

Dissertação de Mestrado

NANOEMULSÕES APLICADAS À RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Tamyris Thaise Costa de Souza

Natal, Agosto de 2013

Tamyris Thaise Costa de Souza

**NANOEMULSÕES APLICADAS À RECUPERAÇÃO
AVANÇADA DE PETRÓLEO**

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

Natal/ RN
Agosto/2013

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / DEQ
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolás Sólino".

Souza, Tamyris Thaise Costa de.

Nanoemulsões aplicadas à recuperação avançada de petróleo/ Tamyris Thaise Costa de Souza. - Natal, 2013.

92 f.: il.

Orientador: Tereza Neuma de Castro Dantas.

Co-orientador: Afonso Avelino Dantas 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. Petróleo - Dissertação. 2. Emulsões - Dissertação. 3. Adsorção - Dissertação. 4. Reologia - Dissertação. 5. Polímeros - Dissertação. I. Dantas, Tereza Neuma de Castro. II. Dantas Neto, Afonso Avelino. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 665.6(043.3)

SOUZA, Tamiris Thaise Costa de – Nanoemulsões Aplicadas à Recuperação Avançada de Petróleo. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª.Tereza Neuma de Castro Dantas

Coorientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

RESUMO: A exploração de petróleo está a cada dia em circunstâncias mais adversas, no que diz respeito à profundidade dos poços como também, em relação à fluidez do óleo. Os reservatórios de descobertas recentes não possuem energia própria para produzir ou os métodos convencionais não são eficientes para fazer com que esses reservatórios tenham uma vida útil elevada, devido a alterações das propriedades físico-químicas, como por exemplo a viscosidade, que torna o deslocamento do óleo pelos poros do reservatório até a superfície cada vez mais complexo. O presente trabalho tem como objetivo estudar a preparação, caracterização e a utilização de nanoemulsões obtidas a partir de sistemas microemulsionados, com e sem a presença de polímero. Esses sistemas foram aplicados como método químico de recuperação de petróleo, com o intuito de obter maior eficiência de volume de óleo deslocado. O interesse por esse tipo de sistema existe devido a sua baixa tensão superficial, o pequeno tamanho de gotícula e, principalmente, pelo baixo percentual de matéria ativa presente em sua composição. Os ensaios realizados para caracterizar esses sistemas foram: aspecto físico, medidas de tamanho de gotícula, índice de polidispersão, tensão superficial, pH e condutividade. Ensaios de reologia e de adsorção dos sistemas foram realizados com o objetivo de avaliar sua influência na recuperação de petróleo. Os ensaios de recuperação foram realizados em um equipamento que simula as condições de um reservatório de petróleo, utilizando plugs de rocha arenito Botucatu. Esses plugs foram saturados com salmoura (KCl 2%) e com petróleo proveniente da Bacia Potiguar do campo de Ubarana. Após essas etapas foi realizada a recuperação convencional utilizando a salmoura e, por último, foi injetada, a nanoemulsão, como método de recuperação avançada. Os sistemas obtidos variaram de 0% à 0,4% de polímero. Os ensaios de tamanhos de partícula obtiveram como resultado uma variação de 9,22 a 14,8 nm, caracterizando que as nanoemulsões estão dentro da faixa de tamanho inerente a esse tipo de sistema. Para ensaios de tensão superficial os valores foram na faixa de 33,6 a 39,7 dynas/cm, valores semelhantes à microemulsões e bem abaixo da tensão superficial da água. Os resultados obtidos para os valores de pH e condutividade se mantiveram estáveis ao longo do tempo de armazenamento, essa avaliação indica estabilidade das nanoemulsões estudadas. O teste de recuperação avançada utilizando nanoemulsão com baixo percentual de matéria ativa obteve como resultado de eficiência de deslocamento 39,4%. Porém esse valor foi crescente, de acordo com o aumento do percentual de polímero na nanomeulsão. Os resultados de eficiência de deslocamento de petróleo estão diretamente relacionados com o aumento da viscosidade das nanoemulsões. A nanoemulsão V (0,4% polímero) é o sistema mais viscoso dentre os analisados, e obteve o maior percentual de óleo deslocado (76,7%), resultando na maior eficiência de deslocamento total (90%). Esse estudo mostrou o potencial de sistemas nanoemulsionados, com e sem polímeros, na recuperação avançada de petróleo. Eles apresentam algumas vantagens com relação a outros métodos de recuperação avançada, como: o baixo percentual de matéria ativa, baixo índice de adsorção do polímero, dissolvido em nanoemulsão, na rocha e alta eficiência de recuperação.

Palavras-Chave: nanoemulsão, poliacrilamida, recuperação avançada de petróleo, reologia.

Tamyris Thaise Costa de Souza

**NANOEMULSÕES APLICADAS À RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE
PETRÓLEO**

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

Aprovado (a) em: 07 de Agosto de 2013



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



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



Dr. Túlio Ytérbio Fernandes Vale
Membro Externo - Petrobras

ABSTRACT

The exploitation of oil each day is most adverse circumstances, with regard to the depth of the wells and also in relation to the fluidity of the oil. The reservoirs of recent discoveries have no own power or to produce conventional methods are not efficient for making such shells to have a long service life due to changes in the physicochemical properties such as viscosity, which makes the displacement of the pores of the oil reservoir to the surface increasingly complex. The present work aims to study the preparation, characterization and use of nanoemulsions obtained from microemulsion systems, with and without the presence of polymer. These systems have been applied as a method of oil recovery chemicals, in order to achieve greater efficiency in the volume of oil displaced. Interest in this type of system is due to its low surface tension, the small droplet size, and especially by the low percentage of active material present in its composition. The tests performed to characterize these systems were to assess the physical aspect, measures droplet size, polydispersity index, surface tension, pH and conductivity. Testing rheology and adsorption systems were performed in order to evaluate its influence on oil recovery. The recovery experiments were performed on a machine that simulates the conditions of an oil reservoir, using plugs Botucatu sandstone rock. These plugs were saturated with brine (2% KCl) and oil from the Potiguar field Ubarana. After these steps was carried out using the conventional recovery brine and finally was injected into the nanoemulsion, as a method for enhanced recovery. The systems ranged from 0% to 0.4% of polymer. Assays particle size obtained as a result of a variation from 9.22 to 14.8 nm, characterized nanoemulsions that are within the size range inherent in this type of system. For testing surface tension values were in the range 33.6 to 39.7 dyne / cm, these microemulsions and the like to well below the surface tension of water. The results for the conductivity and pH were stable throughout the storage time, this evaluation indicates stability of nanoemulsions studied. Recovery testing using advanced nanoemulsion with a low percentage of active material obtained as a result of displacement efficiency 39.4%. However, this amount was increased according to the increase in the percentage of polymer in nanomeulsão. The results of oil displacement efficiency are directly related to increased viscosity of the nanoemulsion. The nanoemulsion V (0.4% polymer) is the most viscous among analyzed, and showed the highest percentage of oil displaced (76.7%), resulting in greater efficiency total displacement (90%). This study demonstrated the potential nanoemulsionados systems with and without polymers in enhanced oil recovery. They have some advantages over other methods of enhanced recovery, as the low percentage of active matter, low rates of adsorption of the polymer dissolved in nanoemulsion, the rock and high recovery efficiency.

Keywords: *nanoemulsion, polyacrylamide, enhanced oil recovery, rheology*

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho, em especial, a meus pais, **Edilson José de Souza e Lucielma Costa de Moura e Souza** e ao meu irmão **Thalisson Costa de Souza**, pelo apoio, dedicação e confiança em todas as etapas da minha vida.*

*Aos meus tios **Evanilton José de Souza e Darlene Oliveira Rebouças de Souza** por todo o apoio e importância para comigo durante toda minha formação.*

*Aos meus padrinhos **Antônio Rivaldo Ferreira e Lúcia de Fátima Ferreira** pela presença, amor e conselhos dedicados a mim.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao pai celestial, por suas bênçãos, que me deram força e perseverança para concluir esta dissertação.

Agradeço aos meus pais, Edílson José de Souza e Lucielma Costa de Moura e Souza, pelo apoio e confiança em mim depositada.

Agradeço a Professora Doutora Tereza Neuma de Castro Dantas pela orientação, conselhos e advertências, que me ajudaram a chegar ao fim deste trabalho, bem como para meu crescimento profissional.

Agradecimento especial à doutoranda e amiga Ana Paula Justino Soares pela colaboração para o desenvolvimento desta dissertação. Agradeço pela ajuda desde a fase experimental até o documento escrito, bem como o apoio amigo nos momentos difíceis.

A estudante Rayanna Assunção pela ajuda e eficiência nos ensaios de adsorção.

Aos estudantes Raynersson Alex Bezerril e Glauco Maia pelo apoio nos ensaios de recuperação.

A minha amiga e irmã Patricia Borja Florentino pelo ombro amigo nos momentos difíceis.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Tecnologia de Tensoativos pelo apoio e troca de conhecimentos, em especial aos amigos Jéssica Fernandes, Erileide Cavalcanti, Júlia Maia, Paulo Vitor Alves, Valdeir Lira, Igor Aires, Yuri Kamosaki, Rosemiro Barros, Kaline Arruda e Ewerton Richard.

Agência Nacional de Petróleo – ANP, em especial ao PRJ-14, pelo apoio financeiro e por incentivar os estudos na área de petróleo e gás.

Ao PPGEQ, LTT e ao NUPEG pela estrutura.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	2
2. ASPECTOS TEÓRICOS	5
2.1. Tensoativos	5
2.1.1. Classificação	5
2.1.1.1. Tensoativos aniônicos.....	6
2.1.1.2 Tensoativos catiônicos.....	6
2.1.1.3 Tensoativos anfóteros	7
2.1.1.4. Tensoativos não iônicos.....	7
2.2. Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL).....	7
2.3. Emulsões	8
2.4. Nanoemulsões	9
2.4.1. Tipos de obtenção de nanoemulsões	11
2.4.2. Métodos de alta energia de emulsificação	11
2.4.3. Métodos de baixa energia de emulsificação.....	12
2.4.4. Emulsificação espontânea	13
2.5. Polímeros	14
2.5.1. Poliacrilamida	14
2.6. Aspectos gerais sobre petróleo.....	15
2.7. Propriedades que influenciam na recuperação de petróleo	16
2.7.1. Porosidade	17
2.7.2. Saturação de fluidos	18
2.7.3. Permeabilidade	19
2.7.4. Viscosidade	21
2.7.5. Modelo de Bingham.....	22
2.7.6. Modelo de Ostwald de Waale (Lei de Potência).....	22
2.7.7. Modelo de Herschel-Bulkley	23
2.7.8. Mobilidade e razão de mobilidade	23
2.8. Eficiência de deslocamento.....	24
2.9. Métodos de recuperação de petróleo.....	25
2.9.1. Métodos convencionais	26
2.9.2. Métodos especiais	27
3. ESTADO DA ARTE	29
3.1. Utilização de tensoativos na recuperação avançada de petróleo.....	29

3.2. Utilização de microemulsão na recuperação avançada de petróleo	30
3.3. Utilização de polímero na recuperação avançada de petróleo	32
3.4. Utilização de nanoemulsão na recuperação avançada de petróleo.....	32
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	34
4.1. Escolha do sistema microemulsionado	34
4.2. Obtenção das nanoemulsões	36
4.3. Caracterização das nanoemulsões	37
4.3.1. Determinação do diâmetro de partícula	37
4.3.2. Tensão superficial	38
4.3.3. Determinação do pH e condutividade	40
4.4. Estudo reológico.....	40
4.5. Obtenção dos plugs de arenito	41
4.6. Porosidade	41
4.7. Granulometria	43
4.8. Ensaio de adsorção	43
4.9. Ensaio de recuperação	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1. Obtenção das nanoemulsões	51
5.2. Diâmetro de Gotícula	53
5.3. Tensão superficial	55
5.1. Determinação do pH e da condutividade das Nanoemulsões	56
5.2. Estudo Reológico	58
5.2.1. Petróleo	58
5.2.2. Nanoemulsões	59
5.3. Porosidade	65
5.4. Granulometria	66
5.5. Ensaio de adsorção	68
5.6. Ensaio de recuperação de petróleo	74
5.7. Efeito da concentração de poliacrilamida sobre a viscosidade aparente e eficiência de deslocamento de petróleo.	82
6. CONCLUSÕES	85
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
ANEXOS	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração referente à classificação dos tensoativos.....	6
Figura 2 - Tipos de emulsões para um sistema óleo e água.	9
Figura 3 - Ilustração dos diferentes tamanhos de gotícula de uma macroemulsão (a esquerda) e de uma nanoemulsão (a direita).	10
Figura 4 – Estrutura da unidade monomérica da poliacrilamida.....	15
Figura 5 - Rocha reservatório contendo três fluidos: óleo, água e gás.....	19
Figura 6 - Comportamento reológico para fluidos independente do tempo	21
Figura 7 - Diagrama Pseudoternário.....	35
Figura 8 – Estrutura do tensoativo Renex 95.	35
Figura 9 - Obtenção de um sistema nanoemulsionado.	36
Figura 10 - Equipamento ZetaPlus (Instrutécnica).....	38
Figura 11 - Tensiômetro Sensadyne.	39
Figura 12 -- Reômetro Haake Mars.....	40
Figura 13 - Plug de arenito da formação Botucatu.....	41
Figura 14 - Sistema de análise de porosidade.....	42
Figura 15 - Equipamento para peneiramento.	43
Figura 16 - Representação do simulador de reservatórios: (a) Fluido de deslocamento; (b) bomba; (c) célula de injeção dos fluidos; (d) transdutor; (e) compressor; (f) estufa; (g) holder; (h) coletor dos fluidos injetados; (i) linha de injeção de fluido; (j) linha de saída de fluidos e (k) manômetro.	46
Figura 17 - Ilustração do equipamento utilizado para simulação de reservatório de petróleo.	50
Figura 18 – Relação entre a concentração de tensoativo em microemulsão e a tensão superficial, através da diluição com água destilada.....	51
Figura 19 – Aspecto físico das nanoemulsões.....	53
Figura 20 - Diâmetro Efetivo (DE) inicial e após 30 dias para as nanoemulsões I a V.....	53
Figura 21 – Influência do pH das nanoemulsões como função da concentração de polímero na nanoemulsão para a mistura inicial e após 30 dias.....	56
Figura 22 - Influência da condutividade das nanoemulsões como função da concentração de polímero na nanoemulsão para a mistura inicial e após 30 dias.....	57
Figura 23 – Comportamento reológico para o Petróleo Ubarana à 30°C.....	59
Figura 24 - Relação entre a taxa e a tensão de cisalhamento para o sistema I e aplicação dos modelos matemáticos	60

Figura 25 - Relação entre a taxa e a tensão de cisalhamento para o sistema II e aplicação dos modelos matemáticos.	60
Figura 26 - Relação entre a taxa e a tensão de cisalhamento para o sistema III e aplicação dos modelos matemáticos.	61
Figura 27 - Relação entre a taxa e a tensão de cisalhamento para o sistema IV e aplicação dos modelos matemáticos.	61
Figura 28 - Relação entre a taxa e a tensão de cisalhamento para o sistema V e aplicação dos modelos matemáticos.	62
Figura 29 - Curva de calibração do porosímetro	65
Figura 30 - Percentual de massa retida do Arenito Botucatu em função do diâmetro do grão retido em cada peneira.	67
Figura 31 - Curva de calibração da absorção molecular da poliacrilamida em nanoemulsão.	68
Figura 32 - Curva de calibração de absorção molecular de poliacrilamida em solução.	69
Figura 33 - Cinética da adsorção da poliacrilamida, em nanoemulsão, no arenito em função do tempo de contato.	70
Figura 34 - Cinética de adsorção de poliacrilamida, em solução, no arenito em função do tempo de contato.	70
Figura 35 - Isotermas de adsorção de poliacrilamida em nanoemulsão.	72
Figura 36 - Isotermas de adsorção de poliacrilamida em solução aquosa.	72
Figura 37 - Eficiência de recuperação convencional e avançada (Nanoemulsão 0,00 % polímero) para o plug P, e fluxo fracionário da produção do fluido de injeção.	76
Figura 38 - Eficiência de recuperação convencional e avançada (Nanoemulsão 0,02 % polímero) para o plug D, e fluxo fracionário da produção do fluido de injeção.	76
Figura 39 - Eficiência de recuperação convencional e avançada (Nanoemulsão 0,10 % polímero) para o plug C, e fluxo fracionário da produção do fluido de injeção.	77
Figura 40 - Eficiência de recuperação convencional e avançada (Nanoemulsão 0,20 % polímero) para o plug J, e fluxo fracionário da produção do fluido de injeção.	77
Figura 41 - Eficiência de recuperação convencional e avançada (Nanoemulsão 0,40 % polímero) para o plug I, e fluxo fracionário da produção do fluido de injeção.	78
Figura 42 - Reologia da nanoemulsão IV, antes de ser injetada para a recuperação e após a etapa de recuperação avançada.	81
Figura 43 - Reologia da nanoemulsão V, antes de ser injetada para a recuperação e após a etapa de recuperação avançada.	81

Figura 44 - Gráfico relacionando a viscosidade das nanoemulsões com a eficiência de deslocamento para o método avançado, bem como a eficiência total.83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação da aplicação do tensoativo de acordo com a faixa de BHL.	8
Tabela 2 – Influência do percentual de polímero no sistema nanoemulsionado estudado.....	52
Tabela 3 – Valores de índice de polidispersão (IP) para as nanoemulsões.	54
Tabela 4 - Valores de tensão superficial das nanoemulsões.....	55
Tabela 5 – Valores da massa específica e °API do petróleo	58
Tabela 6 – Parâmetros dos modelos matemáticos aplicados ao Petróleo e às nanoemulsões. .	63
Tabela 7 - Viscosidade aparente do petróleo, salmoura e das nanoemulsões I a V, contendo polímero de concentração variando de 0 a 0,4 % respctivamente.....	64
Tabela 8 - Valores referentes às dimensões e porosidade de plugs de arenito da formação Botucatu.....	66
Tabela 9 - Dados de granulometria do Arenito, formação Botucatu.....	67
Tabela 10 – Parâmetros das isotermas de adsorção para os modelos de Freundlich e Langmuir.	73
Tabela 11 - Dimensão e porosidade dos plugs utilizados nos ensaios de recuperação de petróleo.	74
Tabela 12 - Valores de saturação da água irreduzível e do óleo inicial.	75
Tabela 13 - Ensaios de recuperação para os plugs selecionados e seus respectivos sistemas para os métodos de injeção de salmoura e nanoemulsões.	79

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Em um reservatório, após o início da produção de petróleo, a sua produtividade tende a diminuir ao longo do tempo, e essa queda na produção é resultado da diminuição da pressão, como também, de alterações das propriedades físico-químicas do óleo, tais como densidade e viscosidade. Essas alterações tornam o deslocamento do óleo pelos poros do reservatório até a superfície cada vez mais complexo e de alto valor econômico (Santos et al., 2007).

Em geral, quando os reservatórios não possuem mais energia natural suficiente para produzir óleo, e que estes apresentam grandes quantidades retidas no reservatório, para que esse volume retido chegue à superfície é necessária a aplicação de métodos que visem aumentar a produtividade do campo, os chamados Métodos de Recuperação. Esses métodos podem ser divididos em duas classes: convencionais e especiais, ou avançados. Os métodos de recuperação convencionais possuem tecnologia conhecida e elevado grau de aplicação, como, por exemplo, a utilização de água ou gás como fluidos de injeção. Os métodos especiais, desenvolvidos para atuar onde os convencionais não foram eficientes, são mais complexos para aplicação e muitas vezes os custos é considerado alto. Esses métodos são divididos em métodos térmicos, miscíveis e químicos (Araújo, 2003).

Nesse trabalho serão destacados os métodos químicos de recuperação. Entre esses métodos, existem pesquisas já bem desenvolvidas, como, por exemplo, a injeção de tensoativo, microemulsão ou solução de polímero. Nesses processos é esperado que exista interação química entre o material injetado e o fluido do reservatório. A utilização de tensoativos busca a redução das tensões interfaciais para aumentar a mobilidade do óleo e, conseqüentemente, o fator de recuperação de óleo (Curbelo, 2006). Na injeção de microemulsão é também possível minimizar as forças interfaciais, aumentando a eficiência de deslocamento, minimizando as regiões de canais preferenciais e diminuindo a adsorção do óleo na rocha (Vale, 2009).

Outro método muito utilizado na recuperação avançada é a injeção de solução polimérica. A injeção de polímero está intimamente relacionada ao aumento da eficiência de varrido causada, principalmente, pela redução da razão de mobilidades. Quando o óleo retido no reservatório possui viscosidade elevada é possível injetar polímero solubilizado na água de injeção, transformando-o em um fluido que tenha mobilidade semelhante ao óleo. Essa semelhança de viscosidade diminui o efeito de escolha de caminhos preferenciais por parte do

fluido deslocante, fazendo com que o fluido se difunda mais no meio poroso e aumente a eficiência de varrido (Thomas et al., 2001; Rosa et al., 2006).

A possibilidade de usar nano-partículas na recuperação avançada de petróleo é uma ideia recente. As nanoemulsões também apresentam o poder de percorrer longas distâncias no reservatório, pois o seu tamanho de partícula é de duas a quatro vezes menor que a garganta dos poros. Diante desses fatores, as emulsões em escala nanométrica podem ser uma alternativa eficiente para melhorar o fator de recuperação de petróleo (Qiu, 2010).

Esse trabalho tem como objetivo avaliar a viabilidade da aplicação de novas nanoemulsões na recuperação de petróleo, bem como verificar a influência da adição de polímero (poliacrilamida) em diferentes concentrações à nanoemulsão, visando combinar os efeitos de uma solução micelar (nanoemulsão), que detém o poder de deslocamento miscível e atua diminuindo as tensões interfaciais, e o possível aumento do deslocamento do fluido causado pelo aumento da viscosidade provocada pela adição do polímero.

Esta dissertação está dividida em seis capítulos para proporcionar melhor compreensão do trabalho. O Capítulo 1 refere-se à introdução geral; o Capítulo 2 expõe-se os aspectos teóricos relacionados a esta pesquisa; o Capítulo 3 refere-se ao estado da arte, ou seja, trata de algumas pesquisas encontradas na literatura que têm relação com este estudo; o Capítulo 4 traz a metodologia experimental utilizada; o Capítulo 5 apresenta os resultados correspondentes aos ensaios experimentais e as respectivas discussões; e, por fim, no capítulo 6 constam as conclusões finais.

CAPÍTULO 2 – ASPECTOS TEÓRICOS

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1. Tensoativos

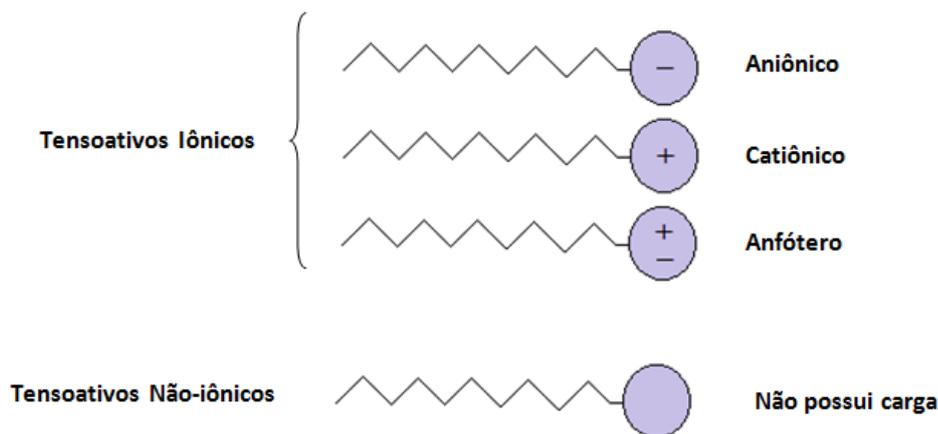
Tensoativos, isto é, agentes ativos de superfície, são moléculas anfifílicas que consistem de uma parte não polar (hidrofóbica), podendo ser um hidrocarboneto de cadeia normal ou ramificado, ligado a uma outra parte polar (hidrofílica). Os hidrocarbonetos não tem afinidade com as moléculas de água, porém o grupo polar possui elevada afinidade com as moléculas de água, tornando o tensoativo solúvel em água. É possível encontrar aplicações dos tensoativos em diversos setores da indústria química, como, por exemplo, na indústria de tintas, detergentes, corantes, plástico, produtos farmacêuticos, processamentos, alimentos, etc. Os tensoativos também estão presentes na indústria do petróleo, com aplicações na recuperação avançada, na proteção ambiental como agentes dispersantes de manchas de óleo, entre outros (Trados, 2005).

Os tensoativos apresentam outra importante propriedade, a capacidade de formar agregados, denominados micelas. Esses agregados possuem a característica de adsorver nas interfaces ou superfícies de um dado sistema. Este aspecto é de grande importância, pois os tensoativos, quando em formato de micelas, tem comportamento diferenciado dos monômeros livres em solução. A concentração de tensoativos em que se inicia a formação de micelas é denominada de concentração micelar crítica (c.m.c.) (Holmberg et al., 2002).

A classificação dos tensoativos pode ser feita com base na cabeça polar, isto é, os tipos de tensoativos existentes são os aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfóteros (Sousa, 2005).

2.1.1. Classificação

Os tensoativos são compostos formados por uma cabeça polar (com afinidade por água) e uma cauda apolar (sem afinidade com a água). Existem variações no que diz respeito ao tipo de cabeça ou ao tipo de cauda que o tensoativo pode possuir. Uma usual classificação para os tensoativos se dá pela diversidade do grupo polar (cabeça), podendo este ser aniônico, catiônico, anfótero ou não iônico. Essa variedade estrutural permite diferenças nas propriedades interfaciais (Esumi e Ueno, 2003).

Figura 1 - Ilustração referente à classificação dos tensoativos.

2.1.1.1. *Tensoativos aniônicos*

Os grupamentos funcionais deste tipo de tensoativo liberam íons carregados negativamente em solução aquosa. Alguns exemplos de tensoativos aniônicos são os amino-compostos, os sabões e os compostos sulfonados, sulfatados e fosfatados (Nascimento, 2009).

Os tensoativos aniônicos são os mais utilizados em todo o mundo. Os diversos tipos desses tensoativos existem principalmente devido a elevada quantidade existente de grupos hidrofóbicos, que podem ser modificados com a adição de espécies aniônicas (Myers, 2006).

2.1.1.2. *Tensoativos catiônicos*

Esse tipo de tensoativo possui um ou mais grupos que quando em contato com água liberam íons carregados positivamente. Geralmente esse tipo de tensoativo é aplicado na produção de desinfetantes, no tratamento de água e na formulação de cosméticos (Ribeiro Neto, 2007).

Os tensoativos catiônicos estão presentes em muitos produtos comerciais, porém não se aproximam dos aniônicos em aplicações ou valor (Myers, 2006).

2.1.1.3. *Tensoativos anfóteros*

Caracterizam-se por possuir na mesma molécula grupos de caráter positivo e negativo. O grupo positivo em geral é um grupo de nitrogênio e o grupo negativo é um agrupamento carboxilato ou sulfonado. Esse tipo de tensoativo, quando em solução aquosa, apresenta, de acordo com as condições de pH, caráter aniônico ou catiônico (Nascimento, 2009).

2.1.1.4. *Tensoativos não iônicos*

Quando em solução, os tensoativos não iônicos não conseguem se dissociar. Os tipos mais comuns desse tipo de tensoativo são derivados do polioxietileno ou polioxipropileno (Sousa, 2005).

