

## *Dissertação de Mestrado*

### **Estudo de Sistemas Microemulsionados Utilizando Água do Mar na Recuperação Avançada de Petróleo**

**Luísa Cimatti Paulino**

**Natal, fevereiro de 2007**

**Luísa Cimatti Paulino**

ESTUDO DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS  
UTILIZANDO ÁGUA DO MAR NA  
RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao corpo Docente do 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.

Natal / RN  
Fevereiro / 2007

Divisão de Serviços Técnicos  
Catalogação da Publicação na Fonte.  
UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede.

*Paulino, Luísa Cimatti.*

Estudo de sistemas microemulsionados utilizando água do mar na recuperação avançada de petróleo / Luísa Cimatti Paulino. – Natal [RN], 2007.

123 f. : il.

Orientador: Afonso Avelino Dantas Neto

Co-Orientadora: Eduardo Lins de Barros Neto.

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

1. Microemulsão – Dissertação. 2. Petróleo – Dissertação. 3. Recuperação avançada – petróleo – Dissertação. 4. Salinidade – Dissertação. 5. Arenito – Dissertação. I. Dantas Neto, Afonso Avelino. II. Barros Neto, Eduardo Lins de. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 541.18.05(043.3)

**PAULINO, Luísa Cimatti** – Estudo de Sistemas Microemulsionados Utilizando Água do Mar na Recuperação Avançada de Petróleo. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

**Co-orientador:** Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

## **RESUMO**

---

O petróleo ocorre na natureza em determinadas formações subterrâneas onde é adsorvido nos poros destas rochas. Pelos métodos convencionais de recuperação geralmente apenas 30% deste petróleo é extraído e isto pode ser atribuído, basicamente, a três aspectos: alta viscosidade do petróleo, geologia da formação e elevadas tensões interfaciais entre os fluidos do reservatório. Os métodos avançados de recuperação envolvem a injeção de um fluido ou de uma mistura de fluidos em um reservatório para atuar nos pontos onde o processo convencional não conseguiu atingir as taxas de extração desejadas. A injeção de microemulsão, considerado um método avançado, tem por finalidade dessorver o óleo da formação rochosa e obter um deslocamento eficiente da emulsão de petróleo. Dentro deste contexto, este trabalho foi realizado com dois objetivos principais: estudo dos parâmetros que influenciam o sistema microemulsionado (tipo de tensoativo, cotensoativo, razão C/T e salinidade) e a avaliação da eficiência de deslocamento do petróleo com as microemulsões que apresentaram estabilidade na região rica em água. Pelos parâmetros analisados estipulou-se microemulsões para serem submetidas à etapa de recuperação com composição: 25% água, 5% querosene, 46,7% de n-butanol como cotensoativo e 23,3% de tensoativo BS ou SCO. Os testemunhos de arenitos Assu e Botucatu foram avaliados em ensaios de porosidade e permeabilidade posteriormente submetidos às etapas de saturação com água do mar e petróleo, recuperação convencional com água do mar e avançada com as microemulsões selecionadas. O arenito Botucatu apresentou os melhores parâmetros físicos para a recuperação, e a microemulsão composta pelo tensoativo BS foi a que obteve maior eficiência de deslocamento (26,88%).

---

Palavras-chave: microemulsão, petróleo, recuperação avançada, salinidade, arenito.

---

**BANCA EXAMINADORA:**

Membros:

Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto (presidente)

Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Prof. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira (UEM)

Dra. Maria Carlenise Alencar de Paiva Moura

Data: 09/02/2007

## ABSTRACT

Petroleum exists in the nature in certain underground formations where it is adsorbed into the rocks' pores. For the conventional recovery methods usually only 30% of the oil is extracted and this can be credited, basically, to three aspects: high viscosity of the oil, geology of the formation and high interfacial tensions between the reservoir's fluids. The enhanced recovery methods use the injection of a fluid or fluids' mixture in a reservoir to act in points where the conventional process didn't reach the recovery rates. Microemulsion flooding, considered an enhanced method, has the purpose to desorb the oil from the rock formation and to attain an efficient displacement of the oil emulsion. With this in mind, this work was accomplished with two main objectives: the study of the parameters' effect that influence a microemulsified system (surfactant and cosurfactant types, C/S rate and salinity) and the evaluation of displacement efficiency with the microemulsions that showed stability in the rich aqueous area. For the analyzed parameters it was chose the microemulsions' composition used in the recovery stage: 25% water, 5% kerosene, 46.7% of butanol as cosurfactant and 23.3% of BC or SCO cosurfactant. The core plugs of Assu and Botucatu sandstones were appraised in porosity and permeability tests and then submitted to the steps of saturation with seawater and oil, conventional recovery with water and enhanced recovery with the selected microemulsions. The Botucatu sandstone presented better recovery parameters, and the microemulsion composed with BS surfactant had larger recovery efficiency (26.88%).

---

**Keywords:** microemulsion, petroleum, enhanced recovery, salinity, sandstone.

*“Só existem dois dias do ano que nada pode ser feito.  
Um se chama ontem e o outro, amanhã.  
Portanto, hoje é o dia certo para amar,  
acreditar, fazer e principalmente  
viver.”*

Dalai Lama

## DEDICATÓRIA

*Dedico não apenas este trabalho, mas todas as conquistas da minha vida são dedicadas à minha família, em especial aos meus pais, Agnes e Luís, que nunca deixaram de me apoiar.*

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus orientadores: professor Afonso Avelino Dantas Neto e Eduardo Lins de Barros Neto, pelos conhecimentos transmitidos, confiança, amizade e paciência.

Ao professor Nehemias Curvelo Pereira, por aceitar fazer parte da banca.

A professora Tereza Neuma de Castro Dantas, pelos conselhos dados no decorrer do trabalho.

A Dra. Maria Carlenise de Paiva Moura, por toda ajuda e atenção despendida.

Ao Neto, pessoa muito especial em minha vida, por seu carinho, paciência e atenção. Obrigada por sempre acreditar em mim.

As minhas grandes amigas Geraldine e Roberta, que todo esse tempo caminharam ao meu lado.

Aos meus bolsistas e amigos Auberan e Hermano, pela grande cooperação que deram para a realização deste trabalho.

Aos amigos que conquistei no Laboratório de Tecnologia de Tensioativos: Praxedes, Douglas, Josinira, Emanuelle, Túlio e Heraldo, pela cumplicidade e pelos momentos de alegrias.

A todos os meus colegas de laboratório, pelo companheirismo durante estes anos.

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

A ANP pela bolsa concedida.

Ao PPGEQ, especialmente a funcionária Mazinha.

## ÍNDICE

1. Introdução.....	2
2. Aspectos Teóricos .....	5
2.1. Petróleo.....	7
2.1.1. Reservatório de petróleo.....	9
2.2. Métodos de recuperação de petróleo .....	9
2.2.1. Métodos convencionais de recuperação .....	10
2.2.2. Métodos avançados de recuperação (EOR).....	11
2.3. Rochas utilizadas .....	14
2.3.1. Arenito Botucatu .....	14
2.3.2. Arenito Assu.....	15
2.4. Propriedades das rochas .....	15
2.4.1. Porosidade .....	15
2.4.2. Compressibilidade .....	18
2.4.3. Saturação de fluidos .....	19
2.4.4. Permeabilidade .....	19
2.4.5. Molhabilidade.....	24
2.4.6. Granulometria da rocha .....	26
2.5. Tensoativos.....	27
2.5.1. Aplicação dos tensoativos .....	29
2.5.2. Balanço hidrófilo-lipófilo (BHL) .....	29
2.5.3. Micelas .....	30
2.5.4. Microemulsões .....	31
2.6. Diagrama de fases.....	33
2.6.1. Sistemas ternários.....	33
2.6.2. Sistemas pseudoternários.....	34
2.6.3. Classificação de Winsor .....	34
2.6.4. Parâmetros que influenciam no comportamento da microemulsão.....	35
2.6.5. Efeito da salinidade num sistema microemulsionado .....	37
3. Estado da Arte .....	40
4. Metodologia Experimental .....	44
4.1. Reagentes utilizados .....	44

4.2. Equipamentos utilizados.....	44
4.3. Síntese dos tensoativos iônicos .....	45
4.3.1. Índice de saponificação de Koststorfer.....	46
4.3.2. Técnica de síntese (Vogel, 1983) .....	47
4.4. Determinação das regiões de microemulsão .....	47
4.5. Estudo da influência dos parâmetros nas regiões microemulsionadas.....	48
4.5.1. Fase oleosa.....	48
4.5.2. Tensoativo .....	48
4.5.3. Cotensoativo .....	49
4.5.4. Razão C/T .....	49
4.6. Influência da salinidade .....	49
4.7. Análise granulométrica.....	50
4.8. Determinação da porosidade dos testemunhos.....	50
4.8.1. Curva de calibração do porosímetro .....	50
4.8.2. Determinação da porosidade .....	51
4.9. Sistema de injeção de fluidos .....	51
4.9.1. Preparação dos testemunhos.....	52
4.9.2. Saturação com água .....	52
4.9.3. Saturação com óleo.....	53
4.9.4. Recuperação com água .....	53
4.9.5. Recuperação com microemulsão .....	54
4.9.6. Determinação da quantidade de óleo recuperada .....	55
5. Resultados e Discussões .....	58
5.1. Caracterização dos fluidos.....	58
5.2. Diagrama de fases.....	59
5.2.1. Escolha dos tensoativos .....	59
5.2.2. Escolha do cotensoativo .....	63
5.2.3. Escolha da razão C/T .....	66
5.2.4. Escolha da microemulsão .....	69
5.2.5. Influência da salinidade .....	70
5.3. Análise granulométrica.....	75
5.4. Análise de porosidade.....	77
5.5. Sistema de injeção .....	78
5.5.1. Etapas de saturação.....	78

5.5.2. Etapa de recuperação com água.....	81
5.5.3 Etapa de recuperação com microemulsão .....	84
6. Conclusões.....	91
7. Referências Bibliográficas.....	94

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Seção transversal de uma amostra de rocha (Rosa et al, 2006). .....	17
<b>Figura 2.</b> Efeito da variação da compactação natural sobre a porosidade.....	18
(Rosa et al., 2006). .....	18
<b>Figura 3.</b> Influência do processo de saturação nas curvas de permeabilidade relativa (Rosa et al., 2006). .....	22
<b>Figura 4.</b> Efeito da molhabilidade sobre as curvas de permeabilidade relativa – Curva 1: água molha preferencialmente; Curva 2: óleo molha preferencialmente (Rosa et al., 2006).....	23
<b>Figura 5.</b> Distribuição de fluidos em um sistema (Rosa et al., 2006). .....	24
<b>Figura 6.</b> Distribuição de fluidos em um reservatório molhado pela água.....	25
(Rosa et al., 2006). .....	25
<b>Figura 7.</b> Distribuição de fluidos em um reservatório molhado pelo óleo .....	26
(Rosa et al., 2006). .....	26
<b>Figura 8.</b> Esquema de uma molécula de tensoativo. ....	27
<b>Figura 9.</b> Esquema do comportamento de uma monocamada de tensoativo.....	28
<b>Figura 10.</b> Representação de uma micela direta (a), e outra inversa (b). .....	31
<b>Figura 11.</b> Representação de uma microemulsão de (a) óleo em água e (b) água em óleo. ....	32
<b>Figura 12.</b> Representação de um diagrama ternário. ....	33
<b>Figura 13.</b> Representação do diagrama pseudoternário.....	34
<b>Figura 14.</b> Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados. ....	35
<b>Figura 15.</b> Representação da construção de um diagrama. ....	48
<b>Figura 16.</b> Sistema de análise de porosidade.....	50
<b>Figura 17.</b> Ilustração do plug preparado.....	52
<b>Figura 18.</b> Representação do sistema para saturação com água do mar.....	52
<b>Figura 19.</b> Representação do sistema para saturação de petróleo. ....	53
<b>Figura 20.</b> Representação do sistema para recuperação com água.....	54
<b>Figura 21.</b> Representação do sistema para recuperação com microemulsão.....	54
<b>Figura 22.</b> Influência do tensoativo não-iônico na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, com os tensoativos: P6C (a), P5N (b), P7N (c),....	60
P9N (d) e P11N (e). .....	60

<b>Figura 23.</b> Influência do tensoativo iônico na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, n-butanol (C/T=2) com os tensoativos: SSuO (a), SCO (b), SMO (c), SSO (d) e BS (e).....	62
<b>Figura 24.</b> Influência do cotensoativo na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, SCO e C/T=2 para os cotensoativos: (a) álcool isoamílico, (b) álcool n-butílico e (c) álcool isopropílico.....	64
<b>Figura 25.</b> Influência do cotensoativo na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, BS e C/T=2 para os cotensoativos: (a) álcool isoamílico, (b) álcool n-butílico e (c) álcool isopropílico.....	65
<b>Figura 26.</b> Influência da razão C/T na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, n-butanol e SCO para as razões C/T: 10 (a), 5 (b), 2 (c), 1 (d).... e ½ (e).....	67
<b>Figura 27.</b> Influência da razão C/T na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, n-butanol e BS para as razões C/T: 10 (a), 5 (b), 2 (c), 1 (d)..... e ½ (e).....	68
<b>Figura 28.</b> Representação da composição escolhida para microemulsão com os tensoativos: BS (a) e SCO (b). .....	69
<b>Figura 29.</b> Influência da salinidade para o sistema: SCO, querosene e butanol, com razão C/T=2.....	72
<b>Figura 30.</b> Influência da salinidade para o sistema: BS, querosene e butanol, com razão C/T=2.....	74
<b>Figura 31.</b> Massa de grãos retidos em cada peneira para o arenito Assu. ....	76
<b>Figura 32.</b> Massa de grãos retidos em cada peneira para o arenito Botucatu.....	76
<b>Figura 33.</b> Variação da pressão nas etapas de saturação para o plug 01. ....	78
<b>Figura 34.</b> Variação da pressão nas etapas de saturação para o plug 02. ....	78
<b>Figura 35.</b> Variação da pressão nas etapas de saturação para o plug 03. ....	79
<b>Figura 36.</b> Variação da pressão nas etapas de saturação para o plug 04. ....	79
<b>Figura 37.</b> Variação da pressão na recuperação com água para o plug 01.....	81
<b>Figura 38.</b> Variação da pressão na recuperação com água para o plug 02.....	82
<b>Figura 39.</b> Variação da pressão na recuperação com água para o plug 03.....	82
<b>Figura 40.</b> Variação da pressão na recuperação com água para o plug 04.....	82
<b>Figura 41.</b> Variação da pressão na recuperação com microemulsão para o plug 01.....	84
<b>Figura 42.</b> Variação da pressão na recuperação com microemulsão para o plug 02.....	84

<b>Figura 43.</b> Variação da pressão na recuperação com microemulsão para o plug 03.....	85
<b>Figura 44.</b> Variação da pressão na recuperação com microemulsão para o plug 04.....	85
<b>Figura 45.</b> Eficiência de deslocamento para os testemunhos 01 e 02. ....	86
<b>Figura 46.</b> Eficiência de deslocamento para os testemunhos 03 e 04 .....	86

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição das reservas estimadas de óleo e gás. ....	6
Tabela 2. Produção nacional diária de petróleo.....	6
Tabela 3. Composição média do petróleo. ....	7
Tabela 4. Distribuição do tamanho das partículas.....	26
Tabela 5. Equipamentos utilizados.....	45
Tabela 6. Valores da caracterização dos fluidos.....	58
Tabela 7. Quantidade de íons salinos dissolvidos. ....	59
Tabela 8. Dados granulométricos.....	76
Tabela 9. Valores de volume e porosidade dos plugs analisados.....	77
Tabela 10. Quantidades dos fluidos retidos.....	80
Tabela 11. Permeabilidade dos plugs.....	81
Tabela 12. Quantificação do petróleo após recuperação convencional.....	83
Tabela 13. Quantificação do petróleo após recuperação avançada. ....	87
Tabela 14. Eficiências de deslocamento.....	88
Tabela 15. Percentual cumulativo recuperado.....	89

## NOMENCLATURA

A - área da secção transversal ( $\text{cm}^2$ )

A/O - água em óleo

BHL - balanço hidrófilo-lipófilo

CMC - concentração micelar crítica ( $\text{g/mL}$ )

$d_r(60/60)$  - densidade relativa da amostra em relação à densidade da água a  $60^\circ\text{F}$ .

$E_d$  - eficiência de deslocamento

K - permeabilidade absoluta (mD)

$k_c$  - permeabilidade efetiva (mD)

$k_g$  - permeabilidade efetiva ao gás (mD)

$k_o$  - permeabilidade efetiva ao óleo (mD)

$k_r$  - permeabilidade relativa a um determinado fluido

$k_w$  - permeabilidade efetiva à água (mD)

$k_{rg}$  - permeabilidade relativa ao gás

$k_{ro}$  - permeabilidade relativa ao óleo.

$k_{rw}$  - permeabilidade relativa à água.

L - comprimento (cm)

O/A - óleo em água

OR - óleo residual

OOIP - *original oil in place*

$q_w$  - vazão de água ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )

$q_o$  - vazão de óleo ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )

$q_g$  - vazão de gás ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )

$S_f$  - saturação do fluido

$V_f$  - volume do fluido ( $\text{cm}^3$ )

$V_p$  - volume poroso ( $\text{cm}^3$ )

$V_s$  - volume sólido ( $\text{cm}^3$ )

$V_t$  - volume total ( $\text{cm}^3$ )

$V_v$  - volume de vazios ( $\text{cm}^3$ )

$V_{OR}$  - volume de óleo residual (mL)

$V_{OOIP}$  - volume de óleo original *in place* (mL)

$V_{RA}$  - volume de petróleo recuperado com a injeção de água (mL)

## LETRAS GREGAS

$\Delta p$  - variação de pressão (bar)

$\phi$  - porosidade

$\mu_g$  - viscosidade do gás (cP)

$\mu_o$  - viscosidade do óleo (cP)

$\mu_w$  - viscosidade da água (cP)

$\sigma_A$  - tensão de adesão (mN/m)

$\sigma_{wo}$  - tensão interfacial entre a água e o óleo (mN/m)

$\sigma_{sw}$  - tensão interfacial entre o sólido e a água (mN/m)

$\sigma_{so}$  - tensão interfacial entre o sólido e o óleo (mN/m)

$\theta$  - ângulo de contato

.....  
1. Introdução  
.....

## 1. Introdução

Petróleo (do latim *petra* = rocha e *oleum* = óleo) é o nome dado às misturas naturais de hidrocarbonetos que podem ser encontradas no estado sólido, líquido ou gasoso, a depender das condições de pressão e temperatura a que estejam submetidas. O petróleo tanto pode aparecer em uma única fase como pode se apresentar em mais de uma fase em equilíbrio (Rosa *et al.*, 2006).

O petróleo em um reservatório pode ser considerado como um sistema delicadamente equilibrado sob alta pressão, tanto que as frações de composições diferentes são compatíveis, contanto que não haja distúrbio ou mudança significativa a este sistema. Entretanto, uma vez que a recuperação do óleo começa, o sistema do reservatório é perturbado e subseqüentes modificações composicionais ocorrem ao petróleo devido às mudanças tais como temperatura, pressão e química da composição aquosa (Yangming *et al.*, 2003).

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

Os reservatórios cujos mecanismos são pouco eficientes e que, por conseqüência, retêm grandes quantidades após a exaustão da sua energia natural, são fortes candidatos ao emprego de uma série de processos que visam à obtenção de uma recuperação adicional.

O declínio da descoberta de novos campos de grandes extensões, que vem sendo observado nos últimos tempos, conduz à conclusão de que a mais provável fonte para ampliação das reservas está no desenvolvimento e aplicações de tecnologias capazes de aumentar o fator de recuperação dos campos já descobertos. Ou seja, a aplicação mais ampla dos métodos avançados de recuperação se apresenta como uma possível resposta para as necessidades de suprimento de energia quando as reservas produzidas pelos métodos convencionais começarem a se esgotar. Assim, o alvo dos métodos avançados de recuperação é a parcela correspondente a 70% do volume de óleo original provado,

que é o volume percentual médio restante nos reservatórios após a recuperação convencional (Rosa *et al.*, 2006).

Um dos novos métodos avançados que vem sendo pesquisado em laboratório pelo grupo de Tecnologias de Tenssoativos da UFRN é o uso dos tenssoativos em sistemas microemulsionados, que foi ponto principal deste estudo. A injeção de microemulsões tem como finalidade a obtenção de um deslocamento eficiente e miscível na quebra de emulsões de petróleo, visando a dessorção do óleo da rocha.

Microemulsões podem ser definidas como dispersões macroscopicamente homogêneas, isotrópicas e termodinamicamente estáveis de fluidos imiscíveis, geralmente óleo e água, estabilizadas por moléculas de tenssoativos sozinhas ou misturadas com um cotenssoativo (Binks *et al.*, 2002).

Este trabalho se propõe a estudar o efeito de sistemas microemulsionados na recuperação de petróleo. Para isso foram avaliados os principais parâmetros que influenciam esses sistemas, tais como: tipo de tenssoativo, razão C/T (cotenssoativo/tenssoativo) e tipo de cotenssoativo, na forma de diagramas ternários e pseudoternários. Também, pelo fato do fluido original da maioria dos reservatórios ser água do mar, foi avaliado o efeito da salinidade nestes sistemas, variando-se, na fase aquosa, razões água do mar:água destilada. As microemulsões que apresentaram o comportamento esperado foram estudadas em um aparato para avaliação da eficiência de recuperação. Neste aparato, testemunhos de dois tipos diferentes de arenitos (Botucatu e Assu) serão submetidos às etapas, com vazão constante, de saturação com água do mar e óleo, recuperação convencional com água do mar e recuperação com as microemulsões selecionadas.

Para uma melhor compreensão, este trabalho está dividido em seis capítulos. Esta introdução corresponde ao Capítulo 1. O Capítulo 2 abrange os aspectos teóricos necessários para o desenvolvimento deste trabalho. O Capítulo 3 lista alguns trabalhos encontrados na literatura que envolvem resultados importantes obtidos por outros autores com relação a estudo da salinidade em microemulsões e a injeção destas na recuperação avançada de petróleo. No Capítulo 4 é descrita a metodologia experimental utilizada e o Capítulo 5 apresenta os resultados obtidos experimentalmente, bem como discussões sobre estes. As conclusões referentes ao estudo realizado são abordadas no Capítulo 6.

.....  
**2. Aspectos Teóricos**  
.....

## **2. Aspectos Teóricos**

Com uma participação de 40% em 2020, o petróleo permanecerá dominando a matriz de energia mundial, como resultado de um crescimento médio de 1,9% a.a., atingindo um volume demandado de 115 milhões de barris por dia. A partir de 2010, a demanda de petróleo dos países em desenvolvimento ultrapassará a dos países desenvolvidos e será 20% superior em 2020, não sendo projetado, nesse horizonte, nenhum nível significativo de saturação da demanda por derivados, como hoje já se registra em alguns mercados dos países desenvolvidos (Thomas, 2001).

Rigorosamente, com o ingresso do petróleo na cena energética mundial, a energia deixou de ser um tema estritamente econômico: tornou-se geradora e arena de conflitos políticos, entre alguns países importadores e exportadores e entre firmas petrolíferas e governos. O petróleo selou o “destino” das nações e das coalizões de nações vencedoras e vencidas nas duas grandes guerras mundiais do século XX e promoveu a luta de descolonização e de industrialização das nações em desenvolvimento, em particular a das nações do mundo árabe (Alveal, 2003).

Certas condições geológicas especiais determinaram a distribuição do petróleo em nosso planeta de maneira bastante irregular. A Tabela 1 apresenta esta distribuição em porcentagem das reservas estimadas de óleo e gás.

Existem no mundo algumas áreas que reuniram características excepcionais da natureza que permitiram o aparecimento do petróleo. O melhor exemplo disso é o Oriente Médio. Lá estão cerca de 65% das reservas mundiais de óleo e 36% das reservas de gás natural (Petrobras,2006).

**Tabela 1.** Distribuição das reservas estimadas de óleo e gás.

País	Reserva de Óleo (%)	País	Reserva de Gás (%)
Arábia Saudita	25,00	Federação Russa	30,5
Iraque	10,70	Irã	14,8
Emirados Árabes Unidos	9,30	Qatar	9,20
Kuwait	9,20	Arábia Saudita	4,10
Irã	8,60	Emirados Árabes Unidos	3,90
Venezuela	7,40	Estados Unidos	3,30
Federação Russa	5,76	Argélia	2,90
Estados Unidos	2,90	Venezuela	2,70
Líbia	2,80	Nigéria	2,30
Nigéria	2,30	Iraque	2,00
China	1,70	Indonésia	1,70
Qatar	1,50	Austrália	1,60
México	1,20	Malásia	1,40
Noruega	1,00	Noruega	1,40
Argélia	0,90	Turcomenistão	1,30
Brasil	0,8	Kasaquistão	1,20
<b>Total no Mundo</b>			
1,04 trilhão de barris = 155,78 trilhões de m <sup>3</sup>			

Fonte: Petrobras, 2006

No Brasil, cerca de 85% das reservas estão localizadas na bacia de Campos, no estado do Rio de Janeiro (Tabela 2). O Brasil possui 64 milhões de km<sup>2</sup> de terrenos sedimentares, 35 bacias sedimentares, sendo que mais de 90% delas ainda subexploradas.

Nos estados do Maranhão e do Pará, apesar de possuírem bacias sedimentares e terem passado por vários processos exploratórios, a presença de petróleo é pouca ou nenhuma.

**Tabela 2.** Produção nacional diária de petróleo.

Estado	Barris por dia	%
Rio de Janeiro	1.253.570	80.550
Rio Grande do Norte	80.572	5.170
Amazonas	56.002	3.600
Bahia	50.483	3.240
Espírito Santo	44.759	2.880
Sergipe	41.647	2.685
Ceará	16.810	1.100
Alagoas	7.214	0.460
Paraná	3.490	0.220
São Paulo	1.585	0.100
Total	1.556.132	100

Fonte: Petrobras, 2006.

## 2.1. Petróleo

O petróleo não pode ser definido como uma substância homogênea e suas características variam grandemente de acordo com o campo produtor. A *American Society of Testing and Materials*, ASTM, o define como: "Uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, a qual é ou pode ser removida da terra no estado líquido. O petróleo bruto está comumente acompanhado por quantidades variáveis de substâncias estranhas, tais como água, matéria inorgânica e gases. A remoção destas substâncias estranhas não modifica a condição de mistura do petróleo cru. No entanto, se houver qualquer processo que altere apreciavelmente a composição do óleo, o produto resultante não poderá mais ser considerado petróleo" (Farah, 2003).

Os hidrocarbonetos são substâncias compostas por carbono e hidrogênio, cujas quantidades variam pouco em termos relativos, produzindo pequenas diferenças em termos médios. No entanto, as diferenças entre as propriedades físicas e químicas destes hidrocarbonetos são muito grandes, o que resulta em uma diversidade de características dos petróleos para uma faixa de variação de composição elementar do óleo bruto bem estreita. A Tabela 3 apresenta a composição média do petróleo.

**Tabela 3.** Composição média do petróleo.

<b>Elemento</b>	<b>% em peso</b>
Carbono	83,00 a 87,00
Hidrogênio	11,00 a 14,00
Enxofre	0,06 a 8,00
Nitrogênio	0,11 a 1,70
Oxigênio	0,50
Metais (Fe, Ni, V, etc)	0,30

Fonte: Speight, 2001.

A infinita variedade de composições das misturas de hidrocarbonetos, aliada à variação de tipos de impurezas, faz com que praticamente todas as misturas tenham características diferentes. Cor, viscosidade, massa específica, etc., podem diferir bastante de uma jazida para outra.

O estado físico de uma mistura de hidrocarbonetos depende não só da sua composição, mas fundamentalmente das condições de pressão e temperatura as quais a mesma está submetida. Entende-se por composição não só quais hidrocarbonetos estão presentes, mas em que proporções eles se apresentam na mistura. Quando esta se

apresenta no estado gasoso, recebe o nome de gás natural ou simplesmente gás. Predominam nessas misturas os hidrocarbonetos mais leves de série das parafinas, sendo o metano o mais abundante. Quando no estado líquido, o petróleo é chamado de óleo cru ou apenas óleo (Rosa *et al.*, 2006).

As moléculas de óleo com pequeno volume molecular (hidrocarbonetos de cadeia curta) ou alta polaridade (aumento da aromaticidade), promovem fortes efeitos de solvatação tensoativo-óleo sobre a interface (Leung e Shah, 1987).

O petróleo ocorre na natureza em determinadas formações de rochas subterrâneas onde é preso nos poros destas. O óleo é associado frequentemente com o gás natural e água e as três fases são distribuídas de acordo com suas densidades relativas. O óleo é extraído na prática por três processos, conhecidos como recuperação primária, secundária e terciária. Durante o estágio de recuperação primária, os poços de produção são perfurados e o óleo flui à superfície devido à grande pressão na formação rochosa e à presença do gás natural que está dissolvido no óleo.

O petróleo é classificado de acordo com a sua densidade relativa ( $\rho$ ) através de um índice adimensional. O grau API (American Petroleum Institute) é apenas uma forma de expressar essa densidade. Quanto maior for a densidade do petróleo, menor será o seu grau API, ou mais pesado será o petróleo, segundo a expressão abaixo:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_r(60/60)} - 131,5 \quad (1)$$

A definição mais adotada atualmente classifica os óleos de acordo com seu grau API, da seguinte forma (sendo ambas as unidades equivalentes) (Szklo, 2005):

- Petróleos Leves: densidade inferior a  $870 \text{ kg/m}^3$  ou API superior a 31,1;
- Petróleos Médios: densidade entre  $920 \text{ kg/m}^3 - 870 \text{ kg/m}^3$  ou API entre 22,3 - 31,1;
- Petróleos Pesados: densidade entre  $1000 \text{ kg/m}^3 - 920 \text{ kg/m}^3$  ou API entre 10,0 - 22,3;
- Petróleos Extrapesados: densidade superior a  $1000 \text{ kg/m}^3$  ou API inferior a 10,0;

No processo de extração do óleo leve, a recuperação é realizada pelos métodos de recuperação primária e secundária, conhecidos como métodos convencionais de recuperação. Cerca de 30% do óleo pode ser recuperado por métodos primários e secundários. Existe, portanto, a necessidade da utilização de métodos avançados de recuperação, que tem como alvo a parcela de 70% do óleo original. As baixas recuperações resultantes de um processo convencional de injeção de fluidos podem ser atribuídas, basicamente, a dois aspectos principais: alta viscosidade do óleo do

reservatório e elevadas tensões interfaciais entre os fluidos no reservatório (Bannwart, 2001).

### *2.1.1. Reservatório de petróleo*

Os fluidos contidos em um reservatório são misturas complexas de hidrocarbonetos, que contêm frequentemente impurezas tais como nitrogênio, dióxido de carbono e o sulfeto do hidrogênio. A composição do óleo nos tanques é diferente da encontrada nos reservatórios, devido principalmente à liberação da maioria do metano e etano da solução e a vaporização de consideráveis frações de propano, butano e pentano devido à redução de pressão (Craft e Hawkins, 1991).

