

Dissertação de Mestrado

Desenvolvimento de Sistemas a Base de Tensoativo para Recuperação Avançada de Petróleo

Valdir Cotrim Ribeiro Neto

Natal, agosto de 2007

Valdir Cotrim Ribeiro Neto

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS A BASE DE
TENSOATIVOS PARA RECUPERAÇÃO
AVANÇADA DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de mestre.

Natal / RN
Agosto / 2007

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

Ribeiro Neto, Valdir Cotrim.

Desenvolvimento de sistemas a base de tensoativo para recuperação avançada de petróleo / Valdir Cotrim Ribeiro Neto. - Natal, RN, 2007.

90 f. : il.

Orientador: Eduardo Lins de Barros Neto.

Co-Orientadora: 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. Tensoativo – Dissertação. 3. Tensão interfacial – Fluidos – Dissertação. 4. Petróleo – Processo de extração – Dissertação. 5. – Petróleo – Recuperação avançada – Dissertação. I. Barros Neto, Eduardo Lins de. II. Dantas Neto, Afonso Avelino. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/BSEQ

CDU 665.6

RIBEIRO NETO, Valdir Cotrim – Desenvolvimento de Sistemas a Base de Tensoativo para Recuperação Avançada de Petróleo. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Co-orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

RESUMO

O petróleo é uma combinação complexa de várias séries de hidrocarbonetos, sendo as mais comumente encontradas as parafínicas, naftênicas e aromáticas. As recentes mudanças no cenário mundial, as grandes reservas de óleos pesados, bem como a escassez de descobertas de grandes campos de petróleo, indicam que em um futuro próximo a recuperação de óleo por métodos convencionais será limitada. Para aumentar a eficiência do processo de extração, faz-se uso dos métodos avançados de recuperação para agir nos pontos onde o processo convencional mostrou-se pouco eficiente. A injeção de solução de tensoativo, como um método avançado de recuperação mostra-se vantajosa, pois os tensoativos têm a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, ampliando a eficiência de deslocamento e, conseqüentemente, aumentando o fator de recuperação. Este trabalho se propôs a estudar os efeitos dos parâmetros que influenciam as soluções de tensoativos, como: tipo de tensoativo, concentração micelar crítica e tensão superficial e interfacial entre os fluidos. As soluções com água do mar dos tensoativos PAN, PHN e PJN, por apresentarem menores tensões interfaciais com o petróleo e maior estabilidade com o aumento da temperatura e salinidade, foram estudadas em um aparato experimental para avaliação do fator de recuperação. Os testemunhos de arenito Botucatu foram submetidos a etapas de saturação com água do mar e petróleo, recuperação convencional com água do mar e recuperação avançada com soluções de tensoativos. Os testemunhos apresentaram porosidade entre 29,6 e 32,0%, com permeabilidade média efetiva à água de 83 mD. O tensoativo PJN, com concentração de 1000% acima da CMC apresentou maior fator de recuperação, aumentando em 20,97% a recuperação do óleo original *in place* após a recuperação convencional com água do mar.

Palavras-chave: tensoativo, petróleo, recuperação avançada, CMC, tensão interfacial.

BANCA EXAMINADORA:

Membros:

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

Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto (UFRN)

Prof. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas (UFRN)

Prof. Dr. Alexandre Gurgel (UFV)

Dra. Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura (UFRN)

Data: 31/08/2007

ABSTRACT

Petroleum is a complex combination of various classes of hydrocarbons, with paraffinic, naphthenic and aromatic compounds being those more commonly found in its composition. The recent changes in the world scenario, the large reserves of heavy oils and also the lack of new discoveries of large petroleum fields are indications that, in the near future, the oil recovery by conventional methods will be limited. In order to increase the efficiency of the extraction process, enhanced recovery methods are cited in applications where conventional techniques have proven to be little effective. The injection of surfactant solutions as an enhanced recovery method is advantageous in that surfactants are able to reduce the interfacial tensions between water and oil, thus augmenting the displacement efficiency and, as a consequence, increasing the recovery factor. This work aims to investigate the effects of some parameters that influence the surfactant behavior in solution, namely the type of surfactant, the critical micelle concentration (CMC) and the surface and interface tensions between fluids. Seawater solutions containing the surfactants PAN, PHN and PJN have been prepared for presenting lower interfacial tensions with petroleum and higher stability under increasing temperature and salinity. They were examined in an experimental apparatus designed to assess the recovery factor. Botucatu (Brazil) sandstone plug samples were submitted to assay steps comprising saturation with seawater and petroleum, conventional recovery with seawater and enhanced recovery with surfactant solutions. The plugs had porosity between 29.6 and 32.0%, with average effective permeability to water of 83 mD. The PJN surfactant, at a concentration 1000% above CMC in water, had a higher recovery factor, causing the original oil *in place* to be recovered by an extra 20.97%, after conventional recovery with seawater

Keywords: surfactant, petroleum, enhanced recovery, CMC, interfacial tensions

DEDICATÓRIA

**Dedico este trabalho a minha esposa Luísa
e a meus pais José e Cecília, que mesmo
a muitos quilômetros de distância
estão sempre presentes em minha vida.**

AGRADECIMENTOS

A minha esposa Luísa por todo o apoio desde o dia que nos conhecemos.

Aos meus orientadores Professor Doutor Eduardo Lins de Barros Neto e ao Professor Doutor Afonso Avelino Dantas Neto, pelo constante incentivo, sempre indicando a direção a ser tomada nos momentos de maior dificuldade.

Ao Professor Doutor Alexandre Gurgel por aceitar integrar a banca da minha dissertação.

A Professora Doutora Tereza Neuma de Castro Dantas e a Doutora Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura pela cooperação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus bolsistas e amigos Auberan e Hermano pelo companheirismo e por toda ajuda no desenvolvimento desta dissertação.

Aos meus amigos Douglas, Dine e Roberta por todo apoio que recebi desde o momento em que cheguei na cidade do Natal.

A todos os amigos que conheci nestes anos que passei no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos.

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

A ANP pela bolsa concedida.

Ao PPGEQ, especialmente a funcionária Mazinha.

ÍNDICE

1. Introdução	2
2. Aspectos teóricos	5
2.1. Petróleo	5
2.2. Propriedades das rochas e fluidos.....	7
2.2.1. Porosidade	8
2.2.2. Compressibilidade	9
2.2.3. Saturação	10
2.2.4. Molhabilidade.....	10
2.2.5. Permeabilidade	12
2.2.6. Granulometria.....	15
2.3. Arenitos	17
2.3.1. Arenito Botucatu	18
2.4. Processos de recuperação de petróleo	18
2.4.1. Métodos convencionais de recuperação	19
2.4.2. Métodos avançados de recuperação	19
2.4.3. Fator de recuperação.....	22
2.5. Tensoativos	23
2.5.1. Aplicação dos tensoativos	24
2.5.2. Classificação dos tensoativos	24
2.5.3. Propriedades dos tensoativos.....	27
3. Estado da arte	34
4. Metodologia experimental	38
4.1. Equipamentos utilizados.....	38
4.2. Materiais utilizados	39
4.3. Análise granulométrica.....	39
4.4. Determinação da porosidade	40
4.4.1. Curva de calibração do porosímetro.....	40
4.4.2. Determinação da porosidade dos testemunhos.....	41
4.5. Caracterização dos fluidos.....	41
4.6. Determinação da concentração micelar crítica.....	42
4.7. Determinação da tensão interfacial.....	42
4.8. Seleção das soluções de tensoativo	42
4.9. Preparação dos testemunhos.....	42
4.10. Injeção de fluidos.....	43
4.10.1. Saturação com água do mar.....	43
4.10.2. Saturação com óleo.....	44
4.10.3. Recuperação convencional	44
4.10.4. Recuperação avançada.....	45
4.10.5. Quantificação do petróleo recuperado.....	46
5. Resultados e discussões	48
5.1. Introdução	48
5.2. Granulometria do arenito.....	48
5.3. Análise de porosidade.....	50
5.4. Caracterização dos fluidos.....	51

5.5. Determinação da concentração micelar crítica.....	52
5.6. Determinação da tensão interfacial.....	55
5.7. Seleção das soluções de tensoativo	57
5.8. Sistema de injeção	58
5.8.1. Etapas de saturação.....	58
5.8.2. Etapa de recuperação convencional.....	61
5.8.3. Etapa de recuperação avançada	64
6. Conclusões	70
7. Referências bibliográficas.....	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição percentual das reservas provadas de petróleo, segundo Unidades da Federação (ANP, 2007).	7
Figura 2. Seção transversal de uma amostra de rocha (Rosa <i>et al.</i> , 2006).	9
Figura 3. Efeito da variação da compactação natural sobre a porosidade (Rosa <i>et al.</i> , 2006). . 9	9
Figura 4. Distribuição de fluidos em um reservatório (Rosa <i>et al.</i> , 2006).	11
Figura 5. Distribuição de fluidos em um reservatório molhado pela água (Rosa <i>et al.</i> , 2006).12	12
Figura 6. Distribuição de fluidos em um reservatório molhado pelo óleo (Rosa <i>et al.</i> , 2006).12	12
Figura 7. Fluxo linear (Thomas, 2001).	14
Figura 8. Fluxo radial (Thomas, 2001).	14
Figura 9. Arredondamento e esfericidade dos sedimentos (Schumacher, 2000).	17
Figura 10. Principais métodos de recuperação avançada de petróleo (Monteiro e Chambriard, 2002).	20
Figura 11. Estrutura geral de uma molécula tensoativa catiônica.	25
Figura 12. Representação esquemática do dodecanoato de sódio	25
Figura 13. Representação esquemática do N-dodecil-N,N-dimetil-betaína.	26
Figura 14. Estrutura do Triton X-100.	26
Figura 15. Tensoativo meso-iônico.	26
Figura 16. Representação esquemática da agregação molecular em solução aquosa.	27
Figura 17. Representação esquemática de micelas diretas e inversas.	28
Figura 18. Influência da formação de micelas nas propriedades físicas de soluções de tensoativos iônicos (Gurgel, 2000).	29
Figura 19. Representação esquemática de atividades de moléculas anfifílicas.	29
Figura 20. Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo ao ponto de Krafft.	30
Figura 21. Representação esquemática de um diagrama de fases do $C_{14}H_{29}-(OC_2H_4)_7OH$ em água.	31
Figura 22. Sistema para análise de porosidade.	40
Figura 23. Ilustração do plugue preparado.	43
Figura 24. Representação do sistema para saturação com água do mar.	43
Figura 25. Representação do sistema para saturação de petróleo.	44
Figura 26. Representação do sistema para recuperação com água do mar.	45
Figura 27. Representação do sistema para recuperação com solução de tensoativo.	45
Figura 28. Distribuição granulométrica do arenito Botucatu.	49

Figura 29. Distribuição granulométrica cumulativa do arenito Botucatu.	50
Figura 30. Curva de calibração de volume ocupado pelo sólido no porosímetro.	51
Figura 31. CMC para o tensoativo PBN dissolvido em água do mar a 25°C.	53
Figura 32. CMC para o tensoativo PHN dissolvido em água do mar a 25°C.	53
Figura 33. CMC para o tensoativo PJN dissolvido em água do mar a 25°C.	54
Figura 34. Variação da pressão nas etapas de saturação para o plugue 1 a 25°C.	59
Figura 35. Variação da pressão nas etapas de saturação para o plugue 2 a 25°C.	59
Figura 36. Variação da pressão nas etapas de saturação para o plugue 3 a 25°C.	60
Figura 37. Variação da pressão para a recuperação convencional no plugue 1 a 25°C.	62
Figura 38. Variação da pressão para a recuperação convencional no plugue 2 a 25°C.	62
Figura 39. Variação da pressão para a recuperação convencional no plugue 3 a 25°C.	63
Figura 40. Eficiência de deslocamento para a recuperação convencional com água do mar a 25°C.	64
Figura 41. Variação da pressão para a recuperação avançada no plugue 1 com o tensoativo PBN a 25°C.	65
Figura 42. Variação da pressão para a recuperação avançada no plugue 2 com o tensoativo PHN a 25°C.	65
Figura 43. Variação da pressão para a recuperação avançada no plugue 3 com o tensoativo PJN a 25°C.	66
Figura 44. Eficiência de deslocamento para a recuperação avançada com diferentes soluções de tensoativos em água do mar a 25°C.	67

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Composição média do petróleo.	5
Tabela 2. Distribuição do tamanho das partículas.	16
Tabela 3: Faixas de BHL e suas aplicações.	32
Tabela 4. Equipamentos utilizados.	38
Tabela 5. Materiais utilizados na realização dos experimentos.	39
Tabela 6. Dados granulométricos do arenito Botucatu.	49
Tabela 7. Valores de volume e porosidade dos testemunhos analisados.	51
Tabela 8. Caracterização dos fluidos em estudo a 20°C.	52
Tabela 9. Quantidade de íons dissolvidos na água do mar.	52
Tabela 10. CMC para os tensoativos estudados, a 25°C.	55
Tabela 11. Tensão interfacial entre soluções de tensoativos não-iônicos e petróleo diluído em aguarrás a 25°C.	56
Tabela 12. Permeabilidade efetiva à água do mar a 25°C.	60
Tabela 13. Quantificação dos fluidos retidos nas etapas de saturação.	61
Tabela 14. Quantificação do petróleo após recuperação convencional.	63
Tabela 15. Quantificação do petróleo após recuperação avançada com diferentes tensoativos.	67
Tabela 16. Eficiências de deslocamento do óleo nos processos de recuperação.	68

NOMENCLATURA

D_{pi} - diâmetro médio entre a peneira em que o grão ficou retido e a peneira superior a esta (mm)

\bar{D}_{Sauter} - diâmetro médio Sauter

h - altura (m)

k - permeabilidade (mD)

k_o - permeabilidade efetiva ao óleo (mD)

k_g - permeabilidade efetiva ao gás (mD)

k_w - permeabilidade efetiva à água (mD)

k_{ro} - permeabilidade relativa ao óleo (mD)

k_{rg} - permeabilidade relativa ao gás (mD)

k_{rw} - permeabilidade relativa à água (mD)

L - comprimento (cm)

OOIP - óleo original *in place*

P - pressão (bar)

q - vazão (cm³/s)

r_w - raio interno do poço (m)

r_e - raio externo do poço (m)

S_g - saturação de gás

S_o - saturação de óleo

S_w - saturação de água do mar

V_g - volume de gás

V_o - volume de óleo

V_p - volume de poros

V_s - volume sólido (cm³)

V_{so} - volume sólido ocupado (cm³)

V_t - volume total

V_v - volume de vazios

V_w - volume de água

LETRAS GREGAS

γ - densidade relativa

ϕ - porosidade

ϕ_m - fração mássica dos grãos

σ_A - tensão de adesão

σ_{SO} - tensão sólido-óleo

σ_{SW} - tensão sólido-água

σ_{WO} - tensão água-óleo

θ_{WO} - ângulo de contato água-óleo

μ – viscosidade (cP)

Introdução

1. Introdução

O petróleo (do latim *petroleum*, *petrus*, pedra e *oleum*, óleo; do Grego *πετρέλαιον* (*petrelaion*) óleo da pedra) é o nome dado às misturas naturais de hidrocarbonetos, sendo uma substância oleosa, inflamável, geralmente menos densa que a água, com cheiro característico e coloração que pode variar desde o castanho claro até o preto, passando por verde.

A legislação brasileira Lei número 9.478, de 06 de agosto de 1997, que dispõe sobre a política energética nacional e as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, que define em seu artigo 6º:

I - Petróleo: todo e qualquer hidrocarboneto líquido em seu estado natural, a exemplo do óleo cru e condensado;

II - Gás Natural ou Gás: todo hidrocarboneto que permaneça em estado gasoso nas condições atmosféricas normais, extraído diretamente a partir de reservatórios petrolíferos ou gaseíferos, incluindo gases úmidos, secos, residuais e gases raros (ANP, 2007).

O petróleo é um recurso natural, porém sua extração envolve elevados custos e estudos complexos. É, também, atualmente a principal fonte de energia. Serve como matéria prima para fabricação dos mais variados produtos, dentre os quais destacam-se: benzinhas, óleo diesel, gasolina, alcatrão, polímeros plásticos e medicamentos. Já provocou muitas guerras, e é a principal fonte de renda de muitos países, sobretudo no Oriente Médio.

Para países em desenvolvimento é muito importante manter uma produção de óleo capaz de sustentar sua demanda interna, evitando a importação, que geralmente impõe custos mais elevados. Analisando a situação deste ponto de vista, é importante não só explorar e encontrar mais reservatórios de petróleo, mas também, explorar aqueles já descobertos e que não foram desenvolvidos, devido à falta de tecnologias para torná-los economicamente viáveis. Esta tem sido a situação dos campos de óleos pesados, especialmente em situações *offshore* (Obregón, 2001).

Os baixos fatores de recuperação de petróleo comumente obtidos com os métodos convencionais, aliados ao declínio da descoberta de novos campos de grandes extensões, que vem sendo observado nos últimos tempos, conduzem à conclusão de que a mais provável fonte para ampliação das reservas está no desenvolvimento e aplicação de tecnologias capazes de aumentar o fator de recuperação dos campos já descobertos.

O segmento da tecnologia de tensoativos recebe periodicamente contribuições em todo o mundo, em decorrência da descoberta de novas aplicações para estes tipos de moléculas.

Uma destas tecnologias é a injeção de soluções de tensoativos, que são processos em que se pressupõe uma interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório, sendo considerada uma boa alternativa para o aumento da recuperação de petróleo. Este método avançado de recuperação se torna vantajoso, pois os tensoativos têm a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, ampliando a eficiência de deslocamento e, conseqüentemente, aumentando o fator de recuperação.

Este trabalho se propôs a estudar os efeitos dos parâmetros que influenciam as soluções de tensoativos, como: tipo de tensoativo, concentração micelar crítica e tensão superficial e interfacial entre os fluidos. As soluções de tensoativos que apresentaram menores tensões interfaciais com o petróleo e maior estabilidade com o aumento da temperatura e salinidade foram estudadas em um aparato experimental para avaliação do fator de recuperação. Os testemunhos rochosos da formação Botucatu foram submetidos a etapas de saturação com água do mar e petróleo, recuperação convencional com água do mar e recuperação avançada com soluções de tensoativos.

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

Aspectos Teóricos

2. Aspectos teóricos

Sendo a principal fonte de energia do planeta e um recurso não-renovável, o petróleo se tornou provavelmente a mais importante substância negociada entre países e corporações.

A partir do século XX, o petróleo tornou-se um fator político importante e causador de crises entre governos, levando explícita ou, na maior parte dos casos, implicitamente a guerras, massacres e extermínios, inclusive nas duas grandes guerras mundiais, onde selou o “destino” das nações e das coalizões de nações vencedoras e vencidas e promoveu a luta de descolonização e de industrialização das nações em desenvolvimento, em particular a das nações do mundo árabe (Alveal, 2003).

2.1. Petróleo

O petróleo é uma combinação complexa de várias séries de hidrocarbonetos, sendo as mais comumente encontradas as parafinas, os naftênicos e os hidrocarbonetos aromáticos. Também pode conter quantidades pequenas de nitrogênio, oxigênio, compostos de enxofre e metais, principalmente níquel e vanádio. A Tabela 1 apresenta a composição média do petróleo.

Tabela 1. Composição média do petróleo.

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

Fonte: Speight, 2001.

São conhecidos alguns milhares de hidrocarbonetos e as diferentes características físicas são uma consequência das diferentes composições moleculares. Contudo, todos os hidrocarbonetos apresentam uma propriedade comum: oxidam-se facilmente liberando calor. Esta categoria inclui petróleos leves, médios e pesados, assim como os óleos extraídos de areias impregnadas de alcatrão.

As propriedades dos fluidos e das rochas que compõem os reservatórios de petróleo devem ser, de preferência, determinadas experimentalmente em análises de laboratório. Em algumas situações, no entanto, por motivos econômicos ou operacionais, isso não se torna possível (Rosa e Carvalho, 2001). Devido a esta dificuldade, geralmente, são utilizadas as

propriedades físicas ao invés das químicas para definir as principais características do petróleo, dentre elas a cor, viscosidade, densidade e a pressão no ponto de bolha (Curbelo, 2006).

O estado físico de uma mistura de hidrocarbonetos depende não só da sua composição, mas fundamentalmente das condições de pressão e temperatura às quais a mesma está submetida. Entende-se por composição não só quais hidrocarbonetos estão presentes, mas em que proporções eles se apresentam na mistura. Quando esta se apresenta no estado gasoso, recebe o nome de gás natural ou simplesmente gás. Predominam nessas misturas os hidrocarbonetos mais leves da série das parafinas, sendo o metano o mais abundante. Quando no estado líquido, o petróleo é chamado de óleo cru ou apenas óleo (Rosa *et al.*, 2006).