2.2. **Balanco Hidrofílico-Lipofílico (BHL)**

O balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) é uma opção razoável para realizar essa quantificação, correlacionando as estruturas dos tensoativos com o seu poder de emulsificação, detergência, solubilização, etc (Myers, 2006).

De acordo com essa teoria, os tensoativos hidrofílicos possuem valor de BHL mais altos e são eficientes para produzir emulsões do tipo óleo em água, já os tensoativos hidrofóbicos produzem emulsões do tipo água em óleo com valores de BHL relativamente baixos (Rhein et al., 2007). Davies (1957) verificou que é possível calcular o BHL para cada tensoativo baseando-se nas suas fórmulas químicas utilizando a contribuição dos grupos lipofílicos e hidrofílicos. O cálculo do BHL é dado pela Equação 1:

$$BHL = 7 + \sum(n^{\circ} \text{ de grupos hidrofílicos}) - \sum(n^{\circ} \text{ de grupos lipofílicos}) \quad (1)$$

O valor de BHL para uma mistura de tensoativos é dado de acordo com o valor do BHL de cada tensoativo multiplicado pela fração mássica de cada grupo. A Tabela 1 classifica os tensoativos de acordo com sua classificação a partir do BHL (Goodwin, 2004).

Tabela 1 - Classificação da aplicação do tensoativo de acordo com a faixa de BHL.

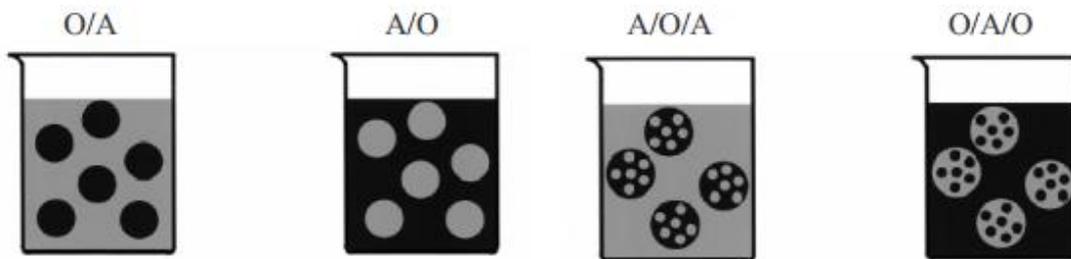
Aplicação	Faixa de BHL
Emulsionante A/O	3 – 6
Agente molhante	7 – 9
Emulsificante O/A	8 – 18+
Detergente	13 – 16
Solubilizante	15 - 18

Fonte: (Goodwin, 2004)

2.3. Emulsões

A mistura de duas substâncias em fase líquida, imiscíveis, dispersas uma na outra, é chamada de emulsão. Estes componentes líquidos não apresentam forças atrativas entre suas moléculas, então surge uma tensão interfacial em toda região de contato entre esses fluidos. Este efeito de tensão entre os fluidos pode ser minimizado pela adição de tensoativos, pois estes apresentam alta solubilidade em, no mínimo, uma das fases. O tensoativo comumente utilizado para aumentar a durabilidade de uma emulsão não pode possuir afinidade pela fase dispersa e deve ser solúvel na fase que estiver em maior quantidade (fase contínua) (Mason et al., 2006).

Nas emulsões, em geral, uma das fases é aquosa e a outra é um hidrocarboneto. Dentre as emulsões existem dois tipos que são facilmente distinguíveis: emulsão óleo em água (O/A), com gotas de óleo dispersas em água, e emulsão água em óleo (A/O), com gotas de água dispersas no óleo. Esses tipos de emulsões também podem ser revertidos, ou seja, uma emulsão A/O pode ser transformada em uma emulsão O/A e vice-versa, através do processo chamado de inversão de fases. É possível encontrar ainda emulsões múltiplas, ou seja, emulsões de água em óleo em água (A/O/A) e emulsões óleo em água em óleo (O/A/O), esses sistemas estão ilustrados na Figura 2 (Goodwin, 2004; Schramm, 2005).

Figura 2 - Tipos de emulsões para um sistema óleo e água.

Fonte: (Holmberg et al., 2002; Schramm, 2005)

De acordo com Holmberg et al. (2002), a desestabilização de uma emulsão pode ocorrer por diversos meios, tais como: sedimentação, cremação, floculação e coalescência.

- Sedimentação: é a consequência da diferença de densidade existente entre os dois fluidos, comum para emulsões do tipo água em óleo.

- Cremação: é a consequência da diferença de densidade existente entre os dois fluidos, comum para emulsões do tipo óleo em água. Esse tipo é mais comum que a sedimentação, pois a maioria das emulsões é do tipo óleo em água e, nesse caso, o óleo geralmente apresenta densidade inferior a da água.

- Floculação: nesse fenômeno o sistema está energeticamente, as gotículas se aproximam uma das outras, porém permanecem com sua forma.

Os fenômenos citados acima não são irreversíveis, então para fazer com que após a ocorrência de qualquer um desses efeitos o sistema retorne ao seu estado inicial é necessário à aplicação de alto cisalhamento.

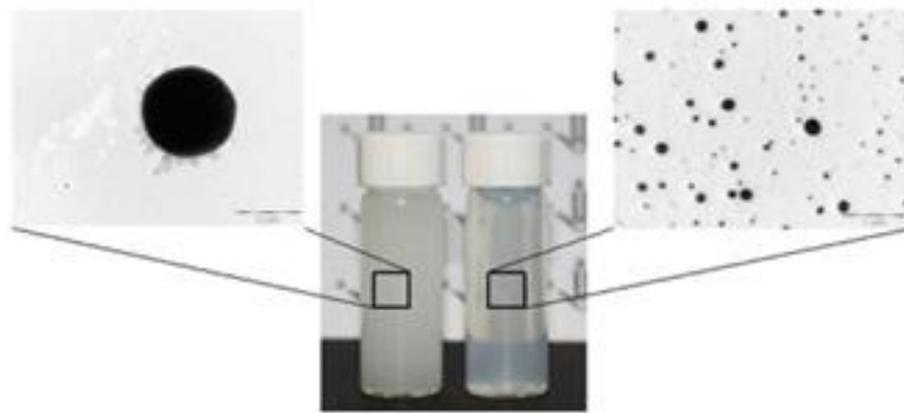
- Coalescência: é o fenômeno de desestabilização de emulsão que é impossível de ser revertido, ou seja, as gotas de unem umas as outras chegando a se fundirem.

2.4. Nanoemulsões

A dispersão de pequenas gotas, em nanoescala, é denominada de nanoemulsão. O comprimento convencional para esta escala está entre 1 e 100 nm (Chiesa et al., 2008), ou pode variar entre 20 nm e 200 nm (Ee et al., 2008). Os tamanhos de gotícula das nanoemulsões dão característica de transparência ou translucidez a olho nu, aparência semelhante às microemulsões (Mittal e Shah, 2002). A formação de nanoemulsões não se dá de forma espontânea, portanto para que esse sistema seja obtido é necessário consumo de energia, que pode ocorrer a partir do potencial químico de seus componentes ou por

dispositivos mecânicos (homogeneizadores de alta pressão e geradores de ultra-som) (Solans et al., 2005). Diferente das microemulsões, as emulsões em escala nanométrica não apresentam estabilidade termodinâmica e, pelo fato de apresentarem pequenas gotículas, não sofrem efeito da gravidade, porém são suscetíveis ao movimento browniano (Klang et al., 2012). A Figura 3 ilustra os diferentes tamanhos, visualizados por microscopia, entre macroemulsões e emulsões nanométricas.

Figura 3 - Ilustração dos diferentes tamanhos de gotícula de uma macroemulsão (a esquerda) e de uma nanoemulsão (a direita).



Fonte: (Salvia-Trujillo et al., 2013)

O fato das nanoemulsões não serem atingidas pela gravidade, faz com que não sofram efeitos de desestabilizações convencionais, como a cremação ou sedimentação. As emulsões nanométricas, apesar de serem termodinamicamente instáveis, apresentam estabilidade cinética, transparência visual e tamanho de gota pequeno. Tais características tornam as nanoemulsões um sistema de interesse prático. A obtenção de nanoemulsões é sempre mais complexa se comparada à produção de microemulsões, porém as nanoemulsões apresentam vantagem sobre as microemulsões no que diz respeito a quantidade de tensoativo utilizado, já que as nanoemulsões são formadas utilizando menos tensoativo (Mittal e Shah, 2002). A obtenção de microemulsões geralmente requer cerca de 20% ou mais de tensoativo. Porém para a formação de nanoemulsões, a concentração de tensoativos utilizada está em uma faixa de concentração menor, cerca de 3 a 10 % pode ser suficiente (Bouchemal et al., 2004).

Com relação à desestabilização das nanoemulsões, podem ocorrer alterações irreparáveis pelo efeito da maturação ou envelhecimento de Ostwald, onde gotas menores se unem a gotas maiores, formando outras de tamanhos ainda maiores causando instabilidade na emulsão com risco de separação das fases (Oliveira, 2010). O que causa esse efeito é a

pressão de Laplace, que faz com que a pressão interna da gotícula se eleve e, como consequência desse fenômeno, as menores gotas se dissolvem e esse material dissolvido é transferido por difusão pela fase contínua fazendo com que as gotas maiores cresçam (Goodwin, 2004).

As formas de obtenção de uma nanoemulsão são divididas em dois grupos principais: os métodos de alta energia de emulsificação e os métodos de baixa energia de emulsificação (Anton et al., 2008). Os métodos que utilizam baixa energia são denominados de PIT (Método do Ponto de Inversão de Temperatura), onde a composição do sistema se mantém constante e a temperatura é alterada, e o EIP (Método do Ponto de Inversão de Emulsão), nesse método deve ser adicionado água, gota a gota, na emulsão mantendo a temperatura constante (Forgiarini et al., 2001a).

2.4.1. Tipos de obtenção de nanoemulsões

Além dos métodos que utilizam o fornecimento de energia para a formação de sistemas nanoemulsionados, existe o método denominado de emulsificação espontânea, que se caracteriza por ser de rápida obtenção e também de menor custo (Bouchemal et al., 2004; Astaraki et al., 2010)

2.4.2. Métodos de alta energia de emulsificação

É possível obter emulsões com tamanho de gotícula em escala nanométrica mecanicamente. Porém, dessa forma, é necessário o fornecimento de alta energia. Essa energia pode ser adquirida a partir de homogeneizadores de alta pressão ou por geradores de ultrassom. Essa energia fornecida ao sistema aumenta as forças deformantes, tornando possível a quebra das gotas em tamanhos menores. Dessa forma, para obter menores gotas é necessário cada vez mais energia e/ou tensoativo, tornando este método desfavorável industrialmente. Todavia, se faz necessária a utilização de um método que utilize menores quantidades de energia, ou seja, métodos de baixa energia de emulsificação (Fernandez et al., 2004).

Segundo Bivas-Benita et al (2004), para obter uma emulsão através de homogeneizadores de alta pressão, o sistema deve passar por duas etapas. No primeiro momento, a fase aquosa e oleosa sofre aquecimento separadamente e, em seguida, são

emulsionadas, utilizando homogeneizadores de alta rotação. Essa primeira emulsão formada tem faixa de tamanho de 100 a 500. No segundo momento, a emulsão, depois de resfriada, passa pelo homogeneizador de alta pressão, nesse equipamento a mistura é forçada a passar por um orifício, com pequenas dimensões, utilizando alta pressão. Esse equipamento possui uma bomba que atua aplicando pressões elevadas sob a dispersão, então a energia armazenada no líquido, ao passar pelo orifício, submete a mistura a um corte intenso. No que diz respeito à formação de emulsões através de geradores de ultrassom, esses equipamentos possuem baixos rendimentos e apresentam utilidades apenas para produzir pequenos volumes, além de serem dispendiosos. Nesse método, a mistura deve passar por um orifício, sofrendo uma pressão de escala moderada e, logo em seguida, a dispersão sofre um impacto sobre uma lâmina, entrando em processo de cavitação após o sistema chegar a um estado estacionário (Lachman et al., 2001; Bivas-Benita et al., 2004).

2.4.3. Métodos de baixa energia de emulsificação

A obtenção de emulsões através do método de inversão de fases é conhecida como método de baixa energia de emulsificação, e as emulsões obtidas, em geral, são bem estáveis e com gotículas de diâmetro em torno de 1µm. A inversão de fases é realizada no instante em que a fase em maior quantidade (contínua) é invertida para fase interna ou vice-versa. Esta mudança pode ocorrer com a variação de algumas variáveis, como: a pressão, temperatura, a proporção de água ou óleo, ou o uso de um co-tensoativo. O método mais conhecido de inversão de fases é o PIT (Phase Inversion Temperature). Esse método atua na modificação da curvatura espontânea do tensoativo. Uma emulsão inicialmente água em óleo (A/O) preparada a elevadas temperaturas se rapidamente resfriada até uma temperatura menor que a PIT, se transformará em uma emulsão do tipo óleo em água (O/A), não havendo necessidade de agitação. Quando a emulsão é submetida a temperaturas próximas a PIT, a tensão interfacial reduz bruscamente, acarretando a fragmentação das gotas e, assim, obtendo uma emulsão com tamanho de gotícula menor. A principal limitação do método de inversão de fases pela temperatura é a utilização de tensoativos não iônicos (Leal-Calderon et al., 2007).

Nos experimentos realizados por Mei et al. (2011), emulsões grosseiras foram submetidas a agitação a uma temperatura em torno do PIT até que fosse percebida a coloração azulada. Logo depois, a dispersão foi rapidamente resfriada a 5°C dentro de um banho de gelo sob agitação. Os sistemas avaliados utilizavam óleo de parafina a 40 % em peso, uma mistura de tensoativos (Tween 80 e Span 80) variando de 3 – 8 % em peso, e a fase aquosa

utilizada foi uma solução salina. Estes autores obtiveram resultados significativos para aplicações práticas, ou seja, nanoemulsões com distribuição de tamanho de gotículas entre 40 e 100nm, para diferentes relações de tensoativo e óleo.

Outro mecanismo empregado para produzir nanoemulsões utilizando baixa energia é o método do ponto de inversão de emulsão (EIP). No estudo de Liu et al (2006), nanoemulsões foram obtidas utilizando óleo de parafina, tensoativos e água adicionada lentamente ao sistema com agitação suave, utilizando agitador magnético. Na obtenção da emulsão, variou-se a relação dos tensoativos não iônicos e utilizou-se 20% em peso de óleo de parafina, resultando em emulsões com tamanho de gotícula na ordem de 300nm para diferentes valores de temperatura (30, 40 e 50 °C). Esse tamanho de gotícula foi determinado por espalhamento dinâmico de luz (DLS).

Forgiarini et al (2001b) também obtiveram emulsão de escala nanométrica utilizando a mesma técnica, porém ao invés de adicionar água pura, foi adicionado gota a gota, solução de NaCl a um sistema de óleo (n-decano) a diferentes percentuais e 5 % de tensoativo em peso, obtendo uma nanoemulsão com tamanho de gotícula em torno de 50 nm.

2.4.4. Emulsificação espontânea

A técnica de emulsificação espontânea é empregada para a obtenção de nanoemulsões com propriedades semelhantes às obtidas pelos métodos físicos, porém esse método, além de ser mais simples e rápido, possui menor custo. Essa técnica se dá através da emulsificação espontânea de uma fase oleosa com tensoativo que possua afinidade pela fase orgânica. Um solvente orgânico é utilizado para dissolver a fase oleosa e, em seguida, essa fase é vertida em uma fase aquosa, que consiste em água e tensoativo hidrofílico, sob agitação. A etapa seguinte consiste na remoção do solvente através da evaporação sob pressão reduzida. Depois de adicionada a fase oleosa na fase aquosa, ocorre um rápido espalhamento da interface, como resultado da difusão mútua entre os solventes, fornecendo a energia necessária para a formação de gotículas (Bouchemal et al., 2004). Através da utilização da técnica de emulsificação espontânea, muitos fatores podem influenciar no diâmetro de partícula dos sistemas obtidos, entre eles: a concentração da fase oleosa, a velocidade de migração do solvente e o volume de cada uma das fases (Mosqueira et al., 2000 *apud* Teixeira et al., 2002). No estudo de Teixeira et al (2002), foi demonstrado que há necessidade de se utilizar altas quantidades de solvente para obter sistemas nanoemulsionados com diâmetro de gotícula de cerca de 200nm. Os autores Martini et al (2007) utilizaram

etanol e acetona como solventes para o procedimento de emulsificação espontânea e observaram que, independente da natureza do solvente utilizado e das fases orgânicas utilizadas, ocorreu uma redução do diâmetro de gotícula até cerca de 250nm, com o aumento contínuo da quantidade de solvente.

2.5. Polímeros

A palavra polímero é originada do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Um polímero é uma macromolécula formada por uma repetição de unidades químicas de menor tamanho, denominados monômeros, ligados por ligação covalente. A estrutura do polímero pode ser linear, ramificada ou reticulada. Dependendo da estrutura química do monômero, do número deste presente por cadeia e do tipo de ligação covalente, é possível dividir os polímeros em três classes: Plásticos, Borrachas e Fibras (Canevarolo Jr, 2002; Prajapati, 2009).

Eles podem ser também classificados de acordo com a carga iônica de seus monômeros, existindo, portanto polímeros não iônicos, aniônicos e catiônicos. O comportamento reológico e as propriedades físico-químicas de uma solução polimérica são definidos de acordo com a configuração de sua cadeia. Quando dissolvidos em solvente adequados, às cadeias poliméricas se expandem, levando ao aumento significativo da viscosidade da solução (Prajapati, 2009).

A utilização de polímeros em recuperação de petróleo tem como objetivo aumentar o fator de recuperação de óleo através da redução da razão de mobilidade, que é uma consequência do aumento da viscosidade da água utilizada como fluido de injeção. Esse efeito aumenta a eficiência de varrido no reservatório e, dependendo do tipo de polímero utilizado, o aumento da viscosidade também pode proporcionar redução da permeabilidade à água (Melo et al., 2005). A poliacrilamida foi o primeiro polímero a ser utilizado como agente para aumento de viscosidade. O poder de espessamento por parte da poliacrilamida é causado principalmente pelo seu alto peso molecular (Wever et al., 2011).

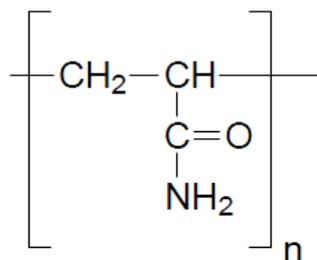
2.5.1. Poliacrilamida

A poliacrilamida é um nome genérico dado a diversos polímeros que possuem a acrilamida, estrutura ilustrada na Figura 4, como constituinte principal. É um sólido de

aparência amarelada, solúvel em água, de cadeia flexível, com teor de umidade variando de 5% a 15% (Haveroen et al., 2005; Teixeira, 2012). Em diversos setores industriais, a poliacrilamida é aplicada, como nos processos de tratamento de água, em operações de mineração, e no controle de mobilidade da água empregada para aumentar a eficiência de recuperação de petróleo (Lima, 2010).

Muitos reservatórios de arenito tem baixa recuperação utilizando água como fluido de injeção para deslocar o óleo do reservatório. A utilização de métodos químicos é considerada como alternativa para deslocar o petróleo retido no arenito. Para este processo é possível utilizar solução de polímero como fluido de injeção, que tem demonstrado ser eficaz na melhoria da razão de mobilidade, diminuindo a produção de água e crescendo a produção acumulada de óleo (Abidin et al., 2012).

Figura 4 – Estrutura da unidade monomérica da poliacrilamida.



2.6. Aspectos gerais sobre petróleo

Petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos, obtido na natureza no estado sólido, líquido ou gasoso. O seu estado físico depende das condições de temperatura e pressão a que estiver submetido (Rosa et al., 2006). Existem quatro principais classes que constituem o petróleo: aromáticos, saturados, resinas e os asfaltenos, podendo ser encontrado em diferentes profundidades no subsolo terrestre e também no subsolo marítimo. Sua formação, em óleo e gás, ocorreu devido à transformação de matéria orgânica, sob condições favoráveis de temperatura e pressão (Urum et al., 2006).

O petróleo é encontrado na natureza dentro das rochas reservatório. A permeabilidade e a porosidade são características das rochas sedimentares, que permitem que os hidrocarbonetos se acumulem e possam ser produzidos. Da quantidade de petróleo existente em um reservatório, uma pequena parcela consegue ser deslocada até a superfície, resultando em um alto volume de óleo retido na rocha, se fazendo necessário o

desenvolvimento de técnicas que permitam a retirada desse óleo residual, aumentando assim o valor econômico dos campos petrolíferos (Curbelo, 2006).

Os reservatórios de petróleo detêm de uma energia (pressão) inicial natural, que tende a expulsar o óleo existente para fora. Porém, quando essa energia acaba ou é insuficiente e o reservatório ainda retém grandes volumes de hidrocarbonetos, se faz necessária a aplicação de métodos que visam a recuperação de volume adicional (Silva Segundo et al., 2007).

O petróleo apresenta papel essencial na sociedade moderna, pois é elemento base de milhares de produtos, tais como: gás de cozinha, plásticos, gasolina, tintas, lubrificantes, entre outros (Botelho, 2004). Na forma de óleo cru, o petróleo também atua como responsável em gerar a maior parte da energia consumida em todo o mundo. A constante busca pelo petróleo tem tornado cada vez mais complexo o acesso a este, chegando a ser explorado em lâminas de água profunda e ultra profunda, com o intuito de atender o aumento do consumo (Mustafa et al., 2003).

2.7. Propriedades que influenciam na recuperação de petróleo

Estudar as propriedades das rochas é de grande relevância para o entendimento de como se comportam os reservatórios de petróleo. Grande parte das reservas de petróleo ocorrem em rochas do tipo sedimentares (Rosa et al., 2006), que compõe praticamente todo o fundo do mar e cerca de 75 % da superfície continental (Guéguen e Palciauskas, 1994). A formação desse tipo de rocha se dá através da deposição de sedimentos constituídos de fragmentos de outras rochas e por meio de sedimentos químicos e bioquímicos em suspensão ou transportados por algum fluido, geralmente a água. Muitas rochas sedimentares tem elevado valor econômico, como por exemplo, o carvão, que é classificado como uma rocha sedimentar, além da ocorrência de petróleo e gás natural que são encontrados associados a esse tipo de rocha (Schon, 1996; Santos, 2009a). O maior número de reservatórios comerciais de petróleo ocorre principalmente em rochas reservatório do tipo arenito ou calcário (Rosa et al., 2006). Todos os tipos de arenitos e calcários representam rochas reservatório em potencial. Os arenitos correspondem a 59 % da ocorrência de rochas reservatórios de petróleo, 40 % são de calcário e 1 % correspondem a outras rochas fraturadas (Suguió, 2003).

2.7.1. Porosidade

A porosidade é o percentual de espaços vazios na rocha quando comparado com o seu volume total. O volume de espaços vazios é normalmente chamado de volume poroso da formação, representado pelo símbolo V_p . A Equação 2 é utilizada para o cálculo de porosidade da rocha (Suguio, 1980; Rosa et al., 2006).

$$\emptyset = \frac{V_p}{V_t} \quad (2)$$

\emptyset – Porosidade;

V_p – Volume de vazios;

V_t – volume total.

Estudar a porosidade tem fundamental importância no que diz respeito a prospecção de petróleo e gás. Os valores mais comuns de porosidades estão em torno de 5 % a 25 %. Para os casos de reservatório de hidrocarbonetos a porosidade na faixa de 25 % a 35 % é considerada excelente (Suguio, 1980). A porosidade inicial de uma formação rochosa depende do grau de seleção dos grãos de areia, como o tamanho, os arranjos, a forma e a homogeneidade desses grãos. A porosidade em geral será menor se os grãos de areia possuir tamanhos diversificados, quando comparado a um caso em que haja uniformidade entre os grãos, pois o esperado é que os menores grãos se posicionem nos espaços vazios entre os grãos maiores (Paulino, 2007).

A porosidade absoluta é definida como a razão entre o volume de todo o espaço vazio, conectados entre si ou não, e o volume total da rocha. Essa medida de porosidade não possui utilidade para a caracterização de um reservatório, pois os poros que não são conectados, ou seja, que estão isolados não podem contribuir no volume de hidrocarbonetos produzido. A porosidade de maior importância é a porosidade efetiva (Mohaghegh et al., 1996; Santos, 2009b).

A porosidade efetiva é a medida feita entre a relação dos espaços vazios da rocha que estão interconectados e o volume total desta. Para a engenharia de reservatórios essa medida de porosidade é o melhor valor a ser quantificado, visto que representa o volume ocupado pelos fluidos que podem ser removidos do volume poroso (Rosa et al., 2006).

2.7.2. Saturação de fluidos

A fração do volume poroso de uma formação rochosa ocupada por um determinado fluido é denominada de saturação. O volume de vazios de um material poroso pode estar ocupado por um líquido e um gás ou até mesmos dois ou três líquidos imiscíveis. Com isso se faz necessário o conhecimento do tipo e da quantidade de cada fluido existente no meio poroso, pois esses fatores determinam o valor econômico de um determinado reservatório (Craft et al., 1991; Rosa et al., 2006).

Matematicamente, a saturação de um fluido (S_f) é calculada como sendo a razão entre o volume de poros ocupado pelo fluido (V_f) e o volume poroso (V_p) (Rosa et al., 2006). Portanto tem-se:

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

A saturação de todos os fluidos que compõem todo o volume poroso deve ser igual a 1 ou 100 %, ou seja, para um reservatório que contém água, gás e óleo a soma das saturações desses três fluidos deve ser igual a 1, como mostrado na Equação 4 (Craft et al., 1991).

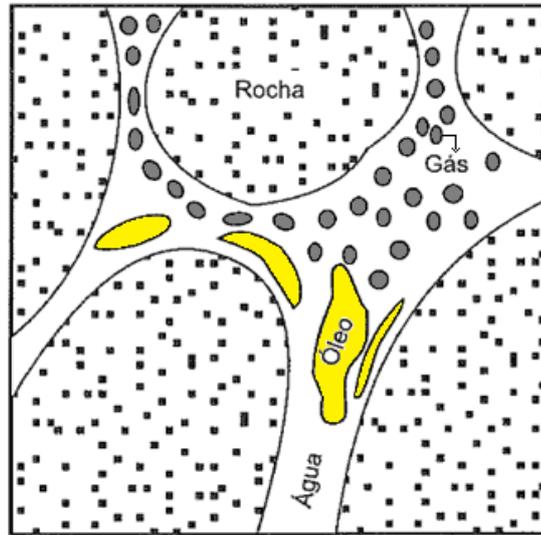
$$S_w + S_g + S_o = 1 \quad (4)$$

S_w – Saturação da água

S_g – Saturação do gás

S_o – Saturação do óleo

A Figura 5 ilustra uma formação rochosa saturada com três fluidos: óleo, gás e água.

Figura 5 - Rocha reservatório contendo três fluidos: óleo, água e gás.

Fonte: (Rosa et al., 2006)

2.7.3. Permeabilidade

Mesmo quando uma rocha contém uma quantidade significativa de volume poroso e nesse volume de vazios existe petróleo ou gás em boa quantidade, isso não é garantia de que esses hidrocarbonetos possam ser extraídos. Para conseguir retirar esses fluidos de dentro da formação rochosa, é necessário que a rocha permita o fluxo de fluidos através dela (Thomas et al., 2001).

A facilidade com que um fluido consegue se locomover pelos poros da rocha que estão interconectados é denominado de permeabilidade. O grau de dificuldade para os fluidos se deslocarem no meio poroso será maior quanto mais estrangulamento e mais estreitos forem os canais que interconectam os poros. Porém poros maiores e mais interligados torna mais fácil o fluxo de fluidos (Allen e Roberts, 1982; Thomas et al., 2001).