O comportamento dos reservatórios é ditado por forças viscosas, capilares e gravitacionais. Entre os fatores que influenciam este comportamento estão: características geológicas, propriedades rocha-fluido, os mecanismos de comportamento e as facilidades de produção (Rosa *et al.*, 2006).

Para que um poço produza, sua pressão de fundo deve ser inferior à pressão no reservatório. O fluido presente nas adjacências do poço tende, então, a se despressurizar devido ao contato com uma zona de pressão inferior, apesar de o contato com o fluido do resto do reservatório tentar manter sua pressão. A expansão dos fluidos ocorre em conjunto com uma contração do volume poroso e, deste modo, o volume adicional decorrente da expansão escoar para o poço. Com isto, a despressurização se propaga no reservatório e a forma de resposta do reservatório a essa queda de pressão determina o mecanismo natural de produção. Neste caso, a quantidade de óleo que pode ser recuperada varia de acordo com o tipo de reservatório (Thomas, 2001).

## *2.2. Métodos de recuperação de petróleo*

O declínio da descoberta de novos campos de grandes extensões, que vem sendo observado nos últimos tempos, conduz à conclusão de que a mais provável fonte para ampliação das reservas está no desenvolvimento e aplicações de tecnologias capazes de aumentar o fator de recuperação dos campos já descobertos. Ou seja, a aplicação mais ampla dos métodos avançados de recuperação se apresenta como uma possível resposta para as necessidades de suprimento de energia quando as reservas pelos métodos convencionais começarem a se esgotar. Assim, o alvo dos processos avançados de recuperação é a parcela correspondente a 70% do volume de óleo original provado, que

é o volume percentual médio restante nos reservatórios após a recuperação convencional.

Os métodos de recuperação de petróleo são tradicionalmente divididos em três: primários, secundários e terciários. Durante a vida produtiva dos reservatórios, os métodos de recuperação são geralmente empregados nessa seqüência.

A recuperação primária é normalmente o estágio inicial da produção, utiliza a própria energia naturalmente existente no reservatório para deslocar o petróleo.

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

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

### *2.2.1. Métodos convencionais de recuperação*

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

Esse comportamento mecânico, sem qualquer interação de natureza química ou termodinâmica entre os fluidos ou entre os fluidos e a rocha, é o que se espera obter ao se injetar água ou quando se submete o reservatório a um processo não miscível de injeção de gás. Em outras palavras, não se espera que os fluidos se misturem entre si ou interfiram na rocha-reservatório.

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

### 2.2.1.1. Influxo de água

A injeção de água é, geralmente, o primeiro método convencional de recuperação aplicado no reservatório e seus custos operacionais são menores do que as outras técnicas mais comumente utilizadas na recuperação.

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

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

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

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

### 2.2.2. Métodos avançados de recuperação (EOR)

Os Métodos Avançados de Recuperação (em inglês *Enhanced Oil Recovery* – EOR) são empregados para atuar nos pontos onde o processo convencional não conseguiu atingir as taxas de recuperação desejadas, visando a desobstrução das zonas de elevada permeabilidade a fim de aumentar a produção de óleo nestas regiões que não são alcançadas.

Os fatores mais importantes para o sucesso da EOR estão relacionados, principalmente, com as interferências causadas por parâmetros como: forças capilares, o ângulo de contato entre a superfície sólida e o óleo adsorvido, a tensão interfacial

existente entre os fluidos do reservatório, a permeabilidade, a porosidade e a molhabilidade da superfície sólida e a viscosidade do óleo (Maitland, 2000).

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

Quando a viscosidade do fluido injetado é muito menor que a do fluido a ser deslocado, o primeiro se move muito mais facilmente no meio poroso, encontrando caminhos preferenciais e se dirigindo rapidamente para os poços de produção. O óleo fica retido porque o fluido injetado não se propaga adequadamente no reservatório, ficando grandes volumes de rocha onde o deslocamento não ocorreu.

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

Os métodos de recuperação avançada podem envolver a injeção de um fluido ou de uma mistura de fluidos em um reservatório para recuperar uma quantidade de petróleo que não se conseguiu recuperar por métodos primários e secundários. Dentre os fluidos que podem ser injetados pode-se citar gases (hidrocarbonetos, gás carbônico e nitrogênio) e produtos químicos como polímeros, álcalis, tensoativos e solventes à base de hidrocarbonetos. Para os processos térmicos são utilizados freqüentemente vapor ou água quente como fonte de calor, ou ainda geração *in situ* de energia térmica pela combustão de parte do óleo do reservatório.

De acordo com a natureza geral dos processos e o ponto principal a ser atacado, estes métodos classificam-se em:

**Métodos químicos:** injeção de tensoativos, polímeros e microemulsões;

**Métodos de deslocamento miscível:** injeção de gás carbônico e de hidrocarbonetos leves;

**Métodos térmicos:** combustão *in situ*, injeção de vapor, aquecimento eletromagnético.

#### 2.2.2.1. Parâmetros de recuperação

Através de parâmetros chamados de eficiência de varrido horizontal, eficiência de varrido vertical e eficiência de deslocamento a produção de hidrocarbonetos de um projeto de injeção de fluidos pode ser avaliada numericamente.

A eficiência de varrido horizontal representa, em termos percentuais, a área em planta do reservatório que foi invadida pelo fluido injetado até um determinado instante. Esta depende do esquema de injeção (isto é, da maneira como os poços de injeção e produção estão distribuídos no reservatório), da razão de mobilidades entre os fluidos injetado e deslocado, e do volume de fluido injetado.

A eficiência de varrido vertical representa o percentual da área da seção vertical do reservatório que foi invadido pelo fluido injetado, dependendo da variação vertical da permeabilidade, da razão de mobilidades e do volume injetado. O produto desses dois parâmetros define a chamada eficiência volumétrica, que é, portanto, a relação entre o volume do reservatório invadido pelo volume total do reservatório (Thomas, 2001).

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

Eficiência de deslocamento ou eficiência de recuperação é a fração do óleo deslocado na zona varrida e depende, entre outros, dos volumes injetados, da viscosidade dos fluidos e da permeabilidade relativa. Varia entre zero no início da injeção e um, valor que seria obtido após um número muito grande (infinito) de volumes porosos injetados.

Assim, enquanto a eficiência volumétrica exprime quanto do reservatório foi alcançado pelo fluido injetado, a eficiência de deslocamento exprime que percentual do óleo que existia inicialmente dentro dos poros dessa região foi expulso por ele. A eficiência de deslocamento depende das tensões interfaciais entre o fluido injetado, a rocha e os fluidos do reservatório, e do volume injetado (Craft e Hawkins, 1991).

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

### 2.3. Rochas utilizadas

A maioria dos depósitos de petróleo ocorre em reservatórios formados por rochas sedimentares clásticas e não-clásticas, principalmente em arenitos e calcários. Entretanto, vários outros tipos de rocha podem apresentar porosidade suficiente para serem localmente importante como reservatórios.

Os arenitos são o tipo de rocha-reservatório mais freqüente, encontrados em todo o mundo. Eles podem ser espessos, atingindo várias centenas de metros de espessura, e podem apresentar grande continuidade lateral (Rosa *et al.*, 2006).

Como o nome indica, são areias consolidadas e diferem dos conglomerados (rochas formadas de fragmentos grandes) somente no tamanho dos fragmentos. No caso dos arenitos finos, a pressão em si é suficiente para produzir a consolidação, mas também se encontra argila e a cor da rocha depende em grande parte deste material. O óxido ou hidróxido de ferro geralmente forma a argila; estando no estado ferroso a cor é amarela ou cinza, e no estado férrico é vermelha. Temperaturas elevadas são favoráveis à formação do óxido férrico, de modo que os arenitos vermelhos indicam deposição em mares quentes ou desertos áridos (Slater, 1957).

As dimensões de um corpo de arenito dependem das condições de sua sedimentação. Os mais extensos foram depositados devido à transgressões marinhas. A maioria, no entanto, se apresenta em forma lenticular.

A fonte original da maioria dos grãos de areia é o granito ou gnaisse. A primeira areia resultante da destruição de rochas graníticas não é apenas constituída de grãos de quartzo limpos, mas de uma mistura de grãos de quartzo, partículas de argila e minerais em vários graus de decomposição. Uma rocha-reservatório com melhores características é aquela em que os grãos de areia foram trabalhados mais de uma vez. Provavelmente a maioria dos arenitos se constitui de grãos de areia provenientes de erosão de arenitos mais velhos.

#### 2.3.1. Arenito Botucatu

O arenito Botucatu está presente através de uma vasta área na América do Sul. Este arenito é de origem eólica e foi depositado sob condições desérticas sobre uma área de 1,5 milhão de km<sup>2</sup>. Consiste numa superposição das paleodunas com estratificação típica de leito cruzado. Estas rochas sedimentares estão presentes na maioria do sul do Brasil e são cobertas por grossas faixas de basalto cretáceo da Bacia do Paraná. Em

alguns lugares, o arenito de Botucatu tem mais de 100 m de espessura. Este arenito é encontrado não somente abaixo dos leitos basálticos mas também entre os leitos, sendo relacionado ao período Baixo-Cretáceo.

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

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

A grande capacidade de drenagem é responsável pela formação Botucatu ser um dos maiores aquíferos do mundo (Martins *et al.*, 2005).

### 2.3.2. Arenito Assu

A formação Assu caracteriza-se por sedimentos clásticos em camadas relativamente espessas, variando de areias finas a seixos. Sua litologia é de formações finas a grossas, localmente conglomeráticas, de cor cinza claro, amarelada ou avermelhada, com intercalações de folhelhos, calcarenitos e argilitos sílticos, com Idade do Cretáceo Inferior, 100 milhões de anos. Esta formação apresenta espessura média de 150 m na área de afloramento (Fernandes *et al.*, 2005).

## 2.4. Propriedades das rochas

### 2.4.1. Porosidade

A porosidade das formações rochosas pode ser de dois tipos: intergranular e por fraturas. A porosidade intergranular é decorrente do espaço vazio remanescente depois que a porosidade inicial foi reduzida pela cimentação. A porosidade inicial depende principalmente do grau de seleção dos grãos de areia. Se estes forem moderadamente arredondados e aproximadamente de mesmo tamanho, formarão agregados com porosidade variando de 35 a 40%. Se as dimensões das partículas forem muito variadas, a porosidade será pequena, pois os grãos menores preencherão parcialmente os interstícios existentes entre grãos maiores. Neste caso as porosidades serão de 30% ou menos. Como regra geral, a cimentação e as irregularidades de grãos diminuem o valor da porosidade inicial de valores entre 30 e 40% para valores entre 10 e 20%.

Estudos de poros de arenitos mostraram que, enquanto alguns destes não sofreram nenhuma atividade após sua deposição, que não a cimentação, outros foram lixiviados de modo que seus poros podem ser maiores que os maiores grãos. Cavidades devidas à dissolução de material, que são encontradas normalmente em rochas carbonatadas, podem ser importantes em alguns reservatórios.

Zonas fechadas dentro de um arenito (arenito fechado) podem ser devidas a uma completa cimentação. No entanto, mais freqüentemente esse fechamento é resultado da não seleção do material sedimentar durante a deposição. Argilas, siltes ou placas de mica podem tornar um arenito praticamente impermeável.

Vários são os métodos utilizados na determinação da porosidade de rochas-reservatórios, tais como amostragem (medição em laboratório a partir de pequenas amostras de testemunhos), perfilagem do poço ou, em algumas situações especiais, análise de testes de pressão. O método mais comum, no entanto, é o que usa pequenas amostras de rocha-reservatório. O valor da porosidade de grandes porções da rocha é obtido estatisticamente a partir dos resultados de análises de numerosas amostras (Rosa *et al.*, 2005).

#### 2.4.1.1. Medição da porosidade

A porosidade depende do tamanho, forma, arranjo e homogeneidade dos grãos. Se os grãos são de tamanho variado, a porosidade tende a ser menor do que num caso de grãos uniformes, uma vez que os grãos menores ocupam os espaços vazios entre os maiores.

Na medição da porosidade em laboratório é necessária a determinação de somente dois de três parâmetros básicos: volume total, volume de poros (ou volume de vazios) e volume de sólidos (Rosa *et al.*, 2006).

##### a) Porosidade absoluta

A porosidade ( $\phi$ ) é definida como sendo a relação entre o volume de vazios ( $V_v$ ) de uma rocha e o volume total ( $V_t$ ) da mesma, ou seja:

$$\phi = V_v / V_t \quad (2)$$

##### b) Porosidade efetiva

É a relação entre os espaços vazios interconectados de uma rocha e o volume total da mesma. A porosidade efetiva pode ser definida como o valor que se deseja

quantificar, pois representa o espaço ocupado por fluidos que podem ser deslocados do meio poroso.

Rochas com materiais intergranulares, pobre a moderadamente cimentados, apresentam valores aproximados iguais de porosidades absoluta e efetiva. Já rochas altamente cimentadas, bem como calcários, podem apresentar valores bem diferentes para essas duas porosidades (Rosa *et al.*, 2006).

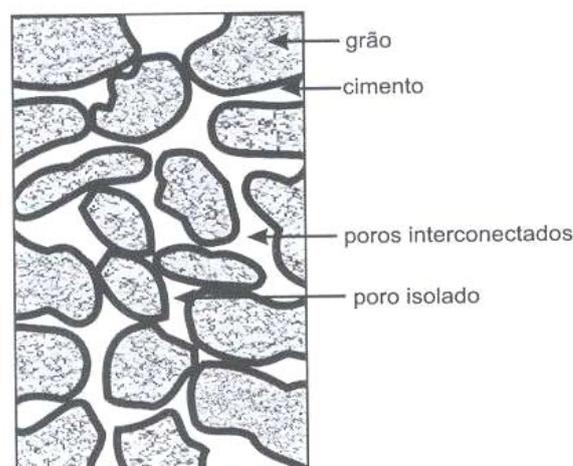
*c) Porosidade primária*

É aquela que se desenvolveu durante a deposição do material sedimentar. Exemplos de porosidade primária ou original são a porosidade intergranular dos arenitos e as porosidades intercrystalina e eolítica de alguns calcários (Rosa *et al.*, 2006).

*d) Porosidade secundária*

É aquela resultante de alguns processos geológicos subseqüentes à conversão dos sedimentos em rochas. Exemplos de porosidade secundária ou induzida são dados pelo desenvolvimento de fraturas, como as encontradas em arenitos, folhelhos e calcários, e pelas cavidades devidas à dissolução de parte da rocha, comumente encontradas em calcários.

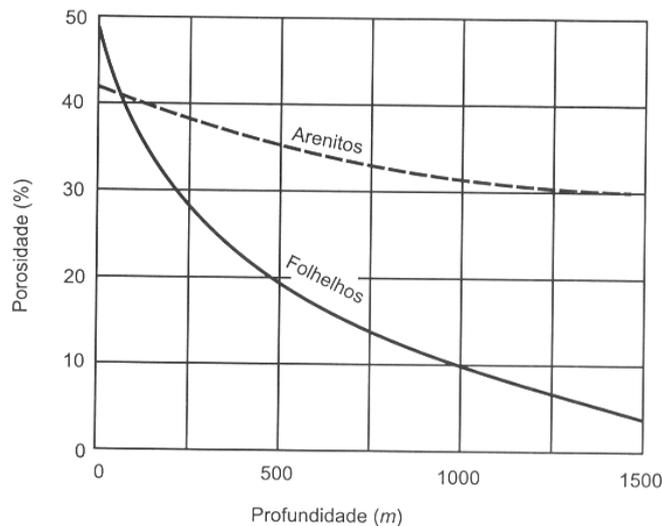
A Figura 1 mostra um exemplo de seção transversal de uma amostra de rocha, onde podem ser observados dois tipos de poros: interconectados e isolados. A soma dos volumes porosos interconectados com os volumes porosos isolados representa o volume total de poros, utilizado na definição da porosidade absoluta da rocha. O volume poroso interconectado define a porosidade efetiva (Rosa *et al.*, 2006).



**Figura 1.** Seção transversal de uma amostra de rocha (Rosa *et al.*, 2006).

### 2.4.2. Compressibilidade

A porosidade das rochas sedimentares é função do grau de compactação das mesmas, e as forças de compactação são funções da máxima profundidade em que a rocha já se encontrou. O efeito da compactação natural sobre a porosidade pode ser visualizado na Figura 2.



**Figura 2.** Efeito da variação da compactação natural sobre a porosidade (Rosa *et al.*, 2006).

Esse efeito é devido à arrumação dos grãos, resultante da compactação. Assim, sedimentos que já estiveram a grandes profundidades apresentam menores valores de porosidade que aqueles que nunca foram tão profundamente enterrados.

Três tipos de compressibilidade devem ser distinguidos nas rochas:

- a) Compressibilidade da rocha matriz: é a variação fracional em volume do material sólido da rocha, com a variação unitária da pressão;
- b) Compressibilidade total da rocha: é a variação fracional do volume total da rocha, com a variação unitária da pressão;
- c) Compressibilidade dos poros: é a variação fracional do volume poroso da rocha com a variação unitária da pressão.

Quando fluidos são produzidos de uma rocha-reservatório, o esgotamento dos mesmos do espaço poroso faz com que haja uma variação da pressão interna da rocha e com isso ela fica sujeita à tensões resultantes diferentes. Essa variação de tensões provoca modificações nos grãos, nos poros e algumas vezes no volume total da rocha (Rosa *et al.*, 2006).

### 2.4.3. Saturação de fluidos

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

Define-se saturação de um determinado fluido em um meio poroso ( $S_f$ ) como sendo a fração ou a porcentagem do volume de poros ( $V_p$ ) ocupada pelo fluido ( $V_f$ ). Assim, em termos de fração:

$$S_f = \frac{V_f}{V_p} \quad (3)$$

Em termos de porcentagem:

$$S_f (\%) = \frac{V_f}{V_p} \times 100\% \quad (4)$$

Se o meio poroso contiver um único fluido, a saturação deste será 100%. Como é aceito que a rocha-reservatório continha inicialmente água, que não foi totalmente deslocada pelo óleo ou pelo gás, na zona portadora de hidrocarbonetos existirão dois ou mais fluidos.

A saturação de água existente no reservatório no momento da sua descoberta é chamada de saturação de água inicial ou conata, ou ainda inata (Rosa *et al.*, 2006).

### 2.4.4. Permeabilidade

Permeabilidade é a característica física relacionada com a intercomunicação entre os espaços vazios, e permite que ocorra a vazão de fluidos no meio poroso.

A água pode atravessar um corpo poroso por capilaridade, por pressão ou por ambas as ações simultaneamente.

Ao passo que a absorção depende dos poros ligados ao exterior, a permeabilidade depende das dimensões e da disposição dos canais que atravessam a rocha (Petrucci, 1998).

O conceito de permeabilidade absoluta de uma rocha foi introduzido a partir das experiências realizadas por Darcy, em 1856. Nas suas experiências somente um fluido saturava o meio poroso. Para se estudar o comportamento do sistema quando dois ou

mais fluidos estão presentes, no entanto, é necessária a introdução dos conceitos de permeabilidade efetiva e permeabilidade relativa.

A vazão de uma fase em um meio poroso saturado com dois ou mais fluidos é sempre menor que a vazão de uma fase quando somente ela satura o meio poroso. A capacidade de transmissão de um fluido que satura 100% de um meio poroso é definida como sendo a permeabilidade absoluta ou simplesmente a permeabilidade do meio. No caso em que dois ou mais fluidos saturam o meio poroso, a capacidade de transmissão de um desses fluidos chama-se permeabilidade efetiva do meio poroso ao fluido considerado (Rosa *et al.*, 2006).

Nos estudos de reservatórios, utilizam-se, comumente, os valores de permeabilidade após submetê-los a um processo de normalização. Normalizar os dados de permeabilidade nada mais é que dividir todos os valores de permeabilidade efetiva por um mesmo valor de permeabilidade escolhido como base. Ao resultado desta normalização dá-se o nome de permeabilidade efetiva (Thomas, 2001).

A lei de Darcy também pode ser usada quando se estuda o fluxo de duas ou mais fases, sendo válidas as seguintes expressões para um sistema linear e horizontal, sujeito a um regime de fluxo permanente incompressível:

$$k_w = \frac{\mu_w L q_w}{A \Delta p} \quad (5)$$

$$k_o = \frac{\mu_o L q_o}{A \Delta p} \quad (6)$$

$$k_g = \frac{\mu_g L q_g}{A \Delta p} \quad (7)$$

Em que:

$k_w$  é a permeabilidade efetiva à água

$k_o$  é a permeabilidade efetiva ao óleo

$k_g$  é a permeabilidade efetiva ao gás

$\mu_w$  é a viscosidade da água

$\mu_o$  é a viscosidade do óleo

$\mu_g$  é a viscosidade do gás

$L$  é o comprimento

$q_w$  é a vazão de água

$q_o$  é a vazão de óleo

$q_g$  é a vazão de gás

$A$  é a área da seção transversal

$\Delta p$  é a variação de pressão

Da própria definição conclui-se que a permeabilidade efetiva a um determinado fluido varia de zero (inexistência de fluxo) a  $k$  (meio poroso 100% saturado com o fluido). A permeabilidade relativa a um determinado fluido,  $k_r = k_e/k$ , varia de zero (inexistência de fluxo) a 1 (meio poroso 100% saturado). A permeabilidade relativa pode também ser representada em termos percentuais, variando então entre zero (inexistência de fluxo) a 100% (meio poroso 100% saturado com um único fluido).

Fatores que afetam a permeabilidade relativa:

*a) Processo de saturação*

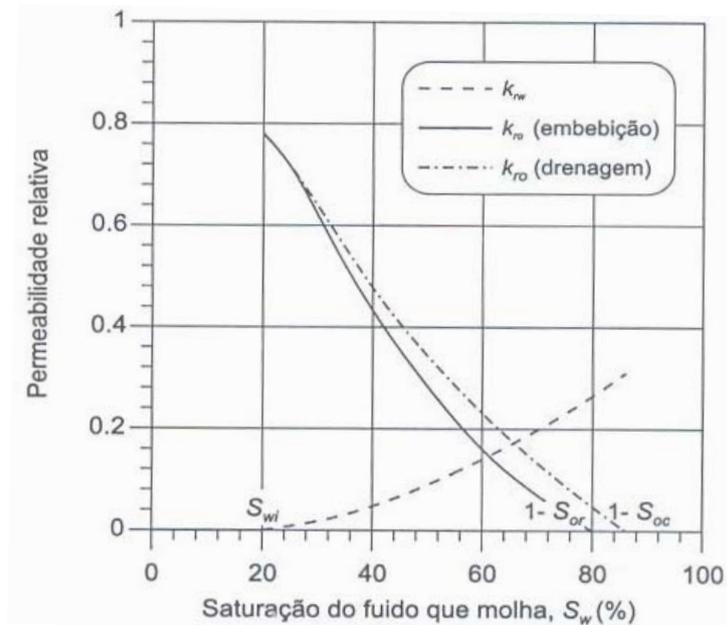
Se o meio poroso está saturado inicialmente com a fase que molha e se esta vai sendo diminuída com a introdução da fase que não molha, diz-se que há um processo de drenagem. Por outro lado, quando o meio está inicialmente saturado com a fase que não molha e a saturação da fase que molha é aumentada, diz-se que o processo é de embebição. A diferença fundamental entre as curvas obtidas pelos dois processos reside na saturação mínima que produz fluxo do fluido que não molha. Em um processo de embebição, a água (ou fluido que molha) penetra no meio poroso alojando-se junto às paredes dos poros e nos capilares de menor diâmetro, deslocando o óleo (ou o fluido que não molha) para os capilares de maior diâmetro, nos quais existe uma corrente contínua deste fluido. Esse processo continua até que a saturação de óleo seja reduzida a um valor tal que o óleo deixe de fluir.

Em um processo de drenagem o óleo penetra inicialmente no meio poroso através dos capilares de maior diâmetro, ocupando preferencialmente as partes centrais dos canais de fluxo. Verifica-se na prática que a saturação mínima de óleo necessária para que ele forme uma fase contínua e flua através do meio poroso ( $S_{oc}$ ) é menor que a saturação de óleo residual ( $S_{or}$ ). Portanto, a saturação de óleo residual tem sempre um valor maior que a saturação crítica.

A influência do processo de saturação sobre as curvas de permeabilidade relativa pode ser melhor visualizada na Figura 3, considerando um sistema água-óleo em que a água molha preferencialmente a rocha.

Devido à influência do processo de saturação nas curvas de permeabilidade relativa, em um projeto de injeção de água em um reservatório de óleo molhado preferencialmente pela água a saturação de óleo residual pode apresentar um valor bastante apreciável, e, portanto, as curvas de permeabilidade relativa obtidas pelo

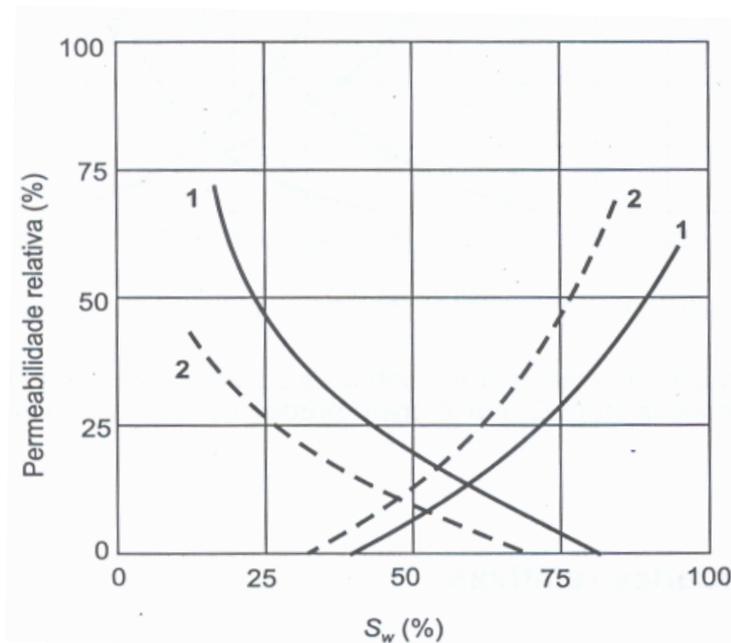
processo de embebição devem ser as curvas utilizadas para a previsão do comportamento desse tipo de reservatório (Rosa *et al.*, 2006).



**Figura 3.** Influência do processo de saturação nas curvas de permeabilidade relativa (Rosa *et al.*, 2006).

*b) Molhabilidade*

A Figura 4 ilustra o efeito da molhabilidade sobre as curvas de permeabilidade relativa em um sistema água-óleo.



**Figura 4.** Efeito da molhabilidade sobre as curvas de permeabilidade relativa – Curva 1: água molha preferencialmente; Curva 2: óleo molha preferencialmente (Rosa *et al.*, 2006).

Tudo indica que se fossem feitas determinações com fluidos de mesma molhabilidade, embora com propriedades diferentes, as mesmas curvas de permeabilidade relativas seriam obtidas, uma vez que estas independem da viscosidade dos fluidos. Na prática isso não ocorre, já que a rocha é molhada por diversos graus pelos diferentes fluidos. Conforme pode ser observado na Figura 4, a curva de permeabilidade relativa à água é mais baixa quando ela é o fluido que molha preferencialmente a rocha. Isso se deve ao fato de que, neste caso, a água tende a ocupar os espaços porosos localizados junto às paredes dos poros, bem como os poros de menor diâmetro, enquanto o óleo flui pelo centro dos capilares. Por outro lado, com o óleo ocorre uma situação oposta, ou seja, quando a água molha preferencialmente a rocha, o óleo possui maior facilidade para fluir do que quando a rocha é molhada por ele.

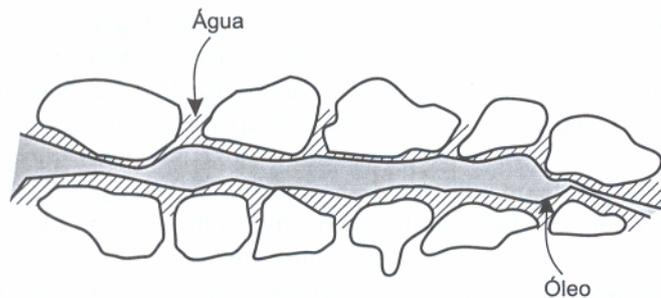
Uma dificuldade na quantificação dos efeitos da molhabilidade sobre as curvas de permeabilidade relativa é a possibilidade de modificação da molhabilidade durante o processo de amostragem. Com isso os experimentos de laboratório podem não representar exatamente o processo de saturação que ocorre no reservatório, se drenagem ou embebição (Rosa *et al.*, 2006).

### c) Consolidação do meio poroso

Experimentalmente já foi verificado que a permeabilidade relativa à fase que molha diminui à medida que o meio poroso se consolida, enquanto a permeabilidade relativa à fase que não molha aumenta com a consolidação do meio poroso. Isto se deve ao fato de que, num meio consolidado, há uma dificuldade relativamente maior para o fluxo da fase que molha do que para o fluxo da fase que não molha, já que esta última tende a fluir pelos locais de mais fácil acesso (centros dos capilares e capilares de maior diâmetro).

#### 2.4.5. Molhabilidade

Na Figura 5 está representada uma gota de água depositada sobre uma superfície sólida, no interior de uma rocha que contém um determinado tipo de óleo. Assim está apresentado um esquema do equilíbrio de forças na interface óleo-água-sólido.



**Figura 5.** Distribuição de fluidos em um sistema (Rosa *et al.*, 2006).

Por definição, o ângulo de contato (variando entre 0 e 180°) é medido no líquido mais denso (ou, num caso mais geral, no fluido mais denso). Quando esse ângulo de contato é menor que 90° diz-se que o líquido mais denso molha preferencialmente o sólido e quando é maior que 90° diz-se que o líquido menos denso molha preferencialmente o sólido. Utilizando-se essa convenção, define-se tensão de adesão como a diferença de tensões ao longo do sólido. Assim:

$$\sigma_A = \sigma_{so} - \sigma_{sw} = \sigma_{wo} \cos \theta \quad (8)$$

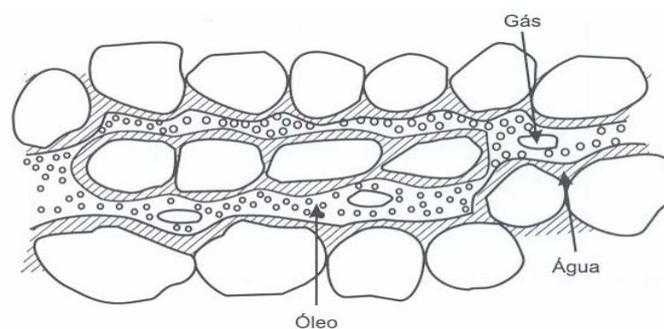
de onde se obtêm que:

$$\cos \theta_{wo} = \frac{\sigma_{so} - \sigma_{sw}}{\sigma_{wo}} \quad (9)$$

A tensão de adesão é a responsável pela ascensão ou depressão de fluidos em capilares, ou seja, determina qual fluido molha preferencialmente o sólido. A

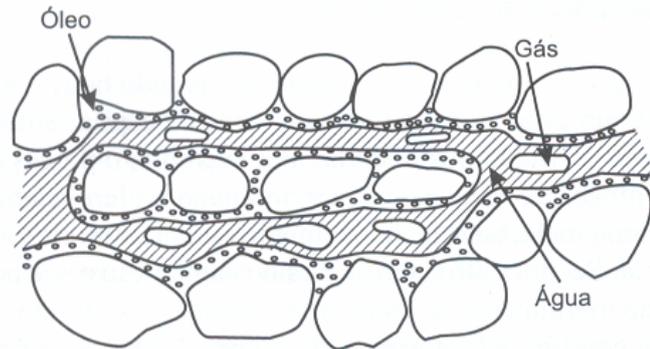
propriedade da molhabilidade e a tensão de adesão variam de acordo com os fluidos e os sólidos envolvidos.