O petróleo é classificado de acordo com a sua densidade relativa γ a 60°F, através de um índice adimensional. O grau API (*American Petroleum Institute*) é apenas uma forma de expressar essa densidade. Quanto maior a densidade do petróleo, menor será o seu grau API, ou mais pesado será o petróleo, segundo a equação (1):

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

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

- Petróleos Leves: densidade inferior a 870 kg/m³ ou API superior a 31,1;
- Petróleos Médios: densidade entre 870 kg/m³ – 920 kg/m³ ou API entre 31,1 - 22,3;
- Petróleos Pesados: densidade entre 920 kg/m³ – 1000 kg/m³ ou API entre 22,3 - 10,0;
- Petróleos Extrapesados: densidade superior a 1000 kg/m³ ou API inferior a 10,0.

No processo de extração do óleo leve, a recuperação é realizada pelos métodos de recuperação primária e secundária, conhecidos como métodos convencionais de recuperação. Cerca de 30% do óleo pode ser recuperado por métodos primários e secundários. Existe, portanto, a necessidade da utilização de métodos avançados de recuperação, que tem como alvo a parcela de 70% do óleo original. As baixas recuperações resultantes de um processo convencional de injeção de fluidos podem ser atribuídas, basicamente, a dois aspectos principais: alta viscosidade do óleo do reservatório e elevadas tensões interfaciais entre os fluidos no reservatório (Bannwart, 2001).

Segundo a *British Petroleum Amoco Statistical Review of World Energy* (2006), as reservas provadas de petróleo em todo o mundo ao final de 2005 eram de 1,2 trilhões de barris, sendo que 75,2% deste total estão concentrados nos países pertencentes à OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo). No Brasil, ao final de 2006, as reservas

provadas eram de 11,8 bilhões de barris, segundo os boletins anuais de reservas ANP/SDP, conforme a Portaria ANP n.º 9/00, e a maior concentração pertence ao estado do Rio de Janeiro, com cerca de 81% deste total. A Figura 1 apresenta a distribuição percentual das reservas provadas de petróleo no Brasil em 2005.

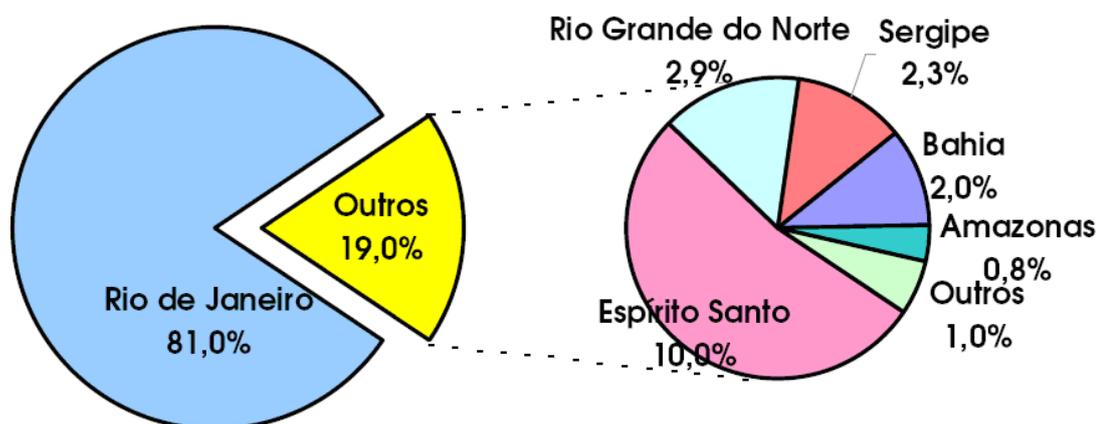


Figura 1. Distribuição percentual das reservas provadas de petróleo, segundo Unidades da Federação (ANP, 2007).

2.2. Propriedades das rochas e fluidos

No estudo de um reservatório de petróleo é fundamental o conhecimento de propriedades básicas da rocha e dos fluidos nela contidos. São essas propriedades que determinam as quantidades dos fluidos existentes no meio poroso, a sua distribuição, a capacidade desses fluidos se moverem e, mais importante de todas, a quantidade de fluidos que pode ser extraída (Thomas, 2001).

As principais propriedades dos reservatórios e seus fluidos são:

- Porosidade
- Compressibilidade
- Saturação
- Molhabilidade
- Permeabilidade absoluta
- Permeabilidade efetiva
- Permeabilidade relativa
- Granulometria

2.2.1. Porosidade

A porosidade, ϕ , é uma das mais importantes propriedades das rochas, já que ela mede a capacidade de armazenamento de fluidos. A porosidade é definida como sendo a relação entre o volume de vazios de uma rocha e o volume total da mesma, ou seja:

$$\phi = \frac{V_v}{V_t} \times 100 \quad (2)$$

onde ϕ é a porosidade, V_v o volume de vazios e V_t o volume total. O volume de vazios é normalmente denominado volume poroso da rocha e representado por V_p (Rosa *et al.*, 2006). Portanto, a porosidade é sempre expressa em porcentagem.

Para visualizar o conceito de porosidade, imagine uma caixa cheia de bolas de tamanhos iguais empilhadas umas sobre as outras, sendo que somente o ponto externo de cada bola toque outra acima, abaixo e dos lados. O espaço vazio entre as bolas é o espaço do poro e pode representar uma porosidade máxima de 47,6%.

Se as mesmas bolas fossem arranjadas em leitos de camadas de forma que as camadas superiores se assentassem sobre as inferiores, a porosidade se reduziria a 25%. O tamanho das bolas não importaria desde que os tamanhos das bolas fossem os mesmos. Visto que no reservatório o tamanho nunca é o mesmo e as bolas não estão empilhadas, a porosidade raramente alcança 40%, sendo um valor médio encontrado de 20% (Thomas, 2001).

A porosidade de 20% usualmente ocorre quando as camadas no solo são “jovens”, mais próximas da superfície, porque este valor geralmente tende a diminuir com a profundidade e idade das camadas. Esta diminuição é causada pelo peso exercido pelas alternadas camadas, pelo efeito do tempo nas rochas, e pela cimentação das partículas (Berger e Anderson, 1992).

Os fatores que afetam a porosidade são a solidez total de cimentação, forma e arranjo dos grãos, e uniformidade dos tamanhos dos grãos ou distribuição.

Uma diferenciação deve ser feita entre a porosidade absoluta e a efetiva. A Figura 2 mostra um exemplo de seção transversal de uma amostra de rocha, onde podem ser observados dois tipos de poros: interconectados e isolados. A soma dos volumes porosos interconectados com os volumes porosos isolados representa o volume total de poros, utilizado na definição da porosidade absoluta da rocha. O volume poroso interconectado pelo volume total define a porosidade efetiva (Rosa *et al.*, 2006).

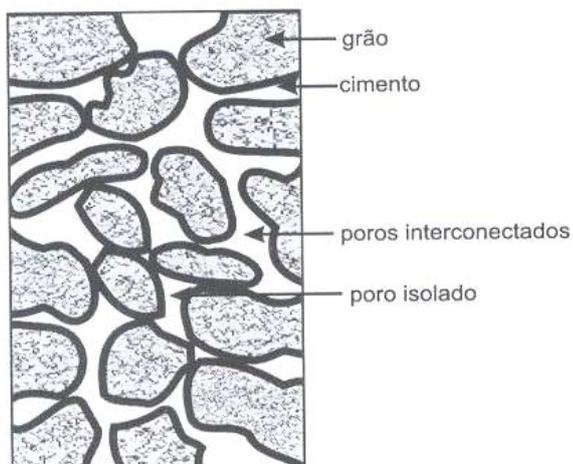


Figura 2. Seção transversal de uma amostra de rocha (Rosa *et al.*, 2006).

2.2.2. Compressibilidade

A porosidade das rochas sedimentares é função do grau de compactação das mesmas, e as forças de compactação são funções da máxima profundidade em que a rocha já se encontrou. O efeito da compactação natural sobre a porosidade pode ser visualizado na Figura 3.

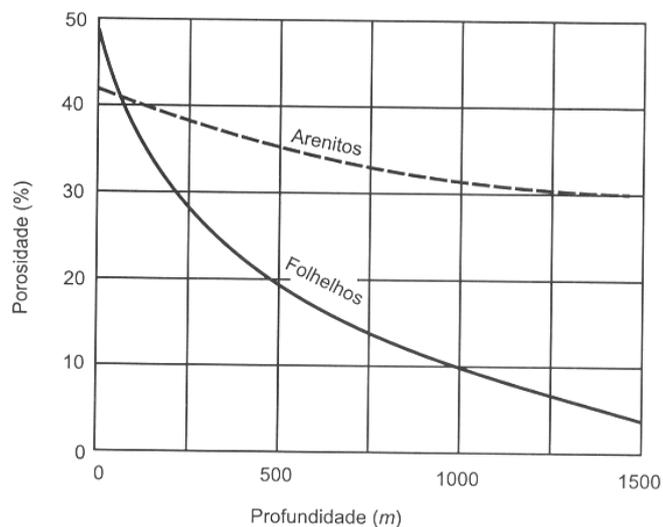


Figura 3. Efeito da variação da compactação natural sobre a porosidade (Rosa *et al.*, 2006).

A compressibilidade da formação pode ser dividida em: compressibilidade da matriz ou dos grãos, que indica a variação do volume dos grãos com a pressão; compressibilidade do volume poroso, relativa à variação do volume dos poros com a pressão e, finalmente, a

compressibilidade total, que representa a variação do volume total (grãos + poros) com a pressão.

2.2.3. Saturação

Além de hidrocarbonetos, os poros de uma rocha-reservatório contêm água. Assim sendo, o conhecimento do volume poroso não é suficiente para se estabelecer as quantidades de óleo e/ou gás contidas nas formações. Para que essas quantidades sejam estimadas, é necessário se estabelecer que percentual do volume poroso está ocupado por cada fluido. Esses percentuais recebem o nome de “saturação” (Thomas, 2001).

A medida da saturação de petróleo é um dos fatores determinantes se um reservatório é ou não economicamente viável de ser produzido (Berger e Anderson, 1992).

A saturação de óleo, água e gás é o percentual do volume poroso (V_p) ocupado por cada uma destas fases, ou seja:

$$\text{Saturação de Óleo: } S_o = V_o/V_p \quad (3)$$

$$\text{Saturação de Gás: } S_g = V_g/V_p \quad (4)$$

$$\text{Saturação de Água: } S_w = V_w/V_p \quad (5)$$

$$S_o + S_g + S_w = 1 \quad (6)$$

onde:

S_g é a saturação de gás

S_o é a saturação de óleo

S_w é a saturação de água

V_g é o volume de gás

V_o é o volume de óleo

V_w é o volume de água

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

2.2.4. Molhabilidade

Na Figura 4 está representada uma gota de água depositada sobre uma superfície sólida, no interior de uma rocha que contêm um determinado tipo de óleo. Assim está apresentado um esquema do equilíbrio de forças na interface óleo-água-sólido.

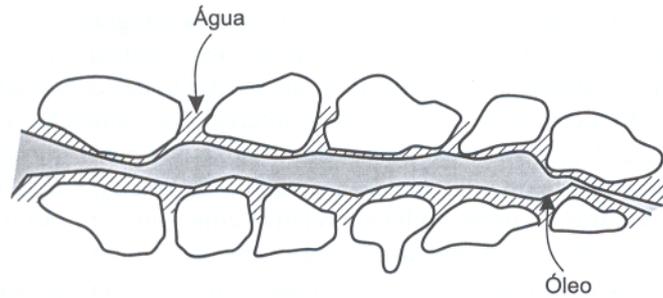


Figura 4. Distribuição de fluidos em um reservatório (Rosa *et al.*, 2006).

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

$$\sigma_A = \sigma_{so} - \sigma_{sw} = \sigma_{wo} \cos \theta \quad (7)$$

de onde se obtêm que:

$$\cos \theta_{wo} = \frac{\sigma_{so} - \sigma_{sw}}{\sigma_{wo}} \quad (8)$$

onde:

σ_A é a tensão de adesão

σ_{so} é a tensão sólido-óleo

σ_{sw} é a tensão sólido-água

σ_{wo} é a tensão água-óleo

θ_{wo} é o ângulo de contato água-óleo

A tensão de adesão é a responsável pela ascensão ou depressão de fluidos em capilares, ou seja, determina qual fluido molha preferencialmente o sólido. A propriedade da molhabilidade e a tensão de adesão variam de acordo com os fluidos e os sólidos envolvidos.

Nos reservatórios de petróleo observa-se que a rocha, na maioria dos casos, é molhada preferencialmente pela água em presença do óleo, e nunca pelo gás. Com isso, se num mesmo poro ou espaço poroso de um reservatório de petróleo estivessem presentes a água, óleo e gás natural, a distribuição normal seria a mostrada pela Figura 5. A água estaria nas paredes dos poros, isto é, junto aos grãos de sólidos que compõem a rocha. O gás estaria nas porções centrais dos poros, já que ele é o fluido que apresenta a menor tendência de molhar

preferencialmente a rocha. O óleo, sendo um fluido intermediário em termos de molhabilidade, estaria localizado entre a água e o gás.

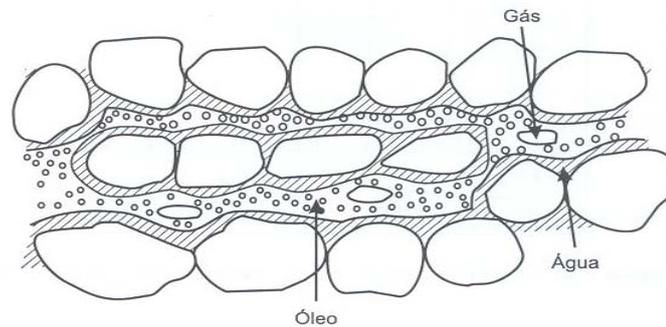


Figura 5. Distribuição de fluidos em um reservatório molhado pela água (Rosa *et al.*, 2006).

Apesar de se admitir que a maior parte dos reservatórios de petróleo seja molhada preferencialmente pela água, conhecem-se, entretanto, casos em que o reservatório é molhado preferencialmente pelo óleo. Em tais situações, a distribuição dos fluidos nos poros seria esquematizada na Figura 6. Alguns autores, porém, sugerem que sejam tomadas precauções com amostras de rocha que se mostram ser preferencialmente molhadas pelo óleo, porque as mesmas podem ter tido essa característica modificada durante a fase de retirada do testemunho do interior do poço (Rosa *et al.*, 2006).

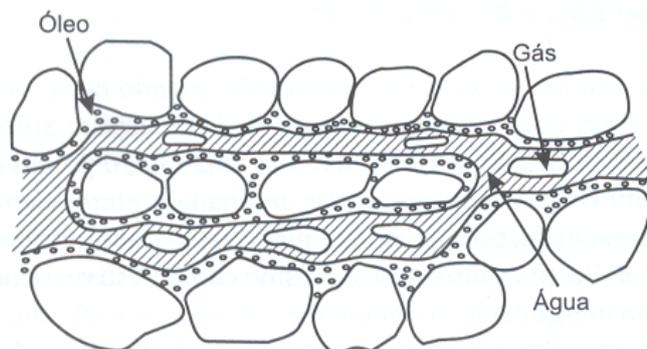


Figura 6. Distribuição de fluidos em um reservatório molhado pelo óleo (Rosa *et al.*, 2006).

2.2.5. Permeabilidade

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

Os fluidos percorrem o que se poderia chamar de “canais porosos”. Quanto mais cheios de estrangulamentos, mais estreitos e mais tortuosos forem esses canais porosos, maior será o grau de dificuldade para os fluidos se moverem no seu interior. Por outro lado, poros maiores e mais conectados oferecem menor resistência ao fluxo de fluidos (Thomas, 2001).

Isto está baseado em vários fatores: as próprias propriedades do fluido, expressas em viscosidade (um líquido pouco viscoso pode escoar através de uma rocha mais rapidamente que um líquido com alta viscosidade); o tamanho e geometria da formação, a pressão e o fluxo (quanto maior a pressão maior o fluxo) (Berger e Anderson, 1992).

2.2.5.1. Permeabilidade absoluta

A medida da capacidade de uma rocha permitir o fluxo de fluidos é chamada permeabilidade. Quando existe apenas um único fluido saturando a rocha, esta propriedade recebe o nome de “permeabilidade absoluta” (Allen e Roberts, 1993).

A permeabilidade tem por símbolo a letra “k”, é usualmente medida em unidades denominadas Darcy, em homenagem a Henry Darcy, o engenheiro francês que, em 1850, encontrou uma maneira para medir a permeabilidade das rochas porosas. Por definição, um Darcy é a permeabilidade de uma rocha na qual um gradiente de pressão de 1 atm/cm promove a vazão de 1 cm³/s de um fluido de viscosidade 1 centipoise através de 1 cm² de área de abertura ao fluxo. Na maioria dos reservatórios, a média da permeabilidade é menor que 1 Darcy, de maneira que os valores reais são em milésimos de Darcy (mD) (Berger e Anderson, 1992).

A Figura 7 representa o fluxo de um fluido através de um meio poroso linear. O fluido tem viscosidade “ μ ” e o meio poroso tem comprimento “L” e seção reta (área aberta ao fluxo) “A”. Segundo a Lei de Darcy, a vazão “q” através do meio poroso é diretamente proporcional à área aberta ao fluxo, ao diferencial de pressão ($P_1 - P_2$) e inversamente proporcional ao comprimento e a viscosidade. A permeabilidade é uma constante de proporcionalidade característica do meio poroso (Thomas, 2001).

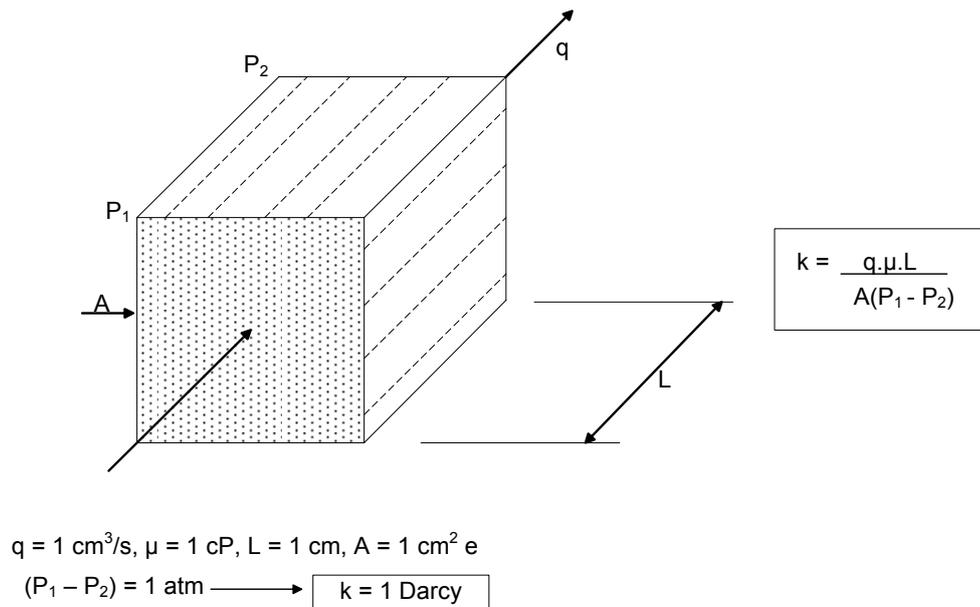


Figura 7. Fluxo linear (Thomas, 2001).

Na Figura 8, o fluido se desloca radialmente em um meio poroso de forma cilíndrica, onde se localiza um poço de raio “ r_w ”. O meio poroso tem altura “ h ” e raio externo “ r_e ”. O termo $(P_e - P_w)$ indica a diferença de pressão entre a periferia e o centro do poço, e é o agente responsável pelo deslocamento (Thomas, 2001).