A permeabilidade absoluta é medida em laboratório, de acordo com a lei de Darcy, que existe quando apenas um fluido satura totalmente o meio poroso. Esse tipo de permeabilidade não existe na natureza, visto que existe juntos água, petróleo e/ou gás (Suguio, 1980). A equação de Darcy é definida como segue:

$$q = \frac{kA\Delta p}{\mu L} \quad (5)$$

Onde q é a vazão do fluido, A é a área da seção transversal, Δp é o diferencial de pressão, μ a viscosidade do fluido, L o comprimento do meio poroso e k é a permeabilidade do meio poroso, onde a unidade utilizada é o Darcy. A equação de Darcy é válida para um sistema de fluxo linear e permanente, um fluido incompressível e meio poroso homogêneo (Rosa et al., 2006).

Em geral, em uma rocha reservatório estão presentes dois ou mais fluidos, então a medida de permeabilidade absoluta não é suficiente. Para o caso da existência de dois ou mais fluidos na formação rochosa, a facilidade com que cada fluido escoar é chamada de permeabilidade efetiva, ou seja, existe uma permeabilidade para cada fluido presente no meio poroso. O símbolo para essa permeabilidade é a letra “k” acompanhada com um subscrito que corresponde ao fluido em questão, por exemplo, k_o , k_g e k_w que representam a permeabilidade efetiva do óleo do gás e da água, respectivamente (Thomas et al., 2001). Segundo a lei de Darcy, a permeabilidade efetiva é definida segundo a Equação 6:

$$k_f = \frac{\mu_f L q_f}{A_f \Delta p} \quad (6)$$

Onde: k_f corresponde a permeabilidade efetiva, μ_f é a viscosidade do fluido, L é o comprimento da seção, A_f é a área transversal do fluxo, e q_f corresponde a vazão do fluido deslocado (Vale, 2009).

Outro tipo de cálculo de permeabilidade é a permeabilidade relativa, que representa a facilidade de escoamento de um fluido no meio poroso na presença de outros fluidos, comparado ao fluxo desse mesmo fluido como se ele estivesse escoando sozinho nos canais porosos. O cálculo da permeabilidade relativa tem como base a permeabilidade absoluta, é definido como (Allen e Roberts, 1982):

$$\text{Permeabilidade Relativa ao Óleo} - k_{ro} = \frac{k_o}{k} \quad (7)$$

$$\text{Permeabilidade Relativa ao Gás} - k_{rg} = \frac{k_g}{k} \quad (8)$$

$$\text{Permeabilidade Relativa a Água} - k_{rw} = \frac{k_w}{k} \quad (9)$$

2.7.4. Viscosidade

Os fluidos chamados de newtonianos possuem a tensão de cisalhamento diretamente proporcional à taxa de cisalhamento, obedecendo a relação mostrada na Equação 10, chamada de lei de Newton (Fox e Mcdonald, 1998).

$$\tau = \mu(\dot{\gamma}) \quad (10)$$

Onde:

τ = tensão de cisalhamento (Pa)

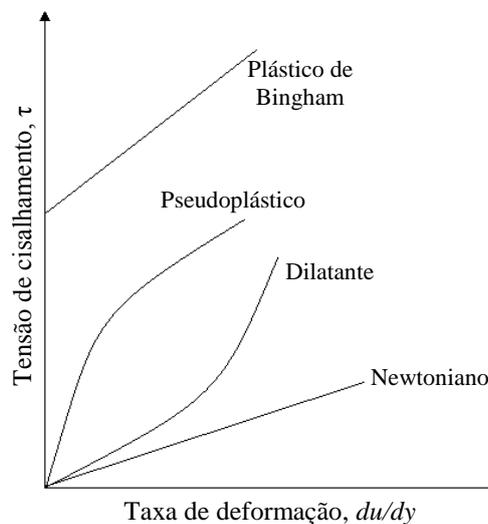
μ = viscosidade absoluta (Pa.s)

$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento (s^{-1})

Os fluidos em que a relação entre a taxa e a tensão de cisalhamento não é constante são denominados de fluidos não-Newtonianos. A classificação desses fluidos é feita conforme o aspecto da curva de fluxo e o modelo matemático de melhor ajuste (Gomes et al., 2007). As dispersões de argila em água, emulsões concentradas, soluções de polímero, petróleo e derivados muito viscosos, entre outros, são alguns fluidos não-Newtonianos de interesse da indústria do petróleo.

A Figura 6 ilustra diferentes tipos de comportamento reológico para os fluidos não newtonianos, independentes do tempo.

Figura 6 - Comportamento reológico para fluidos independente do tempo



Fonte: (Fox e Mcdonald, 1998)

Algumas relações empíricas têm sido propostas para modelar a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento. Elas podem ser muito bem representadas, para muitas aplicações da engenharia, pelos modelos de Bingham, Ostwald de Waale e Herschell-Buckley (Fox e Mcdonald, 1998). Os resultados experimentais de reologia para as nanoemulsões foram ajustados para os modelos matemáticos descritos a seguir, com o objetivo de verificar o modelo de melhor ajuste e, a partir dele, determinar a viscosidade aparente (Machado, 2002).

2.7.5. Modelo de Bingham

Para esse modelo, o fluido precisa de uma aplicação de tensão mínima (τ_l), chamada de tensão de limite de escoamento, para que exista uma deformação cisalhante inicial. Para valores de tensão inferior a tensão limite, os fluidos binghamianos, teoricamente, se comportam como se fossem sólidos. O comportamento apresentado pelos fluidos classificados como Plásticos de Bingham é representado pela Equação 11, onde μ_{pl} é a viscosidade plástica (Machado, 2002; Toneli et al., 2005).

$$\begin{aligned} \tau &= \mu_{pl} \cdot \gamma + \tau_l & \text{para } \tau > \tau_l \\ \gamma &= 0 & \text{para } \tau \leq \tau_l \end{aligned} \quad (11)$$

Esse fluido tem a μ_{pl} (viscosidade plástica) e τ_l (limite de escoamento), como seus parâmetros reológicos, portanto a viscosidade aparente para esse modelo é função da taxa de cisalhamento, como é descrita na Equação 12.

$$\mu_a = \mu_{pl} + \frac{\tau_l}{\gamma} \quad (12)$$

2.7.6. Modelo de Ostwald de Waale (Lei de Potência)

A Lei da Potência obedece a Equação 13, onde K corresponde ao índice de consistência e n corresponde ao índice de comportamento do fluido. Quando o valor de n é igual a 1, essa equação se iguala à lei de Newton com $K = \mu$. Portanto, para esse modelo, o afastamento de “ n ” da unidade indica o grau de desvio do comportamento newtoniano. Os fluidos com os valores de “ n ” entre zero e um são denominados como pseudoplásticos, para

os valores de “ n ” maiores que um o fluido é identificado como dilatante (Machado, 2002; Toneli et al., 2005).

$$\tau = K \cdot (\dot{\gamma})^n \quad (13)$$

Grande parte dos fluidos não-Newtonianos tem comportamento de um fluido pseudoplástico, a exemplo de emulsões e de soluções poliméricas, porém os fluidos dilatantes são bem difíceis de ser encontrados (Machado, 2002).

2.7.7. Modelo de Herschel-Bulkley

Este modelo é aplicado aos fluidos com limite de escoamento ou fluido de potência modificado, apresentando três parâmetros reológicos. Este tipo de fluido é uma extensão do fluido de Ostwald ao qual se adiciona um novo parâmetro, τ_0 , denominado limite de escoamento real. Esse modelo é uma forma modificada do modelo proposto por Ostwald de Walle, conforme a Equação 14. Como é possível observar, esse modelo difere da Lei de Potência apenas pela existência da uma tensão residual (τ_0), ou seja, uma vez que a tensão aplicada ao fluido ultrapasse o valor da tensão residual, o material passa a se comportar de acordo com o modelo da Lei da Potência (Toneli et al., 2005; Gomes et al., 2007).

$$\begin{aligned} \tau &= K \cdot \dot{\gamma}^n + \tau_0 \text{ para } \tau > \tau_0 \\ \dot{\gamma} &= 0 \text{ para } \tau \leq \tau_0 \end{aligned} \quad (14)$$

2.7.8. Mobilidade e razão de mobilidade

Para se estudar o deslocamento de um fluido por outro, onde ambos são imiscíveis, é comum definir dois parâmetros dos quais são dependentes o desempenho do processo de injeção: as mobilidades dos fluidos e a razão de mobilidades.

A mobilidade (λ) de um determinado fluido é determinada pela relação entre a permeabilidade efetiva a esse fluido e a sua viscosidade, nas condições de reservatório. A mobilidade para os fluidos, óleo, água e gás presentes na formação porosa, estão representadas a seguir (Rosa et al., 2006):

$$\lambda_o = \frac{k_o}{\mu_o} \quad (15)$$

$$\lambda_w = \frac{k_w}{\mu_w} \quad (16)$$

$$\lambda_g = \frac{k_g}{\mu_g} \quad (17)$$

A razão de mobilidades é definida como sendo a relação entre a mobilidade do fluido deslocante, atrás da frente de avanço deste, e a mobilidade do fluido a ser deslocado no banco desse fluido. Esse parâmetro é de grande importância para qualquer processo de deslocamento, pois para altos valores de razão de mobilidade, obtêm-se menores eficiências de varrido do óleo, já que a mobilidade do fluido injetado sendo maior acarretará em caminhos preferenciais (Pinto, 2009).

Para o caso de em um reservatório, onde o fluido deslocado é o óleo e o fluido injetado/deslocante é a água, a razão de mobilidade é dada como segue:

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{\frac{k_w}{\mu_w}}{\frac{k_o}{\mu_o}} \quad (18)$$

2.8. Eficiência de deslocamento

É importante considerar, em um processo de recuperação de petróleo, a eficácia com que o óleo é deslocado no meio poroso. A eficiência global de deslocamento de petróleo em uma formação rochosa é definida como sendo o produto entre a eficiência de deslocamento macroscópica e microscópica (Green e Willhite, 1998). Portanto:

$$E = E_d \cdot E_v \quad (19)$$

Onde: E corresponde a eficiência de deslocamento global, E_d é a eficiência microscópica de deslocamento e E_v corresponde a eficiência macroscópica, ou pode ser chamada também de eficiência volumétrica de deslocamento.

A eficiência volumétrica/macroscópica (E_v) é determinada de maneira prática através da relação entre o volume invadido pelo fluido deslocante e o volume total da malha de acordo com a Equação 20. Ela representa a eficácia do fluido injetado em contato com o reservatório de petróleo em sentido volumétrico, ou seja, é uma medida efetiva da forma que o fluido varre uma jazida, bem como representa a eficácia que o fluido deslocante consegue mover o óleo em direção aos poços de produção (Green e Willhite, 1998; Rosa et al., 2006).

$$E_v = \frac{\text{Volume invadido pelo fluido injetado}}{\text{Volume total da malha}} \quad (20)$$

A eficiência de deslocamento microscópico (E_d) está relacionada à mobilidade do óleo em escala de poro. Ela mede a efetividade com que o fluido deslocante movimentava o óleo nos pontos onde o fluido de injeção entra em contato com o óleo (Green e Willhite, 1998). Essa eficiência é definida como:

$$E_d = \frac{S_{oi} - S_{or}}{S_{oi}} \quad (21)$$

Onde S_{oi} corresponde à saturação inicial do óleo e S_{or} é a saturação de óleo residual na região de contato com o fluido deslocante.

2.9. Métodos de recuperação de petróleo

Os métodos de recuperação tentam agir nas características da rocha reservatório, que auxiliam na retenção de elevados volumes de petróleo, como também na interação dos fluidos, depois que a sua energia natural já não é mais suficiente para que esse óleo chegue à superfície. Esses métodos foram elaborados para aumentar a produção, ou seja, complementar a produção que poderia haver apenas com a pressão natural do reservatório. Sabendo-se que a baixa produtividade era resultado da diminuição de pressão no reservatório, os primeiros métodos trabalhavam no intuito de aplicar pressão no reservatório através da injeção de fluidos, eram os chamados métodos convencionais de recuperação (Thomas et al., 2001).

Os métodos convencionais de recuperação são utilizados com o objetivo de deslocar o fluido para fora dos poros da rocha reservatório, sendo esperado um comportamento apenas mecânico, ou seja, não deve haver qualquer tipo de interação entre o fluido injetado e o fluido a ser deslocado ou entre o fluido injetado e a rocha. Os fluidos utilizados e denominados de fluidos deslocantes, que devem ocupar os espaços na rocha deixados pelo óleo, são a água e o gás. Nesse mecanismo espera-se que o fluido deslocante e o deslocado não se misturem ou alterem a rocha reservatório (Paulino, 2007).

Não necessariamente o fator mais crítico do fluxo de fluidos na rocha reservatório é o abaixamento da pressão, portanto a injeção de fluidos nem sempre é suficiente para retirar o máximo volume de óleo recuperável (Thomas et al., 2001). Nesse caso, os métodos denominados de métodos avançados de recuperação são aplicados em situações onde os métodos convencionais não foram suficientes. A ineficiência de um processo de recuperação convencional pode ser atribuída às elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o petróleo e a alta viscosidade do óleo presente na rocha (Ribeiro Neto, 2007).

2.9.1. Métodos convencionais

Os métodos convencionais de recuperação de petróleo se baseiam na injeção de um fluido em um reservatório com o objetivo exclusivo de deslocar o petróleo para fora da formação rochosa. Esse tipo de recuperação busca apenas um comportamento mecânico existente entre o fluido injetado e o deslocado. Os fluidos de injeção mais utilizados são a água e o gás natural (Araújo, 2003). A utilização da água como fluido de injeção é o método mais antigo e o mais comum para a recuperação de petróleo. Na injeção de gás, a prática mais comum é injetar hidrocarbonetos, porém existem algumas tentativas de injeção de ar, que apresentam algumas desvantagens, como corrosão e oxidação do óleo (Latil et al., 1980).

O fluido utilizado para mover o óleo (fluido deslocado) presente no meio poroso é chamado de fluido deslocante, que deve ocupar o espaço deixado pelo petróleo enquanto este deve ser empurrado em direção ao poço produtor (Thomas et al., 2001). Diante da necessidade de desenvolver métodos que fossem capazes de interagir com o óleo e tornar possível o seu deslocamento, foram desenvolvidos os métodos de recuperação especiais (Curbelo, 2006).

2.9.2. Métodos especiais

Os métodos especiais de recuperação foram desenvolvidos para serem aplicados onde os métodos convencionais não foram eficientes ou falhariam caso fossem empregados (Thomas et al., 2001). Dentre os métodos de recuperação especiais são destacados os métodos térmicos, os métodos miscíveis e os métodos químicos.

Os métodos térmicos atuam com o objetivo de reduzir a viscosidade do óleo, elevando a sua temperatura. Esse calor é transferido para o óleo através de um fluido previamente aquecido (injeção de água quente ou vapor d'água) ou através da queima parcial do óleo presente na rocha. Esse método é chamado de combustão *in situ*. Os métodos miscíveis agem na diminuição da tensão interfacial existente entre os fluidos. Essa tensão, se diminuída, resultará no aumento da mobilidade desse óleo, facilitando seu deslocamento até a superfície. Os fluidos utilizados para esse fim são o gás natural, o nitrogênio e o dióxido de carbono (Santos, 2009b).

Entre os métodos químicos são utilizados processos em que se espera que ocorra interação química entre o fluido injetado e o fluido dentro da rocha reservatório. Esses métodos muitas vezes se confundem com os métodos miscíveis, são eles: injeção de solução alcalina, injeção de polímeros, injeção de tensoativos, microemulsão, entre outros. Polímeros podem ser adicionados à água a ser injetada no reservatório com o intuito de tornar a viscosidade da água semelhante a do óleo, evitando assim caminhos preferenciais pelo fluido deslocante, resultando no aumento de eficiência de deslocamento. A injeção de tensoativos tem o papel de diminuir as tensões interfaciais entre os fluidos, aumentando a facilidade de deslocamento de óleo. Quando é injetado microemulsão é esperado alcançar melhor mobilidade do óleo através da miscibilidade e do aumento da viscosidade (Curbelo, 2006).

Entre os métodos químicos de recuperação, os agentes tensoativos tem demonstrado que possuem o maior potencial em recuperação de petróleo. No processo de deslocamento de óleo, o fluido primário de deslocamento é um sistema químico chamado de solução micelar, que contém agentes tensoativo, cotensoativo, óleo, eletrólitos e água (Green e Willhite, 1998).

CAPÍTULO 3 – ESTADO DA ARTE

3. ESTADO DA ARTE

Quando a energia própria do reservatório não é suficiente para a extração de petróleo e elevados volumes de óleo são retidos, esse reservatório está apto à aplicação de mecanismos que proporcionem uma recuperação adicional. Os chamados métodos de recuperação são antigos, quase igualmente a indústria do petróleo. Os primeiros mecanismos criados visavam a injeção de fluidos que proporcionassem pressão ao reservatório, com o objetivo de deslocar o fluido retido, porém esse comportamento mecânico nem sempre se mostra eficiente devido a algumas características, tais como: elevada viscosidade do óleo ou grandes tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo. Diante dessas características que acarretavam em baixos índices de óleo recuperado, foram desenvolvidos os métodos especiais de recuperação (Thomas et al., 2001).

Métodos de recuperação de petróleo são, em geral, de valor econômico elevado, portanto os profissionais responsáveis devem saber escolher o método adequado para recuperar petróleo de um determinado reservatório, com o objetivo de obter ou otimizar o lucro proveniente da produção (Parkinson et al., 1994).

Fatores como viscosidade, permeabilidade, tensão superficial e interfacial são parâmetros que influenciam diretamente as condições do reservatório de petróleo. Dessa forma, esses fatores despertaram interesse de pesquisadores e da indústria do petróleo, a fim de encontrar medidas que pudessem proporcionar maior rendimento de extração de petróleo.

3.1. Utilização de tensoativos na recuperação avançada de petróleo

Os tensoativos podem ser utilizados em diversas etapas da indústria do petróleo, desde a perfuração de poços, injeção em reservatório, poço produtor, entre outros. Os valores da concentração micelar crítica e as propriedades físicas da interface entre duas fases dispersas possui papel importante em praticamente todas as aplicações de tensoativos na indústria de petróleo, inclusive no que diz respeito a aplicação na recuperação avançada (Schramm, 2000). Os primeiros estudos com tensoativos em laboratório para recuperar petróleo ocorreram com simulações em reservatório, objetivando a recuperação através de injeção de vapor (Dilgren et al, 1983 *apud* Vale, 2009).

Babadagli et al. (2005) utilizaram amostras do campo de Yibal, localizado em Omã, para realizarem teste de recuperação avançada utilizando doze tipos de tensoativos (cinco não-iônicos, dois catiônicos, quatro aniônicos e uma mistura de tensoativo iônico e não iônico) em diferentes concentrações. Os tensoativos ótimos foram selecionados de acordo com os valores de tensão interfacial em diferentes concentrações. A injeção dos tensoativos selecionados obteve até 7,4% de volume de óleo recuperado após a utilização do método convencional.

Babadagli (2006) estudou a influência de parâmetros como o tipo de tensoativo, poder de solubilização e concentração micelar crítica na recuperação de petróleo utilizando injeção de tensoativos. Para os tensoativos aniônicos, a concentração de tensoativos acima da c.m.c. proporcionou maior eficiência de recuperação, porém para outros tipos de tensoativos, ou a mistura destes, houve variação nos resultados de eficiência de deslocamento.

Santos et al. (2007) determinaram a tensão interfacial, a concentração micelar crítica e a temperatura de turbidez para cada tensoativo. Os tensoativos estudados eram do tipo não iônicos (comerciais) e iônicos (sintetizados a partir de óleos vegetais). A realização dos ensaios de recuperação de petróleo foi do tipo convencional, utilizando salmoura, e especial, utilizando os tensoativos com os melhores resultados referentes aos parâmetros estudados.

Iglauer et al. (2010), investigaram quatro tipos de tensoativos com o objetivo de determinar a sua eficiência na recuperação de petróleo. Os testes foram realizados utilizando núcleos de arenito submetidos a etapas de saturação com água e óleo residual antes da injeção dos tensoativos. A aplicação dos tensoativos em estudo resultou em diferentes percentuais de recuperação adicional, variando de 15% a 75% de eficiência. Os autores tiveram como conclusão que os resultados obtidos provam que diversos tensoativos são aplicáveis como reforço na recuperação avançada de petróleo.

3.2. Utilização de microemulsão na recuperação avançada de petróleo

Os sistemas microemulsionados também têm sido o foco de inúmeros estudos, isso se deve principalmente às suas propriedades, onde são possíveis destacar: a estabilidade termodinâmica, pequenos agregados e são sistemas altamente dinâmico (Holmberg et al., 2002).

Albuquerque et al. (2007), estudaram a eficiência de sistemas microemulsionados para a retirada de petróleo utilizando testemunhos da formação Assu, do estado do Rio Grande do Norte. O testemunho passou pelas etapas de saturação com salmoura e óleo. Depois de saturado com óleo, a formação foi submetida à recuperação convencional utilizando salmoura. Após essas etapas as microemulsões obtidas foram injetadas simulando o método de recuperação especial, obtendo fatores de recuperação em torno de 80%.

Barrilas et al. (2007), realizaram um estudo em um reservatório modelado utilizando dados provenientes da literatura e de reservatórios brasileiros com injeção de solução micelar. Nesse estudo foi analisada a influencia de diversos fatores que pudessem influenciar no fator de recuperação e na produção acumulada de petróleo, tendo como resultado que a viscosidade e a saturação inicial do óleo, a permeabilidade e a porosidade efetiva do reservatório interferem diretamente na recuperação de petróleo.

Santanna et al. (2009), utilizaram injeção de dois tipos de microemulsão, como método químico de recuperação avançada. As microemulsões foram obtidas com dois diferentes tensoativos, sendo um comercial e o outro obtido em laboratório. Esses fluidos foram injetados em amostras da Formação Assu (Brasil, RN), colhendo a massa de óleo recuperada em função do tempo após a injeção da microemulsão, resultando em percentuais de 87,5% e de 78,7% de eficiência de deslocamento.

Jeirani et al. (2013), estudaram a determinação da composição ótima de uma microemulsão utilizando triglicerídeo (óleo de palma) como a fase oleosa. Os resultados experimentais indicaram que a microemulsão ideal foi obtida quando misturados massas iguais de óleo de palma e da fase aquosa contendo cloreto de sódio a 3% em peso, 1% em peso de alquil-poliglicosídeos, de 3% em peso de mono-oleato de glicerilo, e 93% em peso de água deionizada. Foram realizadas medições de tensões interfaciais com resultados bem baixos e foi aplicado o sistema obtido para recuperação especial. A areia usada nestas experiências para a produção de plugs foi constituída por SiO₂ e CaO. Foi possível recuperar 4,3% do óleo retido utilizando a microemulsão ótima, resultado em um percentual de 87% de recuperação total.

3.3. Utilização de polímero na recuperação avançada de petróleo

Outro tipo de sistema muito utilizado em pesquisas para aplicação como fluido de injeção é a solução polimérica. Os polímeros tem poder de espessamento elevado, dependendo do seu peso molecular, dessa forma se torna um sistema de interesse prático para recuperação de petróleo, visto que o aumento da viscosidade do fluido de injeção pode resultar na redução da razão de mobilidade e aumento da produção acumulada de petróleo.

No estudo de Melo e Lucas (2008), foi desenvolvido uma metodologia para selecionar o polímero mais adequado para ser utilizado em pesquisas relacionadas a recuperação avançada de petróleo.

Lima (2010) obteve poliacrilamida hidrofobicamente modificada (HPAM), estudou o seu comportamento no que diz respeito a força iônica, temperatura e a viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Foi observado que o aumento da força iônica proporcionou aumento da viscosidade da HPAM, entretanto a viscosidade diminui com o aumento da temperatura. Porém para a poliacrilamida hidrofobicamente modifica e parcialmente hidrolisada a viscosidade é reduzida com o crescimento do poder iônico e da temperatura, chegando, portanto a conclusão que este polímero possui características mais apropriadas para aplicação em reservatório de petróleo, especificamente de baixa salinidade e médias temperaturas.

Teixeira (2012) realizou teste de recuperação avançada em Arenito utilizando microemulsões poliméricas. Dentre os testes o melhor resultado obtido foi para o sistema que continha 0,5% de poliacrilamida em microemulsão, resultando em deslocamento 28% de óleo *in place* e 96% de eficiência de deslocamento total.

3.4. Utilização de nanoemulsão na recuperação avançada de petróleo

Diante do exposto, é possível afirmar que a utilização de tensoativos, de sistemas microemulsionados e de soluções poliméricas para a recuperação avançada de petróleo têm sido constantemente estudados e mostram resultados satisfatórios.

Durante o estudo foram pesquisados na literatura trabalhos utilizando nanoemulsões aplicada à recuperação de petróleo. Nesse contexto é possível citar apenas Del Gaudio et al., (2011). Esses autores utilizaram uma coluna de aço (1,4 cm x 10 cm) e preencheram-na com areia proveniente de um reservatório de petróleo de Aghar (Egito). Essa coluna foi completamente lavada com salmoura e posteriormente saturada com óleo procedente do

mesmo reservatório. O pacote de areia foi então submetido à recuperação utilizando salmoura, obtendo 70,3% de óleo recuperado. Na etapa de recuperação especial foi utilizada nanoemulsão e salmoura novamente, resultando em 73,3% de extração do óleo residual após a etapa convencional.

Nesse trabalho tem-se como objetivo estudar a aplicação de sistemas emulsionados, porém em escala nanométrica, visando contribuir para a área em estudo e tornando o processo mais eficiente e de menor custo. Para a produção desses sistemas pretende-se utilizar quantidades de tensoativo inferiores às microemulsões, visto que o tensoativo é um produto de elevado valor econômico. Serão realizados também testes associando a nanoemulsão diferentes percentuais de polímero (poliacrilamida) a fim de combinar os efeitos de sistemas micelares com as propriedades do polímero, sem causar danos a produção.

CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este capítulo tem como objetivo apresentar os materiais e procedimentos experimentais utilizados para a obtenção dos resultados apresentados nesta dissertação.

As etapas obedecidas seguem a seguinte ordem:

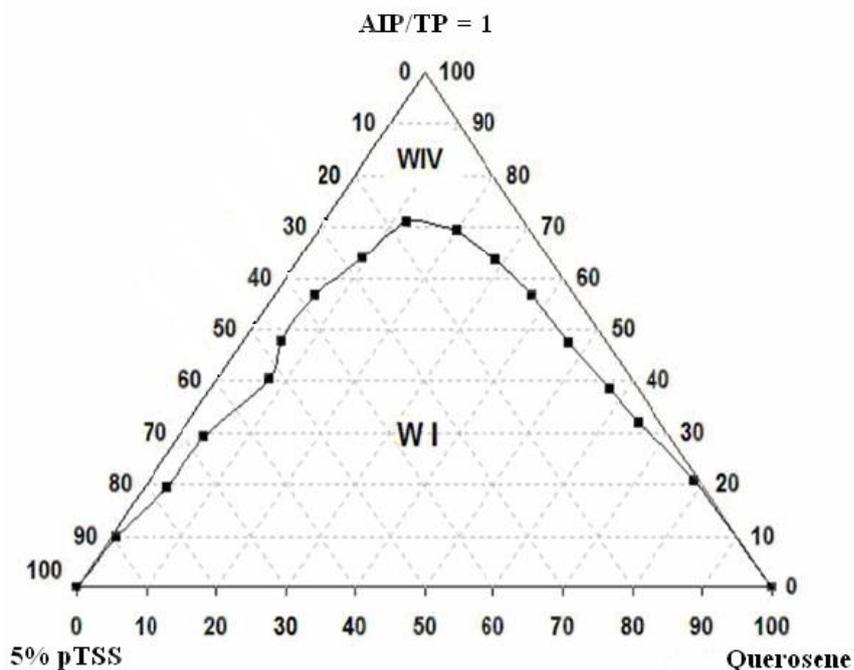
1. Obtenção dos sistemas nanoemulsionados;
2. Caracterização dos sistemas através das medidas de tamanho de partícula, índice de polidispersão, tensão superficial, pH e condutividade;
3. Estudo reológico das nanoemulsões;
4. Obtenção dos plugs de arenito, da formação Botucatu;
5. Determinação da porosidade e granulometria da rocha utilizada;
6. Ensaio de adsorção de poliacrilamida em arenito;
7. Ensaio de recuperação de petróleo utilizando salmoura e nanoemulsão;
8. Determinação da eficiência de recuperação.

