0,004	0,385	9,397
0,09	368,58	368,58	0,002	0,002	0,387	9,445
0,21	878,06	878,07	0,004	0,005	0,392	9,561
0,16	662,35	662,35	0,003	0,004	0,396	9,648
0,11	461,35	461,35	0,002	0,002	0,398	9,709
0,23	970,89	970,89	0,005	0,005	0,403	9,837
0,07	288,03	288,03	0,001	0,002	0,405	9,875
0,15	619,59	619,60	0,003	0,003	0,408	9,956
0,19	771,18	771,18	0,004	0,004	0,412	10,058
0,28	1194,19	1194,19	0,006	0,006	0,419	10,215
0,17	702,23	702,24	0,004	0,004	0,423	10,308
0,27	1141,85	1141,86	0,006	0,006	0,429	10,458
0,22	939,73	939,73	0,005	0,005	0,434	10,582
0,13	515,84	515,84	0,003	0,003	0,437	10,650
0,16	652,47	652,47	0,003	0,004	0,440	10,736
0,16	667,36	667,36	0,003	0,004	0,444	10,823
0,10	395,46	395,46	0,002	0,002	0,446	10,876
0,17	701,38	701,38	0,004	0,004	0,450	10,968
0,13	510,59	510,60	0,003	0,003	0,452	11,035