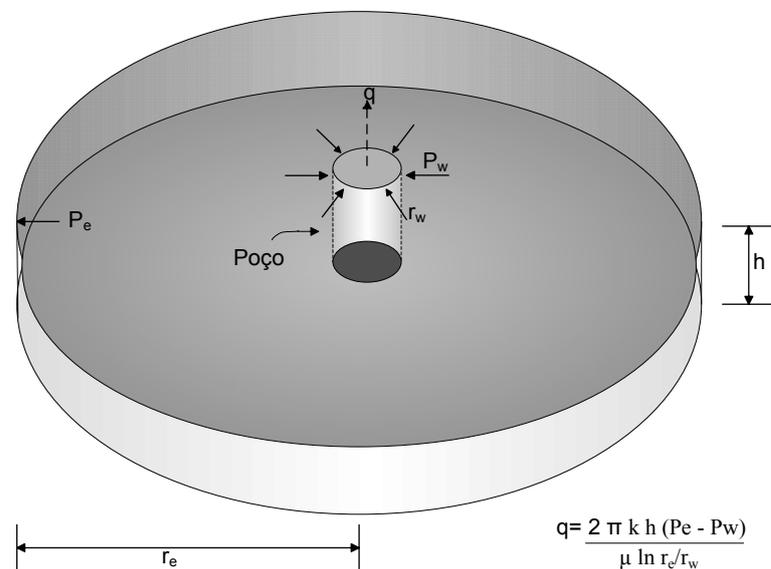


Figura 8. Fluxo radial (Thomas, 2001).

Outro fator que pode ser considerado é que, a grandes profundidades, o peso das rochas sobre os leitos pode compactar os grãos de areia. Um reservatório que pode ter uma boa produção a uma profundidade pode não ter valor econômico a maiores profundidades se o petróleo não puder fluir da rocha para o poço (Berger e Anderson, 1992).

2.2.5.2. Permeabilidade efetiva

Devido à existência de dois ou mais fluidos na rocha-reservatório a permeabilidade absoluta não é suficiente para medir a facilidade com que determinado fluido se move no meio poroso. Nesse caso, denomina-se permeabilidade efetiva a facilidade com que cada fluido se move. Por exemplo, se em um meio poroso estão fluindo água e óleo, tem-se permeabilidade efetiva à água e permeabilidade efetiva ao óleo. Assim, as permeabilidades efetivas ao óleo, ao gás e à água têm por símbolos k_o , k_g e k_w , respectivamente. As permeabilidades efetivas aos fluidos dependem das saturações de cada um dos fluidos no meio poroso.

2.2.5.3. Permeabilidade relativa

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

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

$$\text{Permeabilidade Relativa ao Óleo: } k_{ro} = k_o/k \quad (9)$$

$$\text{Permeabilidade Relativa ao Gás: } k_{rg} = k_g/k \quad (10)$$

$$\text{Permeabilidade Relativa à Água: } k_{rw} = k_w/k \quad (11)$$

2.2.6. Granulometria

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

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

Os parâmetros físicos mais importantes relacionados a granulometria são o tamanho do grão, seleção (*sorting*) e arredondamento, e devem ser usados para entender e prever os processos e ambientes deposicionais.

Estes parâmetros também apresentam grande influência sobre a permeabilidade e a porosidade, conforme detalhado a seguir:

Tamanho do grão: corresponde a uma medida do grão de sedimento segundo seu eixo maior. Assim, um menor tamanho no grão aumenta a porosidade e diminui a permeabilidade (Schiffer, 2002).

A classificação e interpretação geológica da distribuição das partículas em um dado sedimento, segundo a ASTM, é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Distribuição do tamanho das partículas.

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

Fonte: Milner, 1962.

Seleção (sorting): este fator de textura mede o grau de homogeneidade em tamanho de grão.

Arredondamento: mede o quanto a superfície é mais homogênea. Podem ser chamados de arredondados, quando se aproximam da forma de círculo, ou angulosos, quando apresentam forma mais irregular, com arestas ou cristas.

Esfericidade: podem ser ovalados, quando apresentam forma de um ovo, ou esféricos, quando os grãos apresentam forma de esfera.

A Figura 9 exemplifica estes dois últimos fatores de textura, o arredondamento e a esfericidade, de forma que o resultado da granulometria pode atuar na porosidade e permeabilidade.

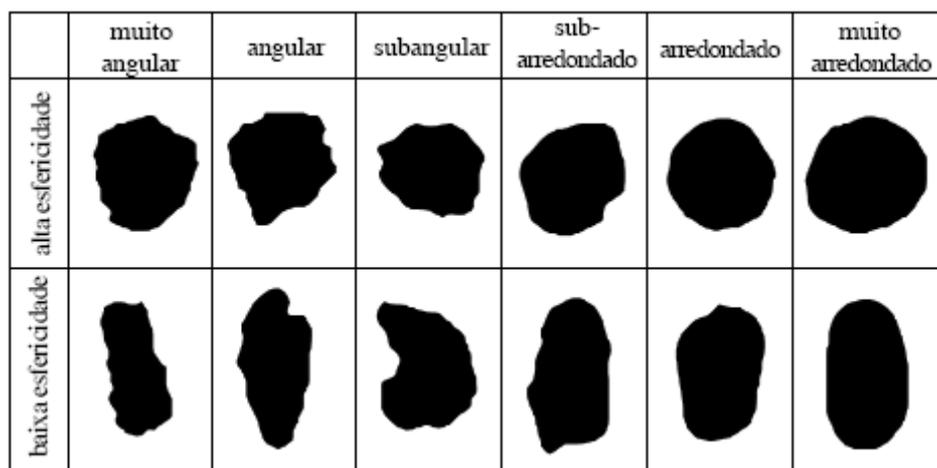


Figura 9. Arredondamento e esfericidade dos sedimentos (Schumacher, 2000).

2.3. Arenitos

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

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

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

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

A fonte original da maioria dos grãos de areia é o granito ou *gnaisse*. A primeira areia resultante da destruição de rochas graníticas não é apenas constituída de grãos de quartzo limpos, mas de uma mistura de grãos de quartzo, partículas de argila e minerais em vários graus de decomposição. Uma rocha-reservatório com melhores características é aquela em

que os grãos de areia foram trabalhados mais de uma vez. Provavelmente a maioria dos arenitos se constitui de grãos de areia provenientes de erosão de arenitos mais velhos.

2.3.1. Arenito Botucatu

O arenito Botucatu está presente ao longo de uma vasta área na América do Sul. Este arenito é de origem eólica e foi depositado sob condições desérticas sobre uma área de 1,5 milhão de km². Consiste numa superposição das paleodunas com estratificação típica de leito cruzado. Estas rochas sedimentares estão presentes na maioria do sul do Brasil e são cobertas por grossas faixas de basalto cretáceo da Bacia do Paraná. Em alguns lugares, o arenito de Botucatu tem mais de 100 m de espessura. Este arenito é encontrado não somente abaixo dos leitos basálticos mas também entre os leitos, sendo relacionado ao período Baixo-Cretáceo.

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

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

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

2.4. Processos de recuperação de petróleo

A aplicação mais ampla dos métodos avançados de recuperação se apresenta como uma possível resposta para as necessidades de suprimento de energia quando as reservas exploradas pelos métodos convencionais começarem a se esgotar. Assim, o alvo dos processos avançados de recuperação é a parcela correspondente a 70% do volume de óleo original provado, que é o volume percentual médio restante nos reservatórios após a recuperação convencional.

Não é necessário esperar o declínio total da produção para se começar a injeção de fluidos no reservatório. Ao contrário, a boa prática de engenharia recomenda que a injeção seja iniciada bem antes que isso aconteça. Ou seja, os métodos de recuperação avançados são aplicados mesmo havendo condições de produção com recuperação convencional (Thomas, 2001).

2.4.1. Métodos convencionais de recuperação

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

Esse comportamento mecânico, sem qualquer interação de natureza química ou termodinâmica entre os fluidos ou entre os fluidos e a rocha, é o que se espera obter ao se injetar água ou ao se submeter o reservatório a um processo não miscível de injeção de gás. Em outras palavras, não se espera que os fluidos se misturem entre si ou interfiram na rocha-reservatório (Conaway, 1999).

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

Classifica-se como Recuperação Convencional, além da obtida com os processos de injeção mencionados anteriormente, a recuperação devido à energia primária do reservatório (Thomas, 2001).

2.4.2. Métodos avançados de recuperação

Pode-se dizer que um método avançado de recuperação, ou do inglês, *Enhanced Oil Recovery* (EOR), é empregado para atuar nos pontos onde o processo convencional não foi eficiente, ou falharia caso fosse empregado.

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

Quando a viscosidade do fluido injetado é muito menor que a do fluido a ser deslocado, o primeiro se move muito mais facilmente no meio poroso, encontrando caminhos preferenciais e se dirigindo rapidamente para os poços de produção. O óleo fica retido porque o fluido injetado não se propaga adequadamente no reservatório, ficando grandes volumes de rocha nos quais o deslocamento não se processou (Craft e Hawkins, 1991).

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

As duas situações acima definem a forma de atuação dos métodos avançados de recuperação e são o ponto de partida para a sua distribuição em três categorias: Métodos Térmicos, Métodos Miscíveis e Métodos Químicos, de acordo com a natureza geral dos processos e o ponto principal a ser atacado. A Figura 10 ilustra os principais métodos avançados de recuperação.

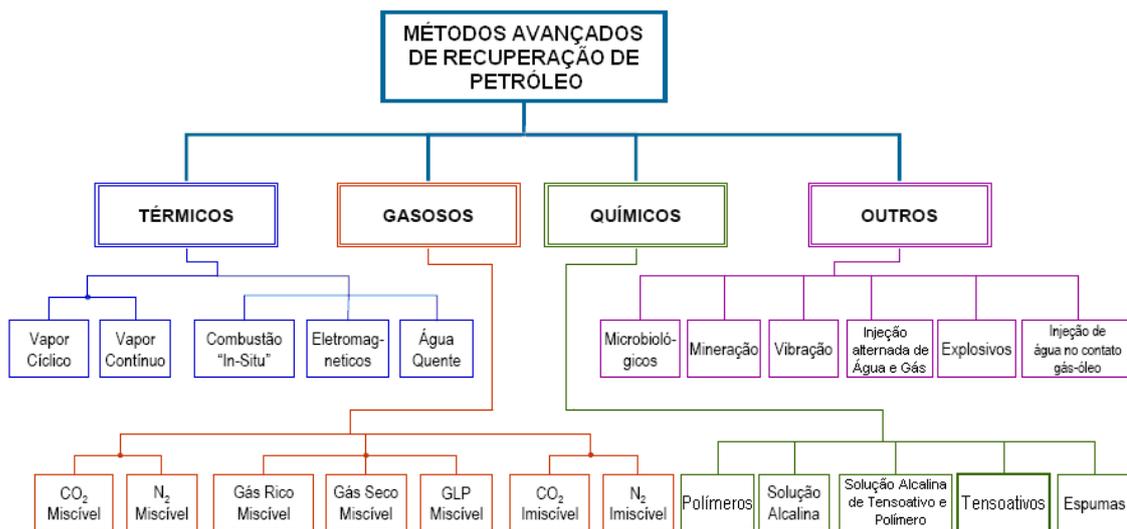


Figura 10. Principais métodos de recuperação avançada de petróleo (Monteiro e Chambriard, 2002).

2.4.2.1. Métodos térmicos

Em reservatórios cujos óleos são muito viscosos, a utilização de um processo convencional de recuperação fatalmente resultará em insucesso. A alta viscosidade do óleo dificulta o seu movimento dentro do meio poroso, enquanto que o fluido injetado, água ou gás, tem uma mobilidade muito maior, resultando em baixas eficiências de varrido e, por consequência, uma recuperação normalmente muito baixa.

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

O desenvolvimento inicial dos métodos térmicos buscava a redução da viscosidade do óleo através do seu aquecimento para aumentar a recuperação de petróleo. À medida que outros efeitos igualmente benéficos foram aparecendo, os processos foram se modificando, resultando nos diversos tipos de métodos que se têm atualmente (Rosa *et al.*, 2006).

Há dois tipos de métodos térmicos que diferem na maneira como é feito o aquecimento do fluido do reservatório. Em um deles calor é gerado na superfície e em seguida transportado para o interior da formação, utilizando-se de um fluido. É chamado de Injeção de

Valdir Cotrim Ribeiro Neto, agosto/2007

Fluidos Aquecidos. No outro grupo o calor é gerado no interior do próprio reservatório a partir da combustão de parte do óleo ali existente. Este segundo processo é chamado Combustão *in situ* (Thomas, 2001).

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

A combustão *in situ* se inicia por meio de injeção de ar aquecido, segundo um processo de oxidação do óleo que vai gerando calor, o que por sua vez intensifica a oxidação num processo crescente até se chegar a uma temperatura chamada “ponto de ignição”, a partir da qual está estabelecida a combustão. A partir daí, injeta-se ar frio, para a continuidade do processo. O calor gerado desencadeia processos que resultam no aumento do fator de recuperação (Rosa *et al.*, 2006).

2.4.2.2. Métodos de deslocamento miscível

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

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

Os métodos miscíveis se ocupam da injeção de fluidos que venham a se tornar ou que sejam miscíveis com o óleo do reservatório, de tal modo que não existam tensões interfaciais. Dessa maneira, o óleo será totalmente deslocado para fora da área que for contatada pelo fluido injetado. Preferencialmente os fluidos injetados são o dióxido de carbono, o gás natural e o nitrogênio (Rosa *et al.*, 2006).

2.4.2.3. Métodos químicos

Estão agrupados como métodos químicos alguns processos em que se pressupõe certa interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório. São eles a injeção de

solução de polímeros, injeção de solução de tensoativos, injeção de microemulsão, injeção de solução alcalina, etc. Não existe um ponto único de ataque como nas outras categorias, sendo que alguns processos poderiam ser enquadrados dentro dos métodos miscíveis.

A injeção de tensoativos é um dos processos em que moléculas anfifílicas são injetadas para reduzir a tensão interfacial do óleo. Na verdade, ao se adicionar um tensoativo à água de injeção, está sendo realizado um deslocamento miscível com água, pois as tensões interfaciais são reduzidas devido à afinidade do tensoativo pela água e pelo óleo, promovendo a miscibilidade entre as mesmas e aumentando a eficiência de deslocamento. Devido ao custo dos tensoativos, o volume injetado representa apenas uma porcentagem do volume do reservatório (Lange, 1999).

Dentre os métodos químicos têm-se a injeção de polímeros e a injeção alcalina. Na injeção de polímeros, primeiramente, a água contendo tensoativos é injetada e, em seguida, injeta-se o polímero. O polímero aumenta a viscosidade da água e diminui a permeabilidade efetiva da rocha à água. Isso faz com que o avanço da água no reservatório seja retardado (Rosa *et al.*, 2006).

No processo de injeção de fluidos alcalinos, a substância alcalina que se adiciona à água, em geral soda cáustica, tem a finalidade de reagir com certos ácidos orgânicos presentes em alguns óleos, produzindo dentro do próprio reservatório certa quantidade de substâncias tensoativas. Este tensoativo assim formado vai produzir uma série de efeitos dentro do reservatório, os quais concorrem para um ganho na produção de óleo (Thomas, 2001).

2.4.3. Fator de recuperação

Através de parâmetros chamados Eficiência de Varrido Horizontal, Eficiência de Varrido Vertical e Eficiência de Deslocamento, a produção de hidrocarbonetos de um projeto de injeção de fluidos pode ser avaliada numericamente.

A Eficiência do Varrido Horizontal representa, em termos percentuais, a área em planta do reservatório que foi invadida pelo fluido injetado até um determinado instante, enquanto a Eficiência do Varrido Vertical representa o percentual da área da seção vertical do reservatório que foi invadida pelo fluido injetado. O produto desses dois parâmetros define a chamada Eficiência Volumétrica, que é, portanto, a relação entre o volume do reservatório invadido pelo volume total de fluido injetado (Craft e Hawkins, 1991).

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

eficiência de varrido vertical depende da variação vertical da permeabilidade, da razão de mobilidades e do volume injetado.

A eficiência volumétrica não é suficiente para a determinação da quantidade de óleo deslocado. O fluido pode penetrar numa extensão muito grande do reservatório, porém a sua capacidade de retirar o óleo do interior dos poros é pequena. O parâmetro que mede a capacidade do fluido injetado de deslocar o óleo para fora dos poros da rocha chama-se eficiência de deslocamento. Assim, enquanto a eficiência volumétrica exprime quanto do reservatório foi alcançado pelo fluido injetado, a eficiência de deslocamento, ou fator de recuperação, exprime que percentual do óleo existente dentro dos poros dessa região foi recuperado. A eficiência de deslocamento depende das tensões interfaciais entre o fluido injetado, a rocha e os fluidos do reservatório, e do volume injetado (Craft e Hawkins, 1991).

Se as eficiências de varrido são baixas, o fluido injetado encontra caminhos preferenciais e se dirige rapidamente para os poços de produção, deixando grandes porções do reservatório intactas. Se a eficiência de deslocamento é baixa, mesmo que as eficiências de varrido sejam altas, o fluido injetado não desloca apropriadamente o óleo para fora da região invadida. Para se obter boas recuperações, são necessárias que todas as eficiências sejam altas (Thomas, 2001).

2.5. Tensoativos

Os tensoativos são moléculas anfifílicas, isto é, possuem na sua estrutura, duas regiões distintas, uma hidrofílica ou lipofóbica e outra hidrofóbica ou lipofílica (Lange, 1999).

A presença destas duas regiões distintas em uma mesma molécula faz com que a mesma apresente uma grande capacidade de adsorção na interface ar-água ou óleo-água, assim como na superfície de sólidos.

A região hidrofílica é constituída por grupos iônicos ou não-iônicos polares ligados à cadeia carbônica, sendo normalmente denominada de cabeça ou grupo polar do tensoativo. A região hidrofóbica é constituída normalmente de uma ou mais cadeias alquílicas ou alquilfenílicas, com oito a dezoito átomos de carbono. É denominada de cauda do tensoativo.

Como consequência destas características, algumas destas substâncias atuam como detergentes ou como agentes emulsificantes, dispersantes ou solubilizantes. Encontram um vasto campo de aplicação, abrangendo praticamente todas as classes de atividades, desde as biológicas às industriais, sendo empregadas em uma variedade de produtos, desde aqueles de uso geral ou consumidos em larga escala até os de usos específicos e limitados (Attwood *et al.*, 1971).

2.5.1. Aplicação dos tensoativos

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

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

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

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

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

A adsorção de tensoativos é causada pela atração entre as moléculas de tensoativo e as superfícies minerais. Estas atrações podem ser devido às interações eletrostáticas, interações de van der Waals e pontes de hidrogênio (Lange, 1999).

2.5.2. Classificação dos tensoativos

Os tensoativos são classificados em função da região hidrofílica como: catiônicos, aniônicos, anfóteros (ou zwitteriônicos), não-iônicos e meso-iônicos.

2.5.2.1. Tensoativos catiônicos

Os tensoativos catiônicos possuem, em solução aquosa, um ou vários grupos ionizáveis que produzem íons carregados positivamente na superfície ativa. Estes tensoativos são normalmente utilizados para tratamentos de água, formulação de desinfetantes e cosméticos, devido a sua efetiva ação microbiológica.

Seu grupo polar é quase sempre uma cadeia alifática, linear ou ramificada. Embora se tenha conhecimento de muitos tensoativos catiônicos, os sais quaternários de amônio de

cadeia longa são os de maior interesse prático (Moura, 1997). A Figura 11 ilustra um tensoativo catiônico.

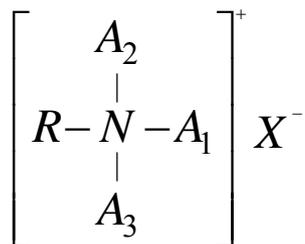


Figura 11. Estrutura geral de uma molécula tensoativa catiônica.

Onde: R representa a cadeia hidrofóbica, X representa o contra-íon negativo associado à molécula e A₁, A₂ e A₃ denotam grupos alquil, aril ou heterocíclicos presentes (Gurgel, 2000).

2.5.2.2. Tensoativos aniônicos

Os tensoativos aniônicos possuem um ou vários grupos funcionais ionizáveis em solução aquosa, fornecendo íons na superfície ativa carregados negativamente (Moura, 1997).

Os principais grupos aniônicos são do tipo carboxilato, sulfonato e sulfato. Exemplos comuns destes tipos de tensoativos são os sais sódicos de ácidos graxos (sabões), os alquibenzeno-sulfonatos de sódio e os alquil-sulfatos de sódio (Gurgel, 2000). A Figura 12 ilustra a estrutura molecular de um tensoativo aniônico.