4.1. Escolha do sistema microemulsionado

A obtenção dos sistemas nanoemulsionados é realizada utilizando sistemas microemulsionados como base. Através de pesquisas na literatura, foi escolhido o diagrama pseudoternário, estudado por Vale (2009), devido à aplicação de diversos pontos da região de microemulsão em recuperação avançada de petróleo, podendo servir como parâmetro de comparação da eficiência dos sistemas.

A Figura 7 corresponde ao diagrama pseudoternário utilizado para a escolha do ponto de microemulsão.

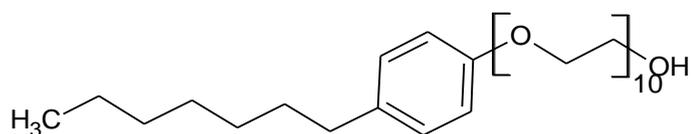
Figura 7 - Diagrama Pseudoternário.



Fonte: (Vale, 2009).

O ponto de microemulsão utilizado nesse estudo é constituído por: Renex 95 (TP - Tensoativo), estrutura ilustrada na Figura 8, Álcool Isopropílico (AIP - Cotensoativo), Querosene (Fase Óleo), Água e Ácido P-Tolueno Sulfonato de Sódio (pTSS) como fase aquosa, com percentuais de 25% C/T, 2% de FO, e 73% de FA. Esse ponto foi escolhido partindo do princípio de utilizar a maior quantidade de fase aquosa e, conseqüentemente, menor percentual de matéria ativa.

Figura 8 – Estrutura do tensoativo Renex 95.

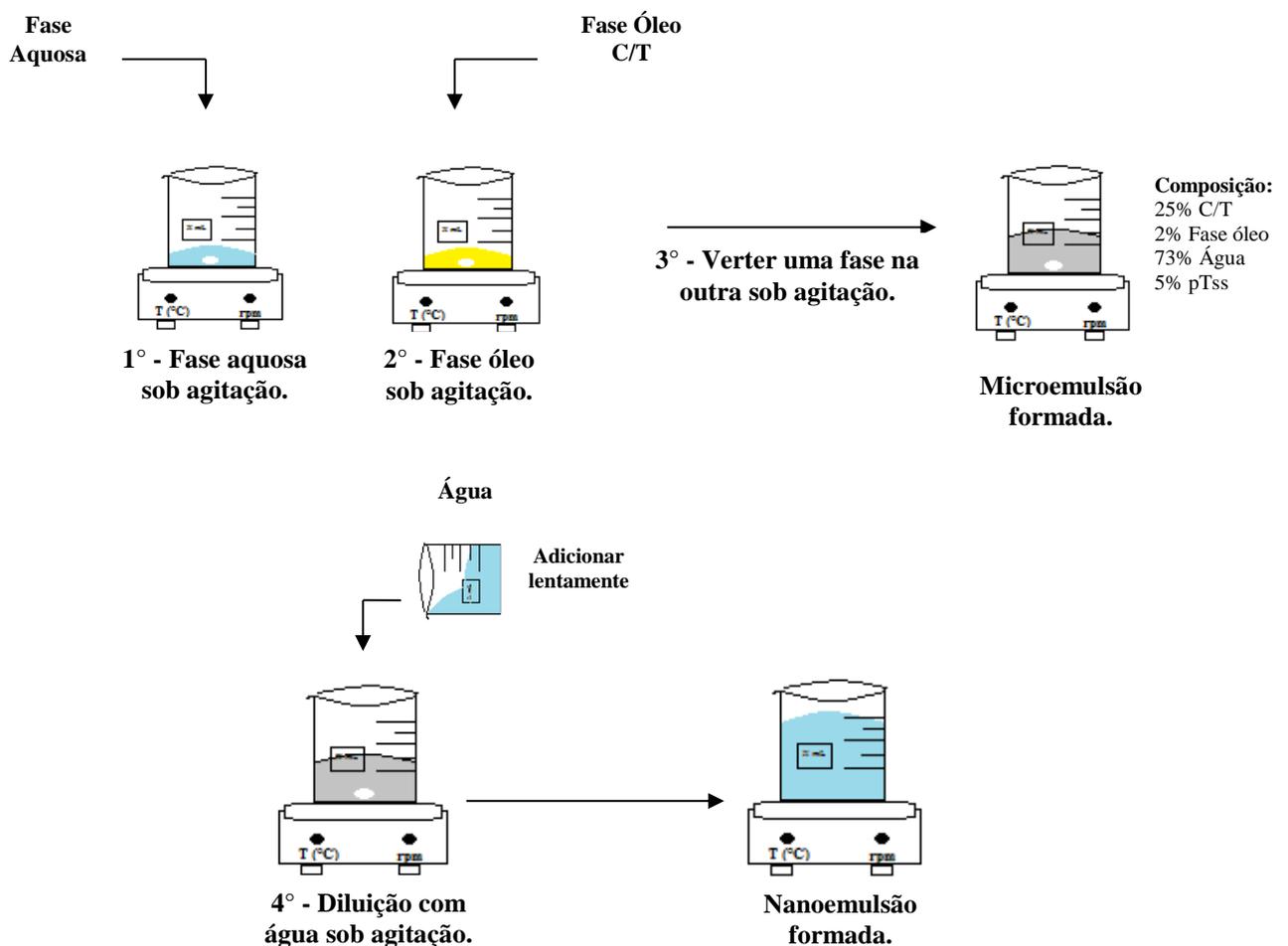


4.2. Obtenção das nanoemulsões

A obtenção desses sistemas se deu com o intuito de alcançar um sistema estável, com pouca quantidade de matéria ativa e rico em água. Nesse contexto foi adotada uma metodologia como o objetivo de alcançar um sistema de diâmetro de gota pequeno e estável, porém sem o uso energia externa.

A metodologia para obtenção de uma nanoemulsão está representada na Figura 9.

Figura 9 - Obtenção de um sistema nanoemulsionado.



O primeiro passo consiste na adição da massa de água e do ácido p-tolueno sulfonato de sódio em um recipiente, mantendo sobre agitação até a dissolução total do sólido. Em outro recipiente devem ser adicionados os outros compostos da microemulsão, também sobre agitação até formar um sistema homogêneo. A microemulsão será formada com a mistura das

duas fases obtidas anteriormente. É necessário misturar bem o sistema até que se torne homogêneo e límpido.

A metodologia de obtenção da nanoemulsão nesse estudo é baseada na redução da composição de tensoativo de 12,5 % para 2,5 %, em massa. Portanto, para isso deve ser adicionada água destilada, mantendo o sistema sobre agitação até que este tenha aparência límpida. Esse percentual de matéria ativa foi escolhido usando como base o diagrama de tensão superficial x concentração de tensoativo, pois era necessário obter um sistema de tensão superficial semelhante à microemulsão, porém com percentual de matéria ativa bem reduzido.

Ao ponto de nanoemulsão obtido, foram adicionados diferentes percentuais de um aditivo, a poliacrilamida. Esse componente foi adicionado a esse sistema com o objetivo de verificar a sua influência na eficiência de óleo recuperado. Entretanto, para que não houvesse mudança na composição dos componentes da nanoemulsão, o valor, em peso, que corresponde ao percentual de polímero na nanoemulsão é inserido como parte da massa de água.

4.3. Caracterização das nanoemulsões

A caracterização dos sistemas obtidos foi realizada com o intuito de identificar suas propriedades. Os parâmetros acompanhados foram o diâmetro de partícula, índice de polidispersão, tensão superficial, pH e condutividade.

4.3.1. Determinação do diâmetro de partícula

Os diferentes sistemas nanoemulsionados obtidos variando a concentração de poliacrilamida foram submetidos à determinação do diâmetro de gotícula, como, também, foi realizado o acompanhamento dessa medida em um período de 30 dias com o intuito de avaliar a possível ocorrência de aglutinação e, por consequência, o aumento do tamanho das gotículas.

Para a determinação desse parâmetro foi utilizado o equipamento ZetaPlus, mostrado na Figura 10, da empresa fabricante Instrutécnica.

Figura 10 - Equipamento ZetaPlus (Instrutécnica)

O equipamento ZetaPlus utiliza a técnica de espectroscopia de correlação de fóton (PCS) para fazer as medidas de diâmetro de gota. Essa técnica, também conhecida por espalhamento dinâmico de luz (DLS), é uma das técnicas mais utilizadas para determinar o tamanho de nanopartículas devido à praticidade e rapidez na aquisição dos dados.

A técnica se baseia no princípio de que quando a luz atinge pequenas partículas, ela se dispersa em todas as direções sem perda ou ganho de energia. Se utilizarmos um laser como fonte de luz, é possível observar uma flutuação na intensidade do espalhamento que variam em função do tempo. Essas flutuações ocorrem em função das nanopartículas, pois estas ficam paradas, mas em movimento constante e aleatório (movimento Browniano) e, assim, a distância entre os dispersores na solução está constantemente mudando com o tempo. Esta luz sofre interferências construtivas ou destrutivas e, através de procedimentos matemáticos, é possível associar essa variação de intensidade de espalhamento de luz em função do tempo ao tamanho das partículas dispersas em solução. A faixa de análise desse equipamento é de 2nm a 3 μ m.

4.3.2. Tensão superficial

Os valores de tensão superficial foram determinados, para as nanoemulsões, utilizando o tensiômetro Sensadyne (Figura 11), à 30°C. A metodologia utilizada para a determinação da tensão foi da pressão máxima da bolha, onde é aplicada uma pressão crescente em dois capilares com diferentes diâmetros, resultando na formação de bolhas nas extremidades. Geralmente se utiliza um gás inerte (nitrogênio). Os capilares são imersos no fluido com a frequência determinada do borbulhamento do gás. Com a diferença dos

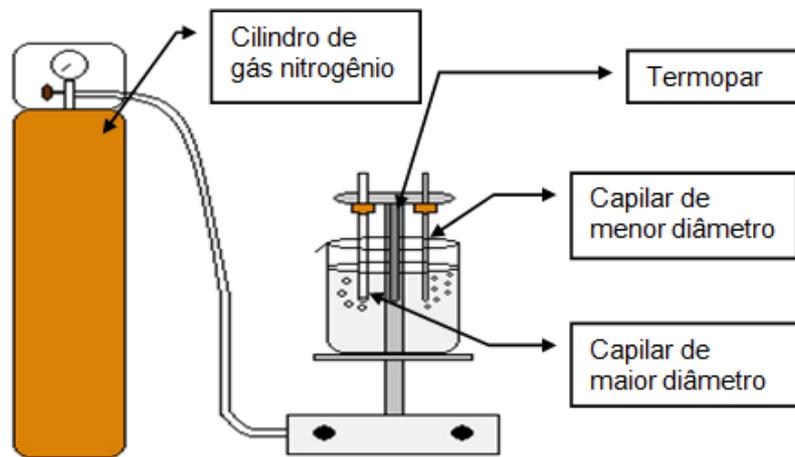
diâmetros entre os capilares, a pressão exercida em cada capilar torna-se diferente e é relacionada diretamente com a tensão superficial do fluido, como é mostrado na Equação 22 (Teixeira, 2012).

$$\Delta P = P^1 - P^2 = \left(\rho g h + \frac{2\gamma}{r^1} \right) - \left(\rho g h + \frac{2\gamma}{r^2} \right) = \frac{2\gamma}{r^1} - \frac{2\gamma}{r^2} \quad (22)$$

Onde:

- P^1 é a pressão exercida no capilar de menor diâmetro;
- P^2 é a pressão exercida no capilar de maior diâmetro;
- g é a força da gravidade;
- h é a altura dos capilares;
- ρ é a densidade do líquido;
- γ é a tensão do líquido;
- r^1 é o raio do capilar de menor diâmetro;
- r^2 é o raio do capilar de maior diâmetro.

Figura 11 - Tensiômetro Sensadyne.



Fonte: (Teixeira, 2012)

Neste tensiômetro são utilizados cerca de 30 mL do fluido a ser analisado, onde primeiramente é aberta a válvula do gás nitrogênio e em seguida realizada a calibração da tensão alta com a água (71,4 dina/cm) e em seguida a calibração da tensão baixa com o álcool etílico (21,6 dina/cm), ambos a 30°C. Por fim, a amostra é adicionada em um becker e iniciada a medida.

4.3.3. Determinação do pH e condutividade

As medidas de pH e condutividade foram realizadas utilizando pHmetro (Tecnal) e condutivímetro (Digimed, dm31) respectivamente. Antes de cada medida, com ambos os equipamentos, era necessário calibrar com as soluções padrões. A temperatura utilizada para determinar o pH e a condutividade dos sistemas estudados foi de 30°C.

4.4. Estudo reológico

As medidas de viscosidade foram realizadas no reômetro Haake Mars, da Thermo Cientific. Esse equipamento é baseado no funcionamento rotacional de um sensor, por medida de cisalhamento estacionário e dinâmico, imerso em um fluido.

Para a obtenção dos resultados são necessários 15 mL de amostra dos sistemas estudados. Este volume é inserido no cilindro coaxial (Z41) e, então, o sensor é imerso na amostra para ser aplicada a taxa de cisalhamento.

Esse parâmetro foi estudado para avaliar o comportamento dos sistemas nanoemulsionados obtidos sem a presença do polímero, como também com a presença de polímero em diferentes concentrações e submetidos à taxa de cisalhamento variando até 1000s^{-1} , para uma temperatura constante e igual a 30°C, durante 120 segundos.

O reômetro utilizado tem ligado a ele um banho termostático, com variação de temperatura possível de 0°C a 100°C e um computador responsável pela transferência de dados. O equipamento utilizado é mostrado na Figura 12.

Figura 12 -- Reômetro Haake Mars.



4.5. Obtenção dos plugs de arenito

Os plugs utilizados para os ensaios de recuperação foram retirados de amostras de rocha, do tipo arenito, da formação Botucatu. A amostra de rocha foi perfurada utilizando uma perfuratriz com uma broca diamantada de 190 mm de comprimento e 44 mm de diâmetro. Depois de perfurados os plugs, foram feitos cortes nas extremidades dos mesmos com o intuito de obter uma superfície plana. As imagens dos equipamentos utilizados para obtenção dos plugs estão no Anexo 1.

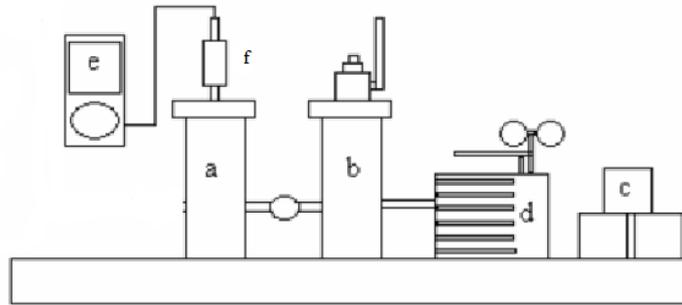
Para finalizar, os plugs foram submetidos ao processo de calcinação, ou seja, a um processo de aquecimento a elevada temperatura. Foi utilizada uma mufla, a uma temperatura de 700°C, por um período de 6h, com uma rampa de aquecimento de 10°C/min, garantindo, desta forma, a decomposição de todo material orgânico, além da evaporação de toda umidade contida nos poros da rocha, aumentando tanto o volume de vazios quanto a permeabilidade. Uma fotografia típica do plug é mostrada na Figura 13.

Figura 13 - Plug de arenito da formação Botucatu.



4.6. Porosidade

A porosidade dos plugs de arenito foi medida utilizando o porosímetro, de acordo com a metodologia descrita por Paulino (2007). Foi construída inicialmente uma curva de calibração do sistema de avaliação de porosidade, a partir de volumes conhecidos em função da pressão. A Figura 14 mostra o esquema utilizado para a determinação da porosidade.

Figura 14 - Sistema de análise de porosidade.

Fonte: (Soares, 2012)

- 1º Verificar se a célula “a” está fechada e não possui vazamentos;
- 2º Colocar um padrão C dentro da célula “b” e fechar;
- 3º Ligar o medidor de pressão (e) que está conectado ao transdutor de pressão (f);
- 4º Verificar se a célula “a” está totalmente fechada e a célula “b” aberta;
- 5º Realizar vácuo nas células “a” e “b”;
- 6º Fechar as válvulas;
- 7º Abrir a válvula da célula “a” até que o gás nitrogênio ocupe o espaço da célula “a” e alcance a pressão inicial estabelecida;
- 8º Fechar a válvula da célula “a”, abrir a válvula da célula “b” e aguardar até que a pressão se estabilize. Anotar o valor desta pressão.
- 9º Repete-se o mesmo procedimento para os demais padrões, assim como suas associações.

Para determinar a porosidades dos plugs de arenito o procedimento é o mesmo do descritos na metodologia adotada, apenas substituindo os padrões pelos plugs obtidos e utilizando a curva de calibração.

As medidas do volume poroso (V_p) se dá através da subtração do volume total do sólido, calculados com os valores de altura e diâmetro medidos por um paquímetro digital e o volume ocupado pelo plug de acordo com o porosímetro. A partir de então, calcula-se a porosidade de acordo com a Equação 23.

$$\emptyset = \frac{V_p}{V_t} \cdot 100\% \quad (23)$$

V_p – Volume poroso;

V_t – Volume total do plug.

4.7. Granulometria

Nesse estudo o arenito utilizado também foi submetido à análise granulométrica. A rocha, depois de calcinada, foi quebrada manualmente com um martelo, porém mantendo o devido cuidado para não ocorrer o contato entre a ferramenta e a rocha.

O pó obtido foi submetido ao processo de peneiramento, obtendo diferentes massas, de acordo com a malha (mesh) de cada peneira. O equipamento utilizado para essa análise é mostrado na Figura 15.

Figura 15 - Equipamento para peneiramento.



4.8. Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados para avaliar a possibilidade de o polímero ficar adsorvido na rocha reservatório e causar algum dano à formação. Para realizar esses experimentos foram utilizados os grãos de arenito de formação Botucatu obtidos no ensaio de granulometria.

O primeiro passo para obter dados de adsorção é a construção de uma curva de calibração de soluções dos sistemas a serem estudados com concentrações conhecidas. A metodologia utilizada para a construção dessa curva foi através de medidas de absorvância do polímero, utilizando o espectrofotômetro de UV-visível Cary – E, da Varian.

Inicialmente foram preparadas soluções com diferentes concentrações de poliácilamida. Esses sistemas foram levados para o equipamento para medir a absorvância máxima, numa varredura de 190nm a 900nm de comprimento de onda. A partir dessas medidas foi possível construir uma curva de calibração de concentração de polímero em função da absorvância correspondente ao máximo comprimento de onda.

O estudo de adsorção foi realizado para todas as nanoemulsões que apresentaram polímero em sua composição, bem como para soluções aquosas de polímero nas mesmas concentração de poliácilamida utilizadas na nanoemulsões. A rocha (em grão) foi colocada em um erlenmyer em contato com os sistemas, a uma razão de 1:1 em peso, em banho com agitação constante à temperatura de 30°C. Para um mesmo sistema, essa etapa foi feita em duplicata, nos tempos de 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 240 min e 24h.

Ao final de cada tempo era separado o sobrenadante do arenito. Esse sobrenadante foi centrifugado, durante 3 minutos a 2000 rpm, para eliminar qualquer partícula sólida do líquido. O fluido separado foi levado pra ser analisada a absorvância e com a equação gerada a partir da curva de calibração foi possível obter a concentração final de polímero no líquido após o contato com o solo.

A metodologia de cálculo da quantidade de polímero adsorvido foi semelhante a utilizada por Maia e Garcia (2007), fazendo a diferença entre a quantidade de polímero inicial e a quantidade de polímero presente na solução após o contato com o arenito. O gráfico obtido de avaliação de polímero adsorvido nos tempos estudados é feito através da relação entre o valor de polímero adsorvido por quantidade de solo (q) em função da concentração de nanoemulsão colocada em contato com o solo. A Equação 24 foi utilizada para determinar a quantidade de polímero adsorvido por grama de arenito. Os valores de concentração, bem como a quantidade de nanoemulsão adicionada ao erlenmyer, são utilizados sempre em massa, e não em volume, como é mais comum. Isso é feito para evitar a perda de amostra por transferência, já que as nanoemulsões possuem viscosidades altas.

$$q \text{ (mg/g)} = \frac{(C_{pi} - C_{pf}) \cdot m_i}{m_{adsorvente}} \quad (24)$$

q = quantidade de polímero adsorvido por unidade de grama de sólido (mg/g);

C_{pi} = concentração de polímero inicial (mg/g);

C_{pf} = concentração de polímero após contato com o arenito (mg/g);

m_i = massa inicial de nanoemulsão (g);

$m_{\text{adsorvente}}$ = massa de solo seco (g).

Através desse estudo é possível construir as isotermas de adsorção para os modelos de Freundlich e Langmuir, com o objetivo de verificar a possibilidade desses modelos conseguirem prever o comportamento de adsorção do soluto utilizado.

A Equação 25 se refere ao modelo da isoterma de Freundlich, que supõe quase uma infinidade de sítios de adsorção se comparado à quantidade de moléculas do soluto. (Baniolo et al., 2010)

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (25)$$

Onde:

q_{eq} = quantidade de soluto adsorvido na solução de equilíbrio (mg/g);

K_F = Constante de Freundlich;

C_{eq} = concentração do soluto na fase líquida em equilíbrio (mg/L);

$1/n$ = grau de linearidade do sistema.

Para o modelo de Langmuir cada sítio de adsorção pode ser ocupado por uma molécula e as moléculas adsorvidas não interagem entre si e nem com outros sítios, podendo chegar a saturação completa desses sítios. A Equação 26 corresponde a isoterma de Langmuir. (Fabris, 2011)

$$q_{eq} = \frac{K_L q_m C_{eq}}{1 + K_L q_{eq}} \quad (26)$$

Onde:

q_{eq} = quantidade de soluto adsorvido na solução de equilíbrio (mg/g);

K_L = Constante de Langmuir (L/mg);

C_{eq} = concentração do soluto na fase líquida em equilíbrio (mg/L);

q_m = quantidade de soluto que saturou uma unidade de massa do adsorvente (mg/g).

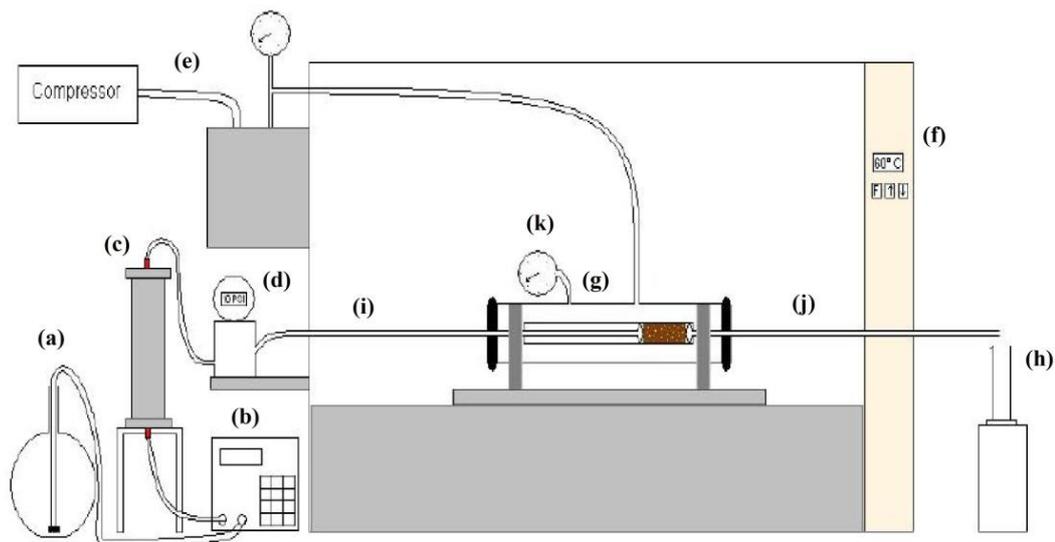
4.9. Ensaios de recuperação

Os ensaios de recuperação tiveram como objetivo determinar a eficiência de recuperação dos métodos convencional e especial, em reservatórios de rocha do tipo arenito da formação Botucatu, através do Sistema de Confinamento para Testes Hidrostáticos em meios porosos.

Os plugs de arenitos obtidos tem como função a simulação de um possível reservatório, com dimensões de aproximadamente 50 mm de comprimento e 40mm de diâmetro. Os ensaios foram realizados no equipamento simulador de reservatório, a uma temperatura de 30°C e pressão de confinamento de 1500 psi.

Os sistemas utilizados nas etapas desses ensaios são: solução de KCl 2%, sistemas nanoemulsionados e petróleo proveniente do campo marítimo de Ubarana no Rio Grande do Norte. A Figura 16 ilustra o equipamento utilizado para a simulação de recuperação de petróleo.

Figura 16 - Representação do simulador de reservatórios: (a) Fluido de deslocamento; (b) bomba; (c) célula de injeção dos fluidos; (d) transdutor; (e) compressor; (f) estufa; (g) holder; (h) coletor dos fluidos injetados; (i) linha de injeção de fluido; (j) linha de saída de fluidos e (k) manômetro.



Fonte: (Teixeira et al., 2011)

As etapas obedecidas para obter os resultados são descritas a seguir:

1ª Etapa – Montar todo o equipamento, utilizando o plug e fazendo todas as conexões necessárias;

2ª Etapa – Aplicar a pressão de confinamento;

3ª Etapa – Injeção de solução de KCl 2% em peso (salmoura) a vazão constante de 0,5mL/min. Essa etapa é denominada de saturação do plug com salmoura;

4ª Etapa – Injeção de petróleo a vazão constante de 0,5mL/min, com o objetivo de saturar o plug com óleo.

Nas etapas de saturação é injetado no plug um padrão de oito volumes porosos, com o intuito de garantir o preenchimento máximo do plug pelos fluidos. Com o término das saturações, é possível determinar o valor da saturação da água irreduzível e a saturação do óleo inicial (Vale, 2009).

O volume de água irreduzível (V_{wi}) é calculado pela diferença de volumes da água que ficou retido no plug na terceira etapa e o volume coletado de água ao final da quarta etapa. Desse modo, a saturação da água irreduzível (S_{wi}) é determinada pela razão entre o volume de água irreduzível e o volume poroso (V_p), como descrito na Equação 27.

Após essas etapas, também é possível calcular a saturação de óleo inicial (S_{oi}). Primeiramente, é necessário calcular o volume de óleo inicial (V_{oi}) pela diferença entre o volume da célula, o volume de óleo coletado e o volume da água coletado na quarta etapa. Então o valor da saturação inicial do óleo é determinado pela Equação 28.

$$S_{wi} = \frac{V_{wi}}{V_p} \quad (27)$$

$$S_{oi} = \frac{V_{oi}}{V_p} \quad (28)$$

5ª Etapa – Injeção de salmoura, com o intuito de simular a etapa de recuperação de óleo pelo método convencional;

6ª Etapa – Corresponde a injeção da nanoemulsão, simulando a etapa de recuperação de petróleo pelo método especial.