Nos reservatórios de petróleo observa-se que a rocha, na maioria dos casos, é molhada preferencialmente pela água em presença do óleo, e nunca pelo gás. Com isso, se num mesmo poro ou espaço poroso de um reservatório de petróleo estivessem presentes a água, óleo e gás natural, a distribuição normal seria a mostrada pela Figura 6. A água estaria nas paredes dos poros, isto é, junto aos grãos de sólidos que compõem a rocha. O gás estaria nas porções centrais dos poros, já que ele é o fluido que apresenta a menor tendência de molhar preferencialmente a rocha. O óleo, sendo um fluido intermediário em termos de molhabilidade, estaria localizado entre a água e o gás.



**Figura 6.** Distribuição de fluidos em um reservatório molhado pela água (Rosa *et al.*, 2006).

Apesar de se admitir que a maior parte dos reservatórios de petróleo seja molhada preferencialmente pela água, conhecem-se, entretanto, casos em que o reservatório é molhado preferencialmente pelo óleo. Em tais situações, a distribuição dos fluidos nos poros seria esquematizada na Figura 7. Alguns autores, porém, sugerem que sejam tomadas precauções com amostras de rocha que se mostrarem ser preferencialmente molhadas pelo óleo, porque as mesmas podem ter tido essa característica modificada durante a fase de retirada do testemunho do interior do poço (Rosa *et al.*, 2006).



**Figura 7.** Distribuição de fluidos em um reservatório molhado pelo óleo (Rosa *et al.*, 2006).

#### 2.4.6. Granulometria da rocha

A análise granulométrica é uma medição das dimensões dos componentes clásticos de um sedimento. Fornece a distribuição percentual, em peso, dos tamanhos dos grãos que constituem o material. Ou seja, a análise granulométrica permite identificar o tamanho e a distribuição dos grãos.

Este processo consiste em passar o material a ser avaliado por uma série de peneiras com malha progressivamente menores, cada uma das quais retém uma parte da amostra. Então, o material retido em cada peneira é pesado separadamente, sendo a sua quantidade relacionada com a abertura da malha que o reteve (Gomide, 1983).

A classificação e interpretação geológica da distribuição das partículas em um dado sedimento, segundo a ASTM, é apresentada na Tabela 4.

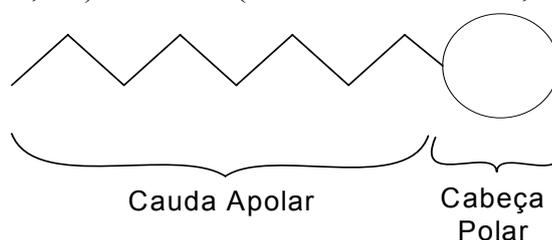
**Tabela 4.** Distribuição do tamanho das partículas.

Faixa de tamanho (mm)	Tipo de sedimento
> 4	Seixo
4-2	Grânulo
2-1	Areia muito grossa
1 - 0,5	Areia grossa
0,5 - 0,25	Areia média
0,25 - 0,125	Areia fina
0,125 - 0,0625	Areia muito fina
0,0625 - 1/256	Silte
< 1/256	Argila

Fonte: Milner, 1962.

### 2.5. Tensoativos

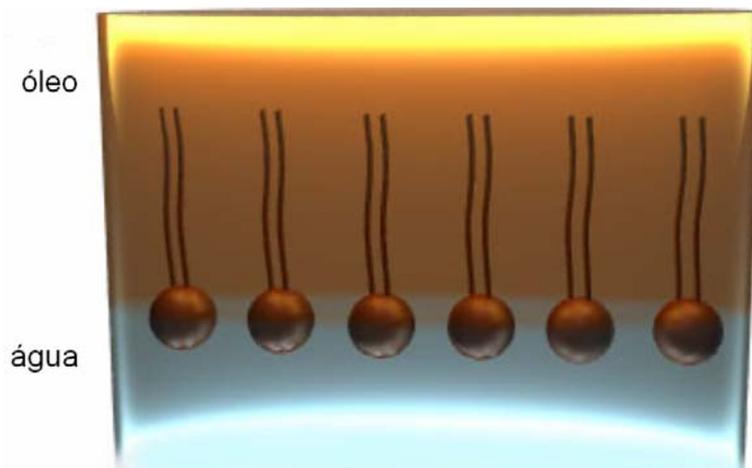
São moléculas anfífilas, as quais têm a característica de possuírem solubilidades diferentes quando presentes em meio aquoso. As moléculas anfífilas são formadas por um grupo estrutural com afinidade por componente apolar, chamado de grupo hidrofóbico, ligado a outro que tem grande afinidade por componente polar, chamado de grupo hidrofílico (Figura 8). Estes grupos se comportam de maneira distinta. Usados para modificar um meio reacional, estes agentes permitem solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e, em alguns casos, a estereoquímica destas dependendo da natureza da reação, do tipo de reativo e do tipo de forma (catiônica, aniônica, etc) da micela (Pelizzetti e Pramauro, 1985).



**Figura 8.** Esquema de uma molécula de tensoativo.

Quando dissolvidas em água, as moléculas de tensoativos apresentam a tendência de se adsorverem na interface água-gás ou água-óleo, exibindo por este motivo uma concentração maior na superfície que no interior da solução. Presentes em baixas concentrações em um sistema, têm a propriedade de se adsorverem nas superfícies ou interfaces e de modificarem de forma significativa a energia livre superficial ou interfacial (Nóbrega, 2003).

Em virtude da dupla característica de afinidade presente na molécula do tensoativo, estes tendem a se concentrar na interface de um sistema, quando em baixas concentrações, onde a molécula se orienta com a parte hidrofóbica voltada para o ar ou outra substância de pouca afinidade com a água (por exemplo, o óleo) e a parte hidrofílica voltada para a fase aquosa. (Figura 9)



**Figura 9.** Esquema do comportamento de uma monocamada de tensoativo.

Esta característica de orientação da molécula é a principal diferença dos tensoativos em relação a outros solutos, tais como sais orgânicos, que tendem a se distribuir por toda solução. Quando em altas concentrações, os tensoativos saturam a interface e se encontram, também, no seio da solução em forma de monômeros ou micelas (Rupprecht e Fuchs, 1978).

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com as características do grupo polar da molécula. São divididos em quatro classes: aniônicos, catiônicos, anfóteros e não-iônicos.

- *tensoativos aniônicos*: em solução aquosa, apresentam íons na superfície ativa, carregados negativamente (Viana, 1994). Podem ser representados pelos sabões, aminas, compostos sulfatados e compostos sulfonados.
- *tensoativos catiônicos*: a dissociação destes tensoativos em água origina íons carregados positivamente na superfície ativa. Os principais representantes desta classe são os sais quaternários de amônio.
- *tensoativos anfóteros*: os tensoativos anfóteros possuem duplo caráter iônico, possuindo propriedades dos tensoativos aniônicos a altos valores de pH e dos tensoativos catiônicos a baixos valores de pH. No ponto isoelétrico apresentam-se como espécies zwitteriônicas, com baixa solubilidade, detergência e poder molhante (Rosen, 1978). Os aminoácidos e as betaínas são os principais representantes desta classe.
- *tensoativos não-iônicos*: apresentam-se como moléculas não dissociadas em solução aquosa e suas solubilidades médias devem-se à presença de grupos hidróxi ou polioxi etilênicos contidos na estrutura (Attwood *et al.*, 1971). São compatíveis quimicamente com a maioria dos outros tensoativos e suas propriedades são pouco

afetadas pelo pH. Estes aspectos combinados aumentam consideravelmente as suas possibilidades de aplicação, tornando-os bastante atrativos industrialmente.

### 2.5.1. Aplicação dos tensoativos

Os tensoativos têm uma variedade de aplicações na indústria de petróleo e podem ser usados nos processos de recuperação avançada de petróleo de várias maneiras, como:

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

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

- tipo de rocha;
- molhabilidade;
- uso de polímeros;
- tipo de tensoativo utilizado, iônico ou não-iônico.

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

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

### 2.5.2. Balanço hidrófilo-lipófilo (BHL)

O método do balanço hidrófilo-lipófilo é usado na escolha de um tensoativo capaz de preparar uma emulsão do tipo desejado, ou seja, água-em-óleo ou óleo-em-água (Griffin, 1949). O número BHL é característico de cada tensoativo e determina sua região de aplicação. O valor do BHL é mais alto quando o tensoativo é mais hidrofílico. Apesar de sua natureza empírica, ele apresenta sugestões diretas para a escolha, na prática, de um emulsificante ótimo. Quando numa molécula predomina o caráter lipofílico, a substância exibe uma maior afinidade com os compostos apolares, sendo

visível sua solubilidade nestes. Quando o grupo hidrofílico da molécula é maior, sua solubilidade é maior em solventes polares (Nóbrega, 2003).

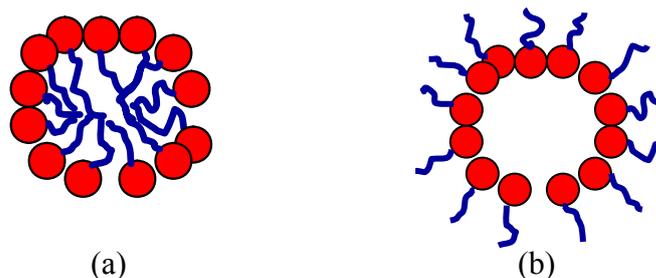
### 2.5.3. Micelas

As principais características do uso de tensoativos estão relacionadas à formação de estruturas organizadas, também conhecidas como estruturas micelares (Weest e Harwell, 1992).

As micelas são agregados moleculares, possuindo ambas as regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica que, dinamicamente, se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de certa concentração denominada Concentração Micelar Crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais, chamados micelas. Abaixo da CMC o tensoativo está, predominantemente, na forma de monômeros, quando a concentração está abaixo, porém próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas.

As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis, e são destruídas pela diluição com água quando a concentração do tensoativo ficar abaixo da CMC (Pelizzetti e Pramauro, 1985). Três fatores influenciam a CMC: natureza do tensoativo, temperatura e força iônica. Um aumento da parte hidrofílica da molécula diminui fortemente este valor, enquanto a natureza da parte hidrofóbica tem uma menor influência, quer para os tensoativos iônicos ou para os não-iônicos (Castro Dantas *et al.*, 2001).

Estes sistemas organizados podem formar dois tipos de estruturas que são as micelas diretas e inversas, como mostrado na Figura 10. As micelas diretas são arranjadas de modo que os grupos polares se direcionam para o solvente polar e a cadeia apolar fique isolada no agregado. Isto explica a capacidade das soluções micelares de solubilizar diversas substâncias insolúveis na água. As micelas inversas se formam quando os tensoativos são dissolvidos dentro de líquidos não polares; as partes hidrófilas constituem agora o interior das micelas e as partes lipófilas a parte exterior, em contato com o solvente (Barros Neto, 1996).



**Figura 10.** Representação de uma micela direta (a), e outra inversa (b).

#### 2.5.4. Microemulsões

Nos últimos anos as microemulsões têm recebido o aumento de interesse das formulações farmacêuticas e cosméticas, tanto quanto nas indústrias de alimentos, como sistemas para encapsulamento e transporte de drogas, possibilitando a solubilidade de moléculas altamente polares. Como veículo de medicamentos, as microemulsões têm a vantagem de serem estáveis e de fácil preparação. Possuindo tamanho nanométrico, melhoram a difusividade do medicamento pela pele em aplicações cutâneas.

Possuindo alta capacidade de solubilizar uma grande quantidade de compostos hidrofílicos ou lipofílicos e uma grande área interfacial, as microemulsões atuam como catalisadores, aumentando a eficácia das reações químicas. A hidrólise catalisada por lipases é um exemplo, onde o substrato é lipofílico e a enzima hidrofílica, e a microemulsão provém uma grande área interfacial para promover o contato substrato-enzima. As microemulsões também têm atraído a atenção pela sua capacidade para extração seletiva de biomoléculas e íons metálicos em sistemas líquido-líquido e condensações de DNA (Polizeli *et al.*, 2006).

A potencialidade de acentuar a solubilidade de vitaminas hidrofílicas, essências e outros aditivos em microemulsões de água em óleo são de grande interesse, desde que elas possam fornecer partes estabilizadas para a incorporação destes ingredientes e protegê-los das reações de degradação.

##### 2.5.4.1. Estrutura das microemulsões

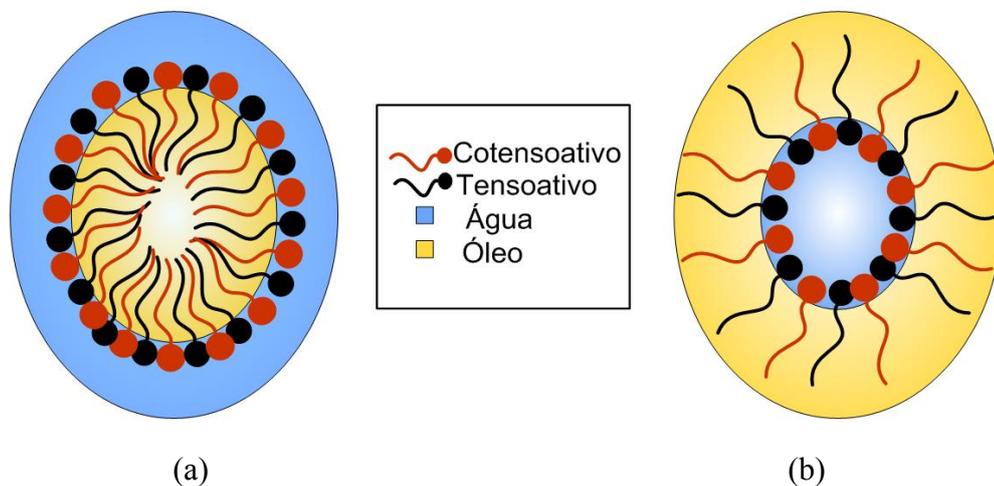
As microemulsões permitem uma grande diversidade estrutural em função da sua composição. Schulman e Montague propuseram, em 1958, um modelo estrutural para microemulsões ricas em óleo ou água. Segundo este modelo, as microemulsões são constituídas de micro gotículas dispersas, dinâmicas, com um diâmetro variando entre 10 e 200nm. Estas apresentam uma camada mononuclear de moléculas anfifílicas

envolvendo-as como uma membrana. Semelhante às emulsões, elas podem ser: microemulsões do tipo óleo em água (O/A), onde as microgotículas são ditas diretas, e do tipo água em óleo, onde as microgotículas são ditas inversas. Em cada caso, as moléculas dos tensoativos se comportam de forma que suas cabeças polares estejam voltadas para a fase aquosa, e suas cabeças apolares para a fase óleo.

O modelo descrito por Schulman não é representativo de microemulsões que contêm quantidades aproximadamente iguais de óleo e água. Neste caso, a estrutura da microemulsão fica melhor caracterizada pelo modelo de bicamadas contínuas e dinâmicas.

Rosano *et al.* (1987) consideram o papel dinâmico do cotensoativo, que durante a titulação de uma microemulsão (O/A ou A/O), Figura 11, a um concentração definida, provoca a transição de uma emulsão turva a uma dispersão transparente. O excesso de cotensoativo acumulado na interface óleo-água, durante a difusão, reduz a tensão interfacial no equilíbrio para valores infinitesimais.

Somente combinações específicas podem produzir sistemas translúcidos, a adição dos vários componentes deve ser em conjunto, na ordem exata para produzir as microemulsões. A correta ordem de preparação provavelmente baixa a barreira de energia de ativação e inicia a formação da microemulsão.



**Figura 11.** Representação de uma microemulsão de (a) óleo em água e (b) água em óleo.

Atualmente, microemulsões são definidas como dispersões macroscopicamente homogêneas, isotrópicas e termodinamicamente estáveis, de fluidos imiscíveis, geralmente óleo e água, estabilizadas por moléculas de tensoativos sozinhas ou misturadas com um cotensoativo.

O cotensoativo é uma molécula não-iônica ou fracamente iônica e sua presença é facultativa, pois seu papel é ajudar na estabilização do sistema, quando o tensoativo, geralmente iônico, possui uma grande parte polar.

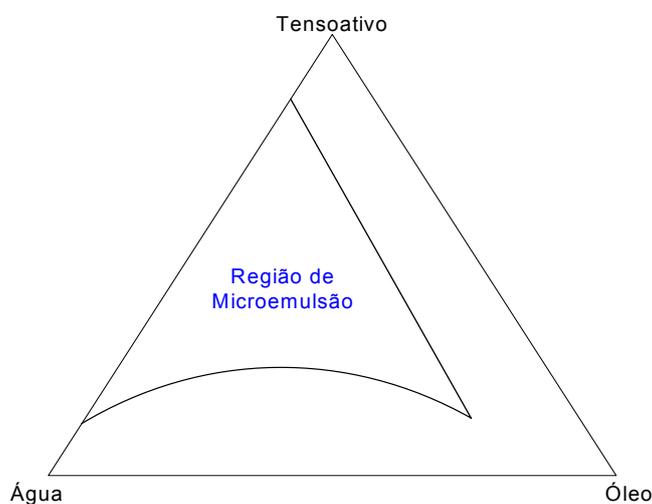
As principais características da microemulsão estão relacionadas com a sua baixa tensão interfacial, grande estabilidade e seu alto poder de solubilização de substâncias tanto aquosas como oleosas. A formação da microemulsão é constituída por dois fatores. O primeiro consiste no aumento da área de contato entre a fase dispersa e contínua, isto é devido ao fato da formação de um grande número de gotículas de diâmetro muito menor que uma emulsão. O outro fato é o abaixamento da tensão interfacial devido a presença do tensoativo e do cotensoativo na interface das gotículas (Barros Neto, 1996).

## 2.6. Diagrama de fases

### 2.6.1. Sistemas ternários

Os diagramas de fases triangulares são utilizados para representar sistemas formados por três constituintes, de modo que as regiões de miscibilidade possam ser delimitadas e visualizadas. Sua representação é feita de forma que cada constituinte ocupa um vértice do triângulo (Figura 12).

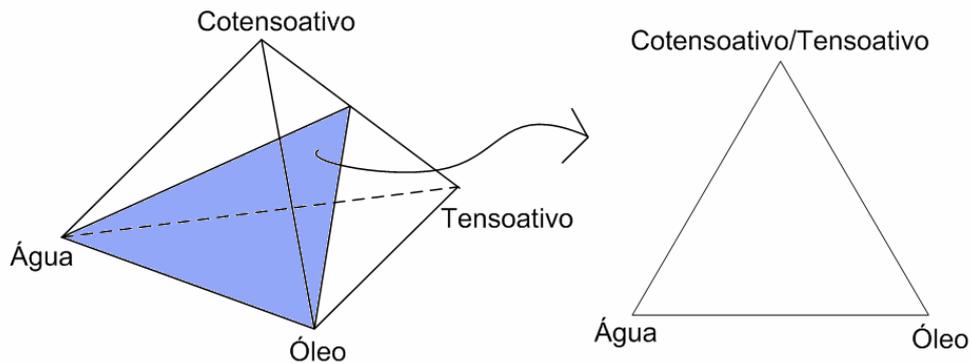
O diagrama é utilizado para representar graficamente os sistemas ternários microemulsionados, formados sob temperatura e pressão definidas e com a variação da composição. Cada lado representa uma mistura binária e um ponto no interior do triângulo é formado por uma mistura ternária em proporções específicas de cada um dos componentes.



**Figura 12.** Representação de um diagrama ternário.

### 2.6.2. Sistemas pseudoternários

Sistemas com quatro constituintes necessitam de uma representação tridimensional do tipo tetraédrica, assim como a representação da Figura 13. Contudo esta representação é de difícil construção, visualização e interpretação. Para facilitar esta representação, dois constituintes são agrupados em um só ponto nos diagramas triangulares e chamado de pseudoconstituente (Cotensoativo/Tensoativo).

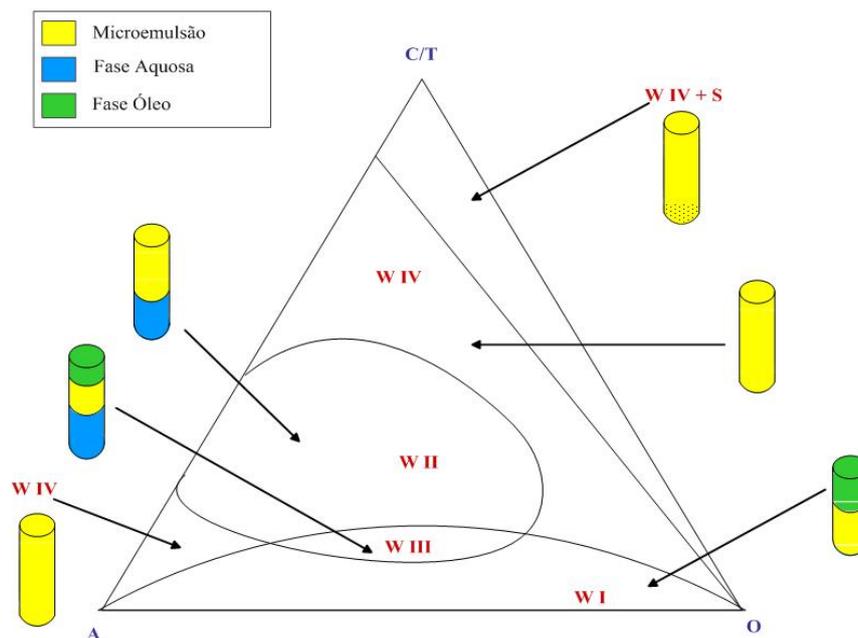


**Figura 13.** Representação do diagrama pseudoternário.

### 2.6.3. Classificação de Winsor

As microemulsões podem existir em equilíbrio com outras fases, aquosas ou orgânicas, formando sistemas multifásicos. Winsor propôs uma classificação baseada na natureza das fases envolvidas (Figura 14). Esta classificação estabelece quatro tipos de sistemas:

- Winsor I (WI): quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase orgânica em excesso.
- Winsor II (WII): quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso.
- Winsor III (WIII): caracterizado por ser um sistema trifásico, onde a microemulsão está em equilíbrio com uma fase aquosa e outra orgânica ao mesmo tempo.
- Winsor IV (WIV): sistema monofásico, em escala macroscópica, constituído por uma única fase microemulsionada.



**Figura 14.** Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados.

#### 2.6.4. Parâmetros que influenciam no comportamento da microemulsão

Para a compreensão do comportamento das microemulsões é necessário entender a influência que alguns fatores exercem sobre suas propriedades.

##### 2.6.4.1. Tensoativo

A escolha do tensoativo adequado a um sistema microemulsionado pode ser feita pelas características de hidrofiliicidade deste tensoativo. Quando se deseja uma microemulsão A/O deve-se utilizar um tensoativo mais hidrofóbico e, no caso das microemulsões O/A, deve-se usar um tensoativo mais hidrofílico (Prince, 1977).

##### 2.6.4.2. Cotensoativo

O cotensoativo apresenta um agrupamento polar hidrofílico e um apolar hidrofóbico, que é a cadeia carbônica mais ou menos ramificada, que interfere tanto na forma quanto no tamanho da região microemulsionada.

Com relação à concentração do cotensoativo, seu aumento é similar ao da razão C/T, onde com o aumento da razão C/T o sistema tem o mesmo comportamento, provocando assim, a transição entre os sistemas de Winsor,  $W I \rightarrow W III \rightarrow W II$  (Barros Neto, 1996).

#### 2.6.4.3. Razão cotensoativo/tensoativo (C/T)

O aumento da razão C/T propicia a transição dos sistemas WI  $\rightarrow$  WIII  $\rightarrow$  WII, e quando tende a infinito, a matéria ativa passa a ser composta quase que totalmente por cotensoativo e o sistema separa em duas fases, uma aquosa e outra orgânica, onde o álcool se divide nas duas fases. Para o outro extremo, quando a razão C/T tende a zero, tem-se que a matéria ativa fica composta apenas de tensoativo.

#### 2.6.4.4. Temperatura

O aumento da temperatura faz aparecer a fase óleo no sistema e aumenta o seu volume relativo, ao mesmo tempo que se tem uma redução e um conseqüente desaparecimento da fase aquosa. Isto pode ser explicado, pelo fato do tensoativo contido no meio, com o aumento da temperatura, ter sua capacidade hidrofóbica reduzida e a hidrofílica elevada. Isto faz com que o tensoativo solubilize mais facilmente a água, dissolvendo-a cada vez mais na microemulsão. Então, pode-se dizer que o aumento da temperatura provoca a transição WII  $\rightarrow$  WIII  $\rightarrow$  WI (Barros Neto, 1996).

#### 2.6.4.5. Grau de etoxilação (para tensoativo não-iônico)

O efeito do óxido de etileno é aumentar a área superficial da cabeça do tensoativo, separando fisicamente as cargas na interface e reduzindo as interações de van der Waals entre as moléculas. Quando atacado por um lipófilo de tamanho adequado para provocar uma alta solubilização, a cabeça do grupo sulfonado parece demasiado fraco para ser eficiente em salinidades mais elevadas. A etoxilação, entretanto, pode aumentar o balanço hidrófilo-lipófilo e especialmente as propriedades da solução de tensoativo (Skauge e Palmgren, 1989).

#### 2.6.4.6. Estrutura da fase óleo ou hidrocarboneto

Pode influenciar as propriedades da interface, seja através do decréscimo ou do aumento do número de átomos de carbono do hidrocarboneto.

As moléculas de óleo com pequeno volume molecular (hidrocarboneto de cadeia curta) ou alta polaridade (aumento da aromaticidade), promovem fortes efeitos de solvatação tensoativo-óleo sobre a interface (Leung e Shah, 1987).

Em contraste, o aumento no comprimento da cadeia do óleo conduz a uma redução das interações entre as microgotículas, diminuindo a solubilização da microemulsão.

#### 2.6.5. Efeito da salinidade num sistema microemulsionado

Um reservatório que contém água do mar, na maioria das vezes, possui íons monovalentes e divalentes em solução, entre eles,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Íons divalentes têm uma influência mais forte no comportamento da fase microemulsionada do que os íons monovalentes. Este efeito aumenta com a redução da concentração do tensoativo.

O aumento da salinidade faz com que as forças Coulombianas entre as cabeças polares das moléculas de tensoativo reduzam a afinidade destas pela água, ao mesmo tempo em que a afinidade pelo óleo aumenta. O aumento da salinidade em WI faz com que o óleo se solubilize na microemulsão e ao mesmo tempo se forma uma fase aquosa, evidenciando a transformação do sistema para WIII. Continuando com o aumento da salinidade chega-se a solubilizar totalmente a fase óleo na microemulsão, provocando o crescimento da fase aquosa, evidenciando a formação de sistema WII (Barros Neto, 1996).

Para os tensoativos não-iônicos, o aumento da concentração de um sal, altera a temperatura de turbidez reduzindo a solubilidade do tensoativo na água. Isto é provocado por um efeito normal do sal, principalmente o ânion. O cátion tem uma influência menos importante, pois pode formar complexos com os átomos de oxigênio das funções éster do tensoativo. Os íons se classificam seguindo uma ordem decrescente do seu poder de ionização (série de Hofmeister):

os cátions:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^{2+}$ ,  $\text{Rb}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  ....

os ânions:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  ...

A presença de um eletrólito inerte aumenta a adsorção para um tensoativo iônico de carga similar à da superfície, devido à diminuição das interações eletrostáticas repulsivas, e diminui a adsorção quando a superfície está opostamente carregada (Rupprecht e Fuchs, 1978).

A razão de solubilização aumenta e a salinidade ótima decresce com o aumento do comprimento da parte hidrofóbica. Grupos funcionais fracamente hidrofóbicos como o óxido de propileno tem sido caracterizado como possuindo afinidade na interface, e como tal, aumentando a largura da região interfacial. A adição destes grupos

hidrofóbicos abaixa a salinidade e adiciona uma tolerância ao cálcio, então o grau de propoxilação pode ser usado para ajustar o tensoativo às condições necessárias.

Devido à diminuição da concentração micelar crítica com a adição de um sal, a concentração em que se atinge o máximo de adsorção também diminui. Para tensoativos não-iônicos, a adsorção diminui com a quebra da água pelos ânions existentes no meio (Levitt *et al.*, 2006).

.....  
3. Estado da Arte  
.....

### 3. Estado da Arte

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

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

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

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

Austad *et al.* (1995) conduziram um estudo para avaliar o comportamento do sistema água-óleo-salmoura em relação a variações de temperatura, pressão e composição do óleo. Assim puderam avaliar a mudança de fase WII  $\rightarrow$  W III na mudança de pressão para todos os tipos de óleo e WI  $\rightarrow$  W III  $\rightarrow$  W II aumentando a temperatura para o óleo cru e a transição W II  $\rightarrow$  W III  $\rightarrow$  W I para o óleo de fundo (corte) de destilação.

Filoco e Sharma (1998) realizaram estudos para avaliar a salinidade e as propriedades de permeabilidade relativa e saturação residual nas fases de escoamento e

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

Babadagli, em 2003, verificou que, dependendo do tipo de rocha e óleo, a tensão interfacial entre estes diminui pela adição de um tensoativo diluído em salmoura, podendo contribuir para a recuperação por inibição capilar com auxílio do escoamento gravitacional em reservatórios naturalmente fraturados. Para os testes de laboratório utilizou-se quatro tipos diferentes de rocha (arenito, folhelho, folhelho dolomítico e chalk - folhelho sedimentar encontrado em regiões européias); diferentes tipos de fase orgânica (óleo cru, querosene, óleo de motor), tensoativos iônicos e não-iônicos de concentrações variadas e salmoura como fase aquosa. Assim, foi encontrado que o tensoativo não iônico alcançou uma maior recuperação de óleo residual, com uma alta taxa de recuperação. Também foi obtida uma correlação entre a recuperação residual e o inverso do Número de Bond (que fornece a razão entre a força gravitacional e a força de tensão superficial), mostrando que quando este aumenta, a recuperação diminui. As curvas de recuperação apresentaram-se como um bom indicador das forças capilares na fase de saturação.