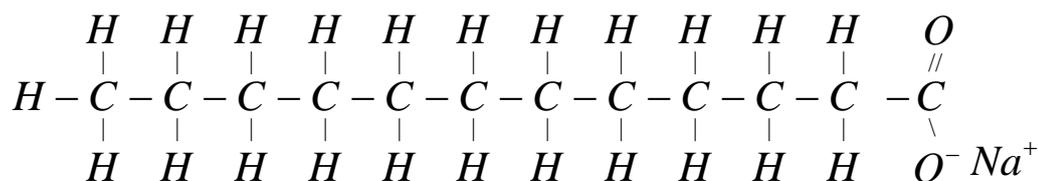


Figura 12. Representação esquemática do dodecanoato de sódio.

2.5.2.3. Tensoativos anfóteros (zwiteriônicos)

Os tensoativos anfóteros possuem em sua estrutura tanto o radical ácido como o radical básico. Esse composto, quando em solução aquosa, exibe características aniônicas ou catiônicas, dependendo das condições de pH da solução (Gurgel, 2000). Para valores de pH inferiores a 4, atuam como tensoativos catiônicos, pH entre 4 e 9 como tensoativos não-iônicos, e pH entre 9 e 10 como aniônicos. Os exemplos mais importantes deste tipo de tensoativo são as betainas (Figura 13) e os fosfolipídeos (Lange, 1999).

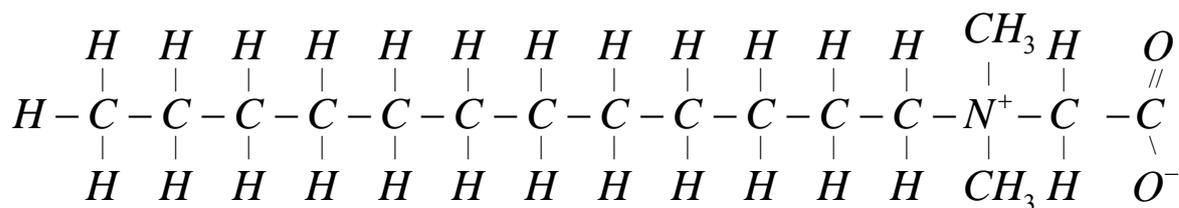


Figura 13. Representação esquemática do N-dodecil-N,N-dimetil-betaína.

2.5.2.4. Tensoativos não-iônicos

Os tensoativos não-iônicos são constituídos por substâncias cujas moléculas, em solução aquosa, não se ionizam. Seus poderes hidrófilos provêm da presença de grupos polares do tipo éter R-O-R, álcool R-OH, carbonila R-CO-R ou mesmo amina R-NH-R. Exemplos comuns deste tipo de tensoativo são o nonilfenol etoxilado, os álcoois graxos etoxilados e o propileno glicol etoxilado (Lange, 1999). A Figura 14 mostra a estrutura do tensoativo não iônico Triton X-100, onde R representa o grupo 1,1,3,3-tetrametilbutil e X corresponde, em média, a 9,5 unidades de grupo etóxi.

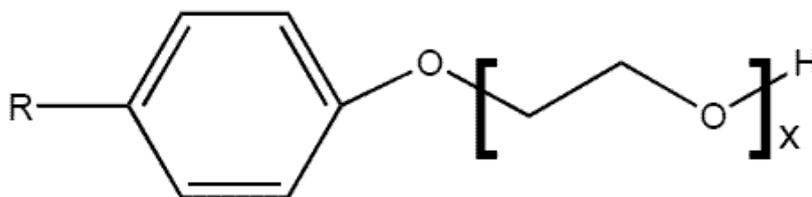


Figura 14. Estrutura do Triton X-100.

2.5.2.5. Tensoativos meso-iônicos

Os agentes tensoativos meso-iônicos constituem uma nova classe de tensoativos que promovem a formação de agregados especiais, pois eles podem induzir interações dipolares locais elevadas em função de suas cargas elétricas deslocalizadas (Gurgel, 2000). A Figura 15 apresenta a estrutura típica de um tensoativo dessa natureza.



Figura 15. Tensoativo meso-iônico.

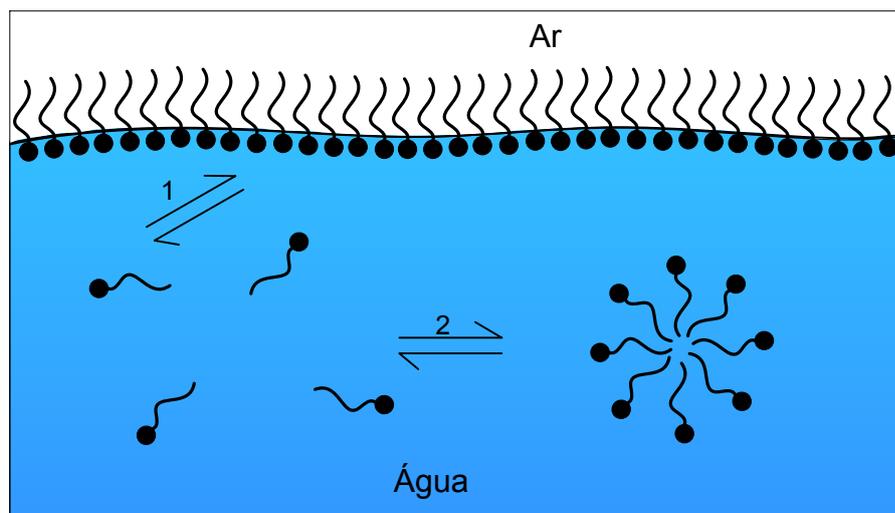
2.5.3. Propriedades dos tensoativos

Os tensoativos podem ser caracterizados de acordo com algumas propriedades físico-químicas, dentre estas, micelização, adsorção nas interfaces, ponto de Krafft, ponto de turbidez, balanço hidrófilo lipófilo e interface sólido-líquido.

2.5.3.1. Micelização

As micelas são agregados moleculares, de tamanho coloidal, em equilíbrio com as moléculas de monômeros das quais são formadas (DeNunzio, 1990).

Em soluções aquosas os monômeros de tensoativos orientam-se preferencialmente na interface, de modo que as cabeças polares estejam direcionadas para a solução e as caudas apolares orientadas para o ar, reduzindo a tensão superficial. À medida que se eleva a concentração de tensoativo no diluente, ocorre uma saturação da interface permitindo que os monômeros iniciem a formação espontânea das micelas, as quais encontram-se em permanente equilíbrio dinâmico (Figura 16).



- 1 - Formação do filme interfacial
2 - Formação da micela

Figura 16. Representação esquemática da agregação molecular em solução aquosa.

A concentração em que ocorre a micelização, numa dada temperatura, é denominada concentração micelar crítica ou simplesmente CMC, que é uma característica de cada tensoativo.

A natureza do solvente em que os tensoativos estão presentes caracteriza a existência de dois tipos de micelas: as micelas diretas e as micelas inversas.

As micelas diretas se formam na presença de solventes polares, onde a parte hidrofílica do tensoativo fica orientada para o meio polar, enquanto que a parte lipofílica agrupa-se no interior da micela, evitando o contato com o diluente. Já as micelas inversas apresentam o comportamento inverso, ou seja, são formadas em solventes apolares com a parte hidrofílica voltadas para o centro e cercadas pela parte hidrofóbica, como mostra a Figura 17.

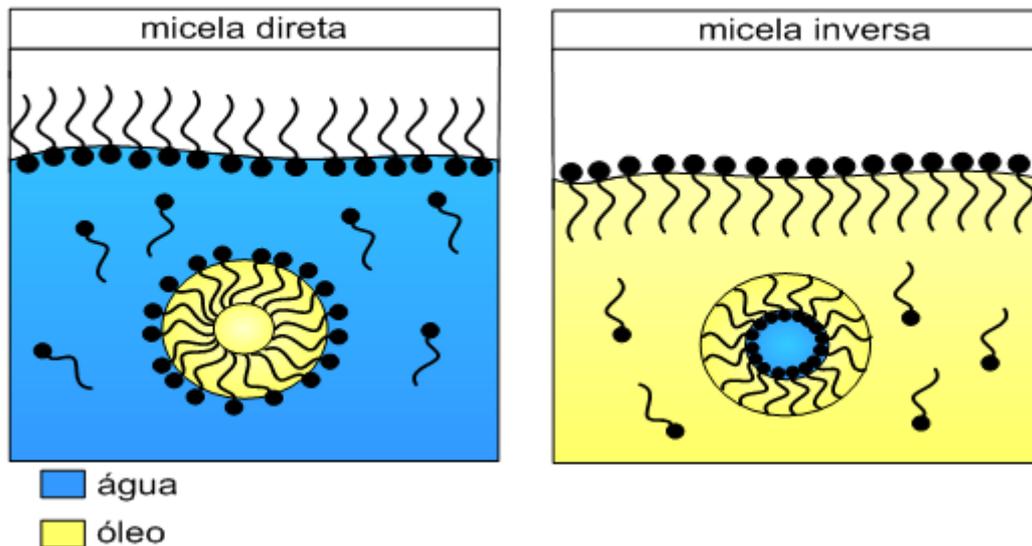


Figura 17. Representação esquemática de micelas diretas e inversas.

A CMC é a concentração a partir da qual os tensoativos iniciam o processo de micelização. A concentração micelar crítica é influenciada, de modo particular, basicamente por três fatores: natureza do tensoativo, temperatura e força iônica. Um aumento da parte hidrofóbica da molécula diminui fortemente este valor, enquanto a natureza da parte hidrofílica tem uma menor influência, quer para os tensoativos iônicos ou não-iônicos. A elevação da temperatura para os iônicos ocasiona um aumento da CMC, enquanto para os não-iônicos faz com que esta decresça.

A determinação da CMC é realizada, geralmente, através de gráficos que se baseiam na mudança brusca de propriedades físico-químicas, tais como: condutividade e tensão interfacial, como mostra a Figura 18.

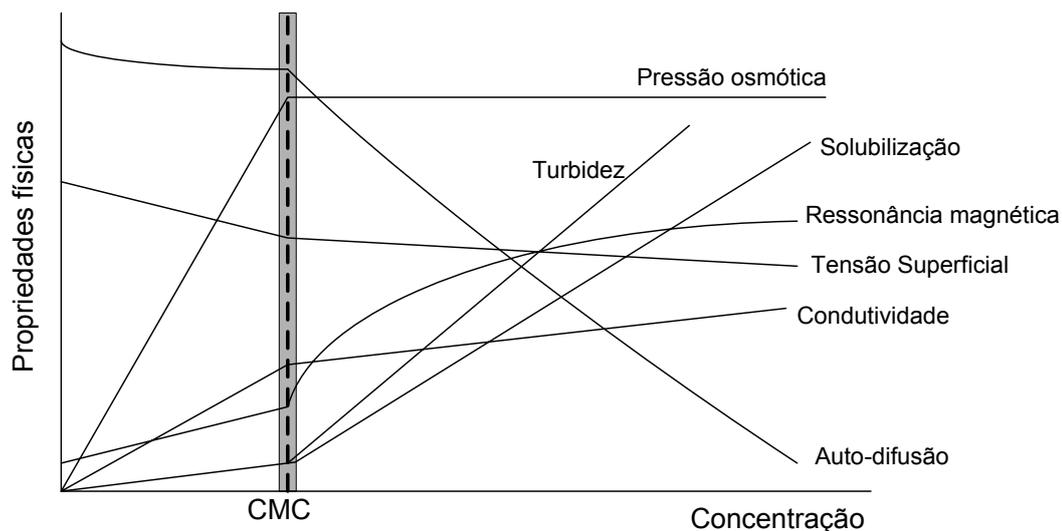


Figura 18. Influência da formação de micelas nas propriedades físicas de soluções de tensoativos iônicos (Gurgel, 2000).

2.5.3.2. Adsorção nas interfaces

Uma das propriedades do tensoativo é a capacidade de adsorção nas interfaces, ocasionando uma redução significativa das tensões interfacial e/ou superficial. O fator responsável por essa propriedade é a existência de duas regiões em suas moléculas com afinidades diferentes, as quais se direcionam segundo suas características. A Figura 19 mostra a adsorção em diferentes situações, sendo elas: A) Interface ar/água, B) Interface água/óleo, C) Adsorção sobre sólidos não polares, D) Micelas, E) Formação de bicamadas óleo-água e F) Formação de bicamadas água-ar.

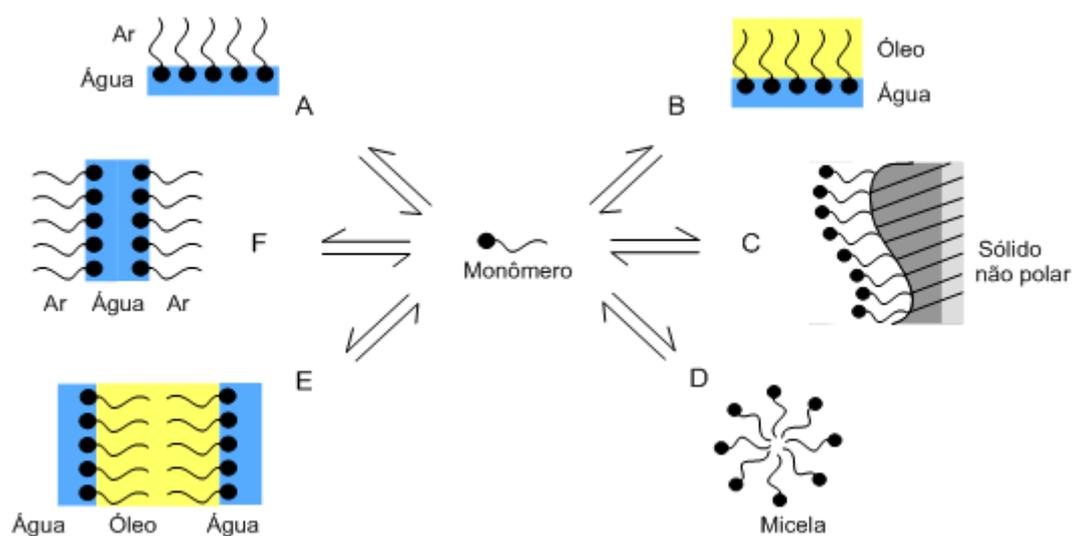


Figura 19. Representação esquemática de atividades de moléculas anfifílicas.

2.5.3.3. Ponto de Krafft

O ponto de Krafft é observado somente nos tensoativos iônicos, de modo que a partir de uma dada temperatura, sua solubilidade cresce exponencialmente. Somente acima deste valor, temperatura de Krafft, é que se inicia o processo de micelização (Curbelo, 2006).

De acordo com a Figura 20, verifica-se que em baixas concentrações e acima da temperatura de Krafft, tem-se uma solução de monômeros (Zona II). A baixas concentrações, abaixo da temperatura de Krafft, tem-se o tensoativo hidratado sob a forma de precipitado (Zona I) e para concentrações mais elevadas e acima da temperatura de Krafft verifica-se a formação de soluções micelares (Zona III).

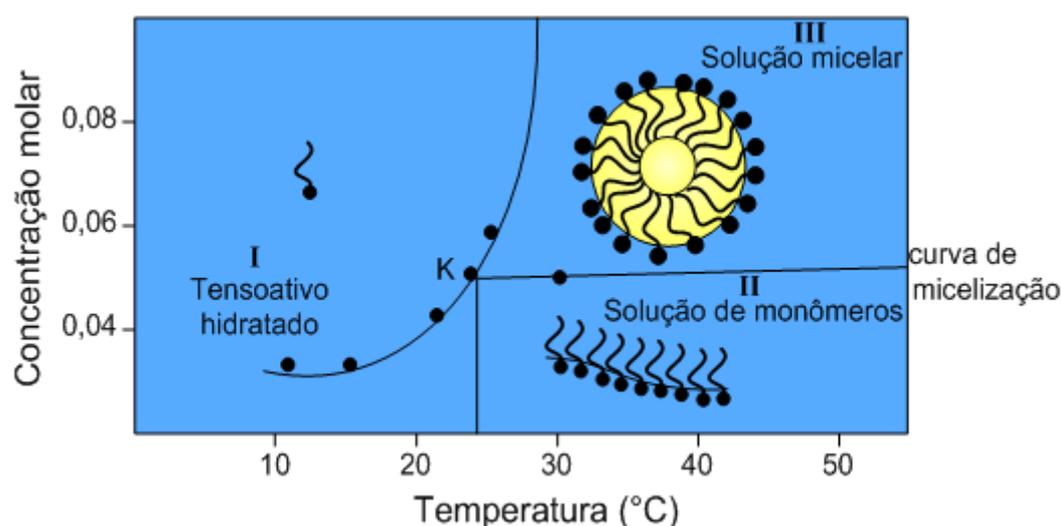


Figura 20. Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo ao ponto de Krafft.

A temperatura de Krafft pode ser medida através de métodos altamente eficazes, tipicamente um método espectrofotométrico, turbidimétrico ou colorimétrico; entretanto, devido à praticidade e a rapidez de determinação, métodos visuais vêm sendo muito difundidos.

2.5.3.4. Ponto de turbidez

Os tensoativos não-iônicos não apresentam o fenômeno de Krafft, mas são caracterizados por um ponto de turbidez. Este ponto é determinado através da elevação da temperatura a uma determinada concentração. A partir deste ponto os tensoativos não-iônicos, quando em solução, formam duas fases, uma rica em tensoativo chamada coacervato e outra pobre, denominada de fase diluída (Schramm, 2000).

Na Figura 21, tem-se que o ponto de mínimo é denominado “ponto crítico de turbidez”. Somente abaixo do ponto de turbidez é possível a formação de soluções micelares.

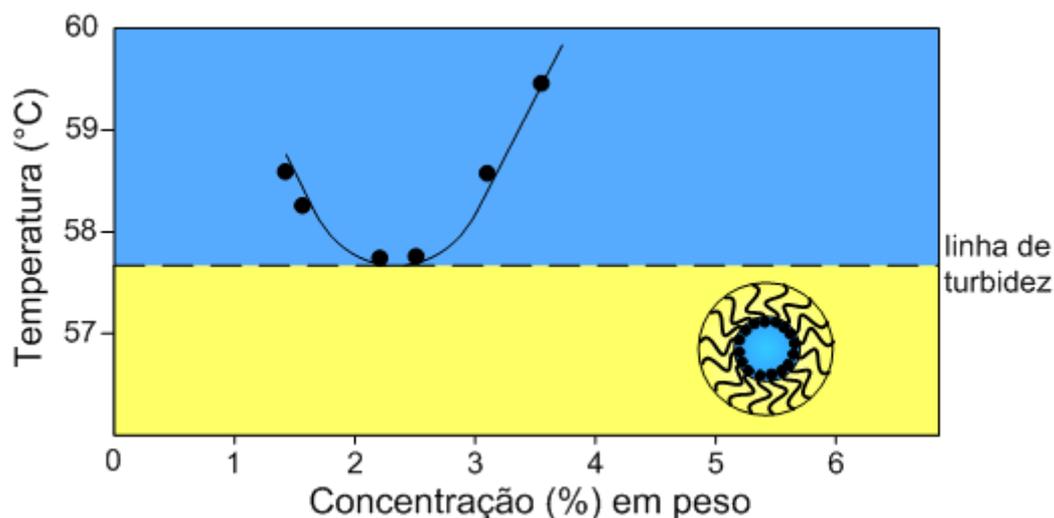


Figura 21. Representação esquemática de um diagrama de fases do $C_{14}H_{29}-(OC_2H_4)_7OH$ em água.

2.5.3.5. Balanço hidrófilo-lipófilo (BHL)

O método do balanço hidrófilo-lipófilo é usado na escolha de um tensoativo capaz de preparar uma emulsão do tipo desejado, ou seja, água-em-óleo (A/O) ou óleo-em-água (O/A) (Griffin, 1949). O número BHL é característico de cada tensoativo e é uma tentativa de quantificar os efeitos das contribuições das partes hidrofílicas e hidrofóbicas existentes na estrutura da molécula. Esta escala foi introduzida para caracterizar os tensoativos não-iônicos utilizando, como grupo hidrofílico, o óxido de etileno. A predominância de uma dessas partes dará à molécula anfifílica características específicas e determinará os tipos de aplicações de cada uma (Curbelo, 2006).

O valor do BHL é mais alto quando o tensoativo é mais hidrofílico. Apesar de sua natureza empírica, ele apresenta sugestões diretas para a escolha, na prática, de um emulsificante ótimo. Quando numa molécula predomina o caráter lipofílico, a substância exibe uma maior afinidade com os compostos apolares, sendo visível sua solubilidade nestes. Quando o grupo hidrofílico da molécula é maior, sua solubilidade é maior em solventes polares (Nóbrega, 2003).