Para as duas últimas etapas são injetados três volumes porosos dos fluidos deslocantes e coletadas amostras de 10 mL em função do tempo. Essas amostras são submetidas à centrifugação durante 3 minutos e 2000 rpm, com o objetivo de separar a maior quantidade de óleo dissolvido na nanoemulsão. Assim os volumes de óleo recuperados em ambas as etapas são quantificados para calcular o percentual de óleo recuperado pelos dois métodos.

Ao final da quinta etapa é possível calcular o percentual de recuperação convencional através da saturação de óleo inicial (S_{oi}) e residual (S_{or_s}). A saturação de óleo residual (S_{or_s}), após a recuperação com salmoura, é calculada pela razão entre a diferença do volume de óleo inicial (V_{oi}) e o volume de óleo recuperado (com salmoura) na quinta etapa (V_{or_s}) e o volume poroso (V_p).

As equações utilizadas para determinar a eficiência de deslocamento de óleo pelo método convencional (E_{dc}) estão apresentadas a seguir:

$$S_{or_s} = \frac{V_{oi} - V_{or_s}}{V_p} \quad (29)$$

$$E_{dc} = \frac{S_{oi} - S_{or_s}}{S_{oi}} \quad (30)$$

Após o fim da sexta etapa é possível determinar a eficiência de deslocamento do óleo na etapa de recuperação utilizando nanoemulsão como fluido deslocante (E_{dn}) e a eficiência de deslocamento total (E_{dT}). Para tal, é necessário determinar a saturação de óleo residual após a sexta etapa (S_{or_n}), através da razão entre a diferença do volume de óleo que restou no plug após a recuperação com salmoura e o volume de óleo recuperado na sexta etapa. Então, a eficiência de deslocamento após a última etapa e a eficiência total é calculado pelas Equações 31 e 32, respectivamente.

$$E_{dn} = \frac{S_{or_s} - S_{or_n}}{S_{or_s}} \quad (31)$$

$$E_{dT} = \frac{S_{oi} - S_{or_n}}{S_{oi}} \quad (32)$$

Outra maneira de calcular a eficiência de deslocamento é através da quantidade de óleo *in place*, ou seja, utilizando o volume de óleo presente no meio poroso e os volumes de óleo recuperados em cada etapa. O percentual de recuperação de óleo *in place* pelo método convencional ($ROIP_{salmoura}$) é calculado pela razão o volume de óleo recuperado na etapa convencional ($Vo_{salmoura}$) e o volume de óleo inicial (V_{oi}), como mostrado na Equação 33. O valor para esse dado deve ser igual a eficiência de deslocamento pelo método convencional.

$$ROIP_{salmoura} = \frac{Vo_{salmoura}}{V_{oi}} \quad (33)$$

A eficiência de recuperação pelo método avançado em relação à quantidade de óleo *in place* ($ROIP_{nano}$) é calculado, como mostrado na Equação 34, pela razão entre o volume de óleo coletado na etapa avançada (Vo_{nano}) e o volume de óleo inicial presente no meio poroso (V_{oi}).

$$ROIP_{nano} = \frac{Vo_{nano}}{V_{oi}} \quad (34)$$

A recuperação total de óleo *in place* será, portanto, a relação entre a soma dos volumes de óleo recuperado nas etapas convencional e avançada e o volume de óleo inicial, como mostra a Equação 35.

$$ROIP_{Total} = \frac{Vo_{salmoura} + Vo_{nano}}{V_{oi}} \quad (35)$$

A Figura 17 ilustra o equipamento utilizado durante os experimentos em laboratório

Figura 17 - Ilustração do equipamento utilizado para simulação de reservatório de petróleo.



CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

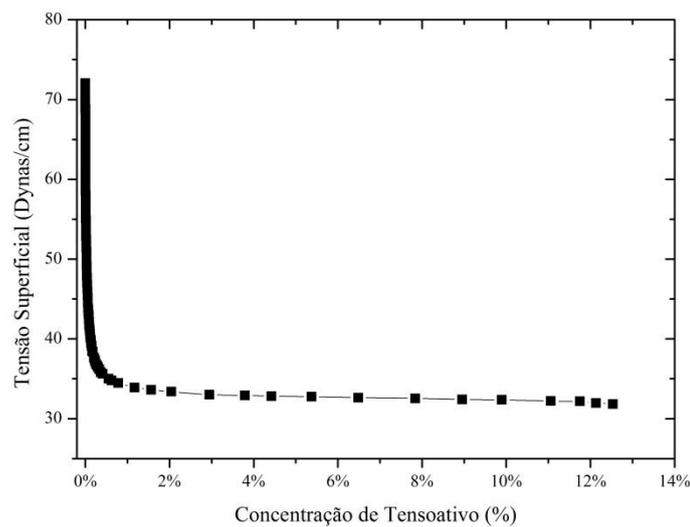
5.1. Obtenção das nanoemulsões

As nanoemulsões foram obtidas a partir do sistema microemulsionado composto pelos seguintes componentes, e seus respectivos percentuais:

- Fase Aquosa: Água Destilada (73%) e Ácido P-Tolueno Sulfonato de Sódio (5%);
- Fase Oleosa: Querosene (2%);
- C/T: Renex 95 (12,5% - Tensoativo), Álcool Isopropílico (12,5% - Cotensoativo).

Para definir o percentual de matéria ativa necessário para obter o sistema nanoemulsionado, realizou-se um estudo da variação da tensão superficial em função da concentração de tensoativo por diluição da microemulsão até que se observasse uma instabilidade ou aumento da tensão superficial, ilustrado na Figura 18.

Figura 18 – Relação entre a concentração de tensoativo em microemulsão e a tensão superficial, através da diluição com água destilada.



Analisando a Figura 18 observa-se que para valores menores que 2 % de tensoativo a tensão superficial começa a aumentar ac.entuadamnte Durante as medidas de tensão

superficial foi possível perceber uma tendência a turvação do sistema para valores de concentração de tensoativo a partir de 2%.

Assim, o percentual de tensoativo escolhido para o sistema nanoemulsionado foi de 2,5 %, visando garantir a possível estabilidade. Dessa forma, a composição final da nanoemulsão, obtida a partir de um sistema microemulsionado, é descrita a seguir.

-Fase Aquosa: Água Destilada (94,6%) e Ácido P-Tolueno Sulfonato de Sódio (0,73%);

-Fase Oleosa: Querosene (0,4%);

-C/T: Renex 95 (2,5% - Tensoativo) e Álcool Isopropílico (2,5% - Cotensoativo).

Esse sistema apresentou aparência límpida e estável ao longo do tempo, porém é possível afirmar que a estabilidade da nanoemulsão formada esta diretamente relacionada com os constituintes da microemulsão.

Com esse resultado foi adicionado ao sistema nanoemulsionado diferentes percentuais de polímero (poliacrilamida), gerando também sistemas estáveis e de aparência transparente. A poliacrilamida utilizada é do tipo comercial(SNF –Floerger), o seu estado físico é sólido granulado, de caráter aniônico, com alto peso molecular e faixa de pH entre 6 e 8.

A adição desse polímero foi realizadas em valores percentuais em relação à nanoemulsão. Com o valor correspondente a esse percentual em massa sendo retirado da quantidade de água, a fim de manter o percentual dos outros componentes. A Tabela 2 mostra os pontos de nanoemulsão estudados com as respectivas composições finais de polímero e o resultado de sua aparência é ilustrado na Figura 19.

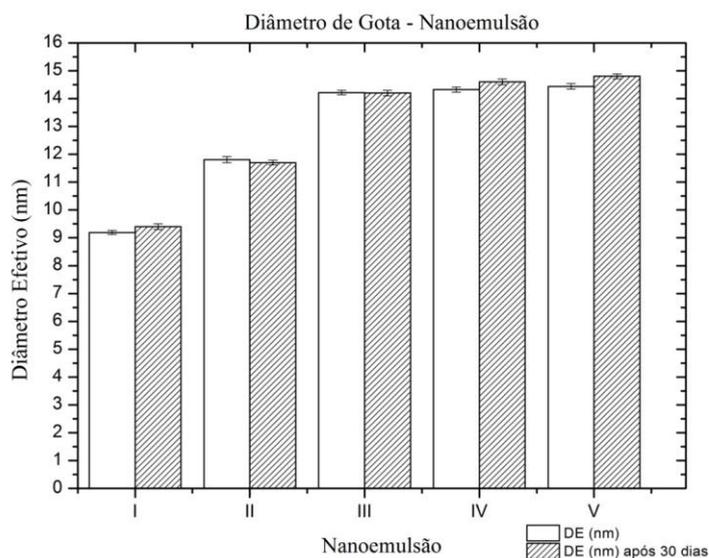
Tabela 2 – Influência do percentual de polímero no sistema nanoemulsionado estudado.

<i>Nanoemulsão</i>	<i>Concentração de Polímero (%)</i>	<i>Aspecto Físico</i>
I	0,00	Límpido
II	0,02	Límpido
III	0,10	Límpido
IV	0,20	Límpido
V	0,40	Límpido

Figura 19 – Aspecto físico das nanoemulsões.

5.2. Diâmetro de Gotícula

Os diâmetros das gotículas foram determinadas em triplicata, com o objetivo de avaliar se o tamanho das partículas desse sistema está dentro da faixa indicada de uma nanoemulsão. A Figura 20 mostra a média entre as medidas obtidas, bem como os erros para as medidas realizadas. As amostras de nanoemulsão analisadas inicialmente foram então lacradas e acondicionadas em recipientes de vidro, para então serem verificadas após 30 dias.

Figura 20 - Diâmetro Efetivo (DE) inicial e após 30 dias para as nanoemulsões I a V.

Analisando o gráfico mostrado na Figura 20, observa-se que os valores obtidos para o tamanho de gotícula dos sistemas nanoemulsionados variaram em função do percentual de polímero na solução, e o erro padrão de medida, realizada em duplicata, foi baixo. Para o sistema de menor concentração de poliacrilamida, observou-se menor diâmetro de gotícula,

embora seja observado também que os sistemas III, IV e V, de maiores concentrações, apresentam diâmetro de gotícula não muito superior, e mantêm-se na faixa de nanoemulsões.

As duas colunas mostradas para cada sistema, ilustrada na Figura 20, indicam pequeno afastamento das medidas realizadas logo após a obtenção das nanoemulsões e as realizadas 30 dias após sua obtenção, esse fator é indicativo de estabilidade dos sistemas estudados.

Outro parâmetro importante na avaliação de tamanho de gotícula é o índice de polidispersão. Esse índice fornece informações a respeito da homogeneidade da distribuição dos tamanhos de gotícula do sistema. Valores menores que 0,3 de índice de polidispersão indicam que o sistema é monodisperso (Lemos-Senna, 2011). A Tabela 3 mostra os valores de índice de polidispersão correspondentes às medidas de diâmetros efetivos encontrados para as nanoemulsões estudadas.

Tabela 3 – Valores de índice de polidispersão (IP) para as nanoemulsões.

<i>Nanoemulsão</i>	<i>IP</i>	<i>IP após 30 dias</i>
I	0,114	0,098
II	0,215	0,208
III	0,259	0,240
IV	0,227	0,225
V	0,183	0,179

Trierweiler (2009) obteve sistemas em escala nanométrica, com aspecto homogêneo e monodisperso tendo resultados para índice de polidispersão valores inferiores a 0,3.

A literatura contém diversos estudos de caracterização de sistemas nanoemulsionados que utilizam o parâmetro de diâmetro de gotícula como um dos principais para definir estes sistemas. No estudo de Camargo (2008), dentre os sistemas obtidos e que eram estáveis, o menor diâmetro de gotícula obtido foi de 38nm, com erro da medida de ± 4 nm.

Silva et al. (2006) obtiveram nanoemulsões utilizando a técnica de emulsificação espontânea, obtendo diâmetros efetivos, menores que 300nm. Eles classificaram seu sistema como monodisperso, pois os valores de índice de polidispersão estavam em torno de 0,2. No estudo de Affandi et al. (2011), foi feita a relação entre quantidade de tensoativo e diâmetro de gota. Os resultados obtidos para concentração de tensoativo igual a 2,5 % mostraram um sistema com tamanho de gotícula em torno de 100nm, utilizando homogeneizadores.

Neste estudo, conforme mostrado na Figura 20, os sistemas obtidos para a concentração de tensoativo de 2,5% apresentaram tamanho de gota entre 9,2 nm e 14,8 nm e um índice de polidispersão 0,114 e 0,259 para as nanoemulsões recém-preparadas e de 0,098 a 0,240 após 30 dias, caracterizando-as como nanoemulsões homogêneas e monodispersas, estando, assim, compatíveis com os resultados encontrados na literatura citada. Outro aspecto a ser observado é a tendência à redução do índice de polidispersão de cada amostra após o tempo de armazenamento, isso pode ser explicado pelo leve aumento do diâmetro, após os 30 dias de acondicionamento, ou seja, a possível ocorrência de coalescência entre as partículas menores.

5.3. Tensão superficial

A Tabela 4 apresenta os valores de tensão superficial para os sistemas obtidos, pois quanto menor a tensão superficial maior é a probabilidade de se obter emulsões mais estáveis.

Tabela 4 - Valores de tensão superficial das nanoemulsões

<i>Nanoemulsão</i>	<i>Tensão (Dinas /cm)</i>
I	33,66
II	35,95
III	37,52
IV	38,24
V	39,69

É possível observar através dos dados apresentados na Tabela 4 que os valores de tensão superficial para as nanoemulsões são maiores que os valores obtidos para o ponto escolhido (2,5 % de tensoativo) apresentado na Figura 18, equivalente a nanoemulsão I da Tabela 4. Este fato mostra que o polímero promove um aumento da tensão superficial do meio, indicado pela presença do mesmo na fase aquosa, visto que a poliacrilamida é solúvel em água, sua presença diminui as interações do tensoativo com a fase aquosa e, por conseguinte aumentando a tensão superficial.

Os resultados da Tabela 4 também apresentam similaridade aos valores de tensão superficial de microemulsões obtidas e os encontrados na literatura (Ryan (2011)), observa-se que as nanoemulsões possuem em sua composição quantidade de matéria ativa reduzida, mas

essa quantidade foi suficiente para reduzir a tensão superficial do sistema e manter-se próxima da microemulsão utilizada como base, com valor de tensão igual a 31,84 Dynas/cm.

5.1. Determinação do pH e da condutividade das Nanoemulsões

De acordo com Bernardi (2011), a análise de pH é fundamental para o monitoramento da estabilidade de emulsões, visto que grandes alterações nessa medida indicam a ocorrência de reações químicas que podem afetar a qualidade do produto final.

A avaliação de condutividade elétrica é utilizada de forma a medir a passagem de corrente elétrica. Para um dado sistema, alteração nessa medida pode ser indicativo de instabilidade, de forma que o aumento da condutividade está relacionado com a coalescência e a diminuição está associada com a agregação de partículas (Anvisa, 2004).

Os valores de pH e condutividade para os sistemas nanoemulsionados foram acompanhados durante o período de 30 dias, visando verificar as suas estabilidades. As Figuras 21 e 22 mostram o acompanhamento das medidas conforme o aumento da concentração de polímero na nanoemulsão. A avaliação foi realizada comparando os sistemas de mesma concentração.

Figura 21 – Influência do pH das nanoemulsões como função da concentração de polímero na nanoemulsão para a mistura inicial e após 30 dias.

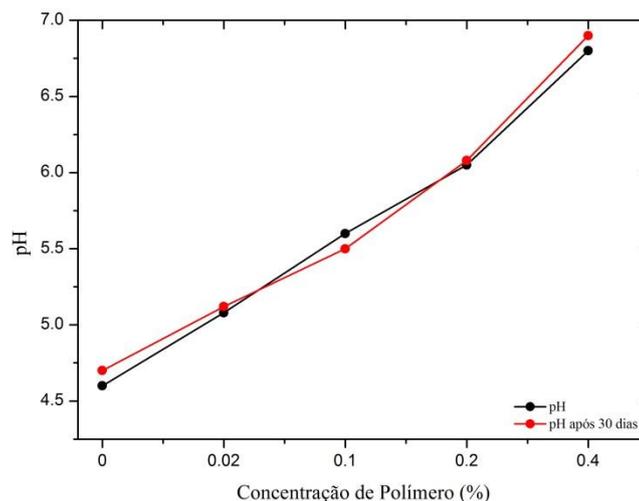
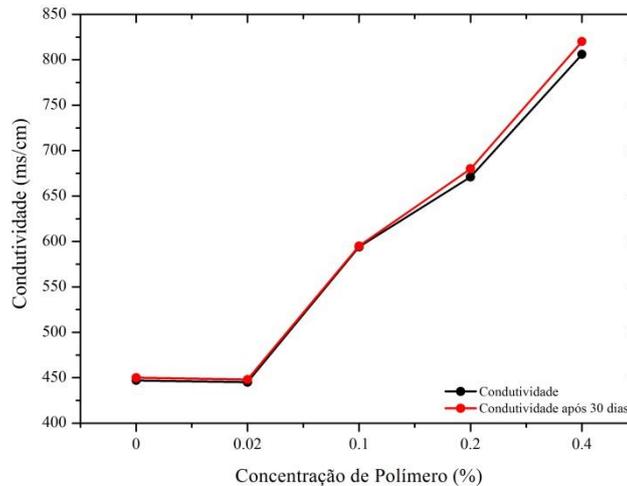


Figura 22 - Influência da condutividade das nanoemulsões como função da concentração de polímero na nanoemulsão para a mistura inicial e após 30 dias.



Analisando a Figura 21 é possível perceber o aumento dos valores de pH de acordo com o aumento da concentração de poliacrilamida na nanoemulsão. A nanoemulsão sem a adição do polímero tem valor de pH igual a 4,6. Portanto, é possível afirmar que a adição crescente de polímero, de valor de pH entre 6 e 8, fez com que o pH dos sistemas aumentassem até próximo da neutralidade ($\text{pH} = 6,8$), para a nanoemulsão com maior percentual de polímero (V), aspecto também positivo no que diz respeito ao processo de injeção, devido a neutralidade da nanoemulsão.

De acordo com a Figura 22 os valores de condutividade tem comportamento também crescente em função do aumento da concentração de poliacrilamida, de caráter aniônico, na nanoemulsão. Segundo Oldham e Myland (1994), a medida de condutividade indica a mobilidade das espécies iônicas presentes em solução, para o caso de eletrólitos fortes, a concentração iônica está diretamente associada à concentração de eletrólitos inseridos na solução, porém para os fracos a substância termina por ser parcialmente ionizada quando em solução.

É possível também classificar os sistemas obtidos como de boa estabilidade, visto que as medidas de pH e condutividade para cada nanoemulsão são sofrer alteração significativa durante o tempo de armazenamento das amostras.

5.2. Estudo Reológico

5.2.1. Petróleo

É necessário conhecer o tipo de petróleo utilizado para os ensaios de recuperação. Os parâmetros físicos avaliados, nesse estudo, para caracterizar o petróleo foram: massa específica, °API e a viscosidade aparente. A classificação do petróleo, de acordo com o valor de °API, define que para valores menores que 22 tem-se petróleo pesado, valores entre 22 e 30 indicam petróleo médio e °API maior que 30 classifica o petróleo como leve (Soares, 2012).

A Tabela 5 mostra os valores da massa específica e do °API referente ao Petróleo da Bacia Potiguar do Campo de Ubarana.

Tabela 5 – Valores da massa específica e °API do petróleo

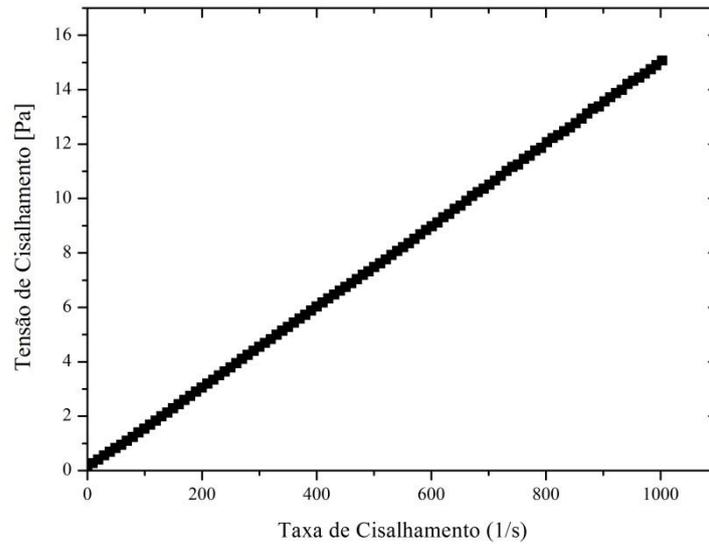
Petróleo	Massa específica (20°C, g/cm³)	°API
Ubarana	0,8582	33,23

Fonte: (Soares, 2012)

Através dos valores obtidos, tem-se que o petróleo utilizado nos ensaios de recuperação avançada, de acordo com a American Petroleum Institute, é classificado como petróleo leve.

A viscosidade dos sistemas envolvidos no processo de recuperação de petróleo é um parâmetro que influencia diretamente nos resultados da eficiência de deslocamento de óleo. O valor da viscosidade para cada fluido pode ser determinado através do estudo reológico, utilizando modelos matemáticos que se adequem ao comportamento do fluido estudado.

O comportamento reológico do petróleo a ser aplicado nos estudos de recuperação também é uma variável importante a ser conhecida, visto que a sua viscosidade influencia diretamente na mobilidade de escoamento no meio poroso. A Figura 23 mostra a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento para o petróleo utilizado nos ensaios de recuperação.

Figura 23 – Comportamento reológico para o Petróleo Ubarana à 30°C.

O comportamento da curva de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento mostrado na Figura 23 é linear, se aproximando do comportamento de um fluido newtoniano, onde a proporção entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação é constante.

5.2.2. Nanoemulsões

As nanoemulsões, utilizadas como fluidos deslocantes, foram submetidas a taxas de cisalhamentos variando de 0 a 1000s⁻¹. Porém para os sistemas I e II, a taxas maiores que 200s⁻¹, houve mudança de regime de laminar para turbulento. Portanto para efeito comparativo de todos os sistemas, o comportamento reológico foi estudado a uma taxa de cisalhamento de 0 a 200 s⁻¹, visto que os modelos matemáticos só são aplicados para fluidos em regime laminar. O comportamento de cada sistema para a taxa de deformação de até 1000s⁻¹ está representado graficamente no Anexo 2.

As Figuras 24, 25, 26, 27 e 28 mostram a relação entre a taxa e a tensão de cisalhamento para cada um dos sistemas nanoemulsionados obtidos para a taxa de cisalhamento de 0 – 200s⁻¹. Os modelos de viscosidades aplicados para os sistemas obtidos foram os de Ostwald de Waale, Bingham e de Herschell Buckley.

Figura 24 - Relação entre a taxa e a tensão de cisalhamento para o sistema I e aplicação dos modelos matemáticos

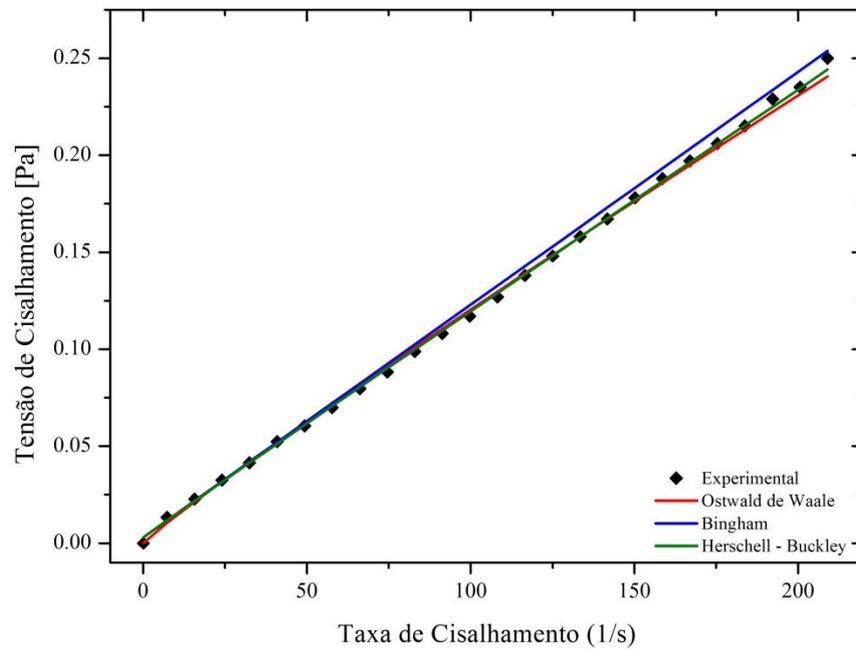


Figura 25 - Relação entre a taxa e a tensão de cisalhamento para o sistema II e aplicação dos modelos matemáticos.

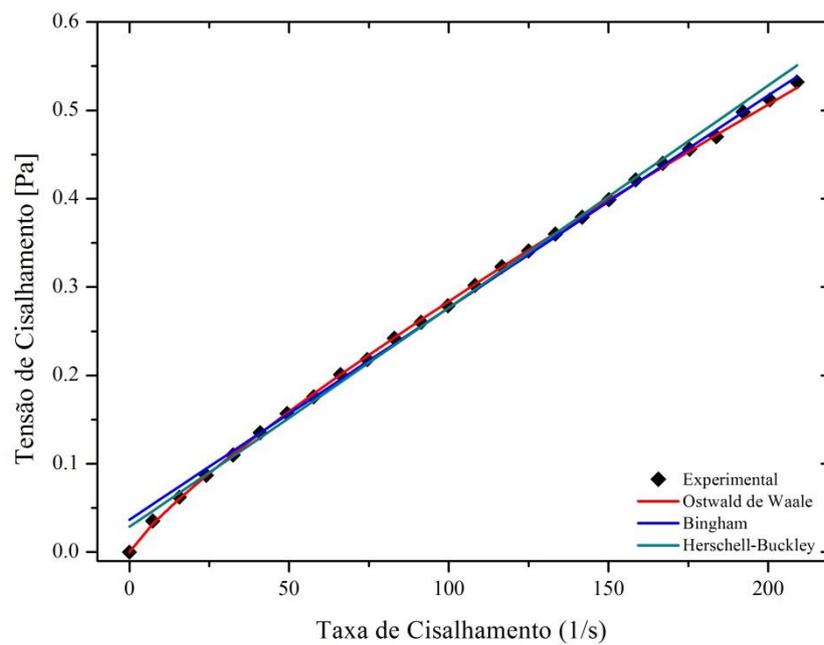


Figura 26 - Relação entre a taxa e a tensão de cisalhamento para o sistema III e aplicação dos modelos matemáticos.