Liu *et al.* (2003) avaliaram o comportamento da tensão interfacial óleo-água quando é realizada uma injeção de tensoativo, relatando o fenômeno adsorção-dessorção e seus efeitos na recuperação do petróleo. Os resultados experimentais mostraram que a presença do tensoativo dessorvido e do NaOH reduz a tensão interfacial de 2 a 0,5 dyn/cm entre a água de produção e o óleo cru.

Martel *et al.* (2004) estudaram a eficiência de varrido e de deslocamento em um teste de recuperação de DNAPL utilizando soluções poliméricas e micelares injetadas em modo *five spot*. Encontrou-se que a solução polimérica foi eficiente para aumentar a eficiência de varrido volumétrico e de controle de mobilidade. Mais de 95% da área apresentou-se contaminada após 100 horas de injeção. Assim, a redução da velocidade

de injeção leva a um aumento no tempo de contato entre a solução de arraste com o DNAPL in situ, aumentando a dissolução.

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

.....  
4. Metodologia Experimental  
.....

## **4. Metodologia Experimental**

Neste capítulo estão apresentados os materiais e os procedimentos experimentais utilizados na realização deste trabalho. Os procedimentos realizados foram: síntese dos tensoativos iônicos, obtenção dos diagramas ternários e pseudoternários, estudo da influência dos parâmetros na obtenção da região microemulsionada, análise granulométrica, de porosidade e de permeabilidade dos arenitos utilizados, ensaios de saturação com água e óleo e de recuperação com água e microemulsão para determinação da eficiência de recuperação.

### ***4.1. Reagentes utilizados***

Durante os procedimentos experimentais fez-se uso de reagentes de grau analítico (P.A.). Os álcoois n-butílico, isopropílico (2-propanol) e isoamílico (3-metil-1-butanol) foram utilizados como cotensoativos na formação das microemulsões.

### ***4.2. Equipamentos utilizados***

A Tabela 5 apresenta os equipamentos utilizados durante os procedimentos experimentais.

**Tabela 5.** Equipamentos utilizados.

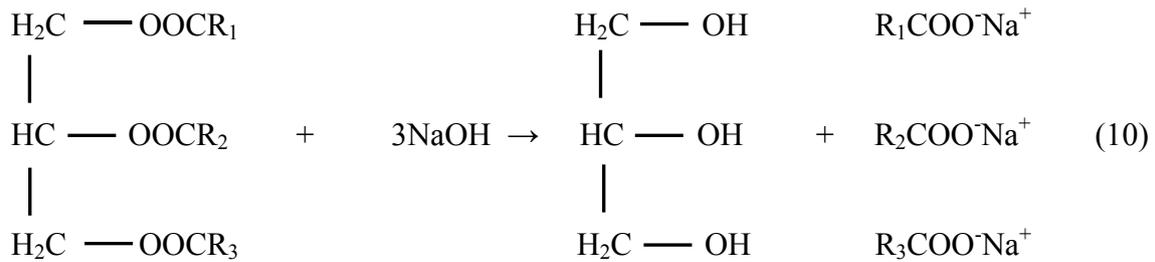
<b>Equipamento</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
Agitador de peneiras	Bertel	
Agitador de tubos	Phoenix	AP56
Absorbância atômica	Varian	SpectAA-10 Plus
Balança analítica	Gehaka	AG200
Bomba de vácuo	Fisatom	820
Centrífuga	Cientec	CT-5000R
Chapa aquecedora	Tecnal	TE-038
Densímetro digital	Anton Paar	DMA-5000
Destilador	Tecnal	TE-1782
Espectrofotômetro	Biochrom	Libra S12
Estufa	Tecnal	TE-394/1
Manômetro digital	Instrutherm	MVR-87
Moinho de bolas	Tecnal	TE-500/1
Mufla	EDG	3PS-3000
Reômetro	Brookfield	RIS 2000
Salímetro Digital	Herzog	SC-960
Transdutor de pressão	Instrutherm	PS100- 10 bar

#### **4.3. Síntese dos tensoativos iônicos**

Os óleos vegetais são constituídos de uma mistura de ácidos graxos e glicerol, combinados sob a forma de triésteres.

A obtenção dos tensoativos iônicos é feita a partir da saponificação dos óleos vegetais, na qual os triglicerídeos constituintes destes óleos são hidrolisados com uma base forte, hidróxido de sódio, resultando em glicerol e os carboxilatos metálicos (Barros Neto, 1996).

A reação de saponificação, hidrólise catalisada por base, é mostrada na equação (10):



onde R1, R2 e R3 são cadeias carbônicas que dependem do óleo vegetal utilizado.

#### 4.3.1. Índice de saponificação de Kosttstorfer

Este índice expressa a quantidade de hidróxido de potássio (KOH), em miligramas, necessário para saponificar 1 g de óleo (Morreto e Fett, 1989).

A metodologia de determinação do Índice de saponificação de Kosttstorfer ( $IS_K$ ) é realizada com 2 g do óleo em estudo e 20 mL de uma solução alcoólica de KOH à 4 % num sistema de refluxo durante 1 hora.

Terminada a reação de saponificação resfria-se e, em seguida, titula-se com uma solução de HCl à 0.5 N, utilizando a fenolftaleína como indicador. Há necessidade de um branco para efeito corretivo.

Dessa forma, o  $IS_K$  é mensurado pela equação (11).

$$IS_K = \frac{[(V_B - V_A) * N_{HCl} * F_{HCl} * Eq_{KOH}]}{P_A} \quad (11)$$

Onde:

$V_A$ : volume de HCl 0.5 N gasto na titulação da amostra;

$V_B$ : volume de HCl 0.5 N gasto na titulação do branco;

$N_{HCl}$ : normalidade do HCl;

$F_{HCl}$ : fator de padronização do HCl;

$Eq_{KOH}$ : equivalente grama do KOH (PM = 56 g/mol);

$P_A$ : peso da amostra.

Com o auxílio do  $IS_K$  e da equação (12) que correlaciona a quantidade de KOH com a quantidade de hidróxido de sódio pode-se calcular de maneira precisa a massa, em gramas, do NaOH para saponificar 1 g do mesmo óleo.

$$IS_{NaOH} = \frac{(IS_K * Eq_{NaOH})}{(Eq_{KOH} * 1000)} \quad (12)$$

Onde:

$IS_{NaOH}$  → Índice de saponificação do NaOH;

$IS_K$  → Índice de saponificação de Koststorfer;

$Eq_{NaOH}$  → Equivalente grama do NaOH (PM = 40 g/mol);

$Eq_{KOH}$  → Equivalente grama do KOH (PM = 56 g/mol).

Para o óleo em estudo, utilizado para a obtenção do tensoativo e este empregado na construção dos diagramas pseudoternários e no sistema de recuperação de petróleo por microemulsão, os resultados foram:

$$IS_K = 226.36 \text{ mg de KOH por g óleo}$$

$$IS_{NaOH} = 161.69 * 10^{-3} \text{ g NaOH por g óleo}$$

#### 4.3.2. Técnica de síntese (Vogel, 1983)

Pesar 100g do óleo vegetal em um balão de 500 mL e adicionar 16,17g de NaOH, com 20% em excesso, para garantir total saponificação. Adicionar ainda 80 mL de água e 300 mL de álcool etílico.

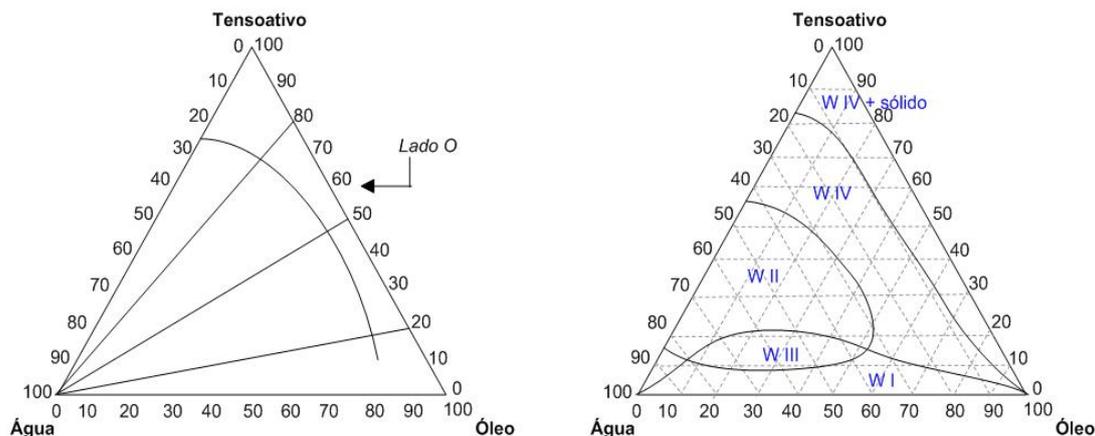
Adaptar um balão a um condensador de refluxo e aquecer este sistema a 80°C. Refluxar esta mistura por 2h. O processo de retirada do álcool é feito em rotavapor e depois seco em estufa a 100°C. Acondicionar o então tensoativo em dessecador para evitar a re-hidratação do produto e possível rancificação e alteração do produto.

#### 4.4. Determinação das regiões de microemulsão

Nos estudos relacionados à microemulsão, o diagrama de fases está sempre presente, visto que ele representa um recurso utilizado com o objetivo de se obter uma combinação de constituintes necessários à formação da microemulsão.

Para a construção dos diagramas de fases foi seguido o seguinte procedimento: partindo-se de várias proporções entre a fase apolar e o tensoativo (ou cotensoativo/tensoativo no caso de tensoativos iônicos), percorreu-se todo o lado O (Figura 15), onde em cada ponto fez-se a titulação com a solução aquosa. De acordo

com a classificação de Winsor (item 2.6.3) são delimitadas as transições  $W_{IV+s} \rightarrow W_{IV} \rightarrow$  região bifásica, analisadas visualmente após agitação e centrifugação.



**Figura 15.** Representação da construção de um diagrama.

#### 4.5. Estudo da influência dos parâmetros nas regiões microemulsionadas

As regiões de microemulsão são afetadas por diversos fatores como: natureza do tensoativo, cotensoativo, fase aquosa e razão C/T. Estas alterações foram observadas na construção dos diagramas ternários e pseudoternários.

##### 4.5.1. Fase oleosa

Para o processo de recuperação por microemulsão foi escolhido o querosene como fase orgânica por se tratar de um hidrocarboneto insolúvel, de fácil aquisição e, também, por ser um produto derivado da própria indústria do petróleo.

##### 4.5.2. Tensoativo

Os tensoativos possuem propriedades, dentre as quais destacam-se: capacidade de formar bolhas e espumas na superfície de um líquido e a de se adsorver nas superfícies ou interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, promovendo a redução significativa da tensão superficial ou interfacial.

Vários tensoativos foram testados, de características iônicas e não-iônicas, e o principal parâmetro avaliado foi a hidrofiliidade destes. Sendo a microemulsão procurada do tipo O/A, utilizou-se tensoativos de comportamento hidrofílico.

Dentre os vários tensoativos não iônicos disponíveis no mercado, optou-se por P6C, P5N, P7N, P9N e P11N por serem de baixo custo e disponíveis em laboratório. Os

tensoativos da classe N são do tipo polietoxilados, onde o número de etoxilação corresponde ao valor precedente à classe.

Os tensoativos iônicos utilizados foram SCO, SSuO, SSO, BS e SMO, previamente sintetizados em laboratório (ver item 4.3).

No estudo da influência do tensoativo, fixou-se o querosene como fase oleosa e água destilada como fase aquosa. No caso dos tensoativos iônicos, estabeleceu-se também o n-butanol com cotensoativo em uma razão C/T=2.

#### 4.5.3. Cotensoativo

Para a avaliação da influência da cadeia carbônica do cotensoativo, fixou-se o querosene (fase oleosa), água destilada (fase aquosa), BS e SCO como tensoativos e variou-se os álcoois n-butílico, isoamílico e isopropílico.

O comportamento da cadeia do álcool conduz a um aumento do raio da esfera sólida e da rigidez das interações atrativas das microgotículas (Shinoda *et al.*, 1963). No ponto onde essas interações são neutralizadas, as microemulsões exibem um máximo de solubilização.

#### 4.5.4. Razão C/T

O efeito da razão C/T foi baseado no estudo prévio do cotensoativo e nas regiões de Winsor dos diagramas pseudoternários. O cotensoativo estabelecido foi o álcool n-butílico, por apresentar regiões de Winsor bem definidas e baixa solubilidade na fase aquosa. Então fixou-se a fase oleosa, a fase aquosa (0:100 – água do mar:água destilada) e SCO e BS como tensoativos. Avaliou-se valores para C/T:  $\frac{1}{2}$ , 1, 2, 5 e 10.

### 4.6. Influência da salinidade

Para o estudo da salinidade, obteve-se soluções aquosas de diluições entre água do mar e água destilada, variando-se em intervalos de 10 em 10%, de zero (0:100 - apenas água destilada) a 100% (100:0 - apenas água do mar).

Assim, as regiões de Winsor foram delimitadas mantendo-se constante a fase oleosa, o cotensoativo, a razão C/T=2 (para tensoativos iônicos) e para cada tensoativo estudado, utilizou-se as soluções aquosas com diferentes diluições.

#### 4.7. Análise granulométrica

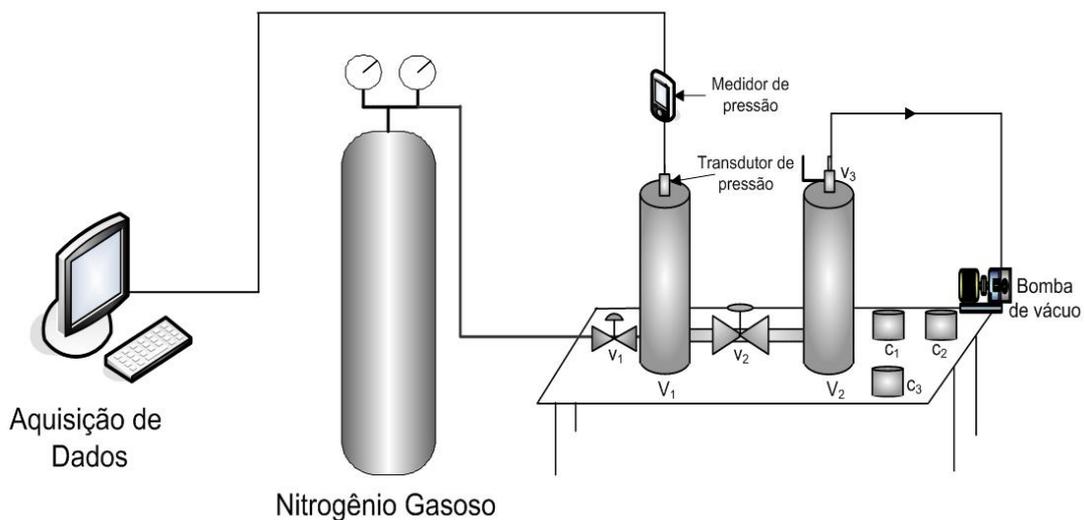
Para a determinação da granulometria selecionou-se amostras dos dois tipos de arenitos estudados (Assu e Botucatu) e fez-se a trituração destes em moinho de bolas por 1,5 h com rotação de 55 rpm.

As amostras trituradas foram colocadas sobre a peneira de maior abertura da malha e montado o conjunto de peneiras padronizadas (série Tyler de mesh 8 a 400) umas sobre as outras em ordem decrescente de abertura. Este dispositivo é agitado mecanicamente em um agitador de peneiras por 25 min. As alíquotas recolhidas foram pesadas e classificadas.

#### 4.8. Determinação da porosidade dos testemunhos

##### 4.8.1. Curva de calibração do porosímetro

A curva de calibração do sistema de avaliação de porosidade (porosímetro) foi obtida pela medida de pressão utilizando-se três padrões cilíndricos ( $c_1$ ,  $c_2$  e  $c_3$ ), de material, massa e volume sólido conhecidos. Então estabeleceu-se um procedimento de análise que obedece a seguinte seqüência (Figura 16):



**Figura 16.** Sistema de análise de porosidade.

1. Verificar se  $V_1$  encontra-se fechado e sem vazamentos.
2. Colocar o padrão  $c_1$  dentro de  $V_2$  e fechar este.

3. Ligar o medidor de pressão que está conectado ao transdutor de pressão e ao computador.
4. Verificar se a válvula  $v_1$  está totalmente fechada e  $v_2$  aberta.
5. Com  $v_3$  aberta, realizar vácuo em  $V_1$  e  $V_2$ .
6. Fechar  $v_2$  e depois  $v_3$ .
7. Abrir  $v_1$  até que o gás nitrogênio (gás inerte) ocupe o espaço de  $V_1$  e alcance a pressão inicial estabelecida.
8. Fechar  $v_1$ , abrir  $v_2$  e aguardar que a pressão se estabilize. Anotar este valor de pressão.
9. Repetir o mesmo procedimento para os padrões  $c_2$  e  $c_3$  e também fazer associações de 2 e 3 cilindros ao mesmo tempo.

A determinação da curva de calibração foi realizada com os valores conhecidos do volume dos cilindros-padrão em função das pressões inicial e exercida após a estabilização.

#### 4.8.2. Determinação da porosidade

Na determinação da porosidade dos testemunhos rochosos, procedeu-se da mesma forma descrita no item 4.8.1, apenas trocando-se os padrões por testemunhos com diâmetro de 3,8 cm e altura média de 8,7 cm, previamente cortados com auxílio de uma broca diamantada. Antes de serem submetidos à medida de porosidade os testemunhos foram calcinados a 1000°C durante 18 horas, com a finalidade de melhorar a permeabilidade pela redução do teor de argila presente.

Após a determinação da porosidade ( $\phi$ ), calculou-se o volume poroso ( $V_p$ ) de cada testemunho, de acordo com a equação (13):

$$V_p = \phi V_s \quad (13)$$

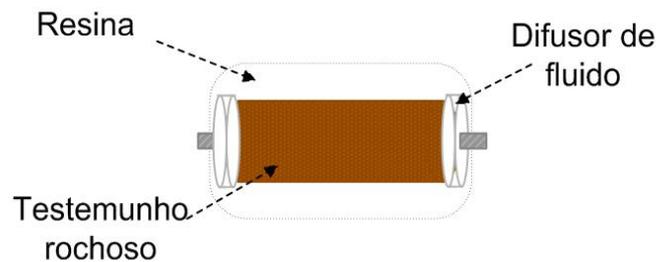
onde  $V_s$  é o volume sólido de cada testemunho.

#### 4.9. Sistema de injeção de fluidos

O sistema é constituído por duas células cilíndricas de acrílico, onde os fluidos que serão injetados são armazenados, uma haste metálica com garra para suporte do plug, uma bomba de vazão constante, um transdutor de pressão que é acoplado ao medidor de pressão, que envia os dados ao computador (Anexo 1).

#### 4.9.1. Preparação dos testemunhos

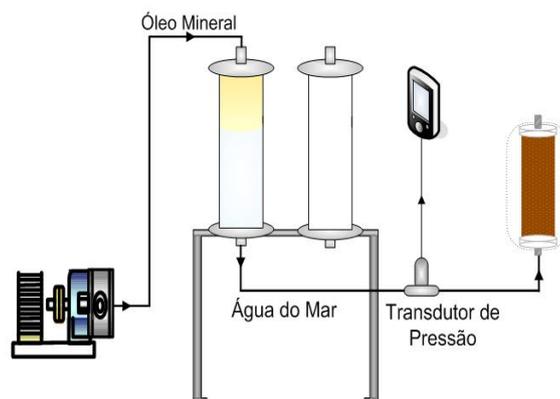
Primeiramente os testemunhos foram isolados com adesivo epóxi, exceto nas extremidades, onde adaptou-se difusores de acrílico para permitir uma distribuição homogênea do fluido injetado. Em seguida foram isolados em resina transparente, evitando que o fluido injetado escoe radialmente pelo testemunho. O esquema do testemunho preparado (plug) encontra-se na Figura 17.



**Figura 17.** Ilustração do plug preparado.

#### 4.9.2. Saturação com água

Nesta etapa injetou-se água do mar a vazão constante e com monitoramento contínuo da pressão até que o testemunho apresentou-se saturado, situação observada pela estabilidade da pressão e homogeneidade na saída de água (ausência de bolhas de ar). A Figura 18 mostra este sistema, onde o óleo mineral proveniente da bomba empurra a água do mar que é injetada no testemunho.



**Figura 18.** Representação do sistema para saturação com água do mar.

##### 4.9.2.1. Determinação da permeabilidade dos testemunhos

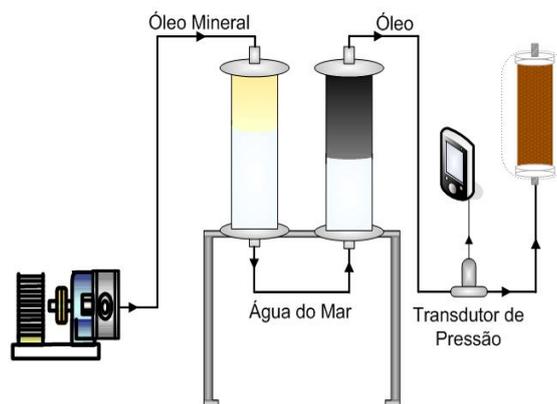
Realizou-se o ensaio de permeabilidade de cada testemunho estudado na etapa de saturação com água. Após a estabilização da pressão de injeção, indicando a

saturação do testemunho, mediu-se a vazão de saída deste com auxílio de uma proveta e um cronômetro. De posse destes dados e das dimensões de comprimento e diâmetro do testemunho, pôde-se calcular a permeabilidade relativa à água em sua saturação inicial.

#### 4.9.3. Saturação com óleo

Após o testemunho ser saturado com água do mar inicia-se a injeção de óleo com vazão constante. O petróleo utilizado é uma solução de petróleo bruto proveniente de campo de Alto do Rodrigues e querosene na razão 60:40, respectivamente. Este é injetado até a saturação do testemunho, observada pela pressão contínua e homogeneidade no fluido de saída, quando não há mais fase aquosa. A Figura 19 representa o sistema de saturação com petróleo, onde o óleo mineral empurra a água para o segundo cilindro, que desloca o petróleo para o plug.

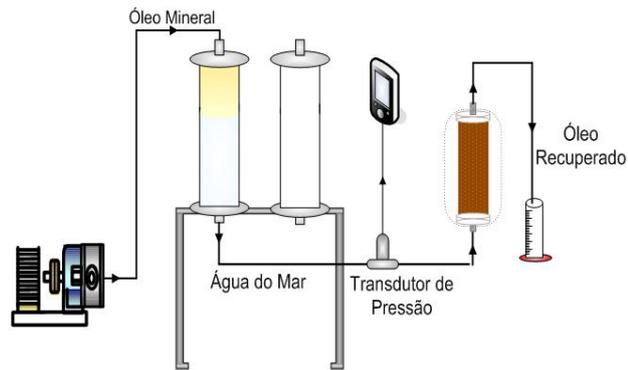
Nesta etapa o petróleo desloca certa quantidade de água proveniente da saturação. O volume de petróleo que fica no testemunho é denominado óleo original *in place* (OOIP).



**Figura 19.** Representação do sistema para saturação de petróleo.

#### 4.9.4. Recuperação com água

Após a saturação com petróleo fez-se a injeção de água do mar no sentido oposto das saturações, para evitar a formação de caminhos preferenciais. Esta etapa simula a recuperação convencional que ocorre em um reservatório. Realizou-se esta injeção até que a pressão tornou-se estável e o fluido de saída fosse apenas água. A quantidade de petróleo recuperado e o volume de água foram medidos com auxílio de uma proveta. A Figura 20 ilustra o sistema, que tem o mesmo princípio da saturação com água.

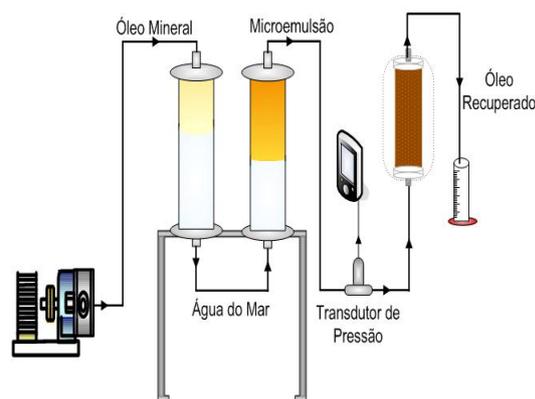


**Figura 20.** Representação do sistema para recuperação com água.

#### 4.9.5. Recuperação com microemulsão

Após as etapas de saturação e recuperação com água iniciou-se a etapa de recuperação com o sistema microemulsionado. A Figura 21 ilustra o sistema, onde entre a água e a microemulsão existe um separador para que estas não se misturem. A água em conjunto com o separador funcionam como um pistão, que deslocam a microemulsão para o plug.

Em cada testemunho foi utilizada a microemulsão que, pelo estudo das regiões de Winsor para os diagramas pseudoternários, apresentou estabilidade frente ao aumento da fase aquosa e da salinidade.



**Figura 21.** Representação do sistema para recuperação com microemulsão.

#### 4.9.6. Determinação da quantidade de óleo recuperada

Para as etapas de saturação com água e óleo e recuperação com água, as quantidades de fluidos que permanecem no testemunho foram avaliadas por balanços de massa.

Na recuperação com água, o volume de óleo remanescente no testemunho, denominado óleo residual (OR) foi determinado pelo balanço de massa apresentado na equação (14):

$$V_{OR} = V_{OOIP} - V_{RA} \quad (14)$$

onde  $V_{OR}$  é o volume de óleo residual,  $V_{OOIP}$  é o volume de óleo original *in place* e  $V_{RA}$  é o volume de petróleo recuperado com a injeção de água.

Para a etapa de recuperação com microemulsão, inicialmente fez-se a curva de calibração de concentração de petróleo em querosene *versus* absorvância numa faixa de comprimento de onda entre 300 – 500 nm (faixa de comprimento que evidencia a cor amarela, facilitando a identificação de qualquer traço de petróleo), utilizando-se o espectrofotômetro UV-Visível Biochrom Libra S12. Estipulou-se a leitura da absorvância nos comprimentos de onda de 350, 370 e 400 nm para garantir a exatidão e a confiabilidade dos resultados.

Alíquotas de aproximadamente 1mL foram coletadas na saída do plug e diluídas em querosene, que dependendo da intensidade da absorvância, variou-se entre 1:300 a 1:10. Fez-se a leitura da absorvância nos comprimentos de onda estipulados e, pelas equações obtidas das curvas de calibração, pôde-se calcular a massa pontual de petróleo recuperado, que posteriormente será utilizado na curva de fator de recuperação em função do volume poroso injetado.

Para as etapas de recuperação calculou-se a eficiência de recuperação, determinada pela razão entre a quantidade de petróleo recuperado e a quantidade deste remanescente após a saturação, o OOIP. Também determinou-se a eficiência de recuperação total, dada pela soma das quantidades de óleo recuperado pelo método convencional e pelo método avançado, como mostra a equação (15):

$$E_{total} = E_{RC} + E_{RA} = \frac{V_{ORA} + V_{ORM}}{V_{OOIP}} \quad (15)$$

Em que:

$E_{RC}$  é a eficiência da recuperação pelo processo convencional;

$E_{RA}$  é a eficiência da recuperação pelo processo avançado;

$V_{ORA}$  é o volume de petróleo recuperado com a injeção de água;

$V_{ORM}$  é o volume de petróleo recuperado com a injeção de microemulsão;

---

---

## 5. Resultados e Discussões

---

---

## 5. Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos com a realização deste trabalho, com discussões referentes à escolha do tensoativo, cotensoativo e razão C/T, destacando-se o efeito da salinidade nestes. Todas estas referências são importantes na escolha da microemulsão para a recuperação de óleo residual. Também são mostrados os estágios de saturação com água, petróleo, recuperação com água e microemulsão e as quantidades de petróleo recuperadas em cada fase.

### 5.1. Caracterização dos fluidos

Realizou-se a análise de densidade utilizando-se o densímetro Anton Paar DMA-5000, seguindo as normas ASTM D4052 e D1298. Também utilizou-se o salímetro Herzog SC-960 para o teste de salinidade segundo a ASTM D3230 e o reômetro Brookfield R/S 2000 para ensaio de viscosidade, todos à temperatura de 20°C. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Valores da caracterização dos fluidos.

Material	Salinidade (ppm)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosidade (Pa.s)
Petróleo bruto	6,37	0,8912	0,050
Petróleo 60:40	3,97	0,8688	0,032
Água do Mar	32648	1,0250	0,002
Querosene	0,37	0,7975	0,015

Para a água do mar também fez-se a análise da quantidade dos íons salinos Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Na<sup>+</sup> dissolvidos (Tabela 7), utilizando-se o equipamento de absorvância atômica da Varian, modelo SpectAA-10 Plus. A quantificação de cloretos foi realizada por titulometria com nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>).

**Tabela 7.** Quantidade de íons salinos dissolvidos.

Íons salinos	Quantidade (ppm)	Porcentagem em massa
Cl <sup>-</sup>	18531	56,76
Na <sup>+</sup>	12117	37,11
K <sup>+</sup>	350	1,07
Mg <sup>2+</sup>	1324	4,06
Ca <sup>2+</sup>	327	1,00

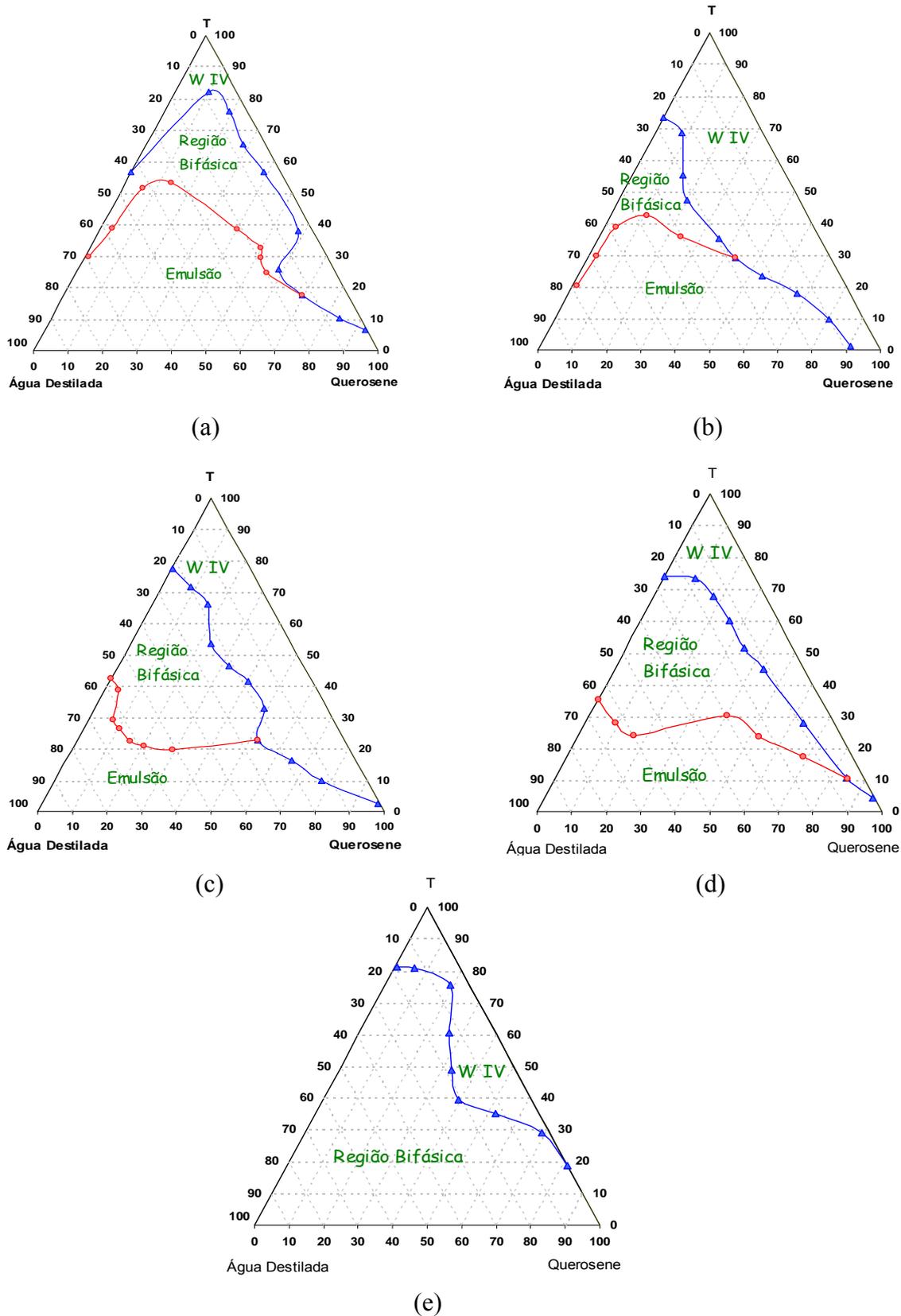
## 5.2. Diagrama de fases

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

A região bifásica envolve as formações das regiões de W I e W II onde a microemulsão está em equilíbrio com uma fase em excesso. A região de emulsão é formada por uma combinação de fluidos onde um está disperso no outro formando apenas uma fase. As regiões bifásica e emulsionada não foram caracterizadas pois não eram o enfoque deste trabalho, e a metodologia para a identificação destas dependeria um longo tempo de análise.