A Tabela 3 apresenta a escala de BHL, para tensoativos não-iônicos, e sua afinidade com a água, o valor 20 corresponde a um percentual de 100% de caráter hidrofílico. Um tensoativo com BHL igual a 10 tem as frações em peso das partes hidrofílica (unidades de

grupo etóxi) e hidrofóbica iguais, ou seja, tem igual afinidade tanto pelo óleo quanto pela água.

Tabela 3: Faixas de BHL e suas aplicações.

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

Obs.: OE (óxido de etileno). Fonte: Conde, 2003.

2.5.3.6. Interface sólido-líquido

As forças hidrofóbicas que levam os tensoativos a segregarem para a interface ar-água são essencialmente as mesmas que levam o tensoativo a se adsorver em uma superfície sólida. Contudo, interfaces sólido-líquido diferem significativamente quando a superfície sólida pode ser a fonte de forças química adicionais, tais como cargas ou forças eletrostáticas oriundas de superfícies ionizadas, força das pontes de hidrogênio entre o tensoativo e a superfície de grupos funcionais, e forças de dispersão entre partes da superfície e grupos hidrofóbicos do tensoativo. No caso dos tensoativos não-iônicos, as pontes de hidrogênio e as forças de dispersão são controláveis. No caso dos tensoativos iônicos, as forças eletrostáticas são controláveis, contudo os dados são insuficientes para explicar uma adsorção inesperada deste ponto de vista (Lange, 1999).

Estado da Arte

3. Estado da arte

Os principais fatores para o sucesso de uma recuperação avançada são relacionados, principalmente, com os parâmetros: forças capilares, ângulo de contato entre a superfície sólida e o óleo adsorvido, tensão interfacial entre os fluidos do reservatório, permeabilidade, porosidade, molhabilidade e viscosidade do óleo. A seguir são apresentados alguns trabalhos relacionados a estes parâmetros, onde o principal objetivo é aumentar a recuperação do petróleo.

Glover *et al.*, em 1979, avaliaram a retenção do tensoativo em formações rochosas do tipo Berea, variando-se a salinidade da água e a concentração do tensoativo. A retenção aumenta linearmente com o aumento da salinidade em baixas concentrações de sal e afasta-se dessa linearidade quando a concentração torna-se elevada. A retenção do tensoativo deve ser pequena para tornar viável o processo de recuperação avançada de petróleo.

Nilsson *et al.*, em 1997, estudaram o efeito da adição de polímeros hidrofílicos numa solução de tensoativo para recuperação avançada de petróleo. Em alguns casos encontrou-se que a adição desse polímero pode reduzir a adsorção do tensoativo na rocha. Com a interação tensoativo-polímero, o último proporciona um maior varrido na rocha e pressão capilar. Mas estes efeitos são pouco significantes quando a injeção desta mistura é realizada em escala de reservatório.

Twehwy *et al.*, em 1999, estudaram a relação entre a molhabilidade da rocha e as características do petróleo produzido em um reservatório. Concluíram que é possível modificar a molhabilidade da rocha pela adição de ácidos orgânicos, devido à adsorção desse aditivo na superfície da rocha. Esta alteração de comportamento também pode ser obtida ao se adicionar um tensoativo à solução salina utilizada na recuperação. As rochas com característica hidrofóbica apresentaram maior produção de óleo.

Spinler *et al.*, em 2000, avaliaram o uso de soluções de tensoativo em baixas concentrações (de 100 a 500 ppm) para a recuperação de petróleo. Várias concentrações de tensoativos comerciais foram avaliados em temperatura ambiente e de reservatório, utilizando água do mar. Critérios como ponto de turbidez, precipitação e estabilidade da tensão superficial foram analisados. Pôde-se observar um aumento proeminente na recuperação do óleo com a injeção da solução de tensoativo, quando esta é comparada à injeção de água do mar. O aumento da recuperação de óleo aliado à baixa adsorção deste na rocha reservatório mostram que a injeção da solução de tensoativo pode aumentar a economia da recuperação do petróleo quando utilizados nas condições apropriadas.

Mogensen *et al.* (2001) estudaram a recuperação de petróleo por injeção de água utilizando um sistema de tomografia computadorizada. Para isso, fizeram a recuperação com e sem água conata, quando obtiveram uma recuperação de petróleo por injeção de água que excedeu 90%. Os resultados confirmaram que a presença da água conata diminuiu substancialmente a eficiência de recuperação, já que esta pode promover um efeito tampão em certas regiões do testemunho.

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

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

Babadagli *et al.*, em 2005, estudaram testemunhos da formação do campo de Yibal, no Omã, para a recuperação com injeção de solução de tensoativo. Os testemunhos foram saturados com solução salina e petróleo. Após isto, foram submetidos à recuperação convencional com solução salina e então a recuperação avançada com doze tipos diferentes de soluções de tensoativos, em concentrações variadas. A injeção de solução de tensoativo alcançou até 7,4% de recuperação do óleo original *in place* após a recuperação com solução salina.

Curbelo, em 2006, estudou o comportamento da adsorção de tensoativos iônicos e não-iônicos e seus efeitos na recuperação avançada de petróleo. Foram estudados alguns fatores como CMC, concentração dos tensoativos, temperatura de turbidez, viscosidade,

eficiência de varrido e de deslocamento. Dentre os tensoativos não-iônicos, o de maior recuperação final apresentou um valor de 11,1%. O tensoativo aniônico apresentou um ganho de 71,0%. O estudo da adsorção mostrou que apenas alguns tensoativos iônicos apresentaram dados de equilíbrio que se ajustaram aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Liu *et al.* (2007) conduziram testes para a recuperação de petróleo pesado em uma formação de alta salinidade com a injeção de soluções alcalinas (com Na_2CO_3 e NaOH) de tensoativos. Os resultados mostraram que a formação de uma emulsão de óleo em água (O/A) aumenta o fator de recuperação de petróleo. O sinergismo entre o Na_2CO_3 e o tensoativo diminui a tensão interfacial, levando à formação da emulsão O/A. A recuperação alcançou 24% do óleo original com apenas 0,5 volume poroso de solução injetada. Já a adição de NaOH acelera a neutralização dos ácidos orgânicos oriundos do óleo e aumenta o acúmulo deste dentro do testemunho.

Paulino (2007) estudou os parâmetros que influenciam o sistema microemulsionado (tipo de tensoativo, cotensoativo, razão C/T e salinidade) e avaliou a eficiência de deslocamento do petróleo com as microemulsões que apresentaram estabilidade na região rica em água. Pelos parâmetros analisados, foram estipuladas microemulsões para serem submetidas à etapa de recuperação avançada, com composição de: 25% água, 5% querosene, 46,7% de n-butanol como cotensoativo e 23,3% de tensoativo BS ou SCO. Os testemunhos de arenitos Assu e Botucatu foram avaliados em ensaios de porosidade e permeabilidade e, posteriormente, submetidos às etapas de saturação com água do mar e petróleo, recuperação convencional com água do mar e avançada com as microemulsões selecionadas. O arenito Botucatu apresentou os melhores parâmetros físicos para a recuperação, e a microemulsão composta pelo tensoativo BS foi a que obteve maior eficiência de deslocamento (26,88%).

Weiss e Xie, em 2007, investigaram o uso de tensoativos para aumentar a molhabilidade pela água de uma rocha reservatório, visando o aumento da recuperação de petróleo. Foram utilizados dois tensoativos não-iônicos, dois aniônicos e um anfótero. Os testes em laboratório foram conduzidos em testemunhos de formações encontradas nos Estados Unidos. Os testemunhos, saturados com água e petróleo à temperatura ambiente, apresentaram valores menores que 4% para a recuperação convencional com água. Com a injeção da solução de tensoativo, houve um incremento de 34% do óleo original *in place*. Os testes indicaram que o aumento na recuperação de óleo por injeção de tensoativo depende da mineralogia da rocha, porosidade, permeabilidade e heterogeneidade dos poros.

Fundamentado no exposto, este trabalho se propôs a desenvolver sistemas a base de tensoativos para aplicação na recuperação avançada de petróleo.

Metodologia Experimental

4. Metodologia Experimental

Neste capítulo estão apresentados os materiais e os procedimentos experimentais utilizados na realização deste trabalho. Os procedimentos realizados foram: análise granulométrica, porosidade e permeabilidade do arenito utilizado, determinação da CMC dos tensoativos, determinação da tensão superficial e interfacial, ensaios de saturação com água do mar e óleo e de recuperação com água do mar e soluções de tensoativos para determinação da eficiência de recuperação.

4.1. Equipamentos utilizados

A Tabela 4 apresenta os equipamentos utilizados durante os procedimentos experimentais.

Tabela 4. Equipamentos utilizados.

Equipamento	Marca	Modelo
Absorção atômica	Varian	SpectAA-10 Plus
Agitador de peneiras	Bertel	
Balança analítica	Gehaka	AG200
Bomba de vácuo	Fisatom	820
Densímetro digital	Anton Paar	DMA-5000
Destilador	Tecnal	TE-1782
Espectrofotômetro	Biochrom	Libra S12
Estufa	Tecnal	TE-394/1
Fluxímetro	Varian	
Manômetro digital	Instrutherm	MVR-87
Moinho de bolas	Tecnal	TE-500/1
Mufla	EDG	3PS-3000
Reômetro	Brookfield	RIS 2000
Salímetro Digital	Herzog	SC-960
Tensiômetro	Krüss	K100
Transdutor de pressão	Instrutherm	PS100- 10 bar

4.2. Materiais utilizados

Os materiais utilizados no presente estudo e sua descrição estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Materiais utilizados na realização dos experimentos.

Material	Descrição
Formação rochosa	Arenito da formação Botucatu – PR.
Água	Água do mar oriunda da praia de Natal – RN.
Solvente	Querosene oriundo do Pólo de Guamaré – RN.
Óleo	Petróleo bruto oriundo de Alto do Rodrigues – RN, misturado com querosene na proporção 60:40, a esta mistura denomina-se apenas como petróleo, exceto quando mencionado de outra forma.
Solvente	Aguarrás oriunda do Pólo de Guamaré – RN.
Tensoativo	Tensoativos não-iônicos polietoxilados, com aumento do grau de etoxilação de PAN a PJN.

4.3. Análise granulométrica

Para a determinação da granulometria selecionaram-se amostras do arenito Botucatu e fez-se a trituração em moinho de bolas por 1,5 h com rotação de 55 rpm (Paulino, 2007).

As amostras trituradas foram colocadas sobre a peneira de maior abertura da malha e monto-se o conjunto de peneiras padronizadas (série Tyler de mesh 8 a 400) umas sobre as outras em ordem decrescente de abertura. Este dispositivo é agitado mecanicamente, em um agitador de peneiras, por 25 min. Sobre cada peneira ficam retidos os grãos que possuem diâmetro maior do que sua abertura.

A distribuição granulométrica será apresentada em termos de distribuição mássica. Para avaliar o diâmetro médio dos sedimentos, utilizar-se-á a Média Sauter (\bar{D}_{Sauter}), definida pela equação (12), admitindo-se que a densidade e forma das partículas são independentes dos tamanhos das mesmas (Foust *et al.*, 1982).

$$\bar{D}_{Sauter} = \frac{\sum_{i=1}^k \phi_m(D_{pi})}{\sum_{i=1}^k \frac{\phi_m(D_{pi})}{D_{pi}}} \quad (12)$$

onde

D_{pi} é o diâmetro médio entre a peneira em que o grão ficou retido e a peneira superior a esta e $\phi_m(D_{pi})$ é a fração mássica dos grãos com diâmetro D_{pi} .

4.4. Determinação da porosidade

Para determinação da porosidade dos testemunhos rochosos da formação Botucatu, construiu-se inicialmente uma curva de calibração do sistema de avaliação de porosidade (porosímetro), obtida pela medida de pressão, utilizando-se três padrões cilíndricos (c_1 , c_2 e c_3) de material, massa e volume sólido conhecidos.

4.4.1. Curva de calibração do porosímetro

Para obtenção da curva de calibração foi estabelecido um procedimento de análise que obedece à seqüência mostrada na Figura 22 e utilizada por Paulino (2007).

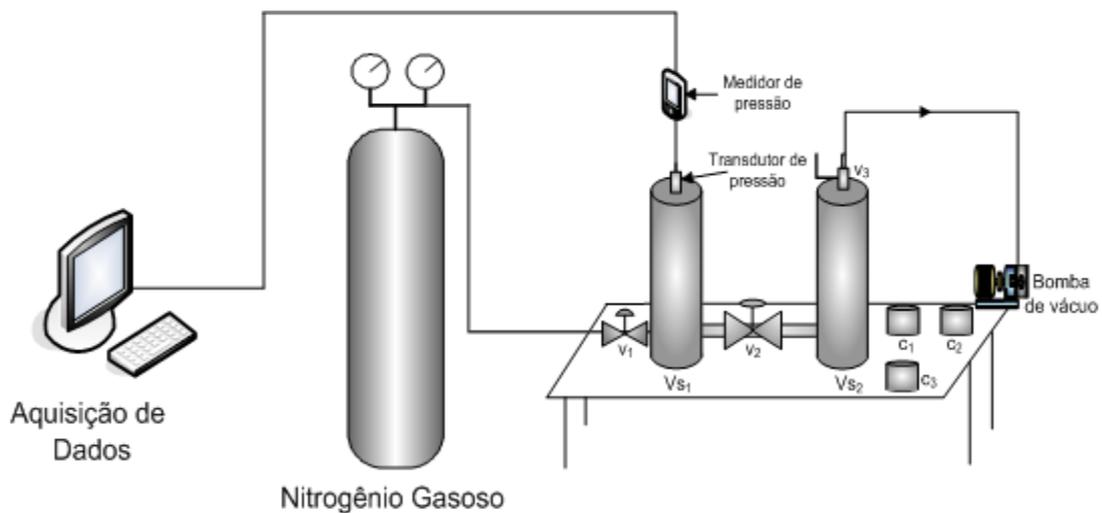


Figura 22. Sistema para análise de porosidade.

1. Verificar se V_{s1} encontra-se fechado e sem vazamentos.
2. Colocar o padrão c_1 dentro de V_{s2} e fechar este.
3. Ligar o medidor de pressão que está conectado ao transdutor de pressão e ao computador.
4. Verificar se a válvula v_1 está totalmente fechada e v_2 aberta.
5. Com v_3 aberta, realizar vácuo em V_{s1} e V_{s2} .
6. Fechar v_2 e posteriormente v_3 .
7. Abrir v_1 até que o gás nitrogênio (gás inerte) ocupe o espaço de V_{s1} e alcance a pressão inicial estabelecida.

8. Fechar v_1 , abrir v_2 e aguardar que a pressão se estabilize. Anotar este valor de pressão.
9. Repetir o mesmo procedimento para os padrões c_2 e c_3 e também fazer associações de 2 e 3 cilindros padrão ao mesmo tempo.

A determinação da curva de calibração foi realizada com os valores conhecidos do volume dos cilindros padrão em função da pressão inicial e exercida após a estabilização (Paulino, 2007).

4.4.2. Determinação da porosidade dos testemunhos

Na determinação da porosidade dos testemunhos rochosos, procedeu-se da mesma forma descrita no item 4.4.1, apenas substituindo-se os padrões por testemunhos com diâmetro de 3,8 cm e altura média de 8,7 cm, previamente cortados com auxílio de uma broca diamantada. Antes de serem submetidos à medida de porosidade os testemunhos foram calcinados a 1000°C durante 18 horas, com a finalidade de melhorar a permeabilidade pela redução da capacidade higroscópica da argila e do teor de matéria orgânica (Paulino, 2007).

O volume poroso (V_p) é calculado pela subtração entre o volume sólido do testemunho (V_s), medido com o auxílio de um paquímetro, e o volume sólido ocupado obtido no porosímetro (V_{so}). A determinação da porosidade (ϕ), para cada testemunho, é realizada de acordo com a equação (13).

$$\phi = \frac{V_p}{V_s} \times 100 \quad (13)$$

4.5. Caracterização dos fluidos

A análise de densidade dos fluidos foi realizada utilizando-se o densímetro Anton Paar DMA-5000, segundo as normas ASTM D4052 e D1298. Também utilizou-se o salímetro Herzog SC-960 para o teste de salinidade segundo a ASTM D3230 e o reômetro Brookfield R/S 2000 para ensaio de viscosidade, todos à temperatura de 20°C.

A caracterização da quantidade de íons Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} e Na^+ dissolvidos na água do mar foi obtida com o equipamento de absorção atômica da Varian modelo SpectAA-10 Plus. A quantificação de cloretos foi realizada por titulometria com nitrato de prata ($AgNO_3$).

4.6. Determinação da concentração micelar crítica

A CMC pode ser determinada através das propriedades físicas dos tensoativos em solução e, para este trabalho, foi utilizada a tensão superficial, que mede a força que procura reduzir ao máximo a superfície de um líquido em contato com um gás.

A tensão superficial para as soluções em água do mar com concentrações variáveis de tensoativos foram determinadas utilizando um tensiômetro (Tensiometer K100, da Krüss). O método utilizado foi o da placa de platina, onde um menisco é formado apenas no perímetro desta. A cada aumento na concentração de tensoativo a tensão superficial foi medida, construindo-se assim, um gráfico do logarítmico da concentração de tensoativo *versus* a tensão superficial, de onde foi determinado o valor da CMC para cada um destes.

4.7. Determinação da tensão interfacial

As medidas de tensão interfacial das soluções de tensoativo em água do mar foram determinadas no Tensiômetro (K100, da Krüss), à temperatura ambiente. Primeiramente foi colocada a solução para cada tensoativo na cuba de vidro e então adicionada a fase oleosa (petróleo 60:40 diluído com aguarrás). Então, o anel é mergulhado na fase oleosa e segue até a interface dos dois fluidos, onde se obtém a leitura de tensão interfacial.

4.8. Seleção das soluções de tensoativo

As soluções de tensoativo injetadas foram selecionadas de acordo com sua solubilidade em água do mar, seu valor de CMC e tensão interfacial entre as soluções de tensoativos e o petróleo. Utilizaram-se também dados do fornecedor dos tensoativos sobre a estabilidade das emulsões formadas por estes, em relação ao aumento da temperatura e salinidade da água.

4.9. Preparação dos testemunhos

Para utilização nos ensaios, os testemunhos foram previamente isolados em adesivo epóxi, exceto em suas extremidades, sendo então acoplados dois distribuidores de fluxo fixados com massa epóxi.

Após este processo, o testemunho (plugue) foi isolado em resina transparente para evitar escoamento de fluidos de forma radial conforme ilustrado na Figura 23.

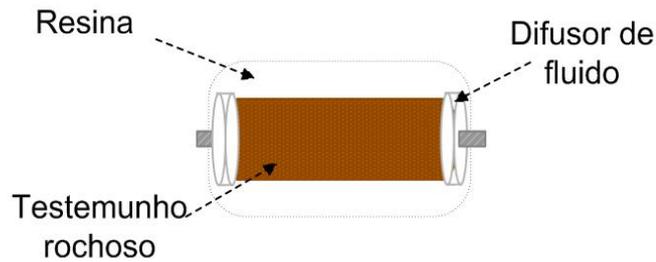


Figura 23. Ilustração do plugue preparado.

4.10. Injeção de fluidos

Os plugues têm a finalidade de reproduzir as características principais de um reservatório de petróleo, sendo que as injeções de fluidos obedeceram às etapas de saturação, quando se busca reproduzir a formação dos reservatórios, a recuperação convencional e avançada. Todas as etapas de injeção foram realizadas com vazão constante de 10 mL/h.

4.10.1. Saturação com água do mar

Devido ao fato da grande maioria dos reservatórios conterem água de origem marinha, antes do início da migração de óleo água do mar foi injetada até que a rocha se encontrasse na saturação máxima com este fluido, situação observada pela pressão constante e ausência de bolhas de ar na saída do testemunho. Para quantificar a água do mar que saturou o plugue, pesou-se o mesmo antes e após o processo. A Figura 24 mostra este sistema, onde o óleo mineral, proveniente da bomba, empurra a água do mar que é injetada no testemunho.