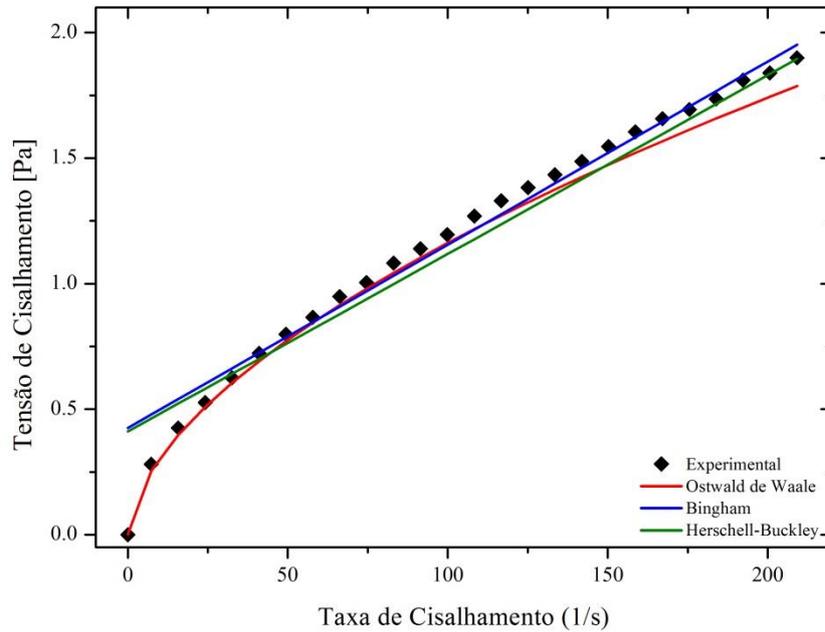


Figura 27 - Relação entre a taxa e a tensão de cisalhamento para o sistema IV e aplicação dos modelos matemáticos.

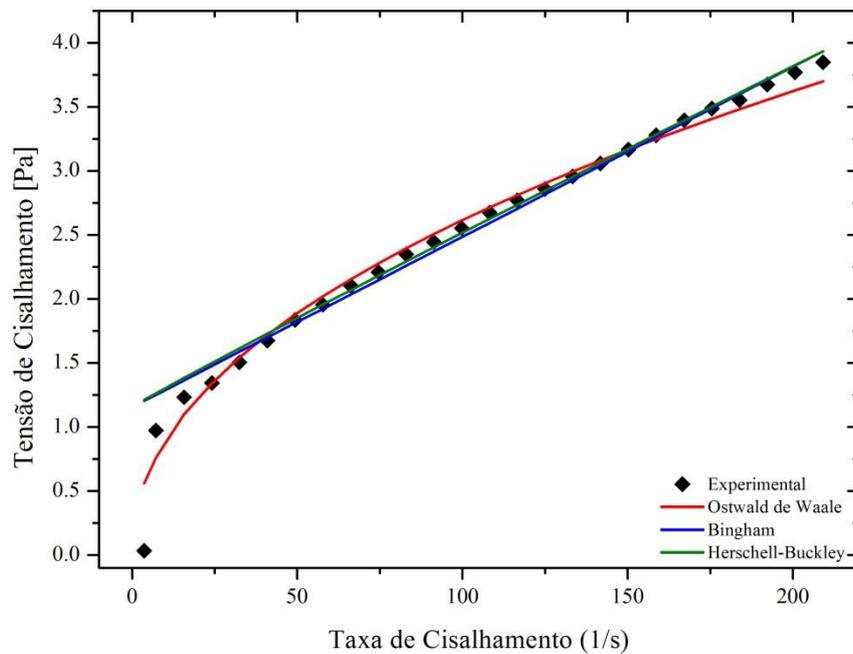
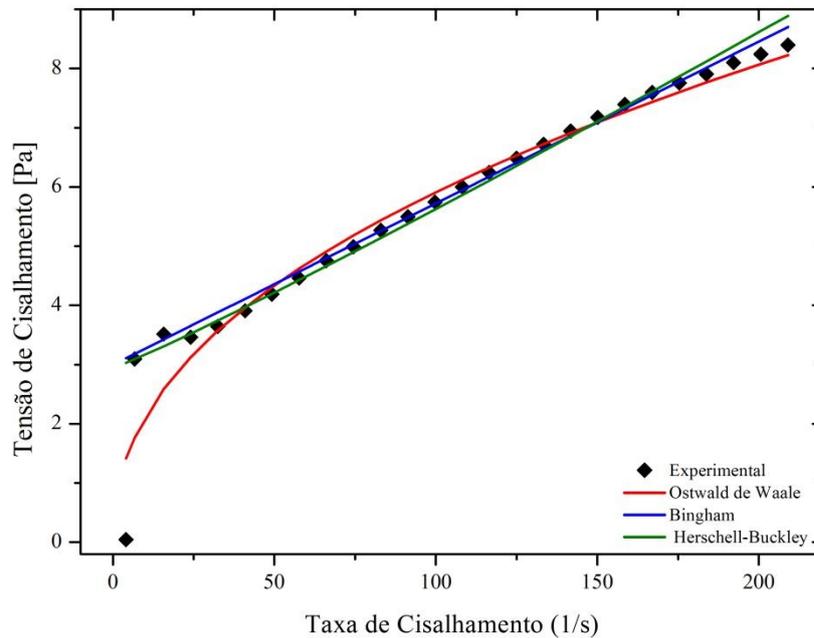


Figura 28 - Relação entre a taxa e a tensão de cisalhamento para o sistema V e aplicação dos modelos matemáticos.



A Tabela 6 descreve os parâmetros previstos por todos os modelos utilizados nesse estudo. Porém, foi possível observar, através do comportamento das curvas de tensão em função da taxa de cisalhamento, Figuras 24, 25, 26, 27 e 28, que o modelo que mais se ajusta (curva de melhor ajuste) para a maioria dos fluidos avaliados (valores experimentais) é o modelo de Ostwald de Waale, visto que o parâmetro de correlação para esse modelo (R^2) foi o de melhor resultado para a maioria dos sistemas. Portanto, foram utilizados os parâmetros desse modelo para a determinação da viscosidade aparente do petróleo e das nanoemulsões, para, com isso, analisar o efeito da adição de polímero na viscosidade das nanoemulsões, e, conseqüentemente, avaliar o efeito desta sobre a eficiência de recuperação de petróleo pelo método avançado.

O comportamento das curvas de tensão x taxa de cisalhamento se distanciam do comportamento newtoniano com o aumento da concentração de polímero. Esse comportamento também pode ser comprovado utilizando os parâmetros previstos pelo modelo de Ostwald de Waale, descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros dos modelos matemáticos aplicados ao Petróleo e às nanoemulsões.

<i>Sistemas</i>	<i>Parâmetros de Bingham</i>	<i>Parâmetros de Ostwald de Waale</i>	<i>Parâmetros de Herschell Buckley</i>
<i>Petróleo Ubarana</i>	$\tau_L = 0,0869$ $\mu_p = 0,0148$ $R^2 = 0,9996$	$n = 0,9075$ $K = 0,0242$ $R^2 = 0,9990$	$\tau_o = 0,0869$ $n = 0,9268$ $K = 0,0209$ $R^2 = 0,9992$
I	$\tau_L = 0,0029$ $\mu_p = 0,0012$ $R^2 = 0,9997$	$n = 0,9384$ $K = 0,0016$ $R^2 = 0,9996$	$\tau_o = 0,0029$ $n = 0,9864$ $K = 0,0012$ $R^2 = 0,9997$
II	$\tau_L = 0,0367$ $\mu_p = 0,0024$ $R^2 = 0,9985$	$n = 0,8355$ $K = 0,0060$ $R^2 = 0,9998$	$\tau_o = 0,0288$ $n = 1,0092$ $K = 0,0024$ $R^2 = 0,9983$
III	$\tau_L = 0,4249$ $\mu_p = 0,0073$ $R^2 = 0,9841$	$n = 0,538$ $K = 0,0790$ $R^2 = 0,9997$	$\tau_o = 0,4117$ $n = 1,0053$ $K = 0,0069$ $R^2 = 0,9838$
IV	$\tau_L = 1,155$ $\mu_p = 0,0133$ $R^2 = 0,9727$	$n = 0,4699$ $K = 0,3000$ $R^2 = 0,9920$	$\tau_o = 1,1550$ $n = 0,9668$ $K = 0,0158$ $R^2 = 0,9747$
V	$n = 2,9943$ $K = 0,0273$ $R^2 = 0,9592$	$n = 0,4483$ $K = 0,7500$ $R^2 = 0,9754$	$\tau_o = 2,9448$ $n = 1,0795$ $K = 0,0186$ $R^2 = 0,9547$

O valor de n para a lei de potência (modelo Ostwald de Waale) representa o índice de comportamento do fluido quando submetido à taxa de cisalhamento. Os valores de n mostrados na Tabela 7 indicam o afastamento do fluido do comportamento newtoniano ($n=1$), aumentando a pseudoplasticidade destes sistemas.

Tabela 7 - Viscosidade aparente do petróleo, salmoura e das nanoemulsões I a V, contendo polímero de concentração variando de 0 a 0,4 % respectivamente.

<i>Sistema</i>	<i>Viscosidade Aparente (cP)</i>
Petróleo Ubarana	15,696
Solução de KCl 2%	2,300
I	1,195
II	2,784
III	11,058
IV	24,560
V	55,456

A Tabela 7 mostra os valores encontrados de viscosidade aparente para o petróleo, para a salmoura (KCl 2%) e para as nanoemulsões. Analisando o comportamento dos sistemas nanoemulsionados, é possível observar uma alteração crescente dos valores de viscosidade conforme é aumentado o percentual de polímero na nanoemulsão. Esse fator é de grande interesse no que diz respeito à recuperação avançada de petróleo, visto que a utilização de fluidos de injeção mais viscosos evitam o problema do deslocamento preferencial, comum na injeção de sistemas de baixa viscosidade (ex.: água), possibilitando aumento na eficiência de óleo recuperado. Para as nanoemulsões de maior concentração de poliacrilamida (II, III, IV e V) os valores de viscosidade são superiores ao da salmoura utilizada, neste caso é esperado que esses sistemas possuam maior poder de deslocamento mecânico.

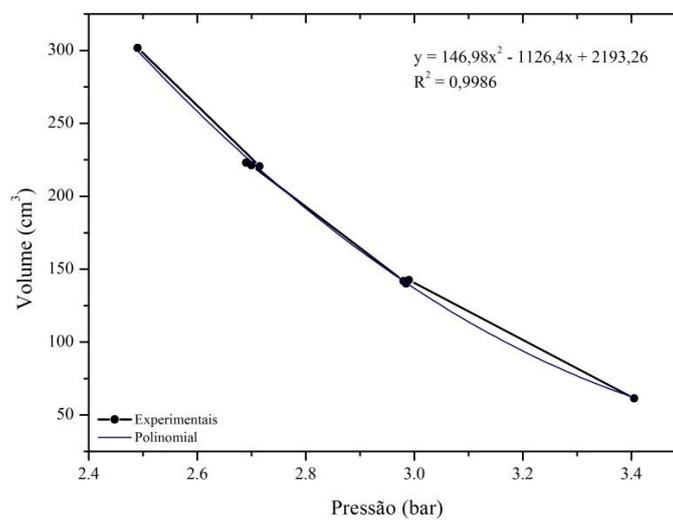
Teixeira e Rocha (2004) estudaram a reologia de soluções poliméricas, a fim de produzir soluções de alta viscosidade mesmo em temperatura e salinidade elevadas. De acordo com os resultados de Silva Segundo et al. (2007), foi possível afirmar que o aumento da viscosidade pela adição de polímero (poliacrilamida) em fase aquosa, pode contribuir de maneira efetiva no aumento da eficiência de recuperação de petróleo.

Assim, espera-se que as nanoemulsões IV e V venham fornecer eficiências de recuperação mais altas, visto que seus valores de viscosidade aparente são superiores a viscosidade do petróleo.

5.3. Porosidade

A porosidade foi determinada utilizando o porosímetro à uma pressão inicial de 3,00 bar. A Figura 29 representa a relação entre o volume de vazios e a pressão. Através do gráfico gerado é possível obter uma equação que relacione essas duas variáveis e para assim obter os volumes de vazio (volume poroso) dos plugs de arenito.

Figura 29 - Curva de calibração do porosímetro



Os plugs foram colocados no porosímetro, após a etapa de calcinação, resultando em uma pressão específica, sendo então possível relacionar essa pressão com a curva de calibração gerada e representada na Figura 29. A Tabela 8 apresenta as medidas dos plugs comprimento (L), diâmetro (D), volume poroso (V_p) e porosidade (\emptyset) obtido.

Tabela 8 - Valores referentes às dimensões e porosidade de plugs de arenito da formação Botucatu.

<i>Plugs</i>	<i>L (cm)</i>	<i>D (cm)</i>	<i>Vp (cm³)</i>	<i>Ø (%)</i>
A	5,37	3,95	22,28	33,86%
B	5,53	3,99	27,43	39,68%
C	5,31	3,85	23,76	38,43%
D	4,93	3,95	24,19	40,04%
E	5,44	3,85	27,11	42,80%
F	5,02	3,95	19,81	32,20%
G	5,17	3,96	18,34	28,81%
H	4,94	3,95	22,48	37,13%
I	5,17	3,96	25,62	40,23%
J	5,25	3,92	25,30	39,93%
L	4,94	3,95	22,48	39,54%
M	4,51	3,90	21,35	39,62%
N	5,31	3,94	28,52	44,05%
O	4,08	3,95	21,19	42,39%
P	5,65	3,86	22,59	34,17%

Os valores de volumes porosos (V_p), mostrados na Tabela 8, são utilizados como parâmetro para escolha dos plugs que mais se aproximem entre eles, com o objetivo de tornar as características do reservatório semelhantes para efeito comparativo entre os ensaios de recuperação.

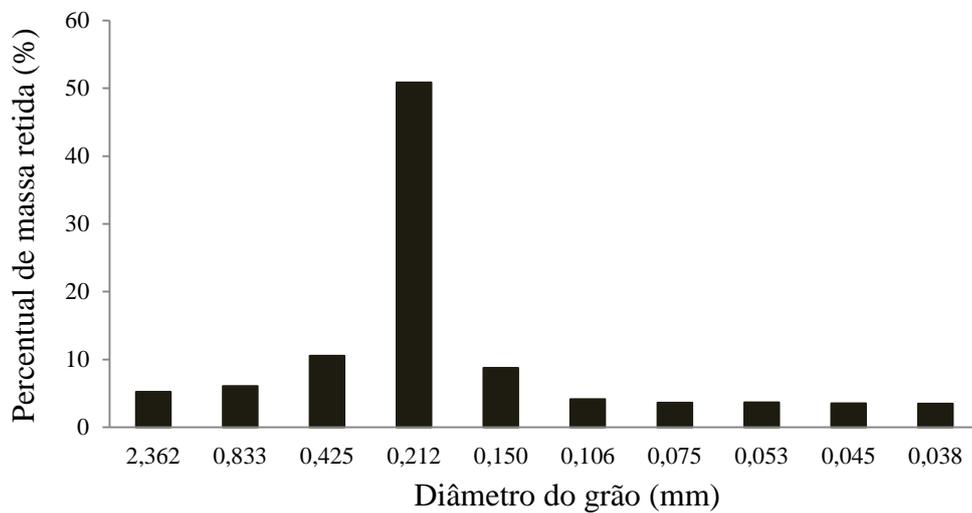
5.4. Granulometria

A análise de granulometria do arenito Botucatu utilizado nesse trabalho é apresentada na Tabela 9, que mostra a quantidade de massa retida em cada peneira utilizada.

A Figura 30 mostra o gráfico referente a distribuição granulométrica para o arenito, a fração mássica retida versus a peneira correspondente.

Tabela 9 - Dados de granulometria do Arenito, formação Botucatu.

#Mesh	Abertura (mm)	Massa retida (g)
8	2,362	109,31
20	0,833	126,31
35	0,425	219,71
65	0,212	1059,21
100	0,150	182,71
150	0,106	86,31
200	0,075	76,01
270	0,053	76,51
325	0,045	73,31
400	0,038	72,41

Figura 30 - Percentual de massa retida do Arenito Botucatu em função do diâmetro do grão retido em cada peneira.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 30, a rocha utilizada apresenta maior quantidade de massa para uma granulometria intermediária (50,88 %). Esses grãos serão utilizados nos ensaios de adsorção, devido a obtenção de maior massa de rocha.

5.5. Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados com o intuito de determinar a possível adsorção do aditivo (poliacrilamida) na rocha (arenito), pois uma adsorção de polímero em grande quantidade pode tamponar a rocha reservatório. Nessa etapa, foi determinada a quantidade de polímero (adicionado à nanoemulsão e em solução aquosa) adsorvido no arenito.

A primeira etapa para determinação da quantidade de polímero adsorvido é a obtenção da curva de calibração que relaciona absorvância com concentração conhecida de polímero, mostrada na Figura 31 e 32.

Figura 31 - Curva de calibração da absorção molecular da poliacrilamida em nanoemulsão.

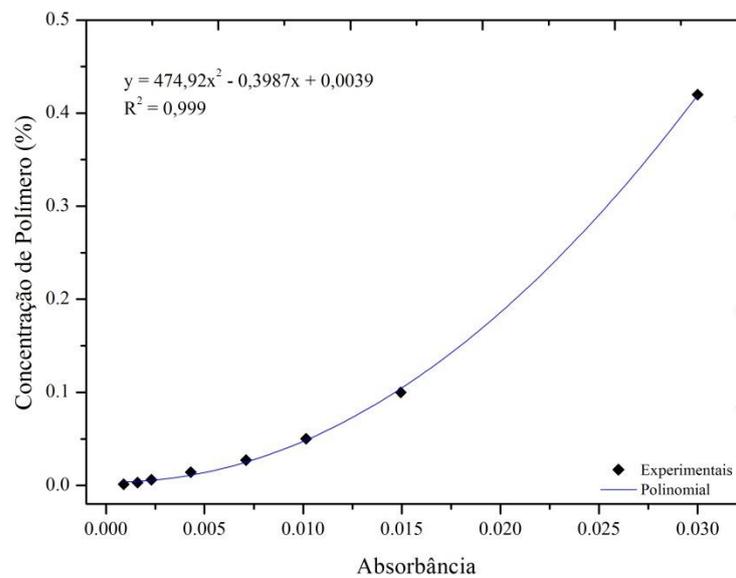
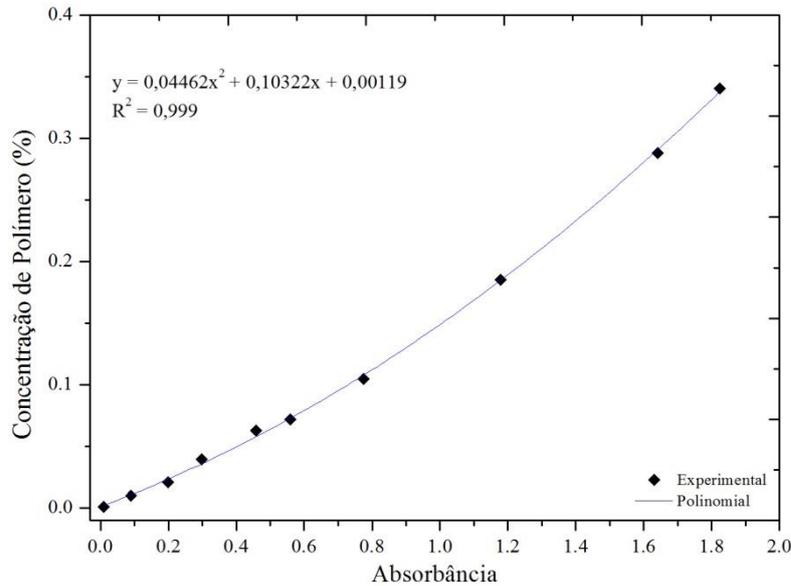


Figura 32 – Curva de calibração de absorção molecular de poliácridamida em solução.

A partir dos pontos obtidos, mostrados na Figura 31 e 32, foi possível gerar uma curva e uma linha de tendência com a respectiva equação polinomial mostradas nas Figuras 31 e 32.

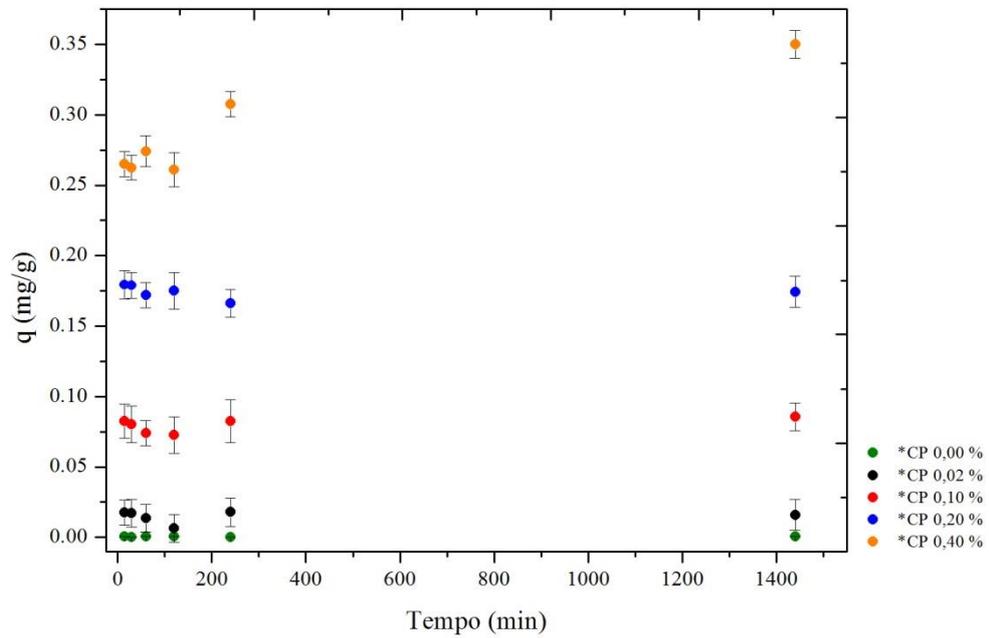
O procedimento de adsorção foi realizado para todos os sistemas nanoemulsionados com a presença de polímero e para as soluções aquosas de polímero, com o objetivo de comparar o efeito da forma de dissolução na adsorção do polímero na rocha. Após o tempo de contato de cada amostra, a solução sobrenadante foi separada do arenito e, então, medido o valor de absorbância, que através da equação obtida a partir da curva de calibração, torna possível encontrar a concentração correspondente ao percentual de polímero que não adsorveu no arenito.

O teor de poliácridamida que ficou adsorvido na superfície do arenito foi determinado pela diferença entre a concentração inicial (colocada em contato com o sólido) e a concentração final (concentração do sobrenadante).

A Figura 33 ilustra a concentração de polímero em mg/g de arenito (q) em função do tempo de adsorção para os sistemas nanoemulsionados, bem como o desvio padrão para cada medida realizada.

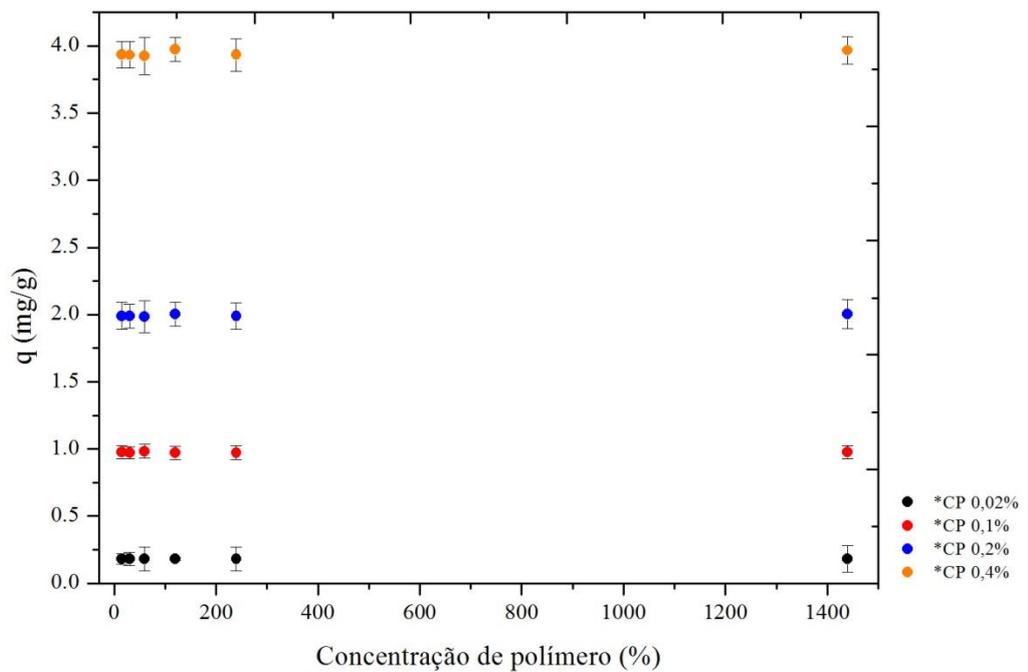
A Figura 34 refere-se à quantidade de polímero adsorvido, quando em solução aquosa, em função do tempo de contato com o arenito.

Figura 33 – Cinética da adsorção da poliacrilamida, em nanoemulsão, no arenito em função do tempo de contato.



*CP = Concentração de Polímero

Figura 34 – Cinética de adsorção de poliacrilamida, em solução, no arenito em função do tempo de contato.

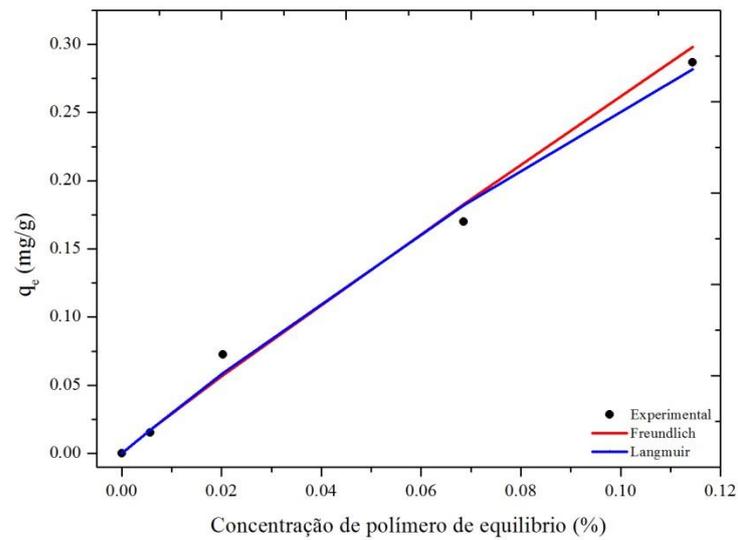
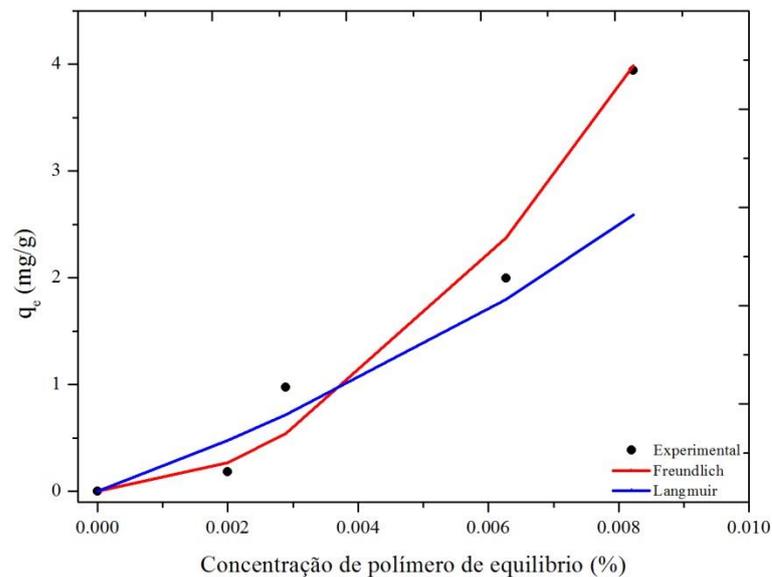


*CP = Concentração de Polímero

Os pontos experimentais mostrados na Figura 33 mostram a adsorção da quantidade de polímero em massa por unidade em massa de arenito (q), em função do tempo de contato dos sistemas nanoemulsionados (II, III, IV e V) com o arenito, bem como a adsorção da nanoemulsão sem a presença do polímero (I). Neste caso a quantidade de polímero adsorvida, para cada sistema, é semelhante ao longo do tempo de contato, para o sistema em que a concentração de poliacrilamida é nula a quantidade adsorvida é praticamente nula. Para os ensaios de adsorção utilizando soluções aquosas de polímero, mostrados na Figura 34, o comportamento foi semelhante aos ensaios de nanoemulsão. Este resultado mostra que a cinética de adsorção é alta, pois o equilíbrio é atingido já nos primeiros momentos do estudo. Os desvios padrão médio para as medidas de adsorção para a nanoemulsão e solução de polímero foram de 0,010 e 0,094 respectivamente.