### 5.2.1. Escolha dos tensoativos

A escolha partiu, essencialmente, da necessidade de obtenção de um sistema microemulsionado do tipo O/A, apresentando grande área microemulsionada mesmo com aumento na quantidade da fase aquosa. O uso de tensoativos não-iônicos (Figura 22) deu-se a partir da variação do HBL (balanço hidrófilo-lipófilo) destes, alterando assim, a solubilidade e a molhabilidade.

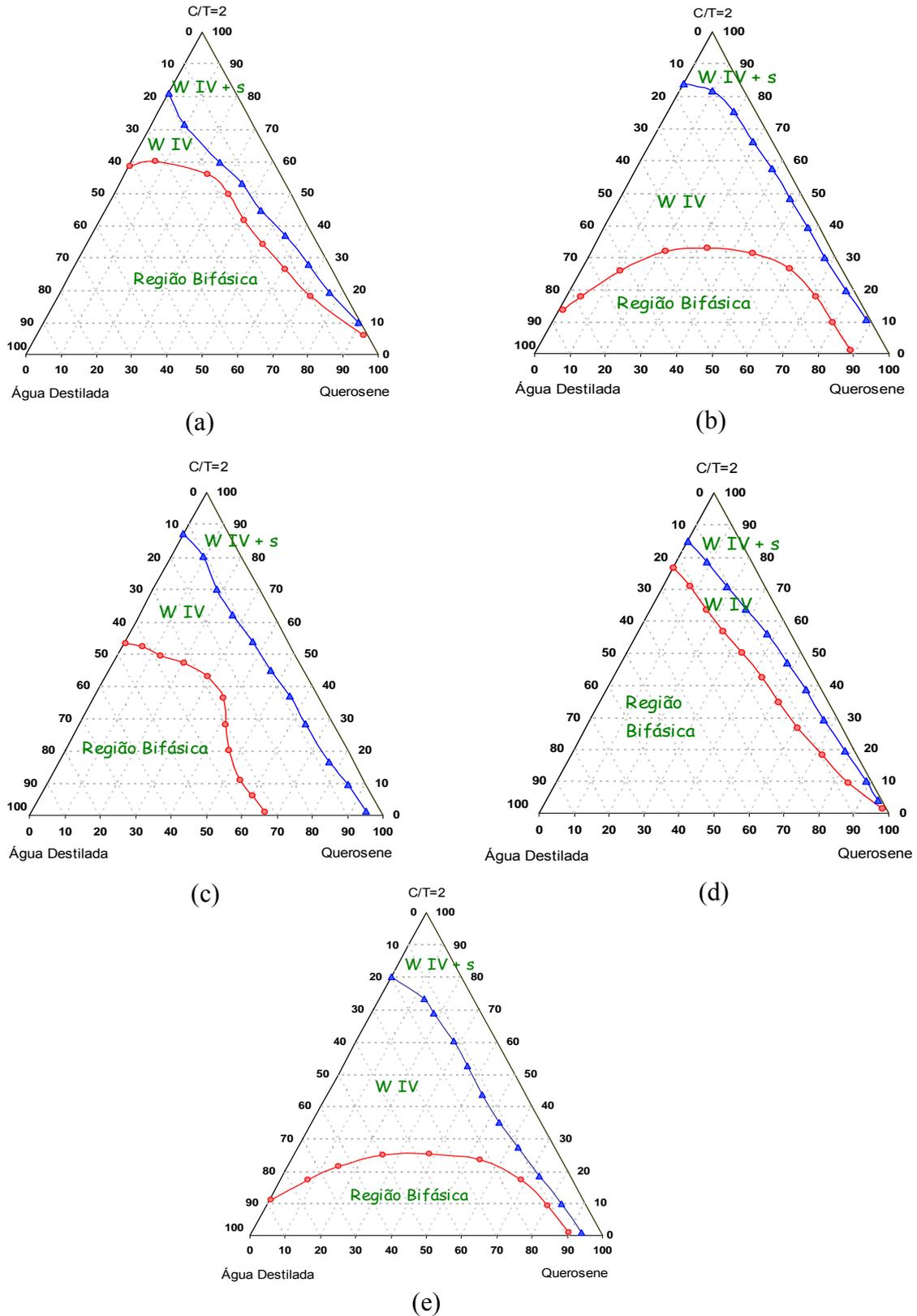


**Figura 22.** Influência do tensoativo não-iônico na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, com os tensoativos: P6C (a), P5N (b), P7N (c), P9N (d) e P11N (e).

Analisando a Figura 22, observa-se que nenhum dos sistemas apresenta grande região microemulsionada na área rica em água, tornando-os ineficazes para o processo de recuperação do petróleo.

Para os tensoativos da classe N, o aumento o grau de etoxilação diminui a afinidade deste pela fase orgânica, evidenciando a diminuição na região de W IV. A pequena área microemulsionada apresentada pelo tensoativo P6C é justificada por sua solubilidade mista nas fases aquosa e oleosa.

O uso dos tensoativos iônicos (Figura 23) deu-se à necessidade da utilização de um tensoativo sintetizado de óleos vegetais regionais, aumentando o seu valor agregado.

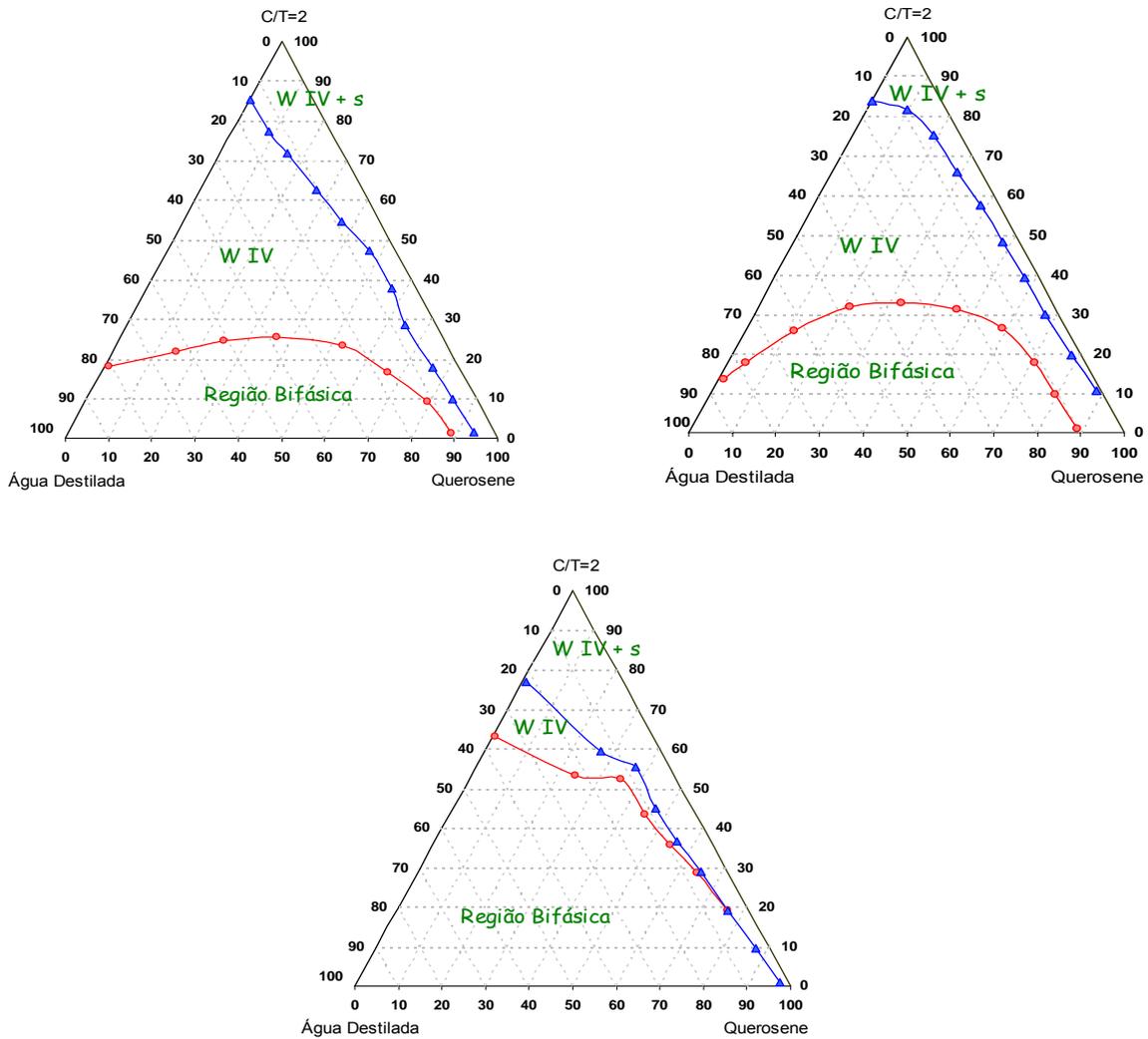


**Figura 23.** Influência do tensoativo iônico na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, n-butanol ( $C/T=2$ ) com os tensoativos: SSuO (a), SCO (b), SMO (c), SSO (d) e BS (e).

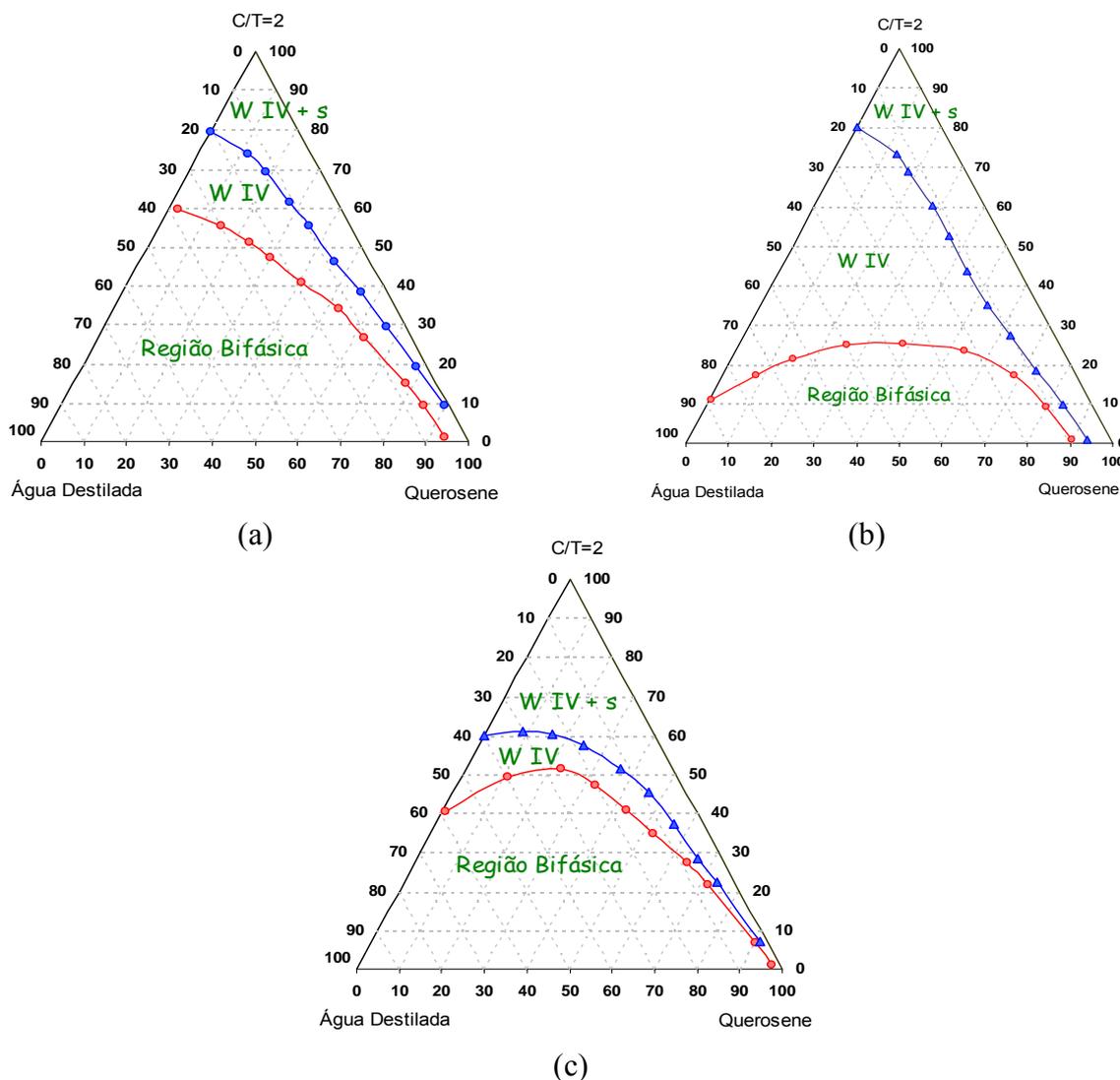
Pela Figura 23 pôde-se avaliar que os tensoativos SSuO e SSO não apresentam grande área microemulsionada e o tensoativo SMO não apresenta esta na região rica em água. Assim, estes não satisfazem às condições necessárias para justificar a injeção da microemulsão. Já os sistemas com BS e SCO apresentam comportamento similar devido o primeiro ser formado pela mistura de vários tipos de óleos, dentre eles o que é utilizado na obtenção do SCO. Ambos possuem região microemulsionada até aproximadamente 85% de água, indicando que a região microemulsionada não se alteraria ao encontrar água quando injetado em uma rocha-reservatório.

### 5.2.2. Escolha do cotensoativo

A presença do cotensoativo influencia principalmente na estabilidade e na solubilidade dos sistemas microemulsionados. Neste estudo fez-se uso de álcoois de diferentes comprimentos de cadeias: isopropílico, isoamílico e n-butílico. O cotensoativo é um importante componente, pois interfere nas propriedades solubilizantes deste tipo de sistema. Ele auxilia na neutralização das interações eletrostáticas repulsivas entre a cabeça polar das moléculas tensoativas, localizadas na interface microgotículas/meio contínuo de uma microemulsão. Os diagramas obtidos para os três tipos de álcool estudados estão apresentados para dois tensoativos iônicos, o SCO (Figura 24) e o BS (Figura 25).



**Figura 24.** Influência do cotensoativo na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, SCO e  $C/T=2$  para os cotensoativos: (a) álcool isoamílico, (b) álcool n-butílico e (c) álcool isopropílico.



**Figura 25.** Influência do cotensoativo na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, BS e  $C/T=2$  para os cotensoativos: (a)álcool isoamílico, (b) álcool n-butílico e (c) álcool isopropílico.

O estudo do comportamento do cotensoativo foi realizado por análise das regiões de Winsor em função da cadeia do álcool. Quanto maior a cadeia do álcool, menor a região microemulsionada (Barros Neto, 1996). As Figuras 24 e 25 mostram que, mesmo para diferentes tensoativos, a região de W IV é predominante no sistema onde se utilizou o n-butanol.

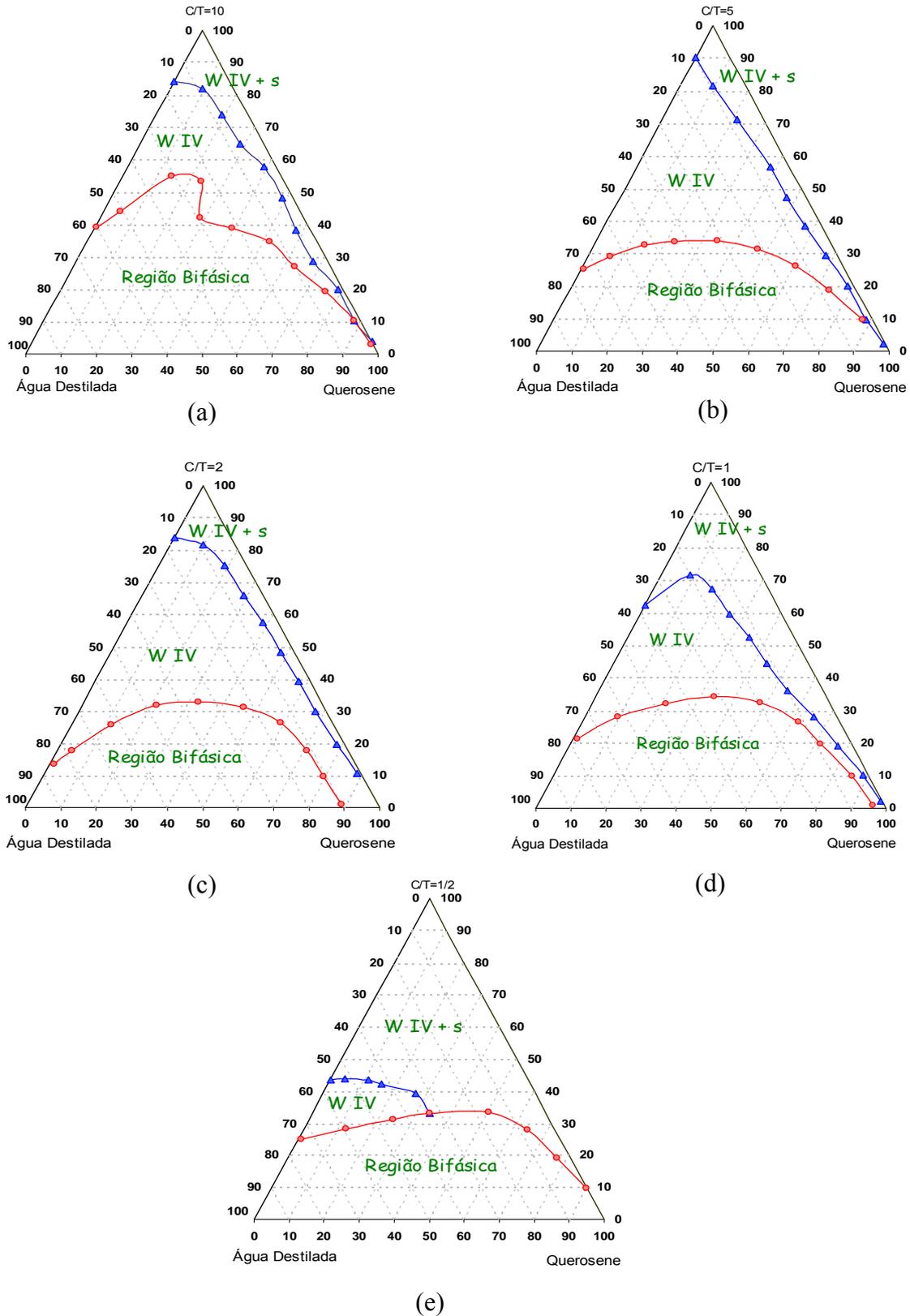
O fato dos álcoois isopropílico e isoamílico apresentarem uma região microemulsionada pequena quando comparada à obtida pelo n-butanol é devido a não estabilização da repulsão eletrostática entre as partes polares do tensoativo, por estes não ficarem na interface óleo-água. O que influencia nesta desestabilização é o tamanho

da cadeia destes álcoois, já que o isopropílico tem uma pequena cadeia e penetra mais facilmente na fase aquosa e o isoamílico possui uma cadeia maior e ramificada, apresentando uma maior penetração na fase óleo.

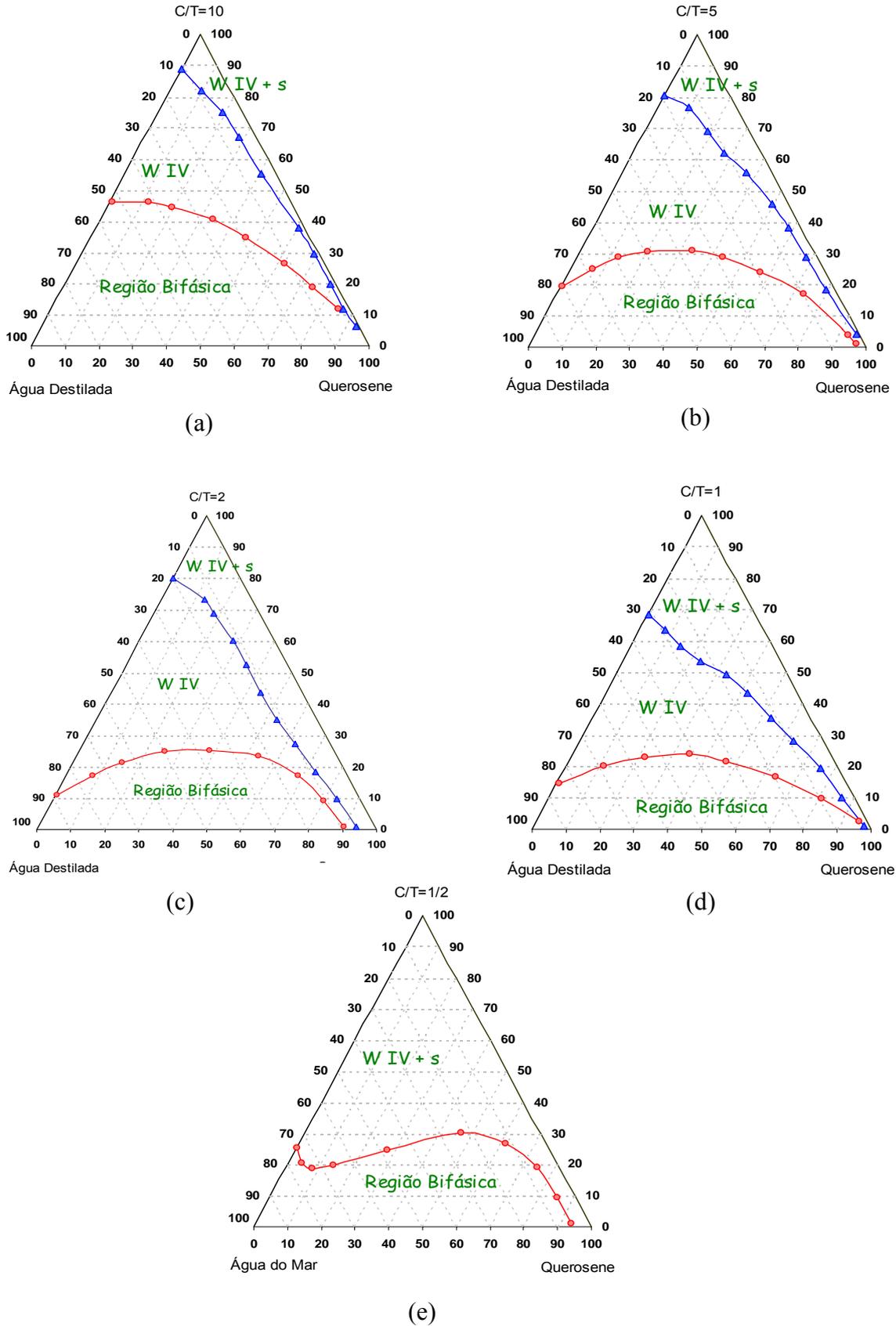
### 5.2.3. Escolha da razão C/T

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

Baseado nas análises dos diagramas pseudoternários para a influência do cotensoativo, fez-se a escolha da razão C/T, estabelecendo-se os valores:  $\frac{1}{2}$ , 1, 2, 5 e 10. Para estas razões, são apresentados os diagramas pseudoternários para os sistemas: querosene, água destilada, n-butanol e SCO (Figura 26) e BS (Figura 27).



**Figura 26.** Influência da razão C/T na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, n-butanol e SCO para as razões C/T: 10 (a), 5 (b), 2 (c), 1 (d) e  $1/2$  (e).

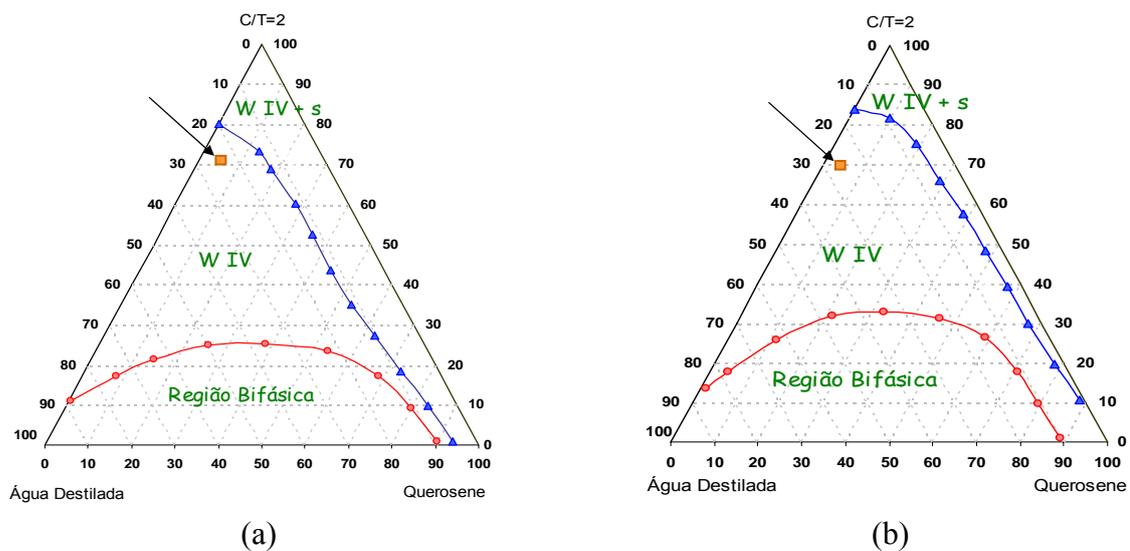


**Figura 27.** Influência da razão  $C/T$  na região microemulsionada para o sistema: água destilada, querosene, n-butanol e BS para as razões  $C/T$ : 10 (a), 5 (b), 2 (c), 1 (d) e  $1/2$  (e).

O aumento da razão C/T implica numa diminuição do tensoativo no meio. Analisando-se os diagramas apresentados nas Figuras 26 e 27, pôde-se observar que este aumento é desfavorável à região de W IV para as razões 5 e 10, e para valores de C/T=1 e  $\frac{1}{2}$  ocorreu uma proeminente diminuição na região microemulsionada devido à falta de cotensoativo para a estabilização da molécula de tensoativo. Assim fez-se a escolha da razão C/T=2, por apresentar uma região na fase aquosa nítida e estável.

#### 5.2.4. Escolha da microemulsão

Após a avaliação do comportamento dos parâmetros que formam a microemulsão, chegou-se a dois sistemas microemulsionados para serem injetados nas formações rochosas compostos de: 25% de água destilada como fase aquosa, 5% de querosene como fase oleosa, 46,67% de n-butanol como cotensoativo e 23,33% de tensoativo SCO ou BS. As setas apresentadas na Figura 28 indicam as composições estabelecidas dentro dos diagramas pseudoternários.