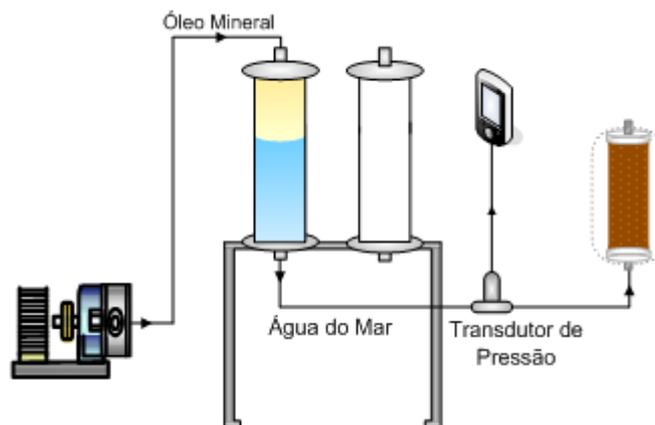


Figura 24. Representação do sistema para saturação com água do mar.

4.10.1.1. Permeabilidade efetiva

A determinação da permeabilidade efetiva em relação à água do mar foi realizada nesta etapa de saturação. Injetou-se água do mar a vazão constante e com monitoramento Valdir Cotrim Ribeiro Neto, agosto/2007

contínuo da pressão. Após a saturação mediu-se o fluxo de água do mar na saída do testemunho e a pressão exercida no sistema. De posse destes dados, pôde-se obter a permeabilidade efetiva à água do mar para o testemunho através da Lei de Darcy, equação (14).

$$k = \frac{q \cdot \mu \cdot L}{A \cdot (P_1 - P_2)} \quad (14)$$

4.10.2. Saturação com óleo

A migração do óleo para formação do reservatório caracterizou-se pela injeção de uma solução de petróleo bruto proveniente do campo de Alto do Rodrigues e querosene na razão de 60:40, respectivamente.

O deslocamento da água do mar pelo óleo foi realizado até que nenhuma gota de água do mar saísse do plugue. Nesta situação o mesmo se encontra na saturação máxima de óleo e mínima de água. Esta saturação de óleo é dada como a saturação de óleo original *in place* (OOIP). A água do mar que saiu do testemunho foi quantificada para calcular as saturações iniciais de óleo e água. A Figura 25 representa o sistema de saturação com petróleo, onde o óleo mineral empurra a água do mar para o segundo cilindro, que desloca o petróleo para o plugue.

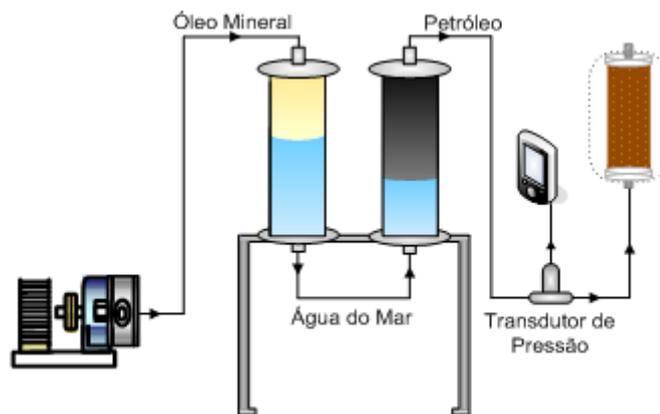


Figura 25. Representação do sistema para saturação de petróleo.

4.10.3. Recuperação convencional

Inicialmente a recuperação do óleo deu-se através do método convencional, utilizando-se a injeção de água do mar até que se observou a pressão constante e a ausência de óleo na saída do testemunho (Figura 26).

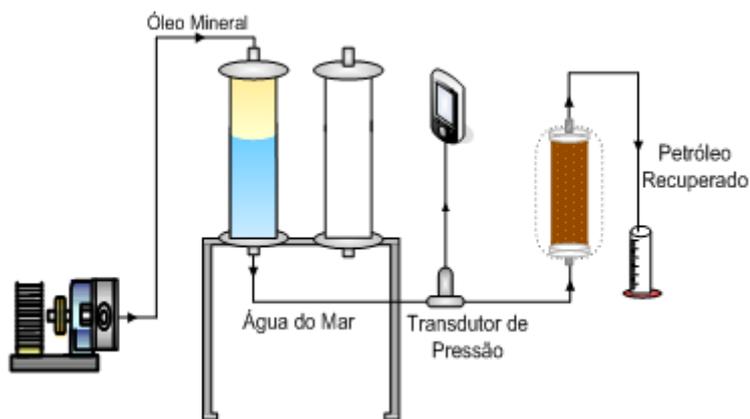


Figura 26. Representação do sistema para recuperação com água do mar.

As baixas eficiências de recuperação são características marcantes deste processo, e através de um balanço de massa, encontra-se o volume de óleo remanescente no plugue, denominado óleo residual (OR).

4.10.4. Recuperação avançada

Esta etapa caracterizou-se pela injeção, à vazão constante, das diversas soluções de tensoativos em água do mar nos diferentes plugues. Foram estudados os fatores de recuperação obtidos para os tensoativos em diferentes concentrações, buscando uma maior recuperação do óleo residual com menor volume poroso injetado. A Figura 27 ilustra o sistema, onde, entre o óleo mineral e a solução de tensoativo existe um separador para que estes não se misturem. O óleo mineral em conjunto com o separador funciona como um pistão, que desloca a solução para o plugue.

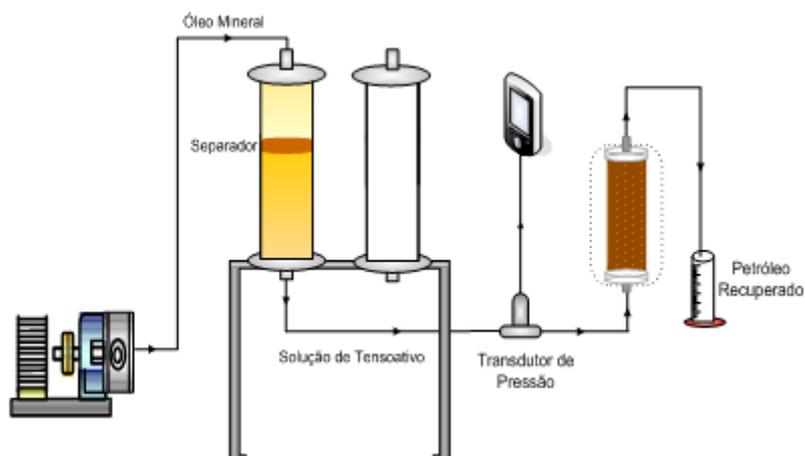


Figura 27. Representação do sistema para recuperação com solução de tensoativo.

4.10.5. Quantificação do petróleo recuperado

O petróleo extraído nas fases de recuperação convencional e avançada foi coletado em amostras de aproximadamente 1 mL, e quantificado por espectrofotometria UV/visível.

Inicialmente fez-se uma curva de calibração de absorvância versus concentrações variadas de petróleo, utilizando-se aguarrás como solvente.

A faixa de comprimento de onda entre 300 – 500 nm foi estipulada por evidenciar a cor amarela, o que facilitou a identificação de qualquer traço de petróleo. Fez-se a leitura da absorvância nos comprimentos de onda de 370, 430, 450, 470 e 490 nm para garantir a exatidão e a confiabilidade dos resultados.

Para leitura das frações de óleo nas alíquotas coletadas, fez-se a extração desta utilizando aguarrás como solvente. Assim, foi possível a quantificação do petróleo recuperado em função de volume poroso de água do mar ou solução de tensoativo injetado.

Nas etapas de recuperação, calculou-se a eficiência de deslocamento, determinada pela razão entre a quantidade de petróleo recuperado e a quantidade inicial no testemunho, o OOIP. Também determinou-se o fator de recuperação total (FR_{total}), dado pela soma das quantidades de óleo recuperado pelo método convencional e avançado, como mostra a equação (15):

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

Em que:

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

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

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

V_{ORST} é o volume de petróleo recuperado com a injeção da solução de tensoativo.

A soma do fator de recuperação de óleo pelo método convencional e avançado é possível quando todos os cálculos são realizados em relação ao óleo original *in place*.

Resultados e Discussões

5. Resultados e Discussões

Neste capítulo estão apresentados os resultados experimentais obtidos com este trabalho e as discussões pertinentes às propriedades da rocha, seleção de tensoativos e avaliação dos fatores de recuperação de petróleo.

5.1. Introdução

Os parâmetros que interferem nos processos de recuperação avançada utilizando tensoativos são estudados neste trabalho, avaliaram-se fatores como a estrutura da rocha (distribuição granulométrica, porosidade e permeabilidade), características dos fluidos envolvidos no escoamento e propriedades dos tensoativos injetados. Neste caso, parâmetros como CMC e tensão interfacial petróleo:solução de tensoativo são essenciais para a compreensão do processo de recuperação avançada do petróleo da rocha.

Estes fatores são avaliados a partir do estudo de saturação dos fluidos na rocha e da comparação entre a recuperação convencional (injeção de água do mar) e avançada (injeção de solução de tensoativo).

Os resultados apresentados neste capítulo utilizam como rocha o arenito Botucatu, a fase aquosa como sendo a água do mar e os tensoativos de uma família de não iônicos polietoxilados, com vários graus de etoxilação para uma mesma cadeia lipofílica.

No Anexo I, encontra-se uma tabela com as características físicas dos três testemunhos estudados, bem como os valores obtidos nas etapas de saturação com água do mar e petróleo, recuperação convencional com água do mar e recuperação avançada com soluções de tensoativos em água do mar.

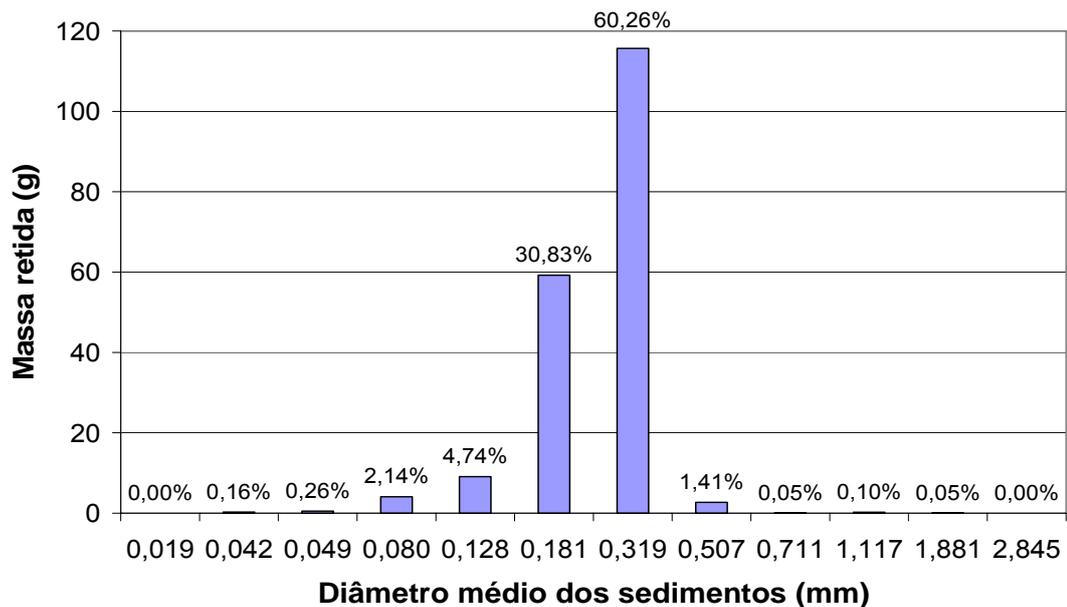
5.2. Granulometria do arenito

A avaliação da granulometria do arenito Botucatu é apresentada na Tabela 6 e nas Figuras 28 e 29. O diâmetro médio dos grãos retidos em cada peneira foi determinado pela média aritmética entre a abertura da peneira em que estes ficaram retidos e a peneira antecedente.

Tabela 6. Dados granulométricos do arenito Botucatu.

# Mesh	Diâmetro médio do grão (mm)	Massa retida (g)
+8	2,845	0,0
-8 +12	1,881	0,1
-12 +20	1,117	0,2
-20 +28	0,711	0,1
-28 +35	0,507	2,7
-35 +65	0,319	115,7
-65 +100	0,181	59,2
-100 +150	0,128	9,1
-150 +270	0,080	4,1
-270 +325	0,049	0,5
-325 +400	0,042	0,3
-400	0,019	0,0

Pode-se observar que a maior concentração de grãos está entre as peneiras de mesh 65 e 150, correspondendo a 95,83% da massa total da amostra.

**Figura 28.** Distribuição granulométrica do arenito Botucatu.

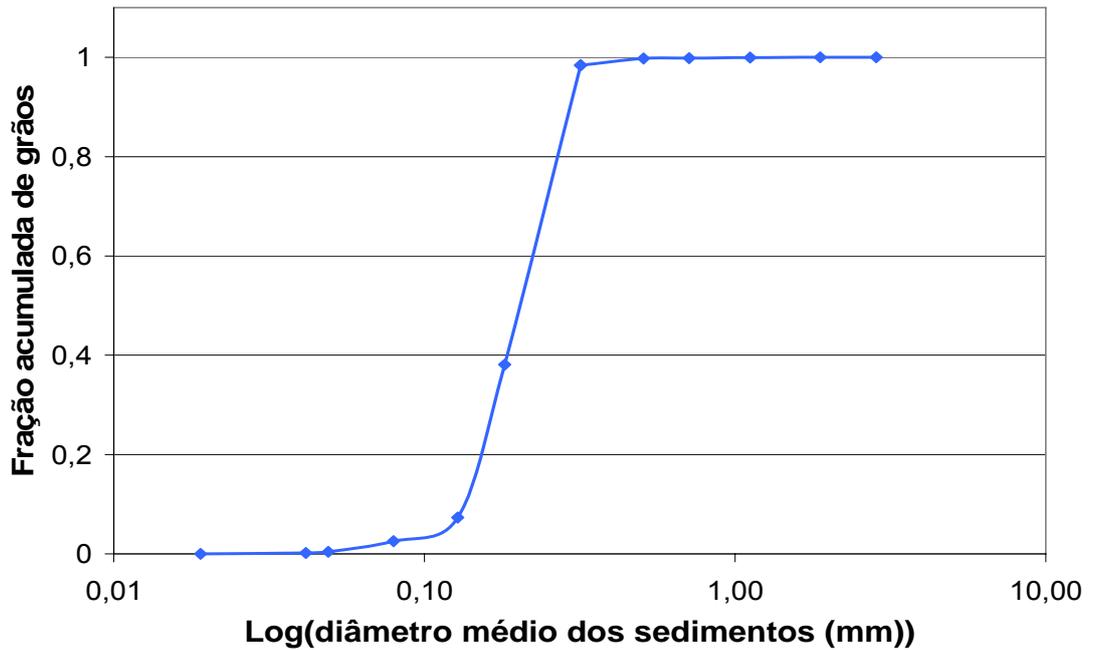


Figura 29. Distribuição granulométrica cumulativa do arenito Botucatu.

A distribuição granulométrica do arenito Botucatu é bastante homogênea, com fração de areia fina, muito fina e silte correspondendo a 98,4% do total de grãos. O diâmetro médio do arenito em estudo calculado pela média Sauter é de 0,230 mm. A homogeneidade dos grão do arenito são indicativos que este possui alta permeabilidade e porosidade.

Esta composição é resultante do processo de formação ao qual o arenito foi submetido, sendo uma rocha sedimentar de origem eólica, oriunda de um processo de desertificação.

5.3. Análise de porosidade

A determinação da porosidade foi realizada com o porosímetro a partir de uma pressão absoluta inicial igual a 3,50 bar, onde a relação do volume de sólido como função da pressão é apresentada na Figura 30. A partir dos dados experimentais, pôde-se obter a equação (16), que relaciona o volume sólido ocupado (y) com a pressão absoluta (x).

$$y = 66,10.x^3 - 572,69.x^2 + 1820,40.x - 1827,40 \quad (16)$$

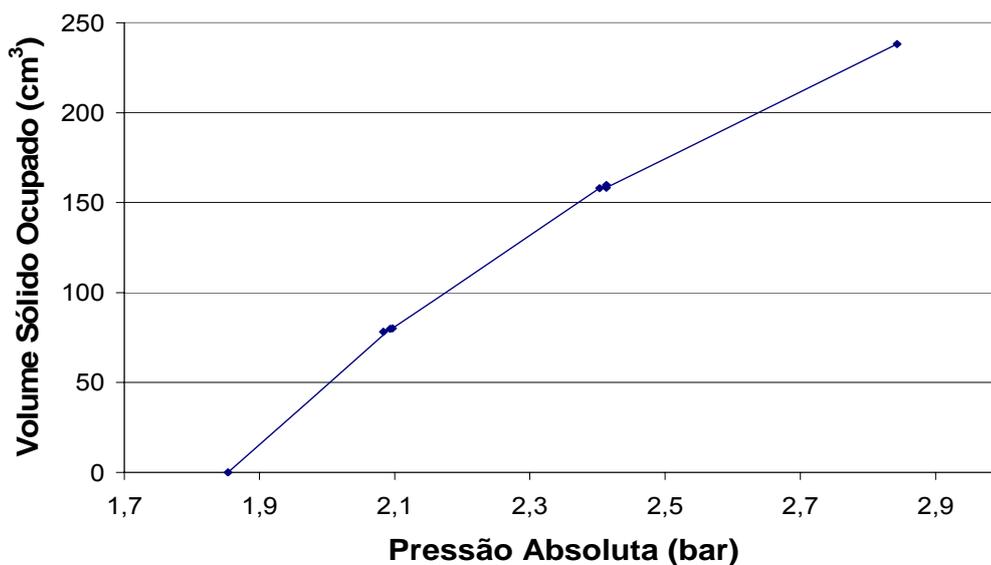


Figura 30. Curva de calibração de volume ocupado pelo sólido no porosímetro.

Após a obtenção da curva de calibração do equipamento fez-se uso da mesma para determinar a porosidade dos testemunhos estudados. A Tabela 7 apresenta os valores obtidos e o volume sólido de cada testemunho.

Tabela 7. Valores de volume e porosidade dos testemunhos analisados.

Testemunho	Volume sólido (cm ³)	Volume sólido ocupado (cm ³)	Volume poroso (cm ³)	Porosidade (%)
01	96,74	68,09	28,65	29,62
02	95,72	65,04	30,68	32,05
03	101,78	71,13	30,65	30,11

A porosidade obtida para os testemunhos em estudo é consequência da homogeneidade dos grãos, pois quanto mais homogêneo melhor o arranjo entre estes, permitindo maior armazenamento de fluidos. Estas características demonstram o potencial deste arenito como provável jazida de petróleo e sua utilização no desenvolvimento deste trabalho.

5.4. Caracterização dos fluidos

A caracterização dos fluidos envolvidos no processo é de grande importância para o estudo da recuperação avançada de petróleo, e pode ser feita em termos de densidade, viscosidade e salinidade. Estes resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Caracterização dos fluidos em estudo a 20°C.

Fluido	Salinidade (ppm)	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (Pa.s)
Petróleo bruto	6,4	0,8912	0,050
Petróleo 60:40	4,0	0,8688	0,032
Água do Mar	32648	1,0250	0,002
Querosene	< 0,1	0,7975	0,015

O petróleo 60:40 é uma diluição com razão de 60% de petróleo bruto e 40% de querosene, com o intuito de reduzir a viscosidade do óleo bruto. Esta diluição foi necessária para simular as condições de reservatório, visto que, devido à elevada temperatura de um reservatório, a viscosidade do petróleo neste é menor do que a obtida a temperatura ambiente, condição na qual o trabalho foi realizado.

Para a água do mar também fez-se a análise da quantidade dos íons dissolvidos (Tabela 9).

Tabela 9. Quantidade de íons dissolvidos na água do mar.

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

5.5. Determinação da concentração micelar crítica

Para dar início ao estudo de recuperação de petróleo, fez-se a determinação da CMC de cada solução de tensoativo em água do mar, já que esta é, na maioria das vezes, o fluido original de um reservatório.

Na recuperação avançada de petróleo, o tensoativo precisa estar presente em concentrações acima da CMC, pois seu efeito está na diminuição da tensão interfacial, e isso só pode ser alcançado quando uma quantidade significativa de micelas está presente.

As Figuras 31, 32 e 33 apresentam o gráfico da tensão superficial *versus* o logaritmo da concentração de tensoativo para três dos tensoativos estudados, realizados a temperatura ambiente (25°C). Os gráficos da CMC para os demais tensoativos encontram-se no Anexo II.