De acordo com as Figuras 33 e 34 é possível observar que a adsorção é crescente à medida que o percentual de polímero aumenta. Fazendo o comparativo entre o polímero dissolvido em nanoemulsão e a solução aquosa de polímero de mesmo percentual de poliacrilamida é possível observar que as soluções de polímero apresentaram quantidade de polímero adsorvida significativamente superior em relação as nanoemulsões de mesma concentração.

As Figuras 35 e 36 mostram as isotermas de adsorção, ou seja, a relação entre a quantidade de poliacrilamida adsorvida e a concentração desta presente na solução de equilíbrio. Esse estudo foi feito com o intuito de utilizar modelos (Freundlich e Langmuir) que pudessem prever a adsorção da poliacrilamida, em solução aquosa e em nanoemulsão, no arenito Botucatu.

Figura 35 – Isotermas de adsorção de poliacrilamida em nanoemulsão.**Figura 36** – Isotermas de adsorção de poliacrilamida em solução aquosa.

A Tabela 10 mostra os parâmetros calculados para os modelos de Langmuir e Freundlich, bem como o parâmetro de correlação (R^2) entre os pontos experimentais e os modelos.

Tabela 10 – Parâmetros das isotermas de adsorção para os modelos de Freundlich e Langmuir.

<i>Poliacrilamida em Nanoemulsão</i>		<i>Poliacrilamida em Solução</i>	
<i>Freundlich</i>	<i>Langmuir</i>	<i>Freundlich</i>	<i>Langmuir</i>
$K_F = 2,3617$	$q_m = 1,5299$	$K_F = 37533,9$	$q_m = -6,1996$
$1/n = 0,9547$	$K_L = 1,9729$	$1/n = 1,9059$	$K_L = -35,8446$
$R^2 = 0,9975$	$R^2 = 0,9969$	$R^2 = 0,9819$	$R^2 = 0,9774$

De acordo com os dados da Tabela 10 os modelos de Freundlich e Langmuir apresentaram bom ajuste em relação aos dados experimentais, podendo, portanto prever o comportamento de adsorção dos sistemas estudados.

Através da reologia será avaliado de que forma essa quantidade de polímero adsorvido, em nanoemulsão, irá influenciar, visto que a poliacrilamida tem moléculas grandes, que podem causar obstrução dos poros do reservatório e, em soluções aquosas podem causar danos a formação.

Maia e Garcia (2007) utilizaram soluções poliméricas em meio salino para avaliar a adsorção de poliacrilamida sobre o arenito. Nesse estudo foi também utilizada a variável tempo, com adsorção em torno de dez vezes maiores se comparadas aos resultados mostrados na Figura 30.

De acordo com Littmann (1988), o tamanho das partículas da solução deslocante não deve variar muito e deve ser suficientemente pequeno para passar pelos poros da rocha reservatório. Portanto, devem ser desenvolvidas misturas adequadas para os poros da rocha estudada, bem como métodos para testar o poder de injeção da solução de polímero para a formação.

Melo e Lucas (2008) desenvolveram uma metodologia de seleção de polímero para aplicação em recuperação avançada. Dentre as etapas descritas está inclusa a necessidade de obtenção de sistemas de pequeno tamanho de molécula, quando comparado à garganta dos poros da rocha reservatório, a fim de minimizar os efeitos de retenção de polímero por parte desta, ressaltando a importância dos resultados obtidos nesse trabalho.

5.6. Ensaios de recuperação de petróleo

Os ensaios de recuperação de petróleo foram realizados com o intuito de avaliar o potencial dos sistemas nanoemulsionados na eficiência de recuperação. A adição da poliacrilamida ao ponto de nanoemulsão ocasionou mudanças na viscosidade do sistema, como também, esse componente tem capacidade de se adsorver no arenito. Esses parâmetros podem influenciar diretamente no resultado da eficiência de óleo recuperado.

As nanoemulsões I, II, III, IV e V foram utilizadas nos ensaios de recuperação, visando comparar o efeito da viscosidade na eficiência de deslocamento do petróleo e a adsorção do polímero.

A Tabela 11 descreve os plugs utilizados nos ensaios de recuperação de petróleo. Esses plugs foram selecionados por apresentarem volumes porosos (V_p) semelhantes. Esse parâmetro foi utilizado para tentar aproximar as condições dos ensaios de recuperação convencional e avançada, possibilitando o comparativo das eficiências de recuperação entre os sistemas injetados.

Tabela 11 - Dimensão e porosidade dos plugs utilizados nos ensaios de recuperação de petróleo.

<i>Plugs</i>	<i>Nanoemulsão</i>	<i>L (cm)</i>	<i>D (cm)</i>	<i>V_p (cm³)</i>	<i>Ø (%)</i>
P	I	5,65	3,86	22,59	34,17
D	II	4,93	3,95	24,19	40,04
C	III	5,31	3,85	23,76	38,43
J	IV	5,25	3,92	25,30	39,93
I	V	5,17	3,96	25,62	40,23

Após as etapas de saturação dos plugs utilizando salmoura e depois o petróleo, foram calculados os valores de saturação irreduzível da água e a saturação inicial do óleo. A Tabela 12 fornece os valores de saturação de água conata e saturação de óleo inicial para os plugs utilizados nos ensaios.

Tabela 12 - Valores de saturação da água irreduzível e do óleo inicial.

Plugs	S_{wi}	S_{oi}
P	0,119	0,797
D	0,153	0,785
C	0,198	0,757
J	0,344	0,553
I	0,144	0,781

De acordo com os valores de saturação mostrados na Tabela 12 é possível observar que a soma dos valores de saturação irreduzível da água e de óleo inicial é inferior a um para todos os plugs em estudo. Este fato pode estar associado a quantidade de gás nitrogênio, utilizado nos ensaios de porosidade, visto que existe a possibilidade de haver espaços porosos que podem ser ocupados, somente, por fluidos na fase gasosa.

Depois de realizadas as duas saturações dos plugs, foi injetado salmoura novamente, como fluido de injeção para a recuperação convencional, e depois injetada nanoemulsão, como fluido de injeção para recuperação avançada. O volume injetado nas etapas de recuperação corresponde a três volumes porosos, visto que para maiores volumes injetados o percentual de óleo recuperado apresentava tendência constante, prevalecendo a produção do fluido deslocante.

Os resultados dos ensaios realizados com as respectivas nanoemulsões injetadas, são mostradas nas Figuras 37 a 41.

Figura 37 - Eficiência de recuperação convencional e avançada (Nanoemulsão 0,00 % polímero) para o plug P, e fluxo fracionário da produção do fluido de injeção.

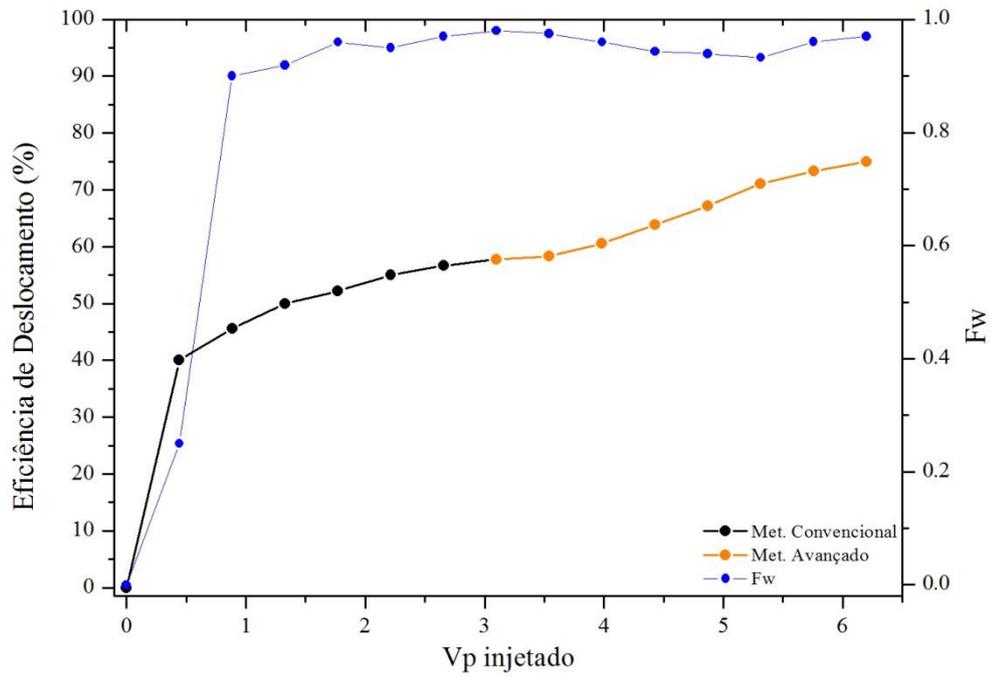


Figura 38 - Eficiência de recuperação convencional e avançada (Nanoemulsão 0,02 % polímero) para o plug D, e fluxo fracionário da produção do fluido de injeção.

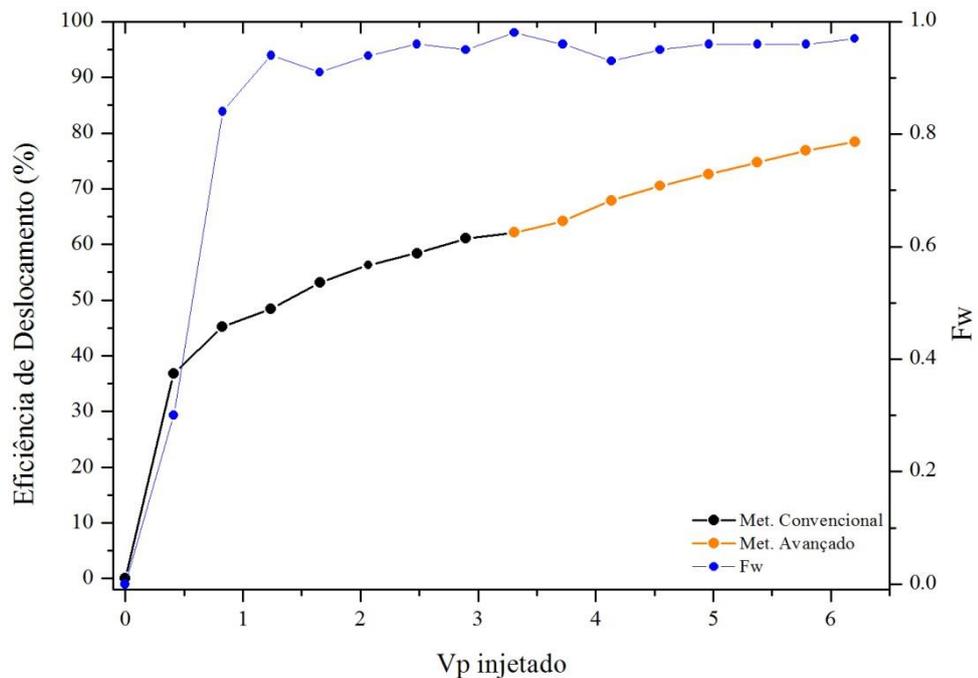


Figura 39 - Eficiência de recuperação convencional e avançada (Nanoemulsão 0,10 % polímero) para o plug C, e fluxo fracionário da produção do fluido de injeção.

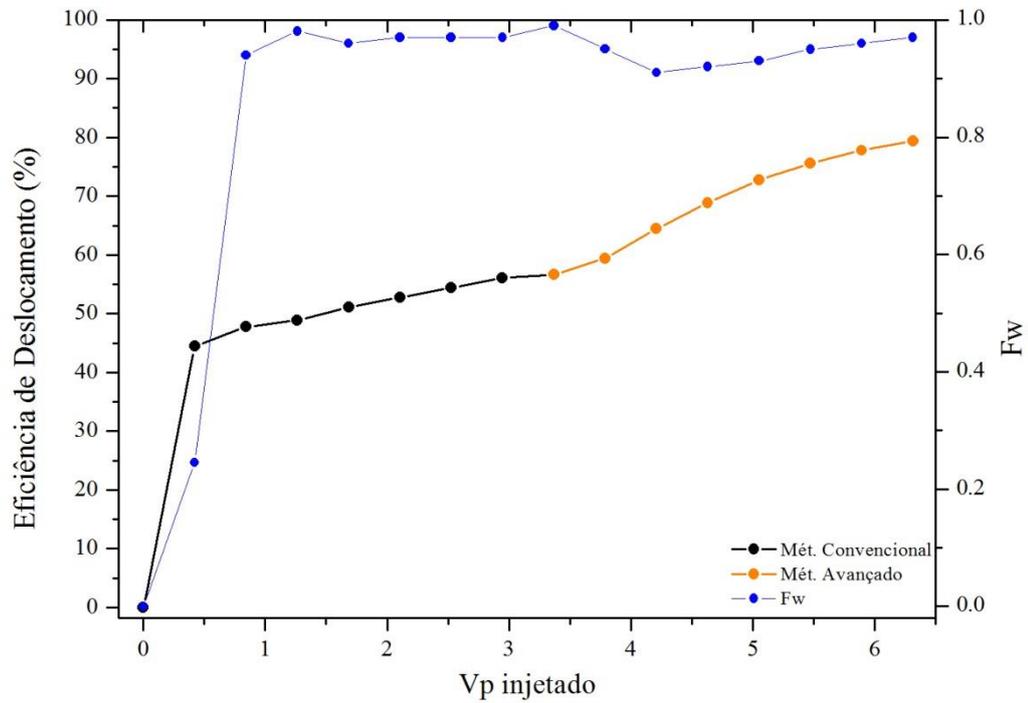


Figura 40 - Eficiência de recuperação convencional e avançada (Nanoemulsão 0,20 % polímero) para o plug J, e fluxo fracionário da produção do fluido de injeção.

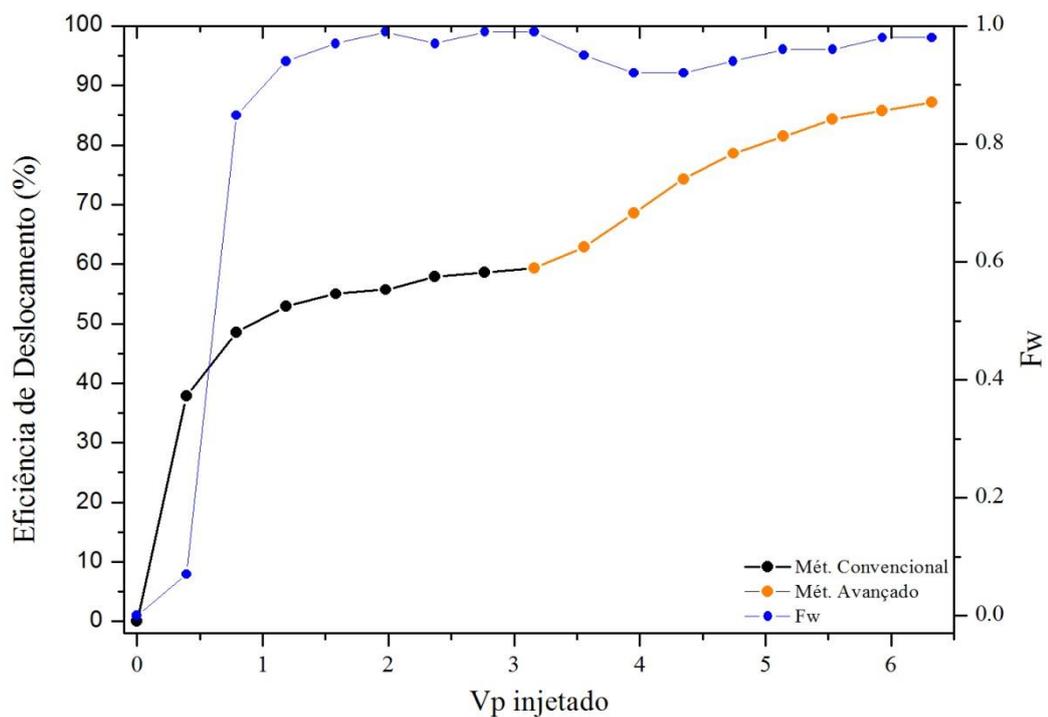
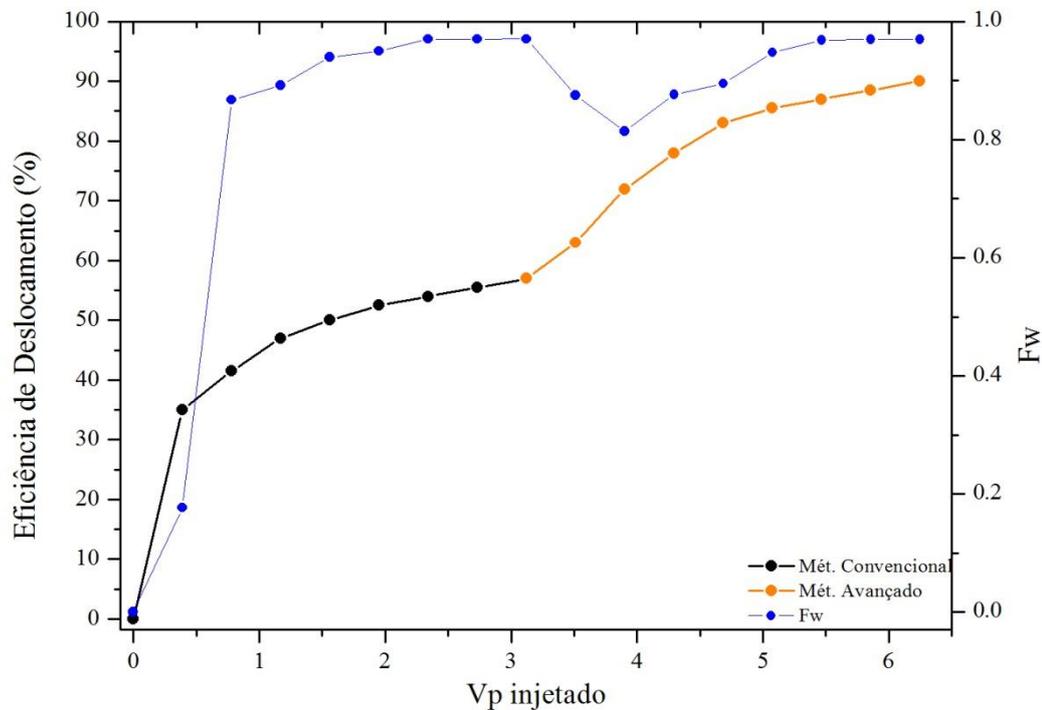


Figura 41 - Eficiência de recuperação convencional e avançada (Nanoemulsão 0,40 % polímero) para o plug I, e fluxo fracionário da produção do fluido de injeção.



Analisando a etapa de recuperação com salmoura (método convencional), para todos os ensaios, é possível perceber que a produção de água até a injeção de 0,4 volumes porosos é bem menor se comparado a produção de óleo. No estudo de Soares (2012), esse fato é explicado devido à acomodação do óleo injetado no plug, onde uma elevada quantidade da salmoura injetada ocupa o lugar do óleo deslocado.

Para valores de volumes porosos injetados maiores que 0,4, é iniciada a etapa em que apenas parte do fluido injetado desloca efetivamente o óleo, ocasionando produção acumulada de óleo. Porém, nesse período, a produção de óleo é decrescente ao passo que é injetado o fluido deslocante, chegando a curva de volume poroso injetado versus percentual de recuperação, para essa etapa, se tornar constante. Nesse momento é visto o valor máximo de produção acumulada de óleo (Rosa et al., 2006). Para todos os ensaios realizados, é visto que para o método convencional, a partir de certo ponto, o percentual de óleo recuperado tende a permanecer constante, ou seja, fica evidenciado o percentual máximo de óleo deslocado utilizando a salmoura (método convencional) como fluido de injeção.

A injeção dos sistemas nanoemulsionados é iniciada após o momento em que a produção acumulada de óleo pelo método convencional tende a se tornar constante, visto que foi fixado o volume poroso injetado nas etapas de recuperação. Essa intervenção é feita com o

intuito de injetar um fluido que tenha propriedades diferentes da salmoura e possa atuar de maneira mais efetiva, no que diz respeito ao deslocamento do óleo retido nos poros, que não podem mais ser removidos apenas pelo método mecânico de deslocamento.

Nas Figuras 37 a 41 também é observado o fluxo fracionário dos fluidos injetados (F_w) durante as etapas de recuperação. É possível observar que essa fração é inicialmente crescente e tende a se tornar constante, assim como a produção de óleo. Entretanto com a injeção da nanomeulsão esse fluxo tende a reduzir, visto que a injeção desse fluido funciona como uma alternativa de elevar a volume de óleo produzido e conseqüentemente reduzir a produção do fluido injetado.

A Tabela 13 apresenta os resultados calculados da eficiência de recuperação de óleo para o método convencional, bem como para o método avançado.

Tabela 13 - Ensaio de recuperação para os plugs selecionados e seus respectivos sistemas para os métodos de injeção de salmoura e nanoemulsões.

Característica	Plugs				
	P	D	C	J	I
% Polímero	0,00%	0,02%	0,1%	0,2%	0,4%
S_{oi}	0,797	0,785	0,757	0,553	0,781
S_{or_s}	0,336	0,297	0,328	0,225	0,336
S_{or_n}	0,203	0,169	0,155	0,071	0,078
E_{dc}	57,5%	62,1%	56,7%	59,3%	57,0%
E_{dn}	39,4%	43,1%	52,6%	68,4%	76,7%
E_{dT}	74,4%	78,4%	79,4%	87,1%	90,0%
% ROIP _{salmoura}	57,5%	62,1%	56,7%	59,3%	57,0%
% ROIP _{nano}	16,6%	16,3%	22,8%	27,9%	33,0%
% ROIP _{Total}	74,4%	78,4%	79,4%	87,1%	90,0%

Analisando os resultados mostrados na Tabela 13, observa-se que os valores de eficiência de deslocamento pelo método convencional (E_{dc}) apresentam pequenas variações, mas são semelhantes, e essa variação certamente está associada também a variação de volume poroso dos plugs utilizados.

A eficiência de deslocamento utilizando nanoemulsão (E_{dn}) é relativa apenas a eficiência de deslocamento referente ao óleo retido na rocha após a etapa convencional.

O percentual de recuperação pelo método avançado para o plug P proporcionou uma recuperação de óleo *in place* de 16,6%, elevando o percentual de recuperação de 57,5% (método convencional) até 74,4% de recuperação total. Esse fato está associado ao poder miscível e de redução das tensões interfaciais entre o óleo e a rocha, proporcionando mais volume de óleo recuperado.

Para os plugs D, C, J e I, onde foram injetadas nanoemulsões com poliacrilamida em diferentes percentuais, o valor da eficiência de recuperação de petróleo (deslocado por nanoemulsão) foi crescente, à medida que se aumentou a concentração de polímero, esse fator está associado ao aumento efetivo da viscosidade desses sistemas.

Analisando as recuperações realizadas nos plugs P, D, C, J e I é possível associar o efeito de um sistema nanoemulsionado combinado com o poder de aumento de viscosidade da poliacrilamida, visto que as eficiências de óleo deslocado pelo método avançado cresceram medida que a concentração de polímero em nanoemulsão aumentava.

Outro fator necessário a ser observado, é a diferença entre a eficiência de deslocamento e petróleo e a recuperação de óleo “*in place*”. Para o cálculo de eficiência de deslocamento é levado em consideração os valores de saturação do óleo, ou seja, a quantidade efetiva de óleo que é deslocado do reservatório. Já no percentual de recuperação de óleo “*in place*”, o calculo é feito relacionando a quantidade de óleo recuperado com o volume de óleo inicial presente no reservatório (Rosa et al., 2006).

Após a obtenção dos resultados de recuperação de petróleo, achou-se interessante verificar se a quantidade de polímero adsorvida pelo arenito. Dessa forma, foram escolhidos os sistemas de maior concentração de polímero (nanoemulsões IV e V) para avaliar a diferença do seu comportamento reológico antes de ser injetado no plug (etapa de recuperação) e após esta etapa, visto que a concentração de polímero aumenta efetivamente a viscosidade.

As Figuras 42 e 43 mostram o comportamento da curva de tensão versus taxa de cisalhamento para as nanoemulsões IV e V, respectivamente, antes e após a etapa de recuperação avançada.

Figura 42 - Reologia da nanoemulsão IV, antes de ser injetada para a recuperação e após a etapa de recuperação avançada.

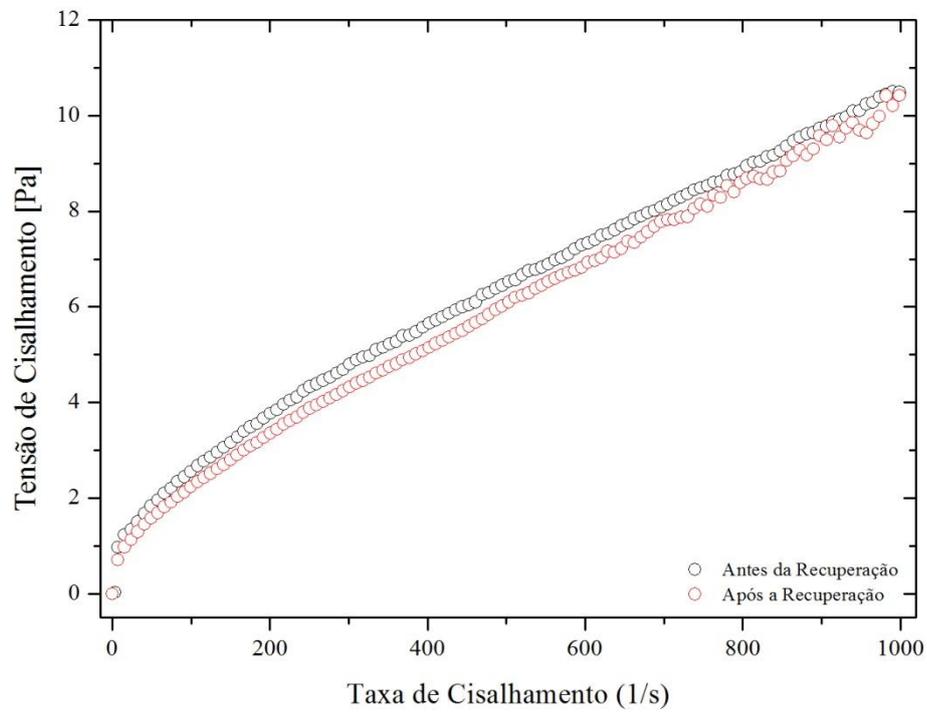
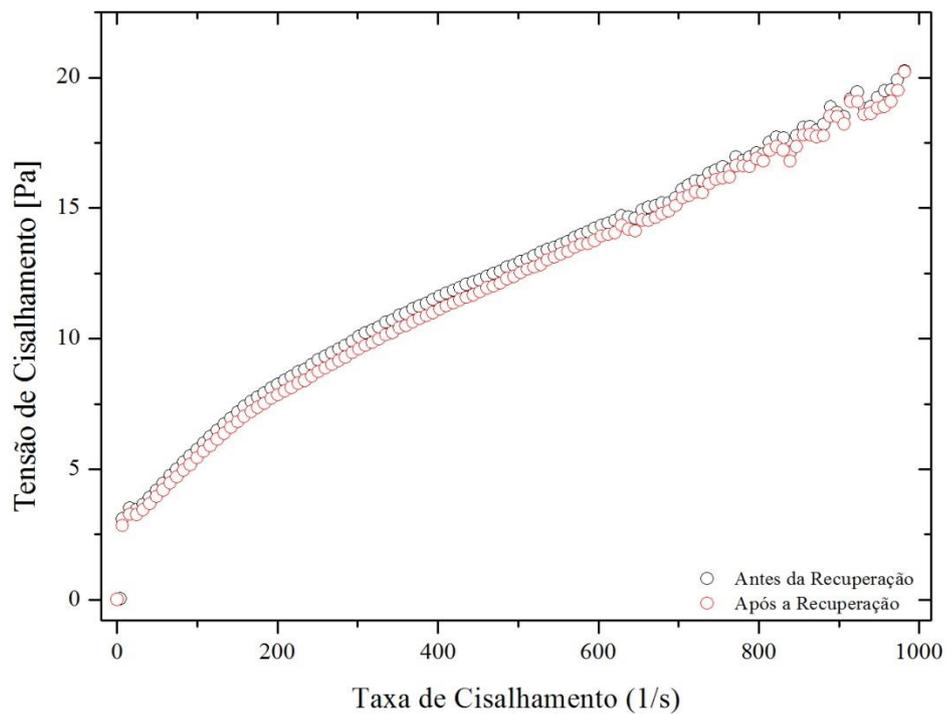


Figura 43 - Reologia da nanoemulsão V, antes de ser injetada para a recuperação e após a etapa de recuperação avançada.