**Figura 28.** Representação da composição escolhida para microemulsão com os tensoativos: BS (a) e SCO (b).

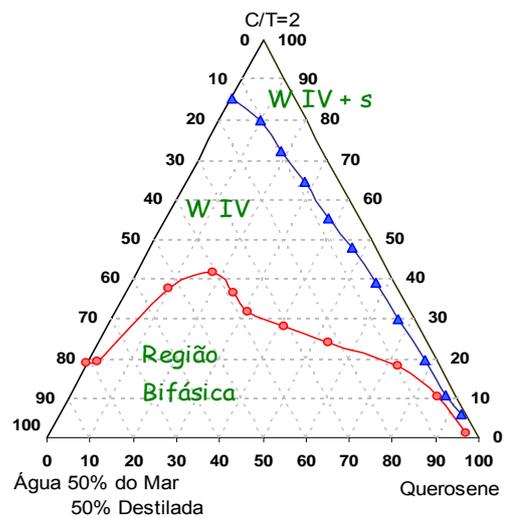
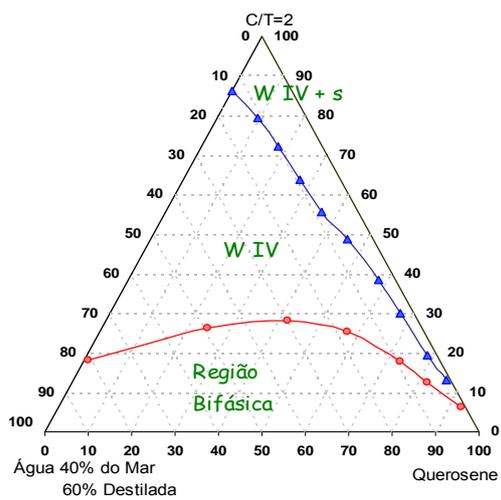
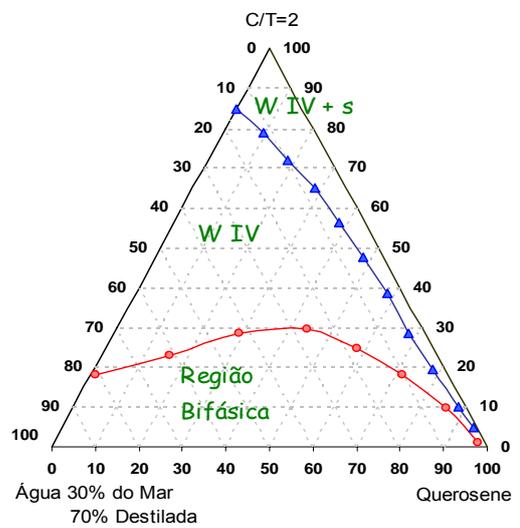
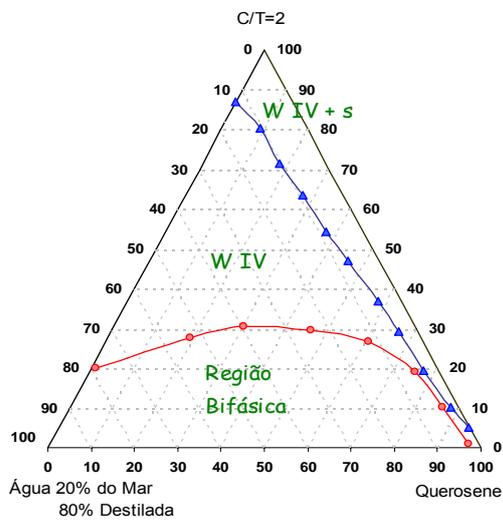
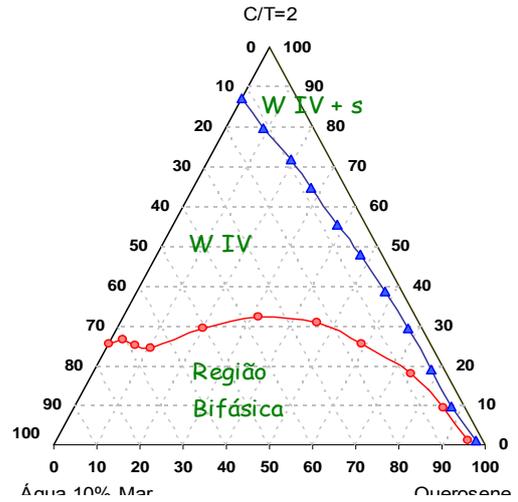
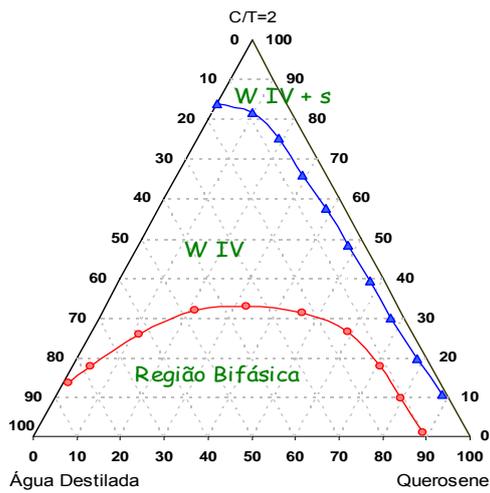
A escolha desta composição deu-se à necessidade de estabilidade das microemulsões frente ao aumento da fase aquosa, situação evidenciada pela injeção destas em uma rocha-reservatório.

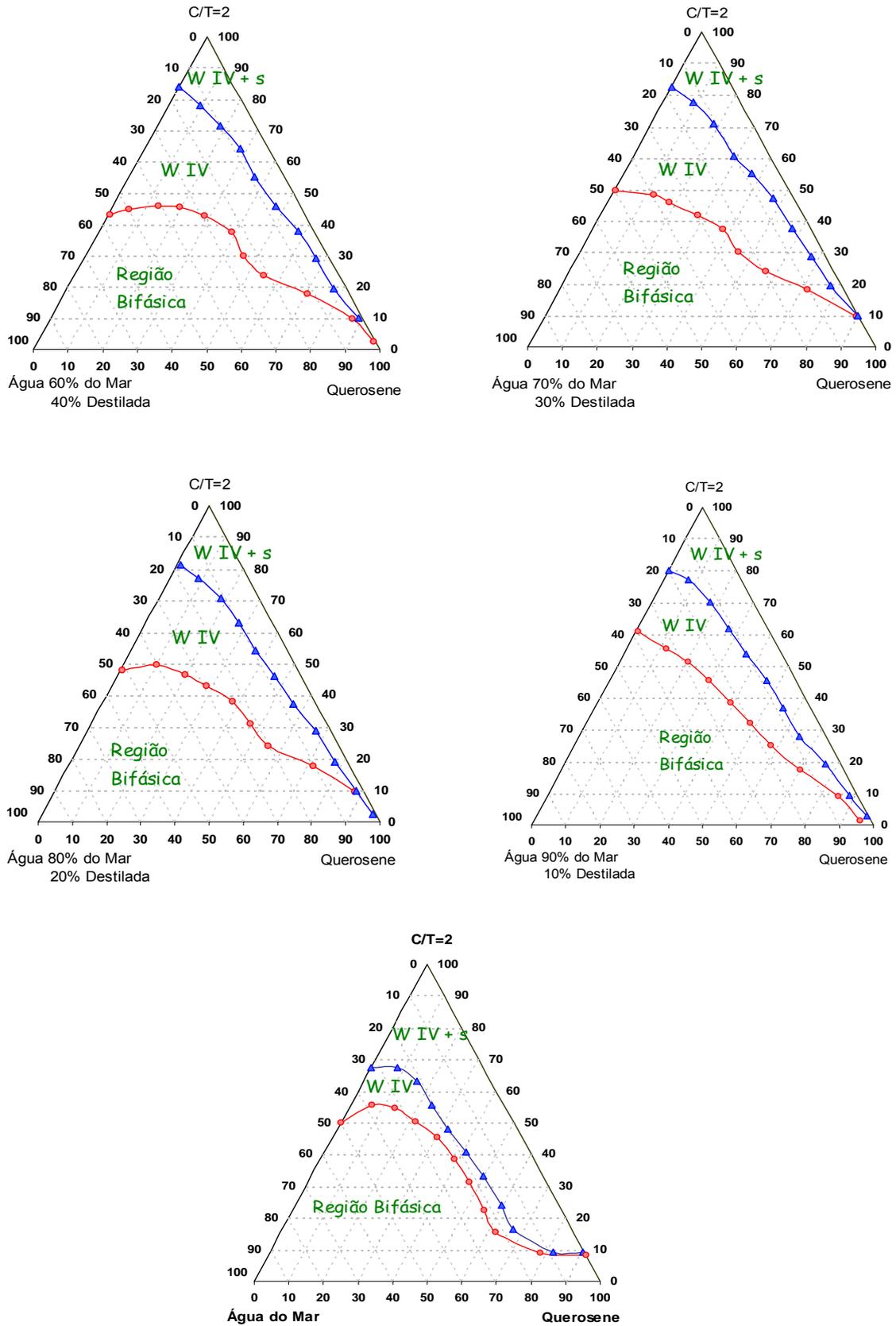
### 5.2.5. Influência da salinidade

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

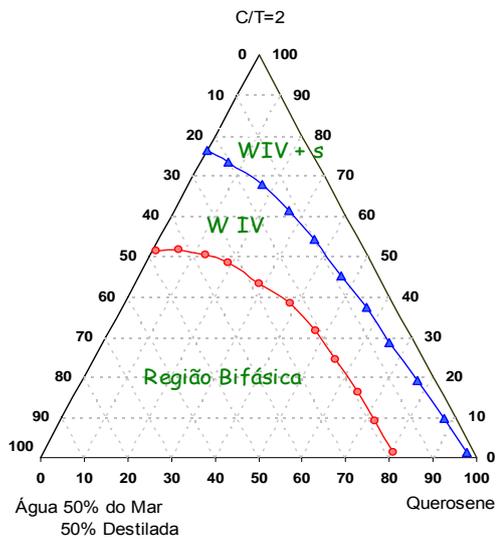
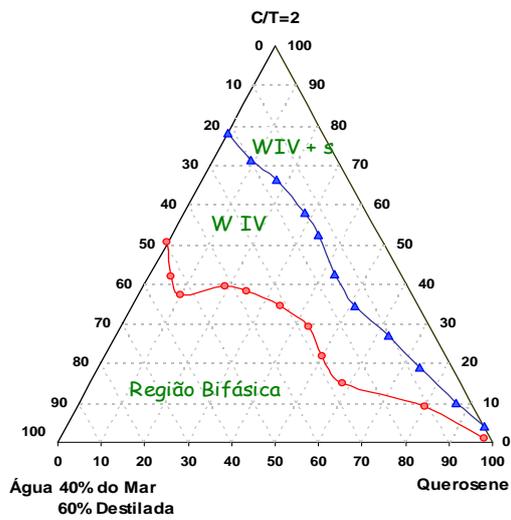
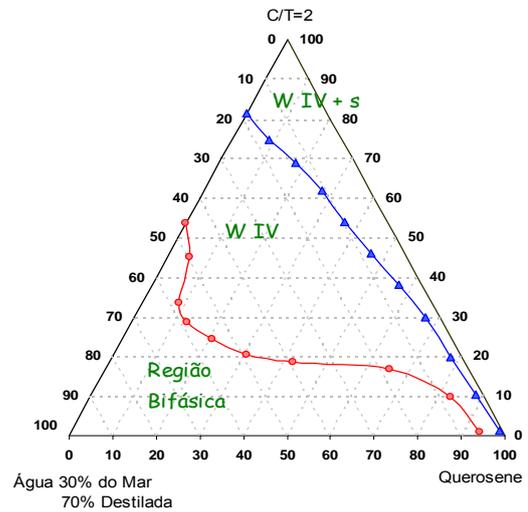
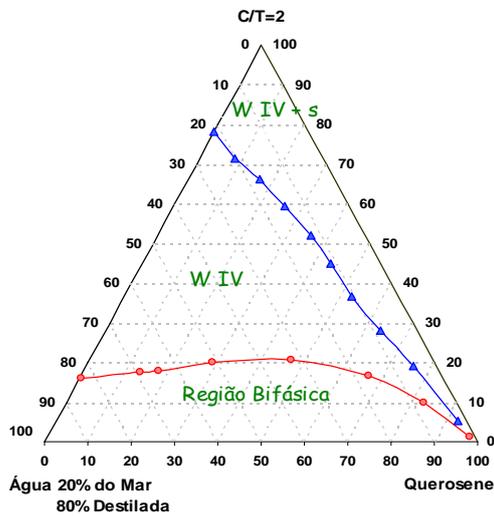
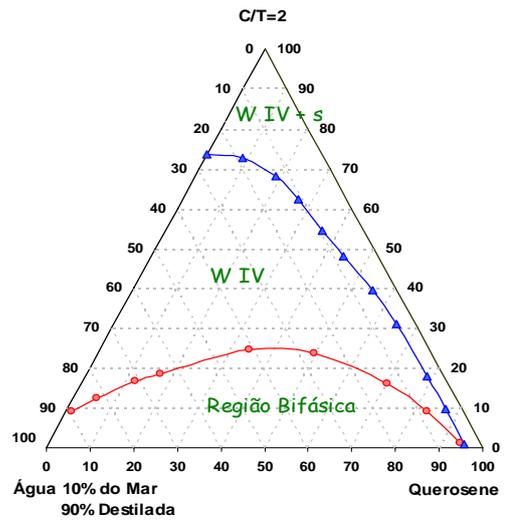
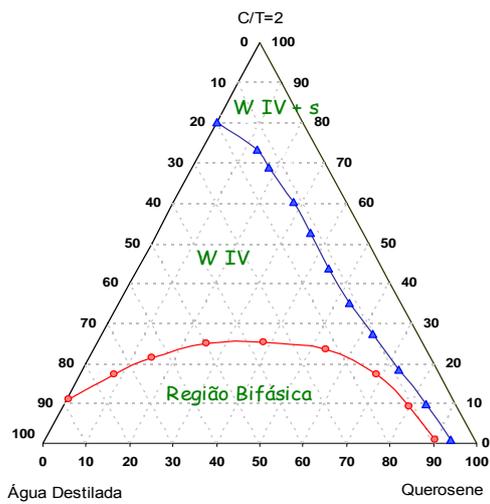
Então fez-se soluções aquosas pela mistura de água do mar e água destilada, variando-se numa razão de 10%, ou seja, soluções de 0:100, 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10 e 100:0 (água do mar:água destilada).

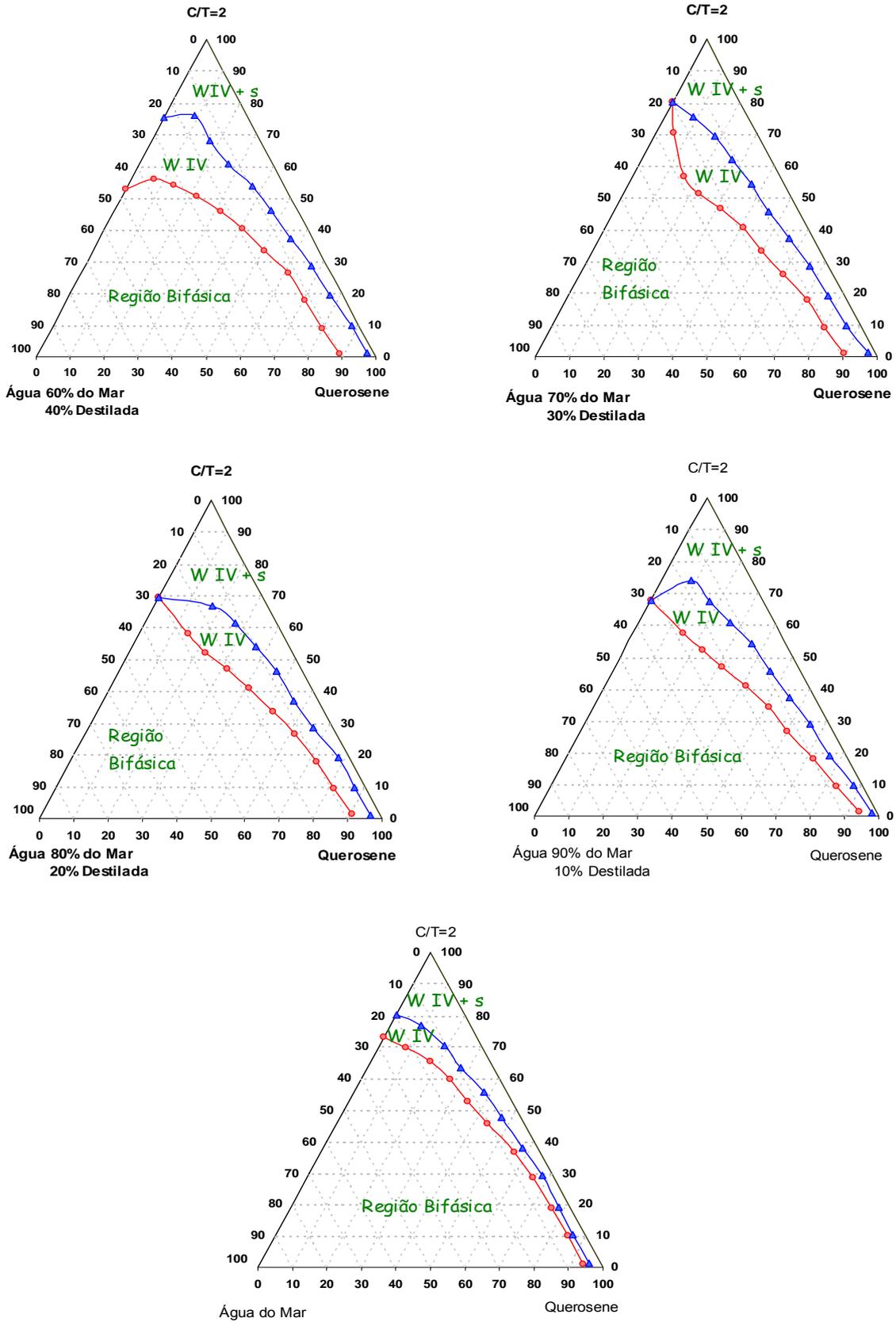
O estudo da salinidade foi realizado em todos os tensoativos utilizando-se as razões 0:100, 50:50 e 100:0 (Anexos 2 a 9) e para os tensoativos que compuseram as microemulsões para injeção, fez-se o estudo mais detalhado (Figuras 29 e 30).





**Figura 29.** Influência da salinidade para o sistema: SCO, querosene e butanol, com razão C/T=2.





**Figura 30.** Influência da salinidade para o sistema: BS, querosene e butanol, com razão  $C/T=2$ .

A adição de sal geralmente diminui a CMC dos tensoativos iônicos. O sal adicionado tende a desestabilizar a repulsão eletrostática entre as cabeças polares do tensoativo, tornando-o efetivamente mais hidrofóbico. Este aumento na interação hidrofóbica no tensoativo leva-o a se agregar em concentrações mais baixas, reduzindo a CMC (Lange, 1999).

Com o aumento da salinidade, ambos sistemas apresentados nas Figuras 29 e 30, apresentam o mesmo comportamento de diminuição da região microemulsionada. Isto é devido ao aumento na repulsão eletrostática entre as cabeças polares do tensoativo, favorecendo um efeito hidrofóbico – observado pela relevante diminuição da área microemulsionada rica em água – aumentando sua afinidade pelo óleo, levando a um aumento na região bifásica (Aara *et al.*, 1999).

O aumento da salinidade leva ao aumento de íons  $\text{Na}^+$  dissolvidos na fase aquosa. Os tensoativos iônicos estudados possuem, em sua parte polar, o íon  $\text{Na}^+$  que é dissociado quando em solução. Assim, com o aumento da salinidade existe o chamado “efeito do íon comum” entre o tensoativo e a fase aquosa. Conseqüentemente, a solubilidade do tensoativo diminui, reduzindo a formação da região de W IV.

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

### 5.3. Análise granulométrica

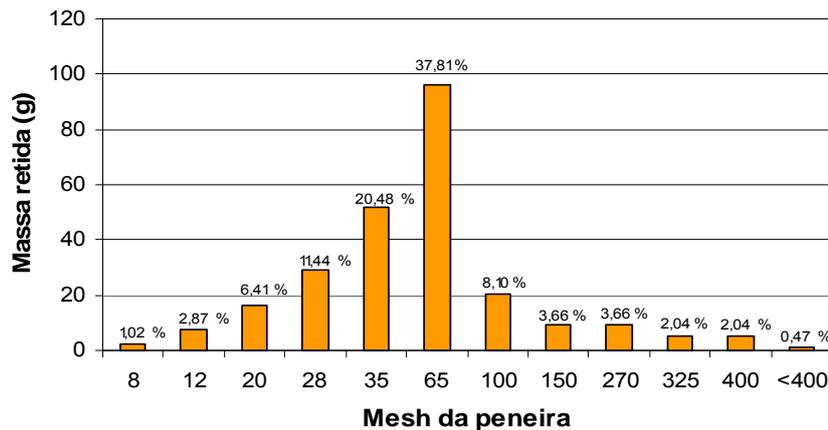
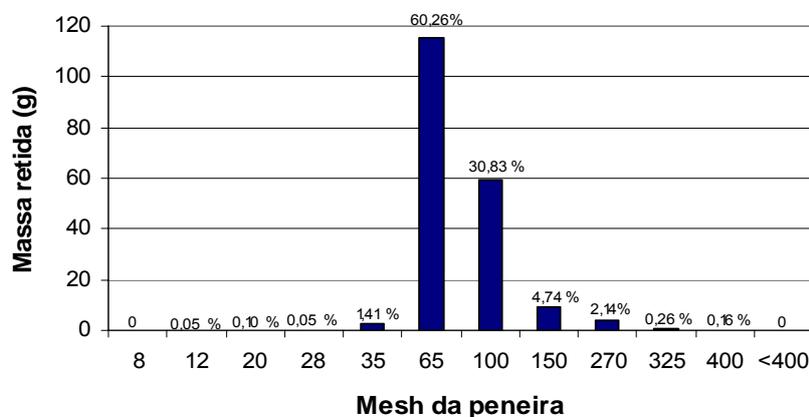
Para o estudo granulométrico, o método usado foi o do peneiramento, utilizando-se peneiras padronizadas da série Tyler com aberturas de malha rigorosamente estabelecidas. Nas malhas das peneiras ficam retidas frações cujos grãos têm diâmetro maior que as malhas da peneira onde foram retidas e menor do que as da peneira por onde passaram. O diâmetro médio destas partículas foi determinado pela média aritmética entre os valores limites da abertura das peneiras em estudo, de 2,362 a 0,038 mm.

A Tabela 8 apresenta as aberturas características das peneiras, bem como as respectivas massas retidas para cada arenito.

**Tabela 8.** Dados granulométricos.

# Mesh	Abertura (mm)	Massa retida	
		Arenito Assu (g)	Arenito Botucatu (g)
8	2,362	2,6	0,0
12	1,400	7,3	0,1
20	0,833	16,3	0,2
28	0,589	29,1	0,1
35	0,425	52,1	2,7
65	0,212	96,2	115,7
100	0,150	20,6	59,2
150	0,106	9,3	9,1
270	0,053	9,3	4,1
325	0,045	5,2	0,5
400	0,038	5,2	0,3
Maior que 400	-	1,2	0,0

As Figuras 31 e 32 apresentam as massas retidas e a respectiva porcentagem em cada peneira utilizada.

**Figura 31.** Massa de grãos retidos em cada peneira para o arenito Assu.**Figura 32.** Massa de grãos retidos em cada peneira para o arenito Botucatu.

A fração de areias médias e grossas é maior no arenito Assu equivalendo a aproximadamente 42,6% dos grãos, enquanto no arenito Botucatu a fração é aproximadamente de 1,6%.

No arenito Botucatu a fração de areias finas, muito finas e silte é predominante equivalendo a aproximadamente 98,4% do total e na formação Assu a fração é de 57,4%. Deve-se salientar que a análise granulométrica destes arenitos foi realizada após a calcinação dos mesmos, não existindo, portanto, a quantidade correspondente à fração de argila.

Esta composição distinta entre as duas formações é proveniente do processo de formação a qual cada arenito foi submetido. Enquanto a formação Botucatu é uma rocha sedimentar de origem eólica, oriunda de um processo de desertificação, a formação Assu possui em sua formação grossas camadas sedimentares de fragmentos de outras rochas ou minerais.

#### 5.4. Análise de porosidade

Após a obtenção da curva de calibração do equipamento (Anexo 10) fez-se uso da mesma para determinar a porosidade dos testemunhos estudados. A Tabela 9 apresenta os valores obtidos, onde as dimensões para o cálculo do volume total foram obtidas com auxílio de um paquímetro.

O volume de vazios foi obtido pela subtração entre o volume total e o volume encontrado pela curva de calibração.

**Tabela 9.** Valores de volume e porosidade dos plugs analisados.

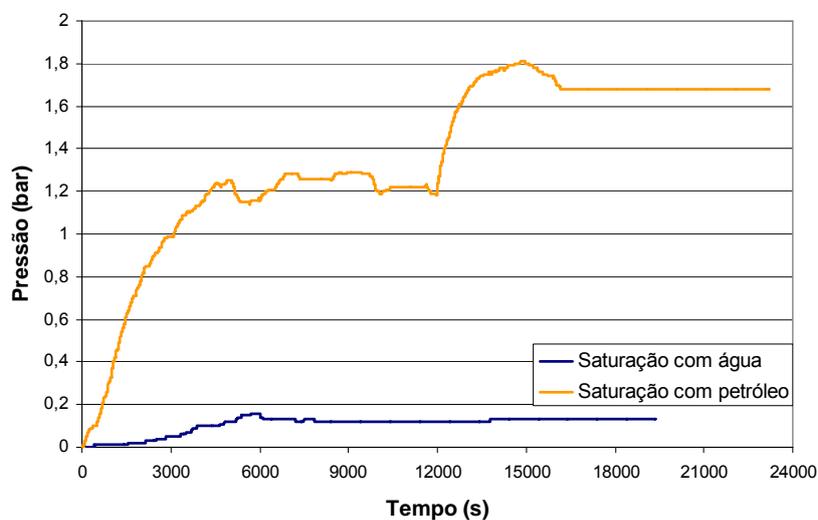
Plug	Tipo de arenito	Volume sólido (cm <sup>3</sup> )	Volume da curva de calibração (cm <sup>3</sup> )	Volume de vazios (cm <sup>3</sup> )	Porosidade (%)
01	Assu	98,78	79,05	19,73	19,97
02	Assu	99,35	80,03	19,32	19,45
03	Botucatu	98,31	66,06	32,24	32,80
04	Botucatu	95,31	64,01	31,30	32,84

### 5.5. Sistema de injeção

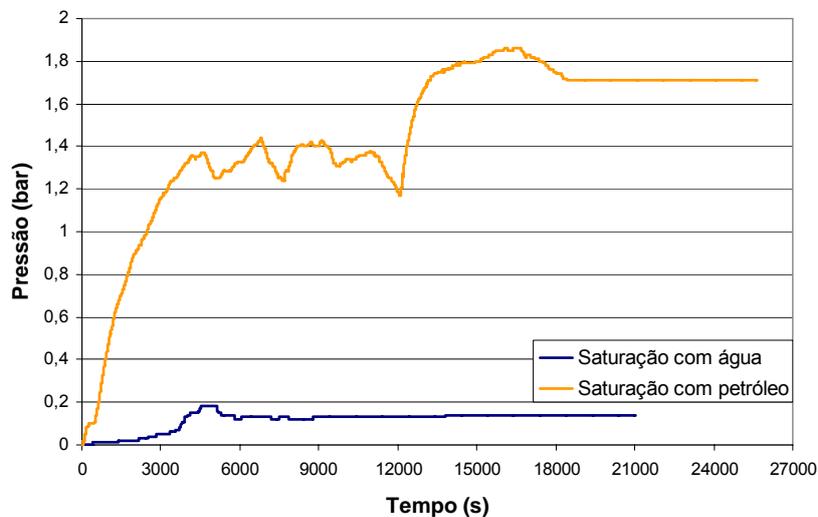
No sistema de injeção foram realizados os ensaios de saturação dos plugs com água do mar e petróleo, recuperação convencional, com água do mar, e recuperação avançada, com as microemulsões formuladas.

#### 5.5.1. Etapas de saturação

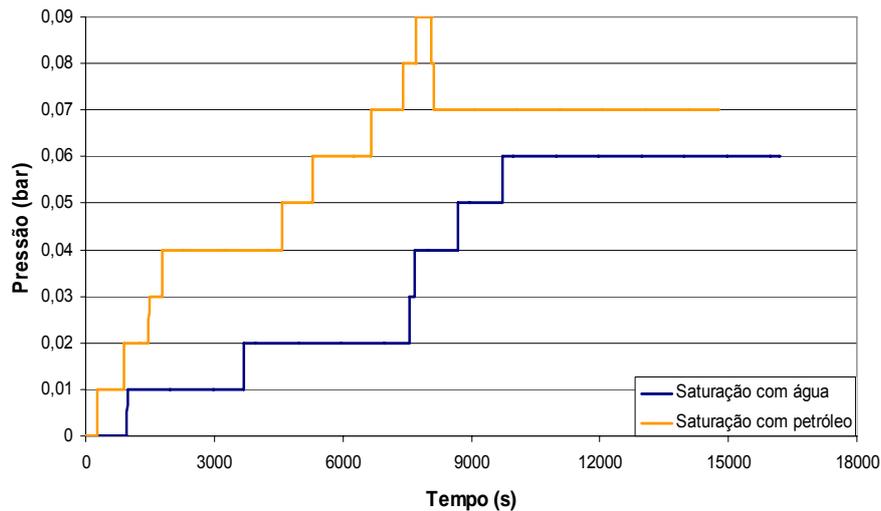
Durante as etapas de saturação com água e óleo, a pressão ao longo do tempo para a injeção de cada fluido foi obtida em intervalos constante de tempo com o uso de um transdutor de pressão. Os gráficos desta variação de pressão para cada testemunho utilizado e cada etapa correspondente estão apresentados nas Figuras 33 a 36.



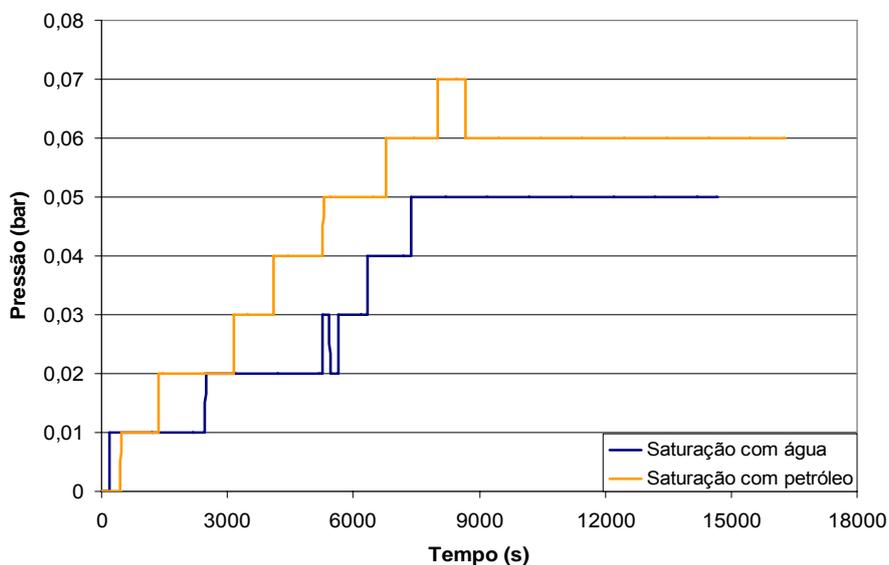
**Figura 33.** Variação da pressão nas etapas de saturação para o plug 01.



**Figura 34.** Variação da pressão nas etapas de saturação para o plug 02.



**Figura 35.** Variação da pressão nas etapas de saturação para o plug 03.



**Figura 36.** Variação da pressão nas etapas de saturação para o plug 04.

Os gráficos apresentados confirmam a heterogeneidade do arenito Assu. Quando os fluidos são injetados, a pressão tende a aumentar para que estes possam vencer a resistência oriunda de grãos mais grossos e/ou regiões de baixa permeabilidade, resultando em intervalos de maior compressão. Alívios de pressão são registrados quando regiões com maior permeabilidade e homogeneidade entre os grãos estão sendo atravessadas. Estas características resultam em subseqüentes acréscimos e decréscimos de pressão até a total saturação do testemunho, indicada pela estabilização da pressão em um valor inferior ao máximo obtido, pois a resistência ao fluxo torna-se menor do que a inicial.

Já no arenito Botucatu o aumento na pressão para os fluidos percolarem o testemunho é significativamente menor quando comparada à formação Assu. São observados maiores intervalos de tempo com leituras de pressão constantes, já que estas variações são equivalentes a escala mínima identificável pelo transdutor de pressão utilizado (0,01 bar). Isto é devido à maior homogeneidade e porosidade desta formação.

#### 5.5.1.1. Quantificação dos fluidos retidos – etapas de saturação

Para quantificar o material retido nos poros dos testemunhos, fez-se a pesagem dos plugs antes e depois de cada etapa de saturação, e na injeção de petróleo também utilizou-se o volume de água coletado na saída do testemunho. A Tabela 10 apresenta as quantidades dos fluidos retidos após as etapas.