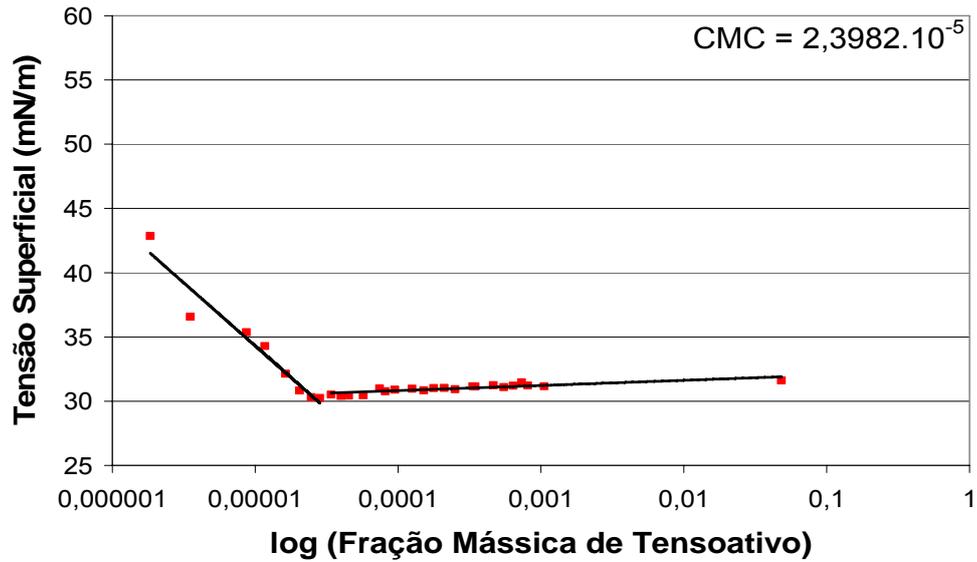


Figura 31. CMC para o tensoativo PBN dissolvido em água do mar a 25°C.

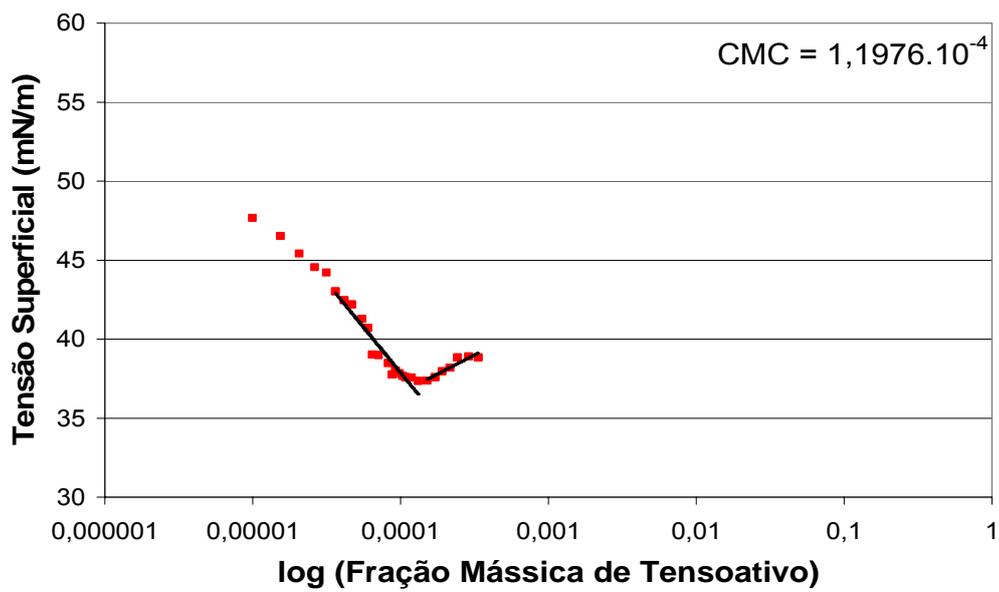


Figura 32. CMC para o tensoativo PHN dissolvido em água do mar a 25°C.

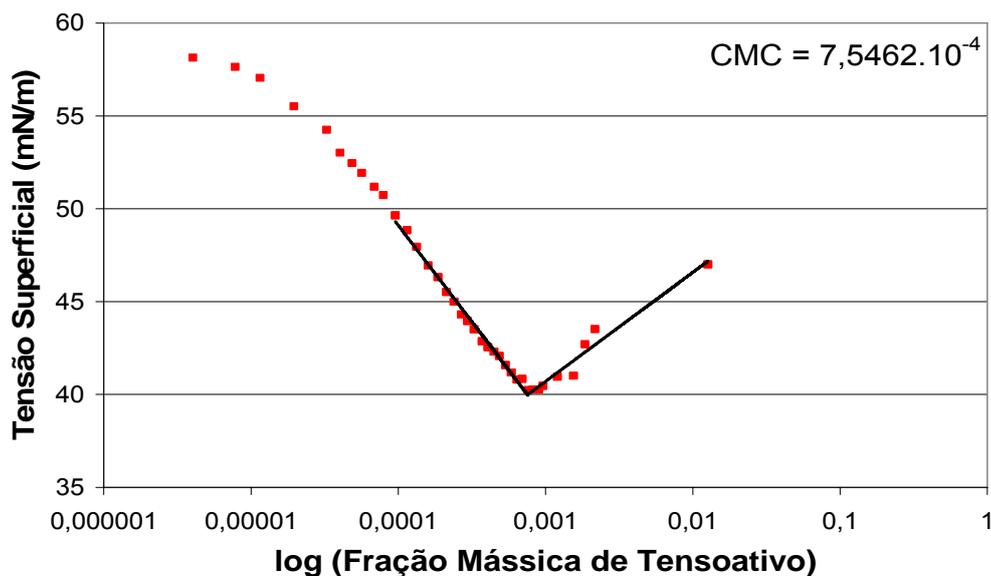


Figura 33. CMC para o tensoativo PJN dissolvido em água do mar a 25°C.

A tensão superficial da água do mar é de 72,00 mN/m e a adição de um tensoativo provoca a redução deste valor.

O aumento da concentração do tensoativo em solução leva à diminuição da tensão superficial, até que, em determinada concentração, ocorre uma brusca mudança neste comportamento, caracterizando a CMC. Neste ponto geralmente é obtida a menor tensão superficial para cada solução de tensoativo utilizado.

O aumento da tensão superficial após a CMC deve-se ao fato da formação das micelas estar afetando o posicionamento do tensoativo na superfície do líquido. A interação das micelas com os monômeros de superfície promove uma resultante de forças nestes monômeros para dentro da solução, causando um aumento da tensão superficial, que é gradativo com a elevação da concentração do tensoativo em solução. Esta interação torna-se mais pronunciada com o aumento do grau de etoxilação.

Pôde-se observar nas Figuras 31 a 33 que o valor da CMC aumenta de acordo com o grau de etoxilação do tensoativo.

A Tabela 10 apresenta os valores de concentração micelar crítica, bem como os valores de tensão superficial na CMC, determinados experimentalmente, e o BHL para cada tensoativo em estudo.

Tabela 10. CMC para os tensoativos estudados, a 25°C.

Tensoativo	CMC (g _{tensoativo} /g _{solução})	Tensão Superficial (mN/m)	BHL
PAN	1,0095.10 ⁻⁵	29,91	13,0
PBN	2,3982.10 ⁻⁵	30,57	13,3
PCN	2,0246.10 ⁻⁵	32,39	14,1
PDN	2,1425.10 ⁻⁵	32,59	14,4
PEN	4,6171.10 ⁻⁵	34,17	15,0
PFN	7,6057.10 ⁻⁵	36,17	16,2
PGN	8,2821.10 ⁻⁵	37,80	16,4
PHN	1,1976.10 ⁻⁴	36,97	17,1
PIN	1,5024.10 ⁻⁴	37,22	17,8
PJN	7,5462.10 ⁻⁴	39,99	19,0

Com o aumento do grau de etoxilação dos tensoativos não-iônicos é observado um aumento no valor da CMC, que é diretamente proporcional ao aumento de BHL, justificado pelo maior peso molecular dos tensoativos, resultando na necessidade de uma maior fração mássica para o início da formação de micelas em solução.

Nas moléculas de tensoativos com baixo grau de etoxilação a força de repulsão pela água do mar é maior do que a força de atração. Isto faz com que as moléculas do tensoativo busquem uma condição de menor energia, que é a micelização, resultando menor solubilidade e CMC, já que os monômeros se atraem com maior facilidade.

Tensoativos de maior grau de etoxilação possuem menor repulsão pela água, sendo mais solúveis e apresentando maior CMC, pois toleram maior concentração de monômeros.

A salinidade da água geralmente provoca uma redução na CMC dos tensoativos não-iônicos, pois a maior concentração de íons reduz a quantidade de monômeros na interface, levando à formação de micelas em menor concentração de tensoativos em solução.

5.6. Determinação da tensão interfacial

A tensão interfacial existente entre a solução de tensoativo e o petróleo utilizado é uma força resistiva que deve ser minimizada para melhorar o contato entre as fases e possibilitar que um fluido desloque o outro mais facilmente. Os tensoativos, devido às suas propriedades anfífilas, atuam diretamente na redução desta tensão.

O petróleo foi diluído em aguarrás numa proporção 60:40, respectivamente. Fez-se o uso da aguarrás pois houve uma divergência nas propriedades do querosene adquirido para a diluição do petróleo nas etapas de injeção e uma nova amostra adquirida posteriormente. Assim, optou-se por utilizar outro solvente que apresentasse comportamento semelhante ao do querosene inicial. O parâmetro utilizado para comparação foi a tensão superficial, e a aguarrás foi o solvente que apresentou tensão superficial de 24,43 mN/m, próxima à do querosene, 25,35 mN/m. A mudança de solvente não invalida a análise feita, já que o principal objetivo desta é a determinação do comportamento da tensão interfacial perante a variação do grau de etoxilação dos tensoativos em estudo.

A Tabela 11 mostra os valores obtidos das tensões interfaciais das soluções de tensoativos com o petróleo diluído em aguarrás.

Tabela 11. Tensão interfacial entre soluções de tensoativos não-iônicos e petróleo diluído em aguarrás a 25°C.

Tensoativo	Tensão superficial (mN/m)	
	na CMC	200% acima CMC
PAN	4,2602	4,1629
PBN	4,5578	4,1245
PCN	3,6940	4,0626
PDN	3,6819	2,6384
PEN	1,6480	0,5748
PFN	1,0914	0,6576
PGN	0,8202	0,7665
PHN	2,0818	1,4004
PIN	2,8246	2,5156
PJN	4,0012	5,3620

Tentativas de determinação da tensão interfacial das soluções de tensoativos em concentração 1000% acima da CMC foram realizadas, porém esta tensão é tão baixa que não foi possível a formação de uma lamela na interface óleo-solução propícia para detecção da tensão interfacial pelo equipamento.

A tensão interfacial é inversamente proporcional à concentração de tensoativo, pois ocorre uma maior interação entre a parte hidrofílica e a lipofílica deste com a fase aquosa e oleosa, respectivamente.

As características anfílicas das moléculas de tensoativos afetam diretamente a tensão interfacial entre a água do mar e o óleo, sendo que para uma mesma concentração de tensoativos, esta tensão será mínima quando as moléculas estiverem alojadas na interface de maneira que a força de atração pelo óleo e pela água do mar sejam equivalentes.

A solução de um tensoativo com elevado grau de etoxilação e baixa tensão interfacial possui características que auxiliam na recuperação do petróleo, como a resistência a uma elevada concentração de sal e alta temperatura, bem como a maior facilidade na formação de emulsões óleo/água.

5.7. Seleção das soluções de tensoativo

Dados obtidos dos fornecedores mostram que o ponto de turbidez dos tensoativos não-iônicos estudados, com grau de etoxilação abaixo de 10, é inferior a 56°C em solução com 1% em massa de tensoativo. Assim, optou-se pela utilização de apenas 1 tensoativo com temperatura de turbidez inferior a 70°C, no caso o PBN, e dois tensoativos, PHN e PJN, com elevada estabilidade em relação ao aumento de salinidade e temperatura.

Esta seleção foi necessária, pois grande parte dos reservatórios apresentam elevadas temperaturas e alto grau de salinidade, situações onde a temperatura de turbidez possivelmente é atingida, levando a uma desestabilização da emulsão óleo em água, resultando na perda de eficiência da recuperação avançada.

Estudos preliminares com soluções de tensoativos não-iônicos em diferentes concentrações foram realizados, porém os resultados mostraram que vários volumes porosos eram necessários para iniciar a recuperação do petróleo. Baseado nestes dados, estipulou-se que as concentrações das soluções de tensoativos injetadas seriam de 1000% acima da CMC.

Vários testes, como acidificação da água do mar até pH 3,0, adição de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e diluição com auxílio de ultrassom, foram realizados no intuito de viabilizar a utilização de tensoativos iônicos derivados de óleos vegetais de fácil obtenção na região nordeste do país.

A presença de elevada concentração dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} dificultou a utilização destes tensoativos, pois ao entrar em contato com os íons em solução, ocorreu a formação de sabões de baixa solubilidade, reduzindo drasticamente a solubilização do tensoativo no meio.

Também, devido ao efeito do íon comum entre os íons da parte hidrofílica do tensoativo e os íons da água do mar, estes se apresentaram pouco solúveis, ficando assim, impossibilitado seu estudo no presente trabalho.

5.8. Sistema de injeção

Os ensaios foram realizados em diferentes plugues com porosidades e volumes aproximados. Todos foram submetidos a 4 etapas de injeção, em seqüência: saturação com água do mar, saturação com petróleo, recuperação convencional e avançada. Cada plugue pôde ser usado apenas uma vez, visto que após a etapa de recuperação avançada, parte do tensoativo utilizado fica adsorvido na superfície rochosa, não sendo, assim, possível que as condições iniciais do plugue sejam novamente reproduzidas.

Os plugues 1, 2 e 3 são apresentados neste trabalho por apresentarem comportamentos similares até a etapa de recuperação convencional, e também os melhores fatores de recuperação em menor tempo na etapa de injeção de solução de tensoativo.

Para cada plugue são apresentados gráficos que ilustram as etapas de injeção as quais foram submetidos. Para a recuperação avançada, no plugue 1 foi injetada a solução de tensoativo PBN, no 2, PHN, e no plugue 3 a solução do tensoativo PJN.

Foram avaliadas as saturações dos plugues com os fluidos água do mar e petróleo. Na etapa de saturação com água do mar, pôde-se determinar a permeabilidade efetiva a esta.

Fez-se o acompanhamento da pressão ao longo de cada etapa de saturação para possibilitar a identificação da condição de máxima saturação nos plugues, e nas etapas de recuperação, para acompanhar a interação entre o fluido injetado e o fluido deslocado.

5.8.1. Etapas de saturação

Nestas etapas os testemunhos primeiramente foram submetidos à saturação com água do mar e depois com petróleo. A variação da pressão foi acompanhada por um transdutor de pressão ligado a um computador, que realizava a leitura em intervalos de 5 segundos. Os gráficos desta variação em cada plugue estão apresentados nas Figuras 34, 35 e 36.

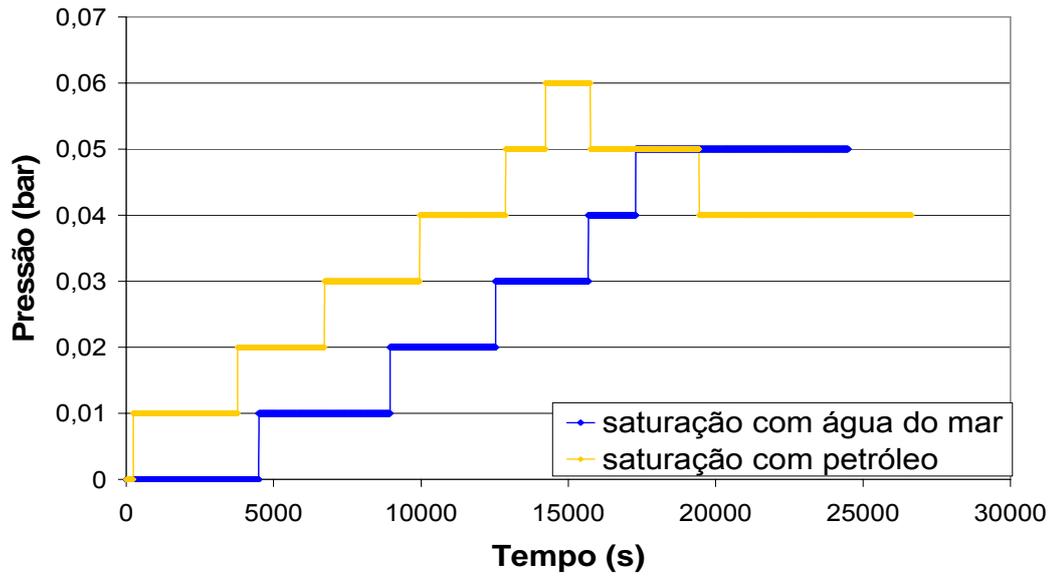


Figura 34. Variação da pressão nas etapas de saturação para o plugue 1 a 25°C.

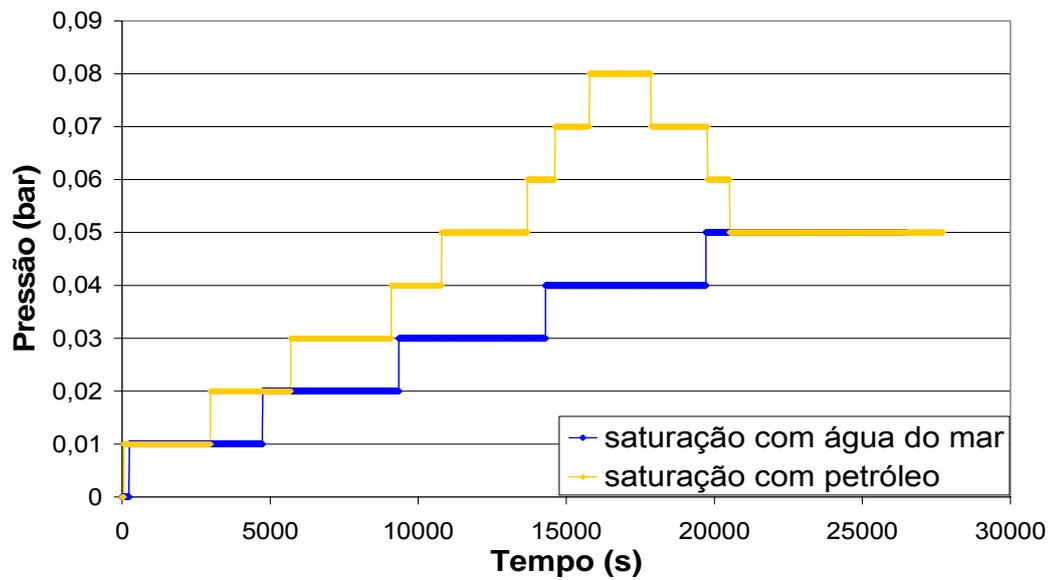


Figura 35. Variação da pressão nas etapas de saturação para o plugue 2 a 25°C.

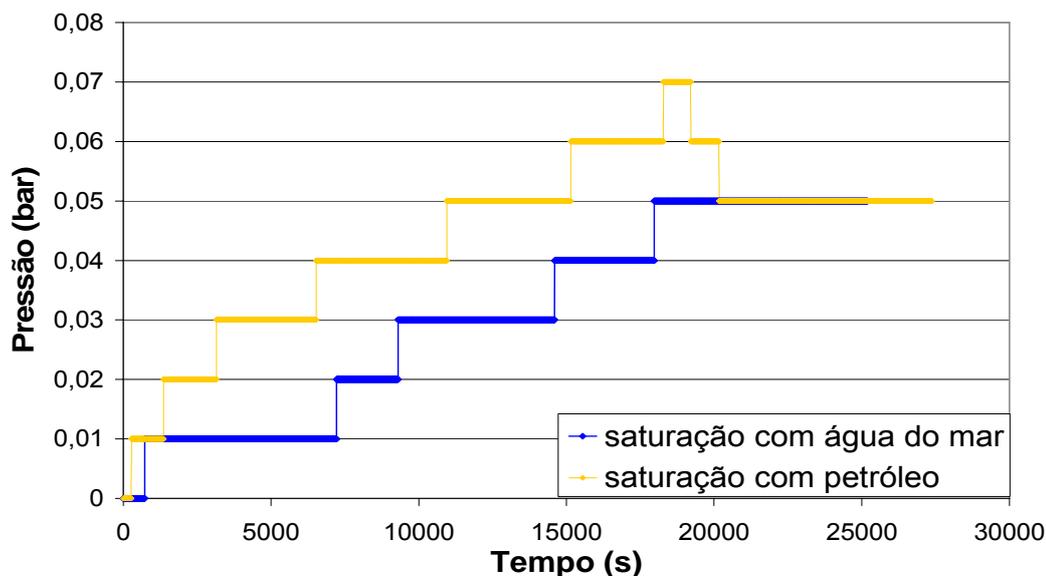


Figura 36. Variação da pressão nas etapas de saturação para o plugue 3 a 25°C.