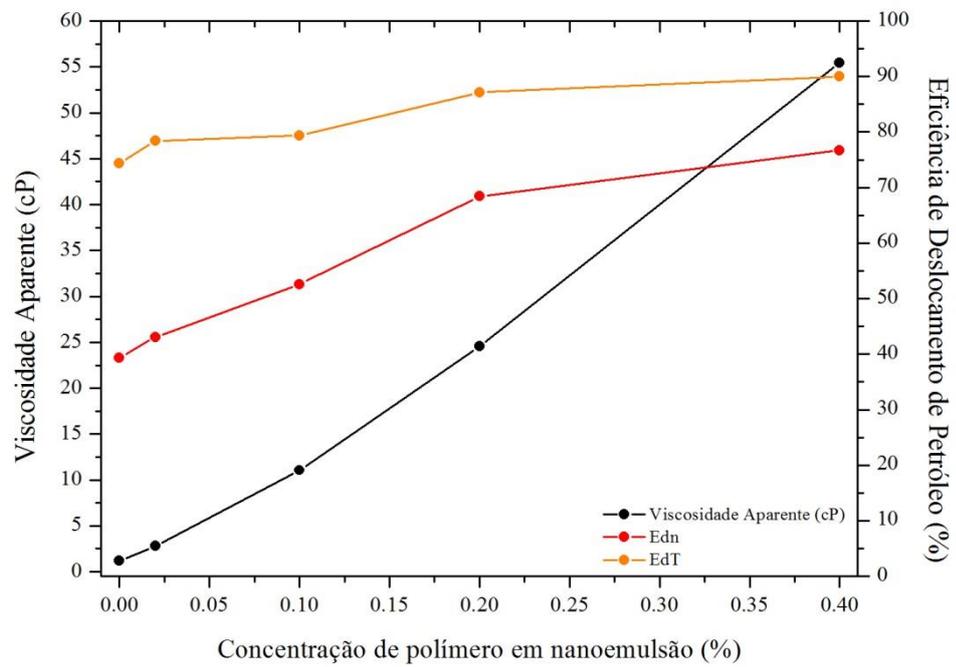
Analisando as Figuras 42 e 43 observa-se uma pequena diferença entre o comportamento reológico da nanoemulsão antes e após passar pela etapa de recuperação. Essa diferença pode ser atribuída às gotículas do óleo (fluido menos viscoso), que ficam associadas ao sistema mesmo após passar por centrifugação. Dessa forma, é possível afirmar que durante o período de injeção de nanoemulsão, contendo poliacrilamida, uma quantidade pequena de polímero fica adsorvida à rocha, não prejudicando o efeito da viscosidade sobre a recuperação e diminuindo a possibilidade de gerar algum dano à formação.

5.7. Efeito da concentração de poliacrilamida sobre a viscosidade aparente e eficiência de deslocamento de petróleo.

De acordo com os dados obtidos, é possível avaliar a influência da quantidade de polímero presente na nanoemulsão sobre a viscosidade aparente, determinada pelo modelo de Ostwald de Waale, e sobre a eficiência de deslocamento de petróleo, pelo método avançado, e a eficiência de deslocamento total.

A Figura 44 mostra a relação entre o percentual de polímero na nanoemulsão, a viscosidade da nanoemulsão, utilizada como fluido de injeção, e o resultado da eficiência de deslocamento. É possível observar que os sistemas nanoemulsionados quando combinado com polímero, tem sua viscosidade elevada e, por consequência, a eficiência de deslocamento pelo método avançado (E_{dn}), bem como a eficiência de deslocamento total (E_{dT}) é aumentada. Esse fato está relacionado a diversos fatores. A nanoemulsão sem o aditivo eleva o percentual de produção de óleo acumulado, mesmo possuindo baixa quantidade de matéria ativa em sua composição. A inserção de polímero no sistema provoca aumento efetivo na viscosidade. Esse fato melhora a recuperação, pois diminui o fluxo por caminhos preferenciais por parte do fluido de injeção. Outro fator importante, que contribui para a relação direta entre esses fatores, ilustrado na Figura 42, é o pequeno tamanho de partícula das nanoemulsões. Essa característica reduz a probabilidade de retenção de polímero pela rocha, além de proporcionar alcance maior de área do reservatório.

Figura 44 - Gráfico relacionando a viscosidade das nanoemulsões com a eficiência de deslocamento para o método avançado, bem como a eficiência total.



CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

Esse trabalho teve como objetivo estudar a obtenção de nanoemulsões, bem como suas características. Esses sistemas foram testados como fluidos de injeção na etapa de recuperação avançada de petróleo, a fim de analisar a influência das suas características no resultado de eficiência de deslocamento de petróleo. Os resultados obtidos permitem as seguintes conclusões:

Foi possível obter as nanoemulsões utilizando um sistema microemulsionado como base, através da metodologia proposta neste trabalho.

Os sistemas nanoemulsionados obtidos apresentaram aparência límpida e sem alteração visual ao longo do tempo.

A adição de diferentes percentuais de poliacrilamida (0,02%, 0,1%, 0,2% e 0,4%), também resultou em sistemas límpidos, porém com aparente alteração na viscosidade.

A caracterização das nanoemulsões através do diâmetro de gota permite concluir de que se tratam de sistemas monodispersos durante o período de armazenamento das amostras.

A análise reológica das nanoemulsões comprovou o aparente aumento da viscosidade com o aumento do percentual de poliacrilamida na nanoemulsão.

O comportamento reológico, avaliado através de três modelos matemáticos, mostrou que o modelo mais adequado para todas as nanoemulsões foi o modelo de Ostwald de Waale, classificando os fluidos como pseudoplásticos, e essa característica é acentuada à medida que o percentual de poliacrilamida na nanoemulsão aumenta.

Os parâmetros de pH e condutividade foram acompanhados a fim de qualificar as nanoemulsões de acordo com sua estabilidade e mostraram que os valores obtidos para os sistemas se mantiveram muito próximos ao longo do tempo de armazenamento das amostras, indicando a estabilidade dos sistemas estudados.

As medidas de tensão superficial das nanoemulsões resultaram em valores semelhantes à microemulsão que lhes deu origem, mesmo com uma quantidade reduzida de matéria ativa.

O menor valor de tensão superficial foi obtido para o sistema que possui menor concentração de polímero, e são bem inferiores à tensão superficial da água e próximo ao valor referente à microemulsão base.

A rocha utilizada para os ensaios de recuperação foi do tipo arenito da formação Botucatu, caracterizada como de média porosidade.

O estudo de adsorção dos sistemas nanoemulsionados contendo diferentes concentrações de polímero (II, III, IV e V), em diferentes tempos de contato com o arenito, permite concluir que a quantidade de polímero adsorvida, quando em solução aquosa, é significativamente superior em relação a nanoemulsão.

Os resultados de eficiência de deslocamento de petróleo estão diretamente relacionados com o aumento da viscosidade das nanoemulsões. A nanoemulsão V (0,4% polímero) é o sistema mais viscoso dentre os analisados, e obteve o maior percentual de óleo deslocado (76,7%), resultando na maior eficiência de deslocamento total (90,0%).

Esse estudo mostrou o potencial de sistemas nanoemulsionados, com e sem polímeros, na recuperação avançada de petróleo. Eles apresentam algumas vantagens com relação à outros métodos de recuperação avançada, como: o baixo percentual de matéria ativa, baixo índice de adsorção do polímero, dissolvido em nanoemulsão, na rocha e alta eficiência de recuperação.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIDIN, A. Z., T. PUSPASARI e W. A. NUGROHO. Polymers for enhanced oil recovery technology. *Procedia Chemistry*, v. 4(0), p. 11-16, 2012.

AFFANDI, M. M. M., T. JULIANTO e A. MAJEED. Development and stability evaluation of astaxanthin nanoemulsion. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, v. 4(1), 2011.

ALBUQUERQUE, H. S., T. Y. F. VALE, T. N. D. C. DANTAS, A. A. D. NETO, V. C. SANTANNA e T. A. M. COELHO. Estudo da eficiência de sistemas microemulsionados na recuperação avançada de petróleo. 4º PDPETRO. Campinas, SP, ABPG, 2007.

ALLEN, T. O. e A. P. ROBERTS Production operations - well completions, workover, and stimulation. Tulsa, Oklahoma, Oil & Gas Consultants Internacional, Inc. 1982.

ANTON, N., J.-P. BENOIT e P. SAULNIER. Design and production of nanoparticles formulated from nano-emulsion templates—A review. *Journal of Controlled Release*, v. 128(3), p. 185-199, 2008.

ANVISA. Guia de estabilidade de produtos cosméticos. Brasília, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2004.

ARAÚJO, D. O. Injeção de vapor com aditivos para recuperação de óleos viscosos. GRADUAÇÃO, DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, NATAL - RN, 2003.

ASTARAKI, A. M., A. A. M. SHARIF, P. A. AZAR e S. A. KHORRAMI. The effect of Na₂SO₄ concentration on formation and stability of o/w nanoemulsions, produced by pit method. *Internacional Journal of Academic Research*, v. 2, p. 114 - 119, 2010.

BABADAGLI, T. Evaluation of the critical parameters in oil recovery from fractured chalks by surfactant injection. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 54(1-2), p. 43-54, 2006.

BABADAGLI, T., A. AL-BEMANI, F. BOUKADI e R. AL-MAAMARI. A laboratory feasibility study of dilute surfactant injection for the Yibal field, Oman. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 48(1-2), p. 37-52, 2005.

BANIOLO, M. R., M. YAMAURA e R. A. MONTEIRO. Biomoassa residual para remoção de íons urânico. *Quimica Nova*, v. 33(3), p. 547-551, 2010.

BARRILAS, J. L. M., H. O. MEDEIROS, T. V. DUTRA e W. MATA. Influência dos parâmetros de reservatório no processo de injeção de solução miscelar na recuperação avançada do petróleo. 4º PDPETRO. Campinas - SP, ABPG, 2007.

- BERNARDI, D. S. Desenvolvimento de nanoemulsão de óleo de arroz como adjuvante no tratamento de dermatite atópica e psoríase. Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2011.
- BIVAS-BENITA, M., M. OUDSHOORN, S. ROMEIJN, K. VAN MEIJGAARDEN, H. KOERTEN, H. VAN DER MEULEN, G. LAMBERT, T. OTTENHOFF, S. BENITA, H. JUNGINGER e G. BORCHARD. Cationic submicron emulsions for pulmonary DNA immunization. *Journal of Controlled Release*, v. 100(1), p. 145-155, 2004.
- BOTELHO, K. T. Influência da viscosidade no contato água-óleo na recuperação de reservatórios. GRADUAÇÃO, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina', Florianópolis - SC, 2004.
- BOUCHEMAL, K., S. BRIANÇON, E. PERRIER e H. FESSI. Nano-emulsion formulation using spontaneous emulsification: solvent, oil and surfactant optimisation. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 280(1-2), p. 241-251, 2004.
- CAMARGO, M. F. P. Desenvolvimento de nanoemulsões à base de óleo de maracujá (*Passiflora edulis*) e óleo essencial de lavanda (*Lavandula officinalis*) e avaliação da atividade antiinflamatória tópica. Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo, Artiber 2002.
- CHIESA, M., J. GARG, Y. T. KANG e G. CHEN. Thermal conductivity and viscosity of water-in-oil nanoemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 326(1-2), p. 67-72, 2008.
- CRAFT, B. C., M. F. HAWKINS e R. E. TERRY Applied petroleum reservoir engineering. New Jersey, Prentice Hall PTR. 1991.
- CURBELO, F. D. D. S. Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos. Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2006.
- DAVIES, J. T. A quantitative kinetic theory of emulsion type. Proceedings of 2nd International Congress Surface Activity. Butterworth, London. 1: 426-438, 1957.
- DEL GAUDIO, L., C. PRATESI, R. PRATESI, A. BELLONI e I. MORONI. Process for the recovery of heavy oil from an underground reservoir, 2011.
- EE, S. L., X. DUAN, J. LIEW e Q. D. NGUYEN. Droplet size and stability of nano-emulsions produced by the temperature phase inversion method. *Chemical Engineering Journal*, v. 140(1-3), p. 626-631, 2008.
- ESUMI, K. e M. UENO Structure-performance relationships in surfactants. New York, Marcel Dekker, Inc. 2003.
- FABRIS, G. D. S. L. Aplicabilidade das equações isotermas de freundlich e langmuir na interação biossorbitiva de corantes têxteis com *saccharomyces cerevisiae* liofilizada. Graduação

(Type Thesis), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2011.

FERNANDEZ, P., V. ANDRÉ, J. RIEGER e A. KÜHNLE. Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 251(1-3), p. 53-58, 2004.

FORGIARINI, A., J. ESQUENA, C. GONZÁLEZ e C. SOLANS. Formation and stability of nano-emulsions in mixed nonionic surfactant systems. *Prog Colloid Polym Sci*, v. 118, p. 184-189, 2001a.

FORGIARINI, A., J. ESQUENA, C. GONZÁLEZ e C. SOLANS. Formation of nanoemulsion by low-energy emulsification methods at constant temperature. *Langmuir*. 17: 2076-2083, 2001b.

FOX, R. W. e A. T. MCDONALD Introdução à mecânica do fluidos, LTC. 1998.

GOMES, E. A. D. S., A. A. DANTAS NETO, E. L. BARROS NETO, F. M. LIMA, R. G. F. SOARES e R. E. D. S. NASCIMENTO. Aplicação de modelos reológicos em sistemas: parafina/solvente/tensoativo. 4º PDPETRO. Campinas, SP, ABPG, 2007.

GOODWIN, J. W. Colloids and interfaces with surfactants and polymers - an Introduction. Portland, Oregon, USA, John Wiley & Sons, Ltd. 2004.

GREEN, D. W. e G. P. WILLHITE Enhanced oil recovery. Richardson, Texas, Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME - Society of Petroleum Engineers 1998.

GUÉGUEN, Y. e V. PALCIAUSKAS Introduction to the physics of rocks. New Jersey, Princeton University Press. 1994.

HAVEROEN, M. E., M. D. MACKINNON e P. M. FEDORAK. Polyacrylamide added as a nitrogen source stimulates methanogenesis in consortia from various wastewaters. *Water Research*, v. 39(14), p. 3333-3341, 2005.

HOLMBERG, K., B. JÖNSSON, B. KRONBERG e B. LINDMAN Surfactants and polymers in aqueous solution, John Wiley & Sons, Ltd. 2002.

IGLAUER, S., Y. WU, P. SHULER, Y. TANG e W. A. GODDARD III. New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 71(1-2), p. 23-29, 2010.

JEIRANI, Z., B. MOHAMED JAN, B. SI ALI, I. M. NOOR, C. H. SEE e W. SAPHANUCHART. Formulation, optimization and application of triglyceride microemulsion in enhanced oil recovery. *Industrial Crops and Products*, v. 43(0), p. 6-14, 2013.

KLANG, V., N. B. MATSKO, C. VALENTA e F. HOFER. Electron microscopy of nanoemulsions: An essential tool for characterisation and stability assessment. *Micron*, v. 43(2-3), p. 85-103, 2012.

LACHMAN, L., H. A. LIEBERMAN e J. L. KANIG Teoria e prática na indústria farmacêutica, Fundação Calouste Gulbenkian. 2001.

- LATIL, M., C. BARDON, J. BURGER e P. SOURIEAU Enhanced oil recovery. Paris, Editions Technip. 1980.
- LEAL-CALDERON, F., V. SCHMITT e J. BIBETTE Emulsion science: basic principles. New York - NY, Springer. 2007.
- LEMOS-SENNA, E. N., DAIANE. Preparação e caracterização de suspensões colodais de nanocarreadores lipídicos contendo resveratrol destinados à administração cutânea. *Química Nova*, v. 34(3), p. 408-413, 2011.
- LIMA, B. V. Hidrólise e caracterização de poliacrilamida hidrofobicamente modificada: avaliação da aplicabilidade na recuperação de petróleo. Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2010.
- LITTMANN, W. 6 Laboratory testing of Eor-polymers. Developments in Petroleum Science. Tokyo, Elsevier. Volume 24: 95-118, 1988.
- LIU, W., D. SUN, C. LI, Q. LIU e J. XU. Formation and stability of paraffin oil-in-water nano-emulsions prepared by the emulsion inversion point method. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 303(2), p. 557-563, 2006.
- MACHADO, J. C. V. Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo. Rio de Janeiro, Interciência. 2002.
- MAIA, A. M. S. e R. B. GARCIA. Adsorção de poli(acrilamida-b-N,N-dihexilacrilamida) sobre arenito: determinação das condições para se atingir o equilíbrio real. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 17: 76-79, 2007.
- MARTINI, É., E. CARVALHO, H. TEIXEIRA, F. LEÃO e M. C. OLIVEIRA. Adsorção de oligonucleotídeos em nanoemulsões obtidas por emulsificação espontânea. *Química Nova*. 30: 930-934, 2007.
- MASON, T. G., J. N. WILKING, K. MELESON, C. B. CHANG e S. M. GRAVES. Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 18, p. 635-666, 2006.
- MEI, Z., J. XU e D. SUN. O/W nano-emulsions with tunable PIT induced by inorganic salts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 375(1-3), p. 102-108, 2011.
- MELO, M. e E. LUCAS. Characterization and selection of polymers for future research on enhanced oil recovery *Chemistry & Chemical Technology*, v. 2(4), p. 295 - 303, 2008.
- MELO, M. A. D., C. R. C. D. HOLLEBEN, I. P. G. SILVA, A. D. B. CORREIA, G. A. SILVA, A. J. ROSA, A. G. LINS e J. C. LIMA. Evaluation of polymer-injection projects in Brazil. Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference Rio de Janeiro, 2005.
- MITTAL, K. L. e D. O. SHAH Adsorption and aggregation of surfactants in solution. New York, Marcel Dekker, Inc. 2002.

- MOHAGHEGH, S., R. AREFI, S. AMERI, K. AMINIAND e R. NUTTER. Petroleum reservoir characterization with the aid of artificial neural networks. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 16(4), p. 263-274, 1996.
- MUSTAFA, G. D. S., A. O. D. A. B. SOUZA e P. S. D. M. V. ROCHA. Utilização de emissões industriais gasosas para rejuvenescimento de campos maduros de petróleo. *Nova Técnica*. 8: 209-212, 2003.
- MYERS, D. Surfactant science and technology. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc. 2006.
- NASCIMENTO, A. E. G. Avaliação da molhabilidade de soluções de tensoativos em aço inoxidável. Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2009.
- OLDHAM, K. B. e J. C. MYLAND Fundamentals of electrochemical science. London, Academic Press. 1994.
- OLIVEIRA, P. F. Desenvolvimento e avaliação de nanoemulsões na remoção de petróleo de sistemas particulados. Mestrado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- PARKINSON, W. J., G. F. LUGER, R. E. BRETZ e J. OSOWSKI. Using an expert system to explore enhanced oil recovery methods. *Computers & Electrical Engineering*, v. 20(2), p. 181-197, 1994.
- PAULINO, L. C. Estudo de sistemas microemulsionados utilizando água do mar na recuperação avançada de petróleo. Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2007.
- PINTO, T. D. A. Estudo paramétrico da recuperação de óleo no processo de drenagem gravitacional com injeção de co₂. Mestrado, Departamento de Engenharia de Petróleo Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2009.
- PRAJAPATI, K. Interactions between drag reducing polymers and surfactants. Master, University of Waterloo, Ontario, Canadá, 2009.
- QIU, F. The potencial applications in heavy oil eor with the nanoparticle and surfactant stabilized solvent-based emulsion. Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference. Calgary, Alberta, Canadá, Society of Petroleum Engineers. 1: 157-168, 2010.
- RHEIN, L. D., M. SCHLOSSMAN, A. O'LENICK e P. SOMASUNDARAN Surfactants in personal care products and decorative cosmetics, CRC Press. 2007.
- RIBEIRO NETO, V. C. Desenvolvimento de sistemas a base de tensoativos para recuperação avançada de petróleo. Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2007.

ROSA, A. J., R. D. S. CARVALHO e J. A. D. XAVIER Engenharia de reservatório de petróleo. Rio de Janeiro, Interciência: PETROBRAS. 2006.

RYAN, R. The development and characterisation of microemulsions for the separation of pharmaceutical analytes by HPLC and CE. Doctorate, Department of Chemical & Life Sciences, Waterford Institute of Technology, Waterford, Ireland, 2011.

SALVIA-TRUJILLO, L., M. A. ROJAS-GRAÜ, R. SOLIVA-FORTUNY e O. MARTÍN-BELLOSO. Effect of processing parameters on physicochemical characteristics of microfluidized lemongrass essential oil-alginate nanoemulsions. *Food Hydrocolloids*, v. 30(1), p. 401-407, 2013.

SANTANNA, V. C., F. D. S. CURBELO, T. N. CASTRO DANTAS, A. A. DANTAS NETO, H. S. ALBUQUERQUE e A. I. C. GARNICA. Microemulsion flooding for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 66(3-4), p. 117-120, 2009.

SANTOS, Á. R. D. Geologia de engenharia, O Nome da Rosa. 2009a.

SANTOS, F. K. G., J. V. A. ALVES, T. N. C. DANTAS, A. A. DANTAS NETO, T. V. DUTRA JR. e E. L. BARROS NETOS. Seleção de tensoativos não iônicos para uso na recuperação avançada de petróleo. 4º PDPETRO. Campinas, SP, ABPG, 2007.

SANTOS, F. K. G. D. Avaliação do comportamento de fluidos micelares na recuperação avançada de petróleo. Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2009b.

SCHON, J. H. Physical properties of rocks: fundamentals and principles of petrophysics. London, Pergamon Press. 1996.

SCHRAMM, L. L. Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry. Cambridge, United Kingdom, Cambridge University Press. 2000.

SCHRAMM, L. L. Emulsions, foams, and suspensions: fundamentals and applications, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2005.

SILVA, C., É. MARTINI, G. TAVARES, T. SILVEIRA, M. C. DE OLIVEIRA e H. TEIXEIRA. Caracterização físico-química de nanoemulsões catiônicas como sistemas de liberação de oligonucleotídeos. *Acta Farm. Bonaerense*. 25: 17 - 21, 2006.

SILVA SEGUNDO, A. R. S., W. C. SILVA, A. C. D. R. MEDEIROS, A. C. D. M. VALENTIM e R. B. GARCIA. Caracterização de poliacrilamidas comerciais visando sua aplicação na recuperação avançada de petróleo. ABPG. Campinas - SP, 2007.

SOARES, A. P. J. Aplicação de microemulsão na recuperação de petróleo de reservatórios carbonáticos. Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2012.

SOLANS, C., P. IZQUIERDO, J. NOLLA, N. AZEMAR e M. J. GARCIA-CELMA. Nanoemulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 10(3-4), p. 102-110, 2005.

- SOUSA, K. S. M. G. Estudo de sistemas: petróleo/água/tensoativo para aplicação na recuperação avançada de petróleo. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2005.
- SUGUIO, K. Rochas sedimentares: propriedades, gênese, importância econômica. São Paulo, SP, Edgard Blücher. 1980.
- SUGUIO, K. Geologia sedimentar. São Paulo, SP, Blucher. 2003.
- TEIXEIRA, E. R. F. Influência da acrilamida e da poliacrilamida em sistema microemulsionado visando aplicação na recuperação avançada de petróleo. Mestrado, Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2012.
- TEIXEIRA, E. R. F., T. N. CASTRO DANTAS, A. A. DANTAS NETO, C. G. F. T. ROSSI, A. T. Q. BARROS e Y. G. SANTOS. Comparação entre pontos de um sistema microemulsionado utilizado na recuperação de petróleo. 6º PDPETRO. Florianópolis, SC, ABPG, 2011.
- TEIXEIRA, H., E. MARTINI, A. M. D. SILVEIRA e C. DUBERNET. Preparação e caracterização de nanoemulsões contendo oligonucleotídeos antisense através da técnica de emulsificação espontânea. Caderno de Farmácia. Porto Alegre, RS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 8: 89-93, 2002.
- TEIXEIRA, R. A. e P. S. M. V. ROCHA. Reologia de soluções poliméricas com potencial de uso em campos maduros da bacia do recôncavo baiano. CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS. IBP. Salvador, 2004.
- THOMAS, J. E., A. A. TRIGGIA, C. A. CORREIA, C. VEROTTI FILHO, J. A. D. XAVIER, J. C. V. MACHADO, J. E. D. SOUZA FILHO, J. L. D. PAULA, N. C. M. D. ROSSI, N. E. S. PITOMBO, P. C. V. D. M. GOUVEA e R. D. S. CARVALHO, ROBERTO VINICIUS Fundamentos de engenharia de petróleo. Rio de Janeiro, RJ, Interciência. 2001.
- TONELI, J. T. D. C. L., F. E. X. MURR e K. J. PARK. Estudo reológico de polisacarídeos utilizados na indústria de alimento. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais. Campina Grande - PB. 7: 181-204, 2005.
- TRADOS, T. F. Applied surfactants: principles and applications. Weinheim, Alemanha, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2005.
- TRIERWEILER, L. F. Nanopartículas: como ProduzÍ-las em Escala Industrial. Doutorado (Type Thesis), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, 2009.
- URUM, K., S. GRIGSON, T. PEKDEMIR e S. MCMENAMY. A comparison of the efficiency of different surfactants for removal of crude oil from contaminated soils. *Chemosphere*, v. 62(9), p. 1403-1410, 2006.
- VALE, T. Y. F. Desenvolvimento de tensoativos e sistemas microemulsionados para a recuperação de petróleo. Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2009.

WEVER, D. A. Z., F. PICCHIONI e A. A. BROEKHUIS. Polymers for enhanced oil recovery: a paradigm for structure–property relationship in aqueous solution. *Progress in Polymer Science*, v. 36(11), p. 1558-1628, 2011.

ANEXOS

ANEXOS

Anexo1 - Equipamentos utilizados para obtenção dos plugs de arenito.



Anexo 2 - Gráficos do comportamento reológico das nanoemulsões para a taxa de deformação de até 1000s-1.