**Tabela 10.** Quantidades dos fluidos retidos.

Plug	Saturação com água		Saturação com petróleo	
	Massa de água (g)	Massa de água (g)	Massa de água (g)	Massa de petróleo (g)
01	14,0	6,9	10,1	
02	13,8	7,3	8,8	
03	23,2	6,5	16,4	
04	20,6	5,4	15,2	

Os plugs da formação Botucatu apresentam entre 33 e 46% a mais de petróleo em seus poros, basicamente por estes terem um volume de vazios maior do que os testemunhos da formação Assu.

Pôde-se quantificar, partindo-se da massa de água da etapa de saturação com água, o volume de água em cada testemunho. Esse valor é inferior ao volume de vazios encontrado quando foi realizado o estudo da porosidade, que pode ser justificado baseando-se no tamanho da molécula de água, maior quando comparada à do nitrogênio gasoso. Assim, essa saturação é a máxima alcançada com a injeção de água do mar.

#### 5.5.1.2. Ensaio de permeabilidade

Conhecidas as características do fluido injetado, bem como as dimensões dos testemunhos estudados, o cálculo da propriedade de permeabilidade é realizado com base na equação da lei de Darcy. Os valores obtidos são descritos na Tabela 11.

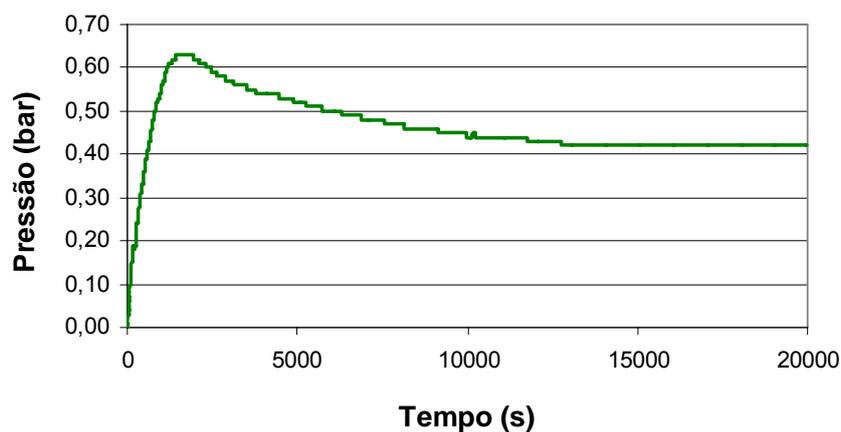
**Tabela 11.** Permeabilidade dos plugs

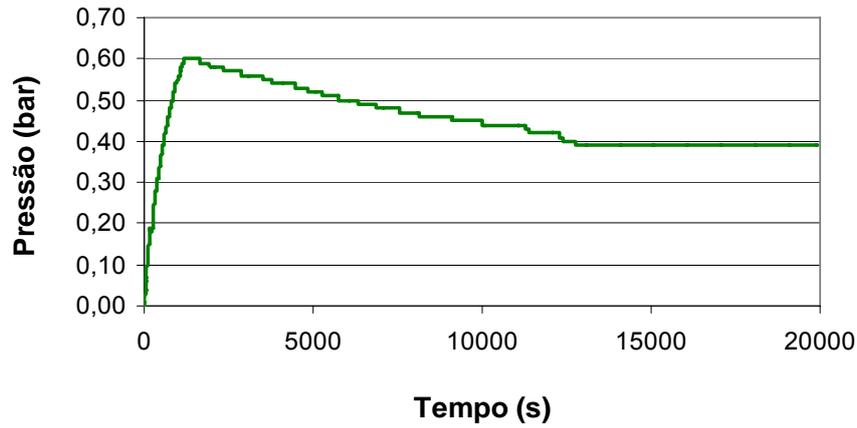
Plug	Permeabilidade (mD)
01	23,6
02	22,2
03	69,4
04	79,2

O arenito Botucatu apresenta as propriedades físicas de porosidade e permeabilidade maiores que a formação Assu, indicando que a migração dos fluidos em seu interior é realizada com maior facilidade.

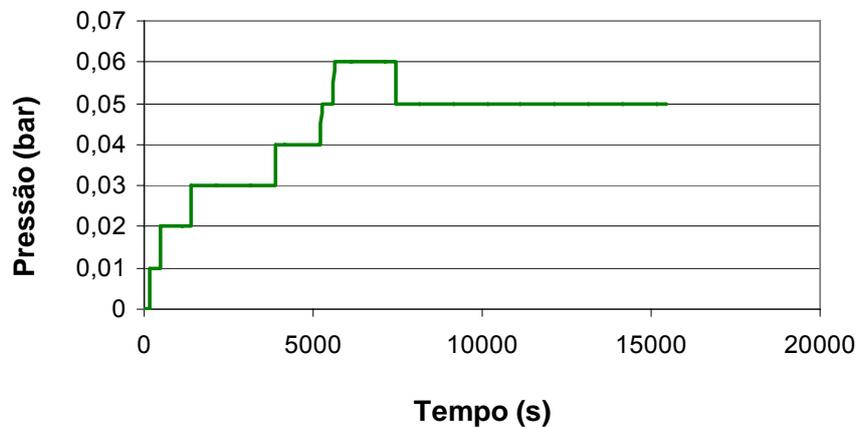
#### 5.5.2. Etapa de recuperação com água

Durante a etapa de recuperação convencional fez-se o acompanhamento da pressão ao longo do tempo. Injetou-se água à vazão constante até que nenhum traço de petróleo saísse do testemunho e a pressão se mantivesse constante por um período mínimo de duas horas, garantindo assim a eficiência da recuperação convencional, restando apenas no plug o óleo residual (OR) que requer métodos avançados para ser produzido. As Figuras 37 a 40 apresentam o comportamento da pressão durante o tempo de recuperação convencional.

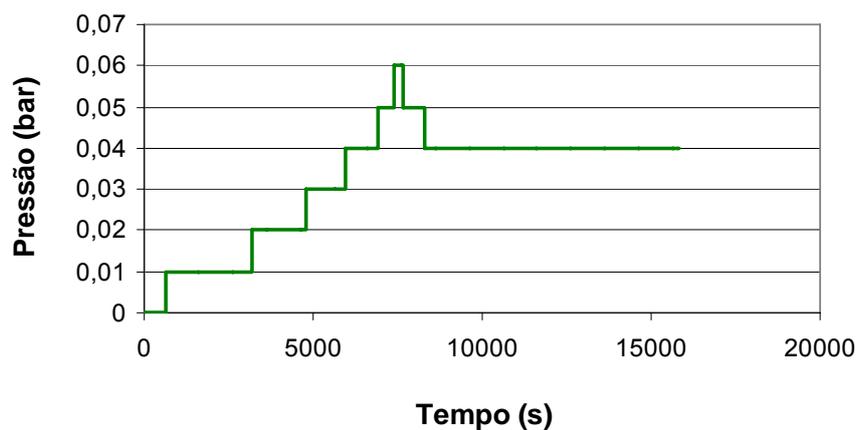
**Figura 37.** Variação da pressão na recuperação com água para o plug 01.



**Figura 38.** Variação da pressão na recuperação com água para o plug 02.



**Figura 39.** Variação da pressão na recuperação com água para o plug 03.



**Figura 40.** Variação da pressão na recuperação com água para o plug 04.

A variação de pressão na recuperação convencional para os arenitos da formação Assu (Figuras 37 e 38), apresentou um comportamento análogo de aumento do

gradiente de pressão no início da injeção, quando os valores máximos são rapidamente alcançados. Isto é resultado da resistência ao deslocamento do óleo presente no início da injeção. Conforme o óleo do plug é recuperado, um decréscimo gradual da pressão com o tempo é observado, até que ocorre a estabilização em patamares intermediários entre os observados nas etapas de saturação.

Para o arenito Botucatu (Figuras 39 e 40) a resistência oferecida pelo petróleo é inexpressiva, assim o aumento da pressão para o deslocamento dos fluidos do plug demanda maior tempo se comparado ao arenito Assu. Após atingir o gradiente máximo, a pressão se estabiliza em valores próximos aos observados nas etapas de saturação.

#### 5.5.2.1. Quantificação dos fluidos retidos – etapa de recuperação convencional

Com a diferença de massa do plug antes e depois da recuperação, juntamente com o volume de petróleo recuperado, pôde-se quantificar o petróleo recuperado pela injeção de água e o que permaneceu no plug para ser recuperado com a microemulsão, obtendo assim a eficiência da recuperação convencional em relação ao óleo original *in place* (Tabela 12).

**Tabela 12.** Quantificação do petróleo após recuperação convencional.

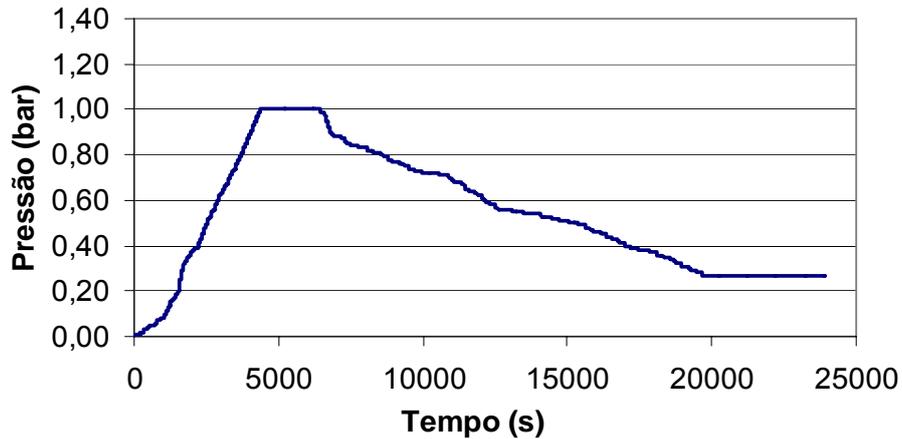
Plug	Petróleo recuperado (g)	Petróleo residual (g)	Eficiência de recuperação (%)
01	6,34	3,71	63,08
02	4,17	4,67	47,33
03	9,56	6,79	58,47
04	11,03	4,19	72,47

Analisando-se a Tabela 12, pôde-se observar que apesar dos arenitos da mesma formação apresentarem características físicas semelhantes, as eficiências de deslocamento são diferentes. Este fato pode ser explicado pela provável formação de caminhos preferenciais nos plugs diminuindo a eficiência de varrido, mesmo tomando-se todas as precauções para minimizá-los, como a utilização de uma baixa vazão de injeção e a execução do ensaio com o eixo axial do plug na vertical.

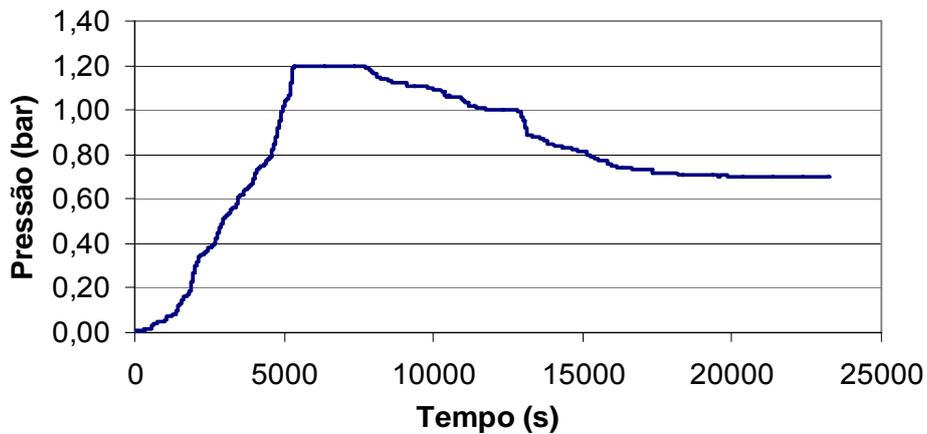
As elevadas eficiências de recuperação em comparação com reservatórios reais se justificam pelo fato do testemunho ter sido recentemente saturado com petróleo e não por um processo lento de migração, fazendo com que este ainda não tenha se estabilizado nos poros da formação ficando mais passível de ser extraído.

### 5.5.3 Etapa de recuperação com microemulsão

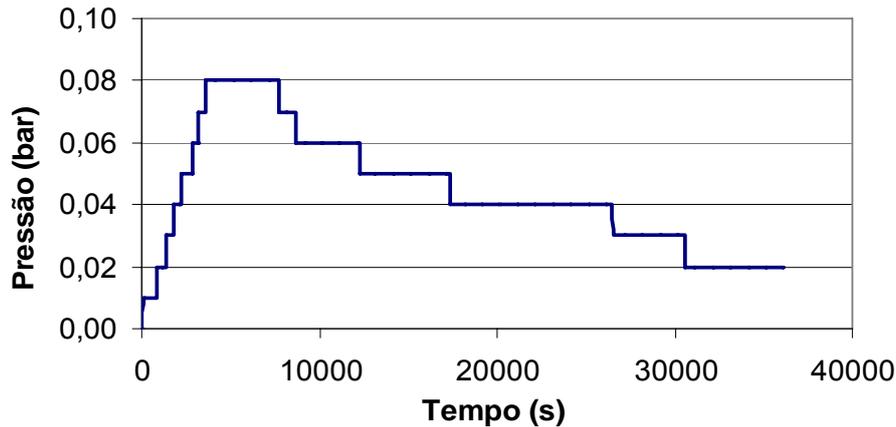
Nesta etapa fez-se a injeção a vazão constante com o acompanhamento da variação da pressão (Figuras 41 a 44) de cada microemulsão estudada em dois diferentes arenitos, para que posteriormente seja avaliada a eficiência de deslocamento entre as microemulsões bem como o comportamento desta em cada formação.



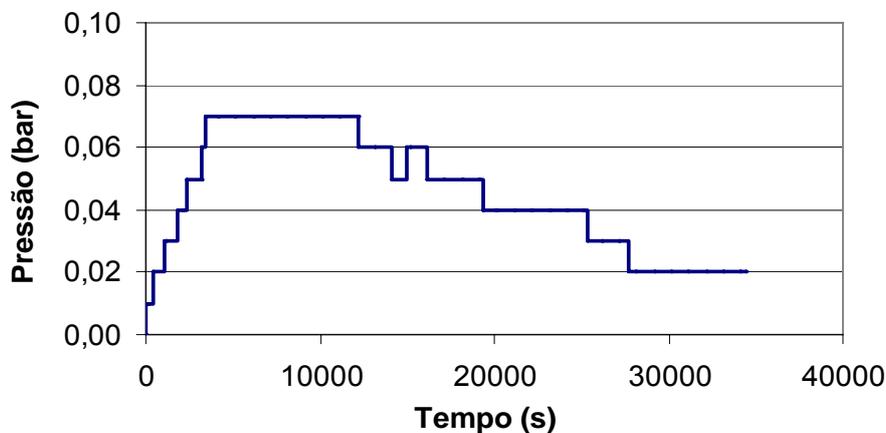
**Figura 41.** Variação da pressão na recuperação com microemulsão para o plug 01.



**Figura 42.** Variação da pressão na recuperação com microemulsão para o plug 02.



**Figura 43.** Variação da pressão na recuperação com microemulsão para o plug 03.



**Figura 44.** Variação da pressão na recuperação com microemulsão para o plug 04.

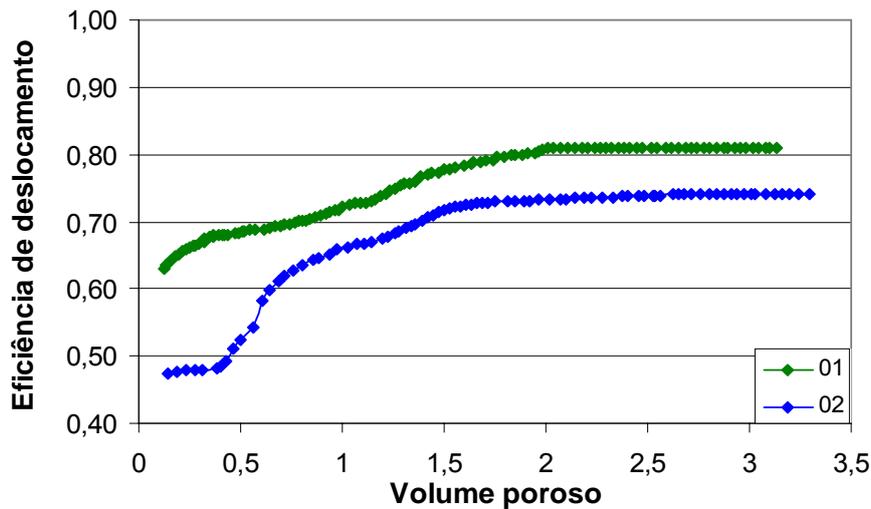
Analogamente às recuperações com água, ocorre um aumento gradativo da pressão no início da injeção, necessário para promover o deslocamento dos fluidos presentes no plug. Com o passar do tempo de recuperação, as resistências oriundas dos fluidos do reservatório vão sendo transpostas e a pressão decresce até se estabilizar. Estes valores são inferiores ao da recuperação com água, com exceção para o plug 2, que pode ser justificado pela heterogeneidade do testemunho e pela menor recuperação do petróleo no método convencional.

#### 5.5.3.1. Quantificação dos fluidos retidos – etapa de recuperação avançada

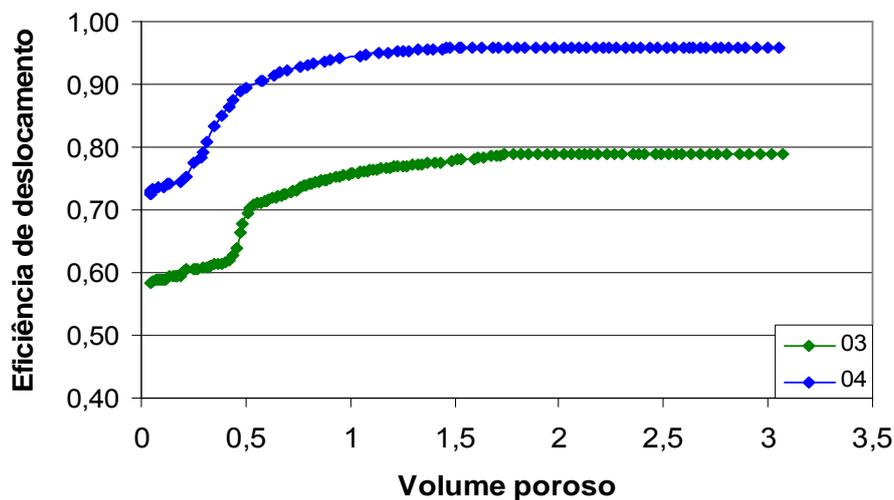
O fluido recuperado foi coletado em amostras de aproximadamente 1 mL para acompanhamento da eficiência de deslocamento ( $E_d$ ) com o volume injetado de microemulsão, onde  $E_d$  é calculado em função da massa de óleo recuperada na amostra de 1mL e do óleo original *in place*.

A quantidade de microemulsão é função do volume poroso do testemunho onde esta foi injetada. Optou-se por delimitar o montante de 3 volumes porosos, pois geralmente após este valor a eficiência de deslocamento torna-se mínima, não justificando o tempo despendido nem o valor agregado gasto para este tipo de operação.

As Figuras 45 e 46 mostram os gráficos da eficiência de deslocamento em função do volume poroso injetado nos arenitos Assu e Botucatu.



**Figura 45.** Eficiência de deslocamento para os testemunhos 01 e 02.



**Figura 46.** Eficiência de deslocamento para os testemunhos 03 e 04.

As curvas apresentadas nas Figuras 45 e 46 mostram que a recuperação dos fluidos não se inicia juntamente com a injeção da microemulsão. Este comportamento

está relacionado à necessidade desta vencer as resistências iniciais oferecidas pelos fluidos originais no plug, impedindo a recuperação imediatamente no início da injeção, resultando no aumento de pressão, conforme observado nas Figuras 41 a 43.

Os gráficos de recuperação para os plugs 01 e 02 não apresentam o mesmo comportamento devido à resistência resultante da maior heterogeneidade da formação Assu, que possui menor porosidade e permeabilidade quando comparada à formação Botucatu.

A similaridade no comportamento da eficiências de deslocamento em função do volume poroso injetado, independente da microemulsão utilizada nos plugs 03 e 04 pode ser explicada pela maior homogeneidade dos grãos e alta porosidade desta formação, o que permite a microemulsão percolar uma maior área no testemunho.

A Tabela 13 apresenta as quantidades de petróleo após a recuperação com microemulsão, bem como a eficiência de deslocamento relativo ao óleo original in place.

**Tabela 13.** Quantificação do petróleo após recuperação avançada.

<b>Plug</b>	<b>Tensoativo da microemulsão</b>	<b>Petróleo recuperado (g)</b>	<b>Petróleo residual (g)</b>
01	SCO	1,80	1,91
02	BS	2,38	2,29
03	SCO	3,34	3,45
04	BS	3,56	0,63

A microemulsão que utilizou o tensoativo BS recuperou uma maior fração do óleo residual em ambas formações rochosas, sendo a provável justificativa para este comportamento o fato da matéria prima do SCO também ser um componente da mistura de óleos utilizados na formulação do tensoativo BS.

As eficiências de deslocamento total e para as recuperações convencionais e avançadas são apresentadas na Tabela 14.

**Tabela 14.** Eficiências de deslocamento.

<b>Plug</b>	<b>Eficiência de deslocamento com água (%)</b>	<b>Eficiência de deslocamento com microemulsão (%)</b>	<b>Eficiência de deslocamento total (%)</b>
01	63,08	17,87	80,95
02	47,33	26,88	74,21
03	58,47	20,42	78,89
04	72,47	23,42	95,89

A Tabela 14 mostra que maiores eficiências de deslocamentos foram obtidas para as microemulsões de BS, em ambos arenitos. Para o plug 02 pode-se justificar esse fato pela provável formação de caminhos preferenciais na recuperação convencional, que contribuiu para a menor eficiência de deslocamento com água dentre todos os testemunhos, sobrando uma maior parcela de óleo residual susceptível à recuperação avançada.

Para a formação Botucatu, mesmo com a menor eficiência de deslocamento pelo método convencional, o BS se mostrou mais eficiente em deslocar o óleo residual aprisionado nos poros, promovendo uma maior eficiência de deslocamento com microemulsão e, conseqüentemente, a melhor eficiência total de deslocamento, recuperando quase todo petróleo presente no testemunho 04.

Mesmo possuindo permeabilidade e porosidade sensivelmente diferentes entre as formações estudadas, os plugs 02 e 04 apresentaram as maiores eficiências de deslocamento com microemulsão, evidenciando que a quantidade de petróleo recuperado nesta etapa é devida a capacidade da microemulsão em varrer o óleo da formação.

Entre todos os plugs avaliados, o 01 apresentou a segunda maior eficiência de deslocamento total devido ao alto valor na recuperação convencional, onde apresentou a maior pressão, fazendo com que a água varresse de melhor forma o testemunho, aumentando o deslocamento de petróleo.

A Tabela 15 apresenta as porcentagens cumulativas do óleo original *in place* recuperado em função do volume poroso de microemulsão injetado.

**Tabela 15.** Percentual cumulativo recuperado.

Plug	Volume poroso injetado									
	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,50	3,00
01	3,08	5,32	6,66	8,98	11,65	14,61	16,25	17,73	17,85	17,87
02	0,55	5,05	15,19	18,68	20,82	24,29	25,63	25,94	26,52	26,86
03	2,18	10,42	14,98	17,22	18,52	19,40	20,40	20,41	20,41	20,42
04	4,71	16,87	20,22	21,86	22,81	23,31	23,38	23,39	23,40	23,42

No plug 01, a elevada recuperação de óleo com apenas 0,25 volumes porosos injetados quando comparado ao plug 02, deve-se a provável retenção de petróleo próximo a saída do testemunho acumulado no final da recuperação convencional.

De um modo geral, a formação Assu necessita de aproximadamente 1,50 volumes porosos para que o maior montante de óleo seja recuperado, respectivamente 14,61 e 24,29% para os plugs 01 e 02. Para o arenito Botucatu a eficiência de deslocamento com apenas 1,00 volume poroso já é próxima a máxima obtida.

Em ambos arenitos a continuidade da injeção após as quantidades descritas acima, leva a uma recuperação de aproximadamente 3% do óleo original *in place*, valor este desprezível frente ao custo da microemulsão e ao tempo despendido nesta operação.

.....  
6. Conclusões  
.....

## 6. Conclusões

O trabalho apresentado propôs o desenvolvimento de um fluido microemulsionado estável ao contato com a alta salinidade presente na água de um reservatório e que apresentasse eficiência de deslocamento maior do que a alcançada pela recuperação convencional. Para isso utilizou-se água do mar como referência e foram avaliados parâmetros como razão C/T e salinidade, tipos de tensoativos e cotensoativos e formação rochosa.

Embora esta técnica ainda esteja sendo desenvolvida em escala de bancada, a mesma abre uma grande possibilidade de encontrar uma aplicação viável dentro do domínio da recuperação de petróleo. As conclusões pertinentes a este trabalho estão descritas a seguir:

✓ A razão C/T expressa de forma direta a relação cotensoativo e tensoativo do sistema, e como o primeiro tem o papel de estabilizar as repulsões eletrostáticas das cabeças dos tensoativos, é evidente que esta razão não pode ser diminuída por faltar cotensoativo para estabilizar as microemulsões, nem alta por diminuir a quantidade de tensoativo capaz de formar a região de W IV. Por este fato neste trabalho a razão ideal foi igual a 2.

✓ O efeito da salinidade no sistema de microemulsão foi estudado e pôde-se concluir que quanto maior a quantidade de sais dissolvidos na fase aquosa, menor é a tendência de formação da microemulsão O/A, parâmetro primordial na definição dos tensoativos e suas respectivas composições, para serem aplicados na recuperação.

✓ Dentre os tensoativos iônicos e não-iônicos estudados, os mais propícios a formar microemulsão rica em água foram o SCO e BS por serem altamente solúveis em água, o que é forte justificativa para a formação de microemulsão do tipo O/A. Apesar do P11N ser o tensoativo não-iônico mais solúvel em água o mesmo não apresentou microemulsão O/A, provavelmente por possuir alta solubilização em relação ao querosene, dificultando a formação da microemulsão O/A e favorecendo a A/O.

✓ Observou-se que o cotensoativo precisa apresentar uma estrutura que garanta o equilíbrio entre a sua solubilidade na água e no óleo para permitir sua presença na

interface da microemulsão. É por isto que o melhor cotensoativo estudado foi o n-butanol.

✓ Pela análise granulométrica das formações rochosas em estudo, o arenito Botucatu é mais homogêneo, com predominância da fração de finos, o que explica sua porosidade ser elevada em relação ao arenito Assu, que possui uma fração de grãos médio e grossos em aproximadamente 70%. O arenito Botucatu mostrou-se mais favorável ao processo de extração, possivelmente devido aos altos valores de permeabilidade e porosidade quando comparados à formação Assu.

✓ A viabilidade da recuperação avançada é delimitada pela quantidade de microemulsão injetada. Neste trabalho a maior eficiência de deslocamento foi atingida utilizando-se o sistema contendo o tensoativo BS, injetando-se 1,0 volume poroso no arenito Botucatu e 1,5 no arenito Assu.

.....  
7. Referências Bibliográficas  
.....

## 7. Referências Bibliográficas

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

ALVEAL, C. Evolução da indústria de petróleo : a grande transformação. Apostila didática. Instituto de Economia da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2003.

ATTWOOD, D.; ELWORTHY, P. H.; KAYNE, S. B. Membrane osmometry of solulized systems. *The Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 1971. v.23, p. 77-84.

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

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

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

BARROS NETO, E. L. *Extração de cobre utilizando microemulsões: otimização e modelagem*. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BINKS, B. P.; ESPERT, A.; FLETCHER, P. D. I.; SOUBIRAN L. Phase behaviour of microemulsions stabilized by double chain cationic surfactants and alcohol co-surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineer Aspects*, v. 212, p. 135-145, 2002.

CASTRO DANTAS, T. N. de; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. de A. Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion. *Water Research*, v. 35, p. 2219-2224, 2001.

CRAFT, B.C.; HAWKINS, M.F. *Applied petroleum reservoir engineering*. Second edition, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1991.

FARAH, M. A. Caracterização do petróleo e seus derivados - Programa Trainees Petrobras 2002 - Engenheiro de processamento júnior. Rio de Janeiro, RJ. 2003.

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

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

GOMIDE, R. *Operações unitárias – operações com sistema sólidos granulares*. Edição do autor, v.1, 1983.

GRIFFIN, W. C. *Journal Society Cosmdic Chemical*. v. 1, p. 311, 1949. In: MOURA, M. C. P. A. *Otimização do processo de recuperação do cromo de efluentes d curtume por microemulsões no extrator Morris*. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

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

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

- LANGE, K. R. *Surfactants – a practical handbook*. Hanser Gardner Publications. Cincinnati, 1999.
- LEUNG, R.; SHAH, D. O. Solubilization and phase equilibria of water-in-oil microemulsion. *J. Colloid and Interface Sci*, v.12, p. 321-329, 1987.
- LEVITT, D. B.; JACKSON, A. C.; HEINSON, C.; BRITTON, L. N; MALIK, T.; DWARAKANATH, V.; POPE, G. A. Identification and evaluation of high-performance EOR surfactants. *SPE* n° 100089, 2006.
- LIU, Q.; DONG, M.; ZHOU, W.; AYUB, M.; ZHANG, Y. P.; HUANG, S. Improved oil recovery by adsorption-desorption in chemical flooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.43, p. 75-86, 2003.
- MAITLAND, G. C. Oil and gas production. *Schlumberger Cambridge Research, Current Opinion in Colloid and Surfaces Science*, v.5, p.301-311, United Kingdom, 2000.
- MARTEL, R.; HÉBERT, A.; LEFEBVRE, R.; GÉLINAS, P.; GABRIEL, U. Displacement and sweep efficiencies in a DNAPL recovery test using micellar and polymer solutions injected in a five-spot pattern. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 75, p. 1-29, 2004.
- MARTINS, F. B., FERREIRA, P. M. V., FLORES, J. A. A., BRESSANI, L. A., BICA, A. V. D. Interaction between geological and geotechnical investigations of a sandstone residual soil. *Engineering Geology*, v. 78, p. 1-9, 2005.
- MEYERS, K. O.; SALTER, S. J. The effect of oil/brine ratio on surfactant adsorption from microemulsion. *SPE* n° 8989, 1981.
- MILNER, H. B. *Sedimentary petrography*. George Allen & Unwin Ltd, fourth edition. London, 1962.
- MORRETO, E.; FETT, R.. *Óleos e gorduras vegetais*. 2ª Edição, Editora da UFSC. Florianópolis, 1989.

NÓBREGA, G. A. S. *Remoção de água do gás por absorção utilizando sistemas microemulsionados*. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

PELIZZETTI, E.; PRAMURO, E. Analytical applications of organized molecular assemblies. *Analytica Chimica Acta*, v. 169, p.1-29, 1985.

PETROBRAS. Espaço conhecer: Sobre o petróleo – origem e perspectivas, ago 2006. Disponível em: <<http://www2.petrobras.com.br>>

PETRUCCI, E. G. R. *Materiais de Construção*. Editora Globo, 12ª edição. São Paulo, SP, 1998.

POLIZELI, M. A.; TELIS, V. R. N.; AMARAL, L. Q.; FEITOSA, E. Formation and Characterization of Soy Bean Oil/Surfactant/Water Microemulsions. *Colloids and Surfaces A: Eng. Aspects*, v.281, p. 230-236, 2006.

PRINCE, L. M. *Microemulsion: theory and practice*. Academic Press, New York, 1977.

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

ROSANO, H. L.; CAVALLO, J. L.; LYONS, G. B. *Mechanism of formation of six microemulsion systems*, in: ROSANO, H. L.; CLAUSE, M. C. *Microemulsion systems*. Marcel Dekker Inc., New York, 1987.

ROSEN, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 1ª ed., New York: Interscience Publication, 1978.

RUPPRECHT, H; FUCHS, G. Interactions of phenolic compounds with polyethylene glycols. *Colloids and Surfaces*, v.6, p.175-187, 1978.

SPEIGHT, J. G. *Handbook of petroleum analysis*. John Wiley & Sons, New York, 2001.

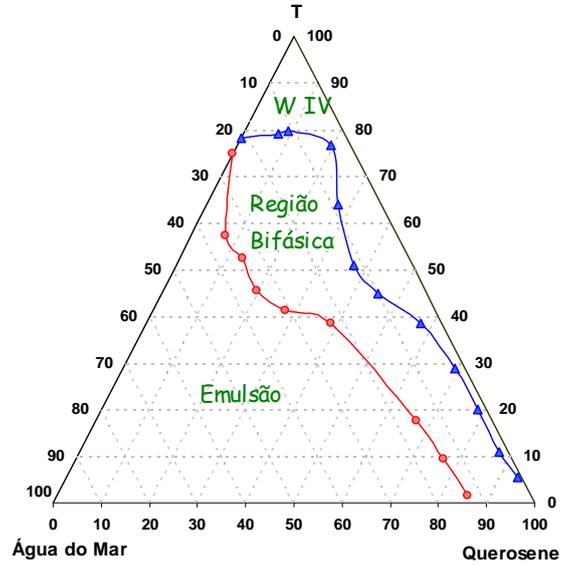
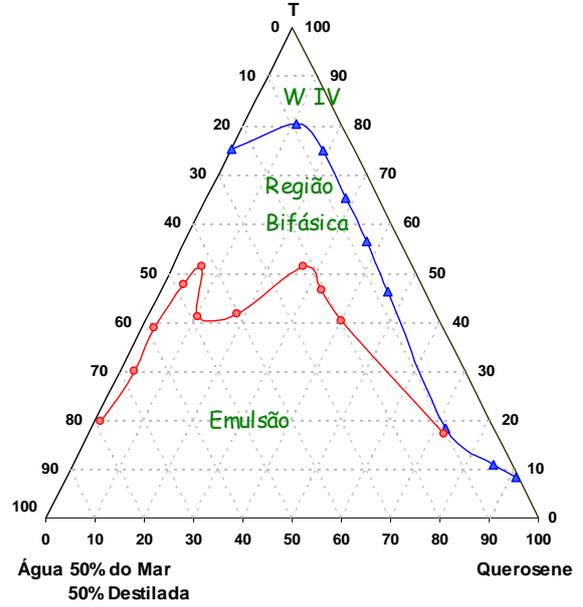
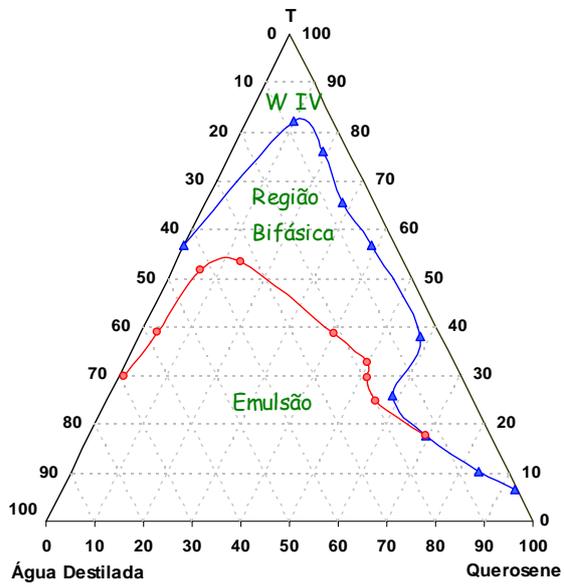
- SHINODA, K.; NAKAGAWA, B.; TAMAMUSHI, B.; ISEMURA, T. Colloid surfactants. New York, Dekker, 1963.
- SCHULMAN, J. H.; MONTAGUE, J. H. Formation of microemulsions by amino alkyl alcohols. *Academy Science*. v. 92, p. 366, 1958.
- SLATER, A. C. *Geologia para engenheiros*. Editora LEP, v.1, p.35. São Paulo, 1957.
- SKAUGE, A.; PALMGREN, O. Phase behavior and solution properties of ethoxylated anionic surfactants. *SPE* n°18499, 1989.
- SZKLO, A. S. *Fundamentos do refino de petróleo*. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2005.
- THOMAS, J. E., *Fundamentos de engenharia de petróleo*. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.
- WEEST, C. C.; HARWELL, J. H. Surfactants and subsurface remediation. *Environmental Science and Technology*, v.26, p. 2324-2330, 1992.
- VIANA, F. A. *Obtenção de novos tensoativos a partir de óleos vegetais: processo, caracterização e avaliação econômica*. 1994. Dissertação (Mestrado em engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- VOGEL, A. I. *Química orgânica: análise orgânica qualitativa*. 3ª ed., Livro Técnico S.A, São Paulo, 1983.
- YANGMING, Z.; HUANXIN, W.; ZULIN, C.; QI, C. Compositional modification of crude oil during oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 38, p.1-11, 2003.

.....  
Anexos  
.....

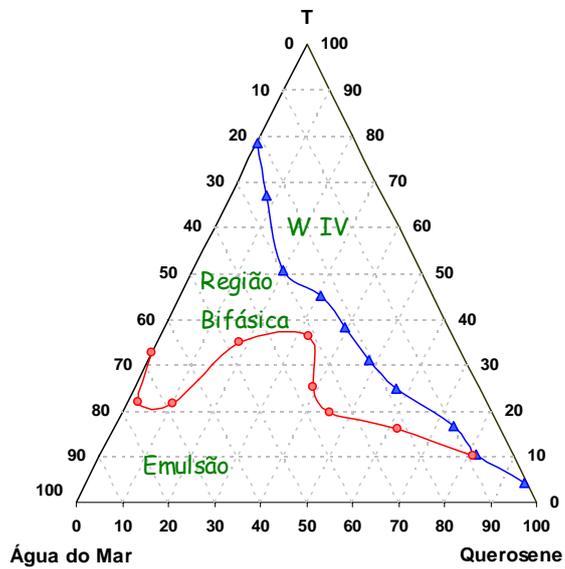
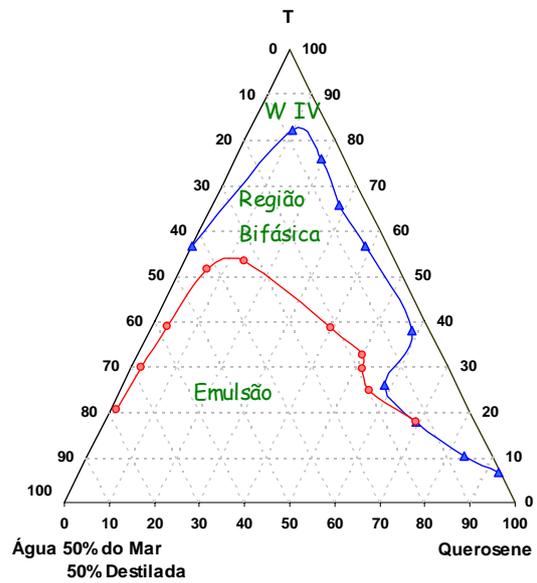
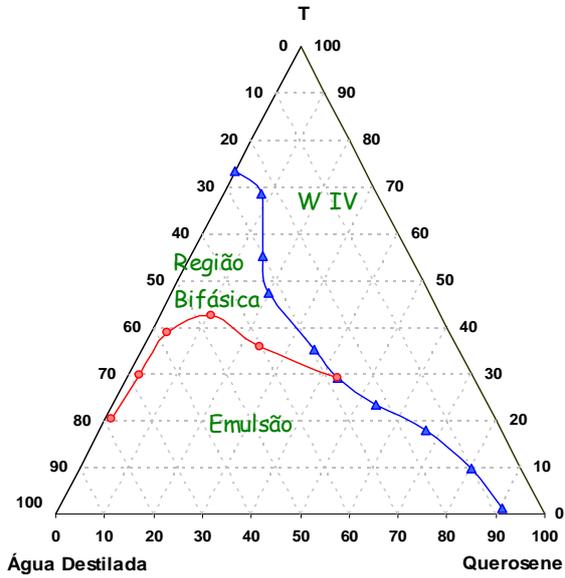
**Anexo 1.** Visão geral do sistema de injeção de fluidos.



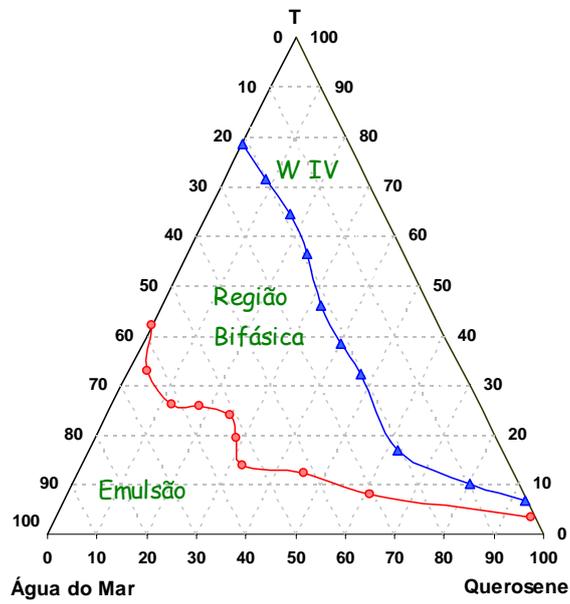
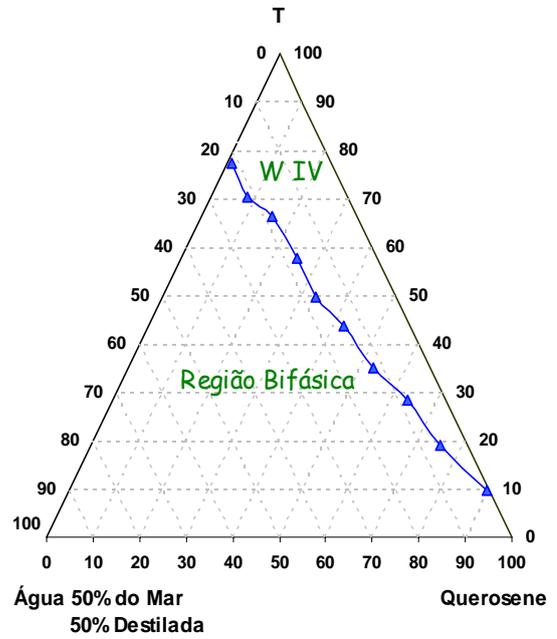
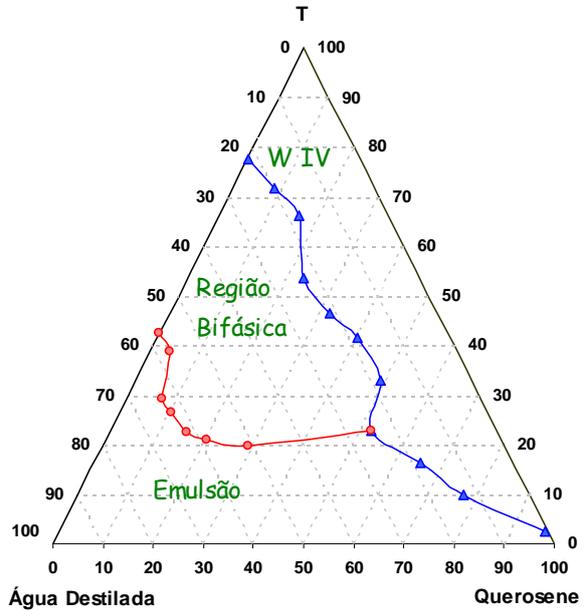
## Anexo 2. Efeito da salinidade utilizando-se o tensoativo P6C.



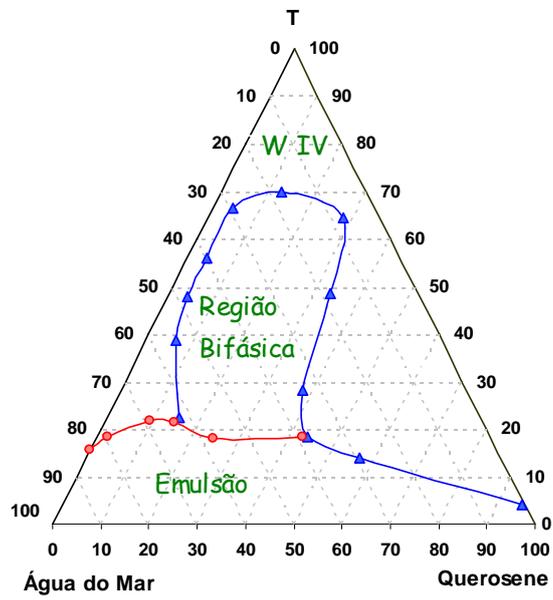
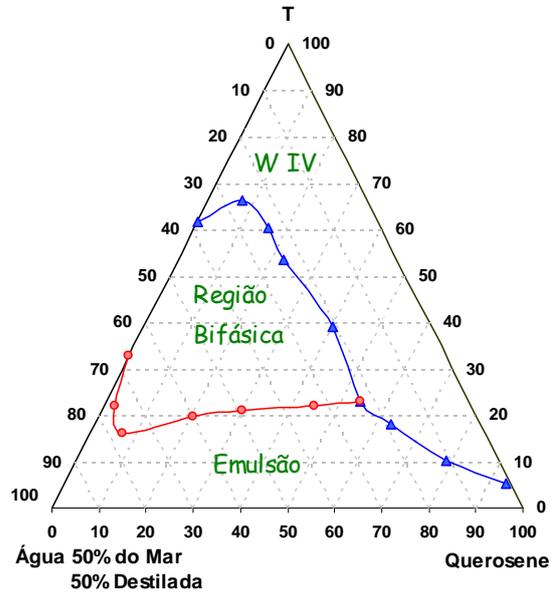
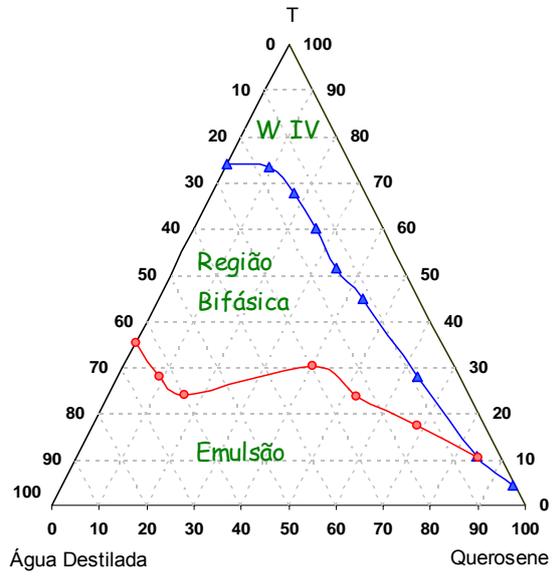
**Anexo 3.** Efeito da salinidade utilizando-se o tensoativo P5N.



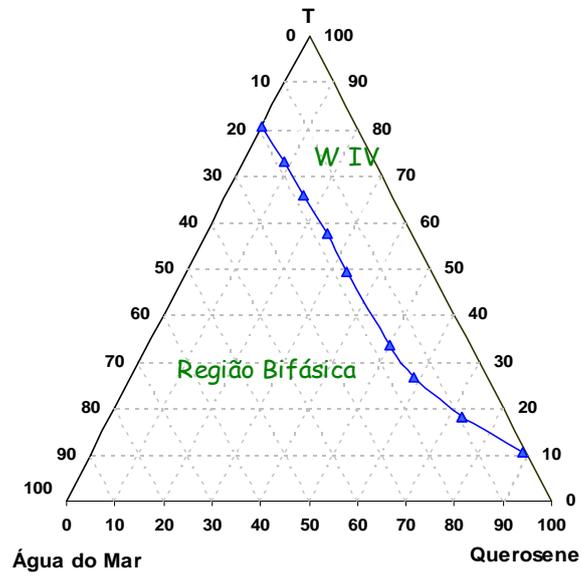
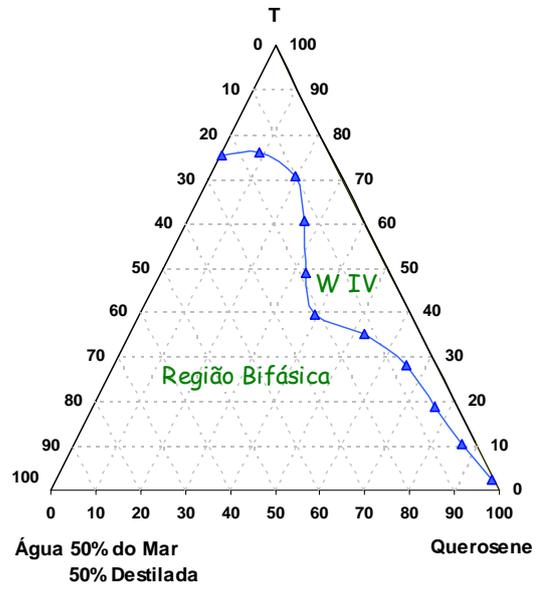
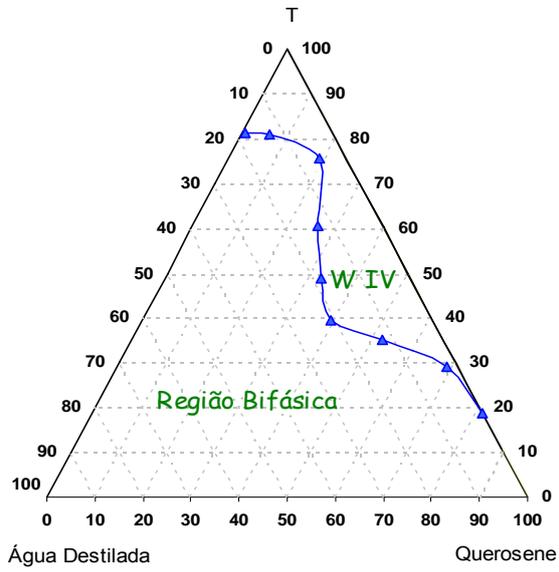
**Anexo 4.** Efeito da salinidade utilizando-se o tensoativo P7N.



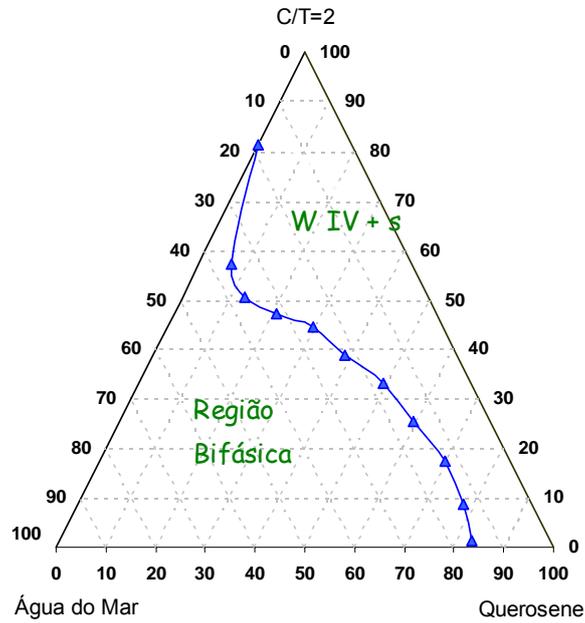
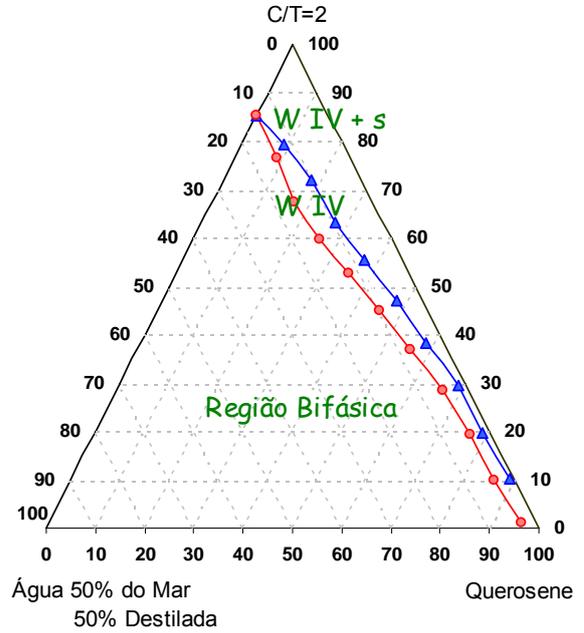
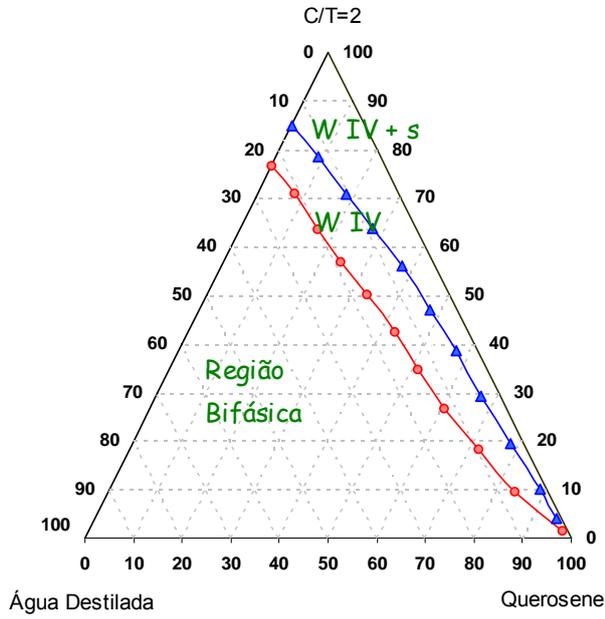
**Anexo 5.** Efeito da salinidade utilizando-se o tensoativo P9N.



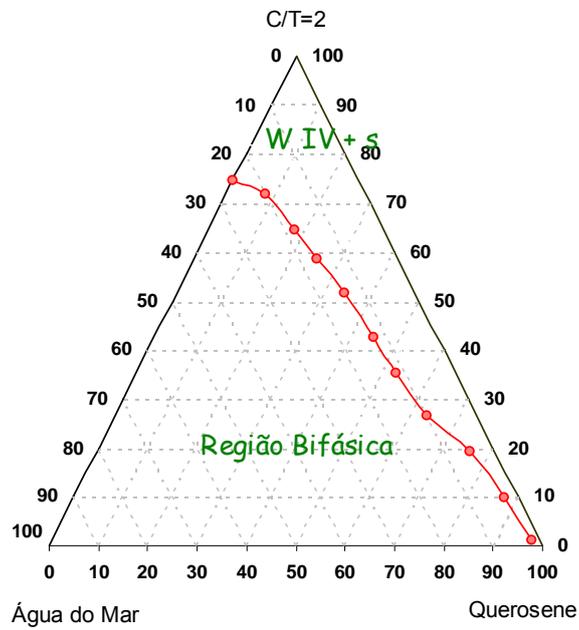
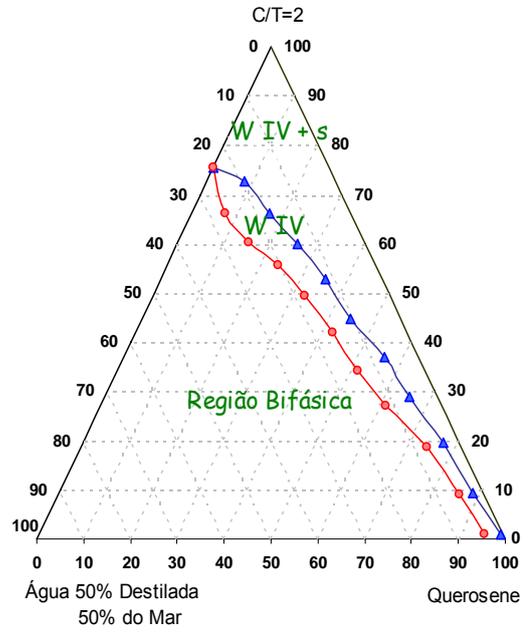
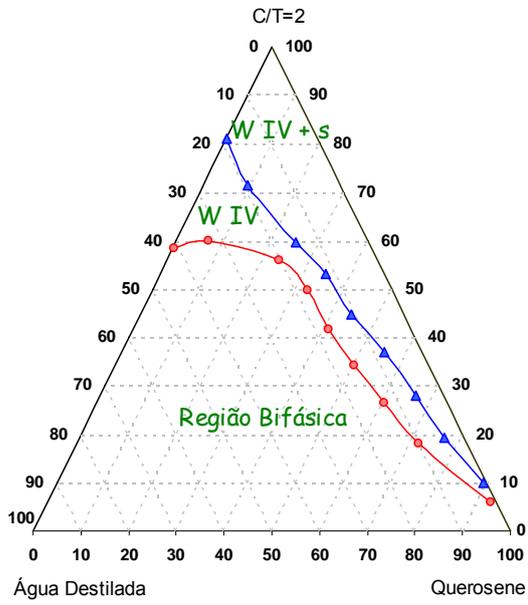
Anexo 6. Efeito da salinidade utilizando-se o tensoativo P11N.



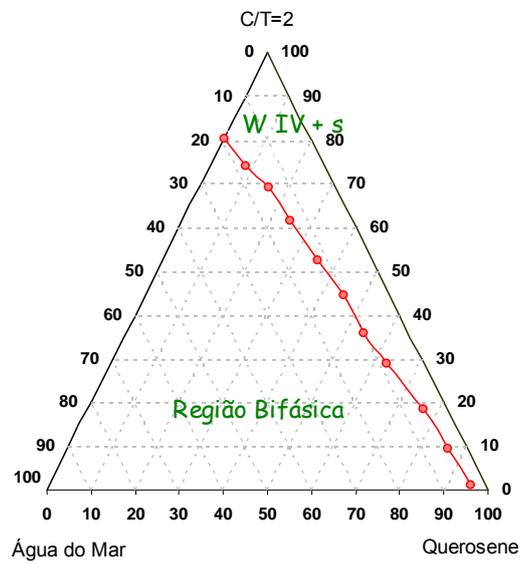
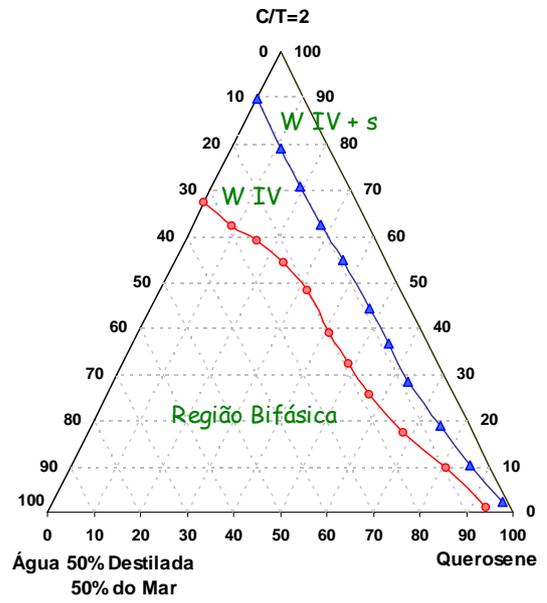
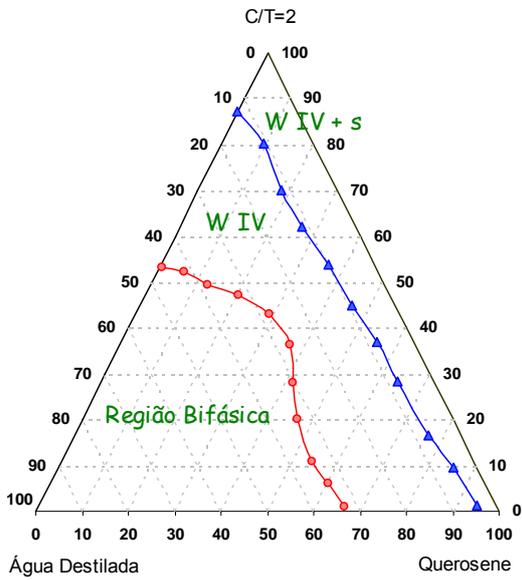
**Anexo 7.** Efeito da salinidade utilizando-se o tensoativo SSO.



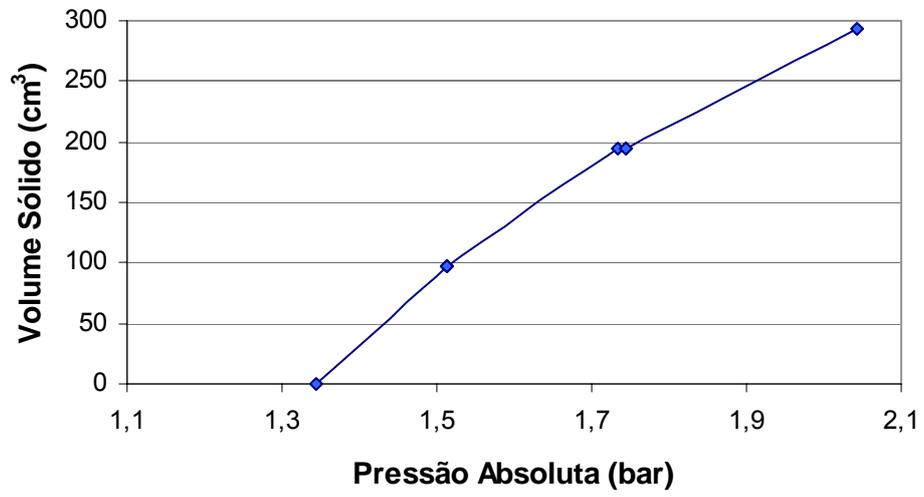
Anexo 8. Efeito da salinidade utilizando-se o tensoativo SSuO.



**Anexo 9.** Efeito da salinidade utilizando-se o tensoativo SMO.



**Anexo 10.** Curva de calibração do porosímetro.



**Anexo 11.** Curva de calibração para a concentração de petróleo.