Ao iniciar o deslocamento em meio poroso, a pressão do fluido deslocante aumenta para que este possa vencer as forças resistivas que impedem seu deslocamento no meio poroso. Esta variação de pressão é máxima quando a maior região de varrido é atingida e, no instante em que a maior parte do fluido começa a ser deslocada, a pressão tende a diminuir, pois a força resistiva do fluido em deslocamento é menor do que quando este está estagnado.

A homogeneidade do arenito pode ser confirmada pelos gráficos apresentados, que mostram uma pequena variação da pressão, em intervalos de tempo de leitura com pressão constante, que são equivalentes a escala mínima identificável pelo transdutor de pressão (0,01 bar).

Na etapa de saturação com água do mar também foi avaliada a permeabilidade efetiva com relação a esta, utilizando-se os dados de vazão e pressão obtidos quando o testemunho se apresenta saturado. A Tabela 12 apresenta estes valores.

Tabela 12. Permeabilidade efetiva à água do mar a 25°C.

Plugue	Permeabilidade efetiva (mD)
01	83,6
02	78,6
03	87,2

Os valores da permeabilidade efetiva confirmam a homogeneidade do arenito utilizado, desta forma, os fluidos percolam com maior facilidade os poros dos testemunhos possibilitando um melhor varrido.

Deve-se salientar que não existe relação direta entre porosidade e permeabilidade, porém é desejável que um reservatório apresente elevada porosidade e permeabilidade. Assim um plugue de elevada porosidade não necessariamente possui elevada permeabilidade.

5.8.1.1. Quantificação dos fluidos retidos

A quantificação dos fluidos retidos nos testemunhos foi realizada pesando-os antes e após cada etapa de saturação. Na saturação com o petróleo também foi necessário medir o volume de água do mar na saída do testemunho. A Tabela 13 apresenta a quantidade dos fluidos retidos

Tabela 13. Quantificação dos fluidos retidos nas etapas de saturação.

Plugue	Porosidade (%)	Saturação com		
		água do mar	Saturação com petróleo	
		Massa retida (g)	Massa de água do mar (g)	Massa de petróleo (g)

O óleo restante no plugue é denominado óleo residual (OR) e necessita de métodos avançados para ser recuperado. As Figuras 37, 38 e 39 mostram o comportamento da pressão ao longo da recuperação convencional.

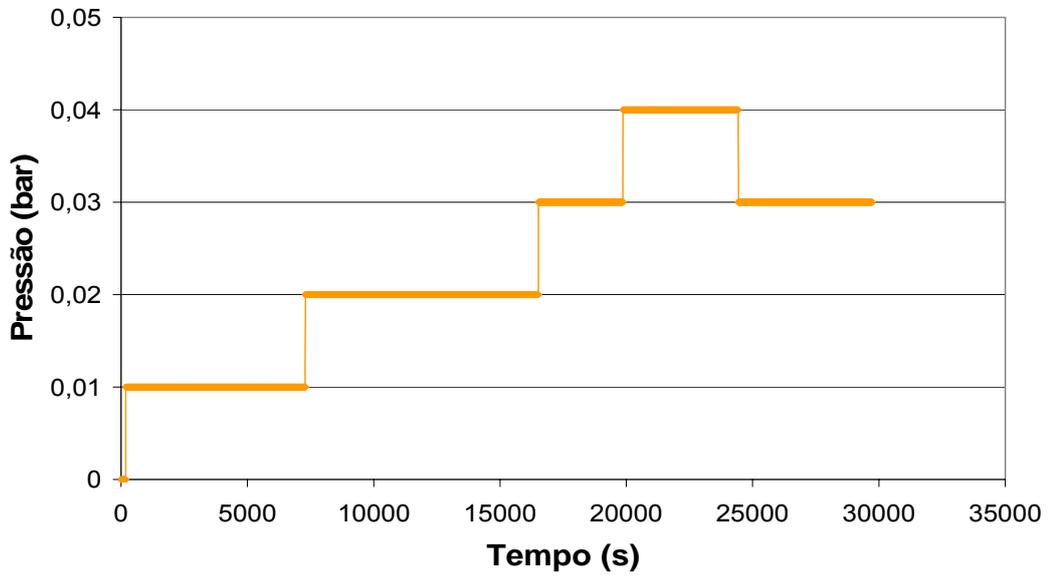


Figura 37. Variação da pressão para a recuperação convencional no plugue 1 a 25°C.

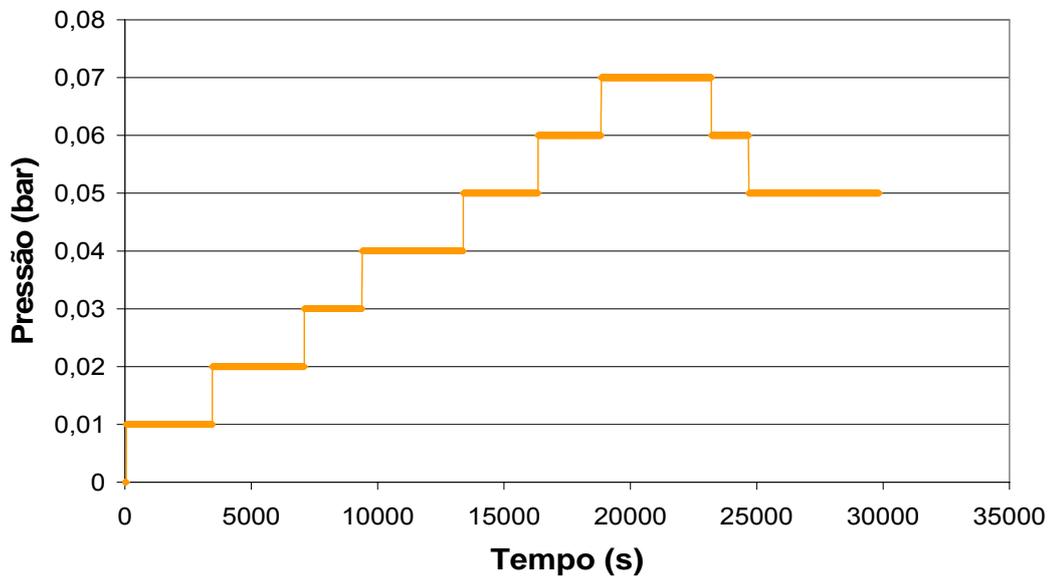


Figura 38. Variação da pressão para a recuperação convencional no plugue 2 a 25°C.

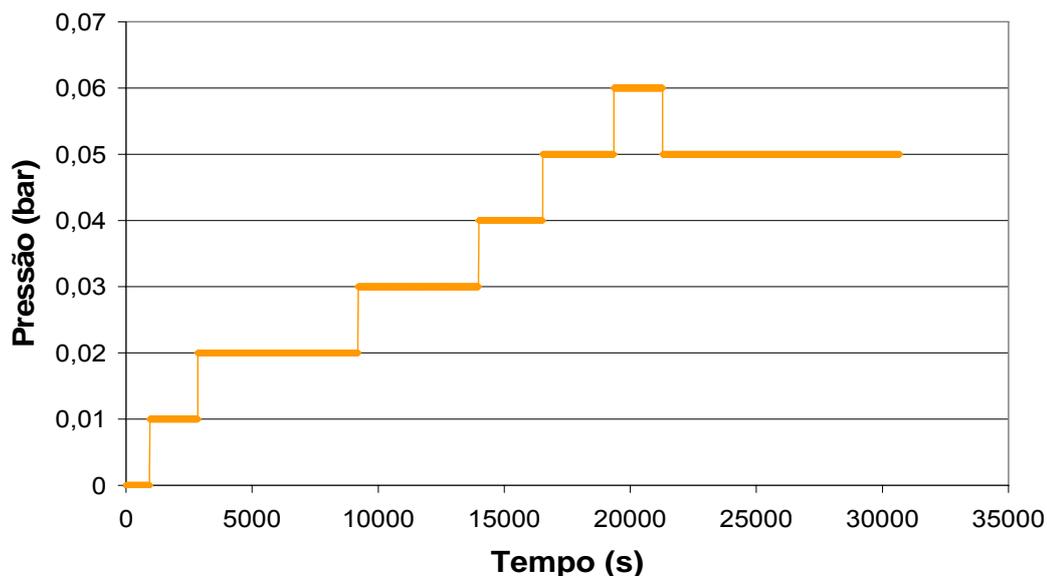


Figura 39. Variação da pressão para a recuperação convencional no plugue 3 a 25°C.

As Figuras 37 a 39 apresentam o mesmo comportamento para os três testemunhos. Inicialmente fez-se necessário um aumento de pressão para que a água do mar pudesse deslocar o fluido contido no testemunho. Com o passar do tempo a quantidade de petróleo decresce e a pressão diminui novamente.

5.8.2.1. Quantificação do petróleo recuperado

Para se analisar o petróleo que foi recuperado no processo convencional, fez-se a coleta de alíquotas de 1 mL e pôde-se quantificar o petróleo recuperado como função do volume poroso de água do mar injetada.

A Tabela 14 apresenta a quantidade de óleo recuperado, assim como a eficiência de recuperação para cada plugue.

Tabela 14. Quantificação do petróleo após recuperação convencional.

Plugue	OOIP (g)	Petróleo recuperado (g)	Petróleo residual (g)	Eficiência de recuperação (%)
01	10,94	5,49	5,45	50,18
02	13,21	6,22	6,99	47,09
03	12,43	5,47	6,96	43,99

As elevadas eficiências de recuperação em comparação com reservatórios reais se justificam pelo fato do testemunho ter sido recentemente saturado com petróleo e não por um

processo lento de migração, fazendo com que este ainda não tenha se estabilizado nos poros da formação, ficando mais passível de ser extraído.

O plugue 3 apresentou menor eficiência de recuperação com água do mar, possivelmente pela formação de caminhos preferenciais, não possibilitando ao fluido injetado percolar todo os interstícios da rocha. A existência de caminhos preferenciais também ocorre com grande frequência nos reservatórios de petróleo, o que também justifica a utilização de métodos avançados de recuperação.

A Figura 40 apresenta a eficiência de recuperação ao longo da injeção, em função da quantidade de volumes porosos de água do mar injetada.

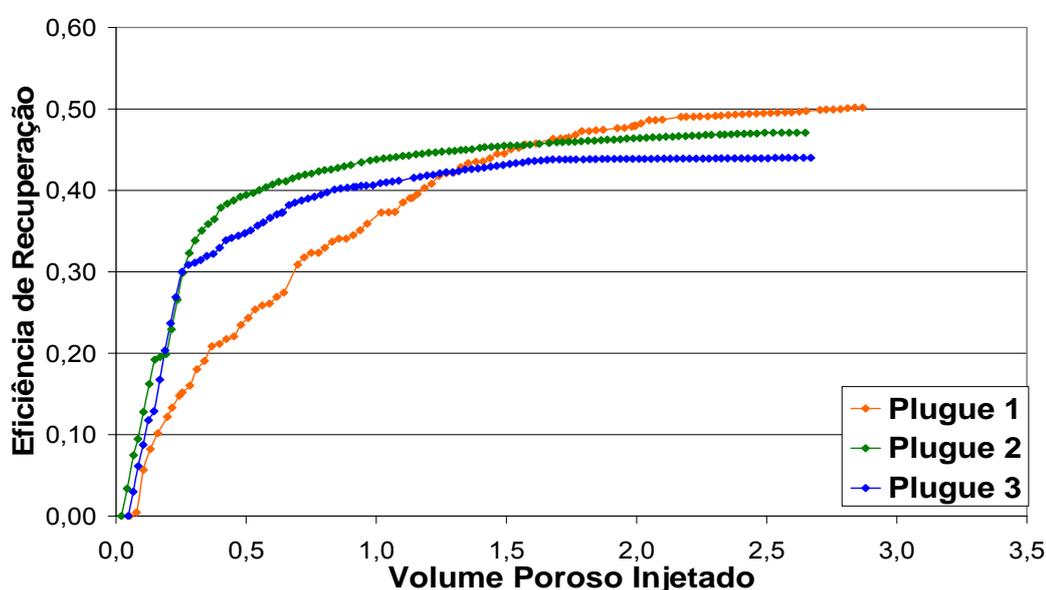


Figura 40. Eficiência de deslocamento para a recuperação convencional com água do mar a 25°C.

Do gráfico apresentado na Figura 40, pôde-se observar que a maior eficiência de recuperação deu-se até aproximadamente 1,5 volume poroso injetado, mas principalmente, no início da injeção, quando há maior quantidade de petróleo a ser deslocado pela água do mar.

5.8.3. Etapa de recuperação avançada

A recuperação avançada foi realizada pela injeção de três soluções de tensoativos em água do mar com graus de etoxilação diferentes.

Injetou-se de 3,5 a 4 volumes porosos em cada testemunho, para garantir que todo o óleo suscetível à recuperação avançada fosse extraído. O comportamento da pressão pode ser avaliado pelas Figuras 41, 42 e 43.

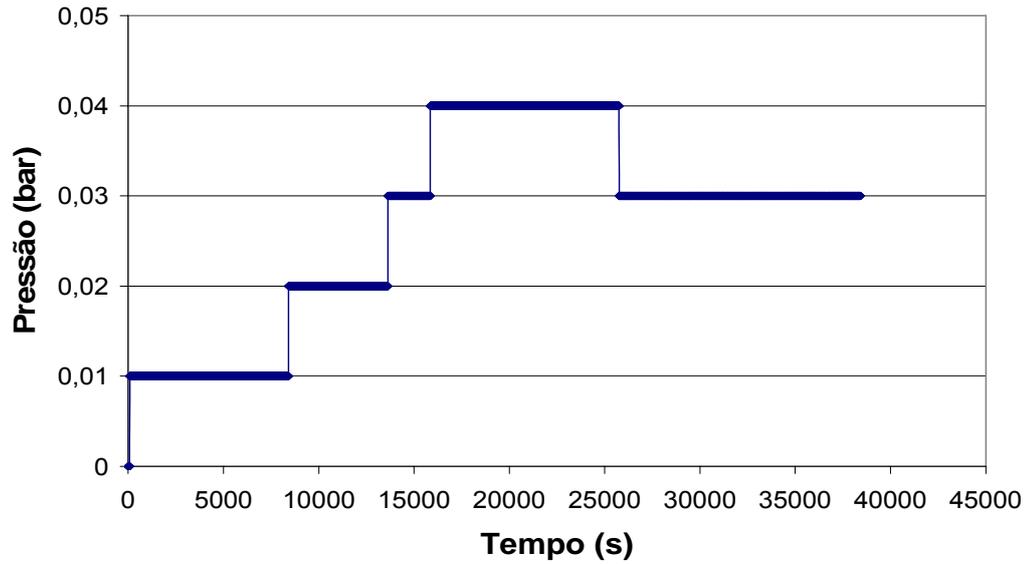


Figura 41. Variação da pressão para a recuperação avançada no plugue 1 com o tensoativo PBN a 25°C.

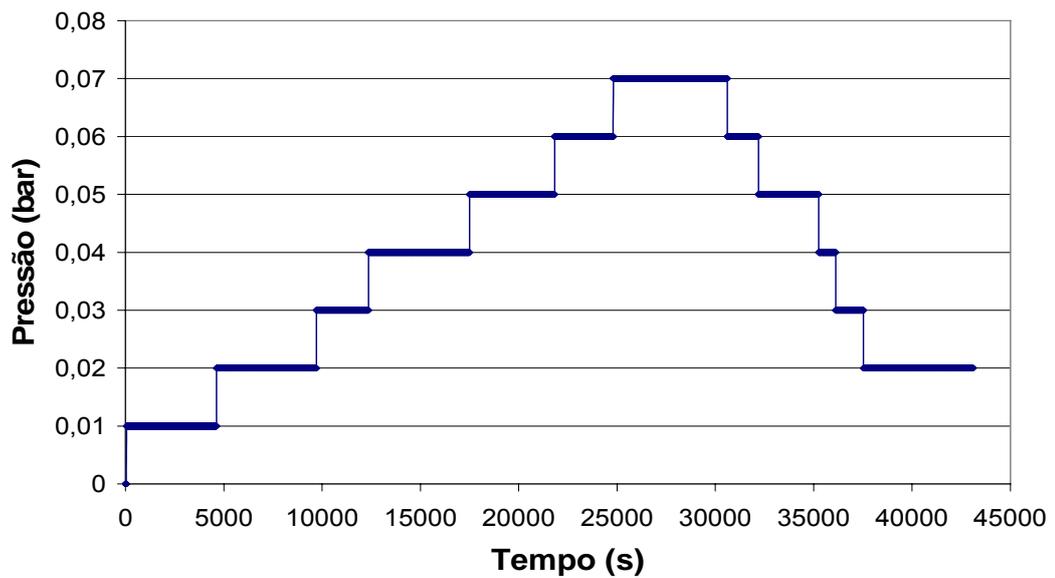


Figura 42. Variação da pressão para a recuperação avançada no plugue 2 com o tensoativo PHN a 25°C.

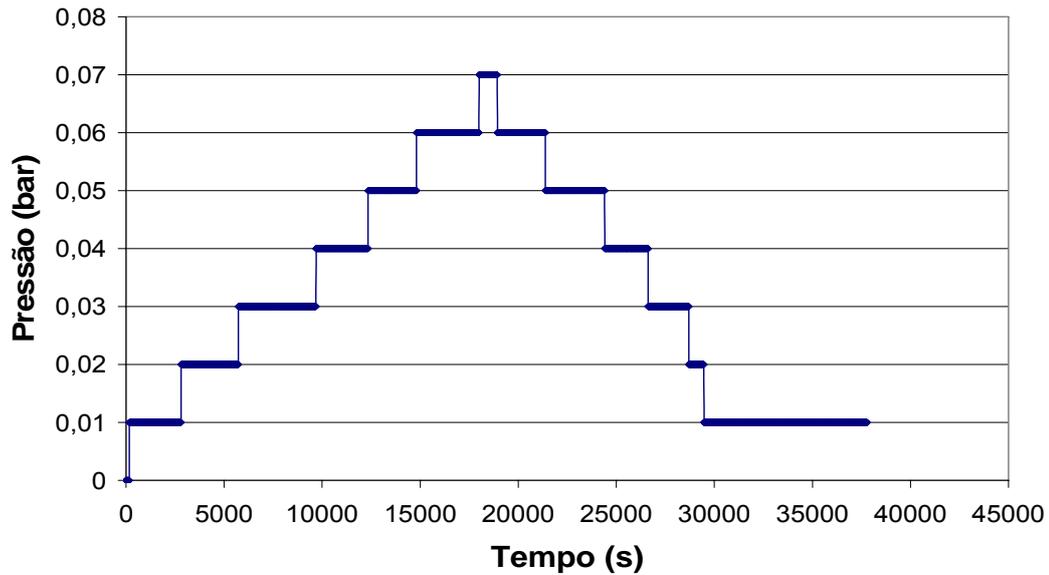


Figura 43. Variação da pressão para a recuperação avançada no plugue 3 com o tensoativo PJN a 25°C.

De forma análoga à recuperação convencional, ocorreu um aumento gradativo da pressão, necessário para promover o deslocamento dos fluidos do testemunho. Após certo tempo a água do mar e o óleo começam a se deslocar com mais facilidade, o que leva à diminuição da pressão.

A variação de pressão observada em cada plugue é devida as características individuais de cada testemunho, como porosidade e permeabilidade, além do fato de que cada solução de tensoativo, com características diferentes, possui uma interação diferente com a formação e com o óleo a ser deslocado.

5.8.3.1. Quantificação do petróleo recuperado

Para calcular a quantidade de petróleo recuperado, bem como avaliar o comportamento da recuperação ao longo do processo, fez-se também a coleta das alíquotas de 1 mL.

Na quantificação do óleo nas alíquotas coletadas, utilizou-se a aguarás como solvente, pois este não sofreu interferência do tensoativo na leitura de absorvância das amostras.

A Tabela 15 apresenta o tensoativo utilizado e o seu percentual mássico na solução, bem como os valores do petróleo recuperado obtidos no processo de recuperação avançada e a eficiência de deslocamento para cada plugue com relação ao óleo residual da etapa de recuperação convencional.

Tabela 15. Quantificação do petróleo após recuperação avançada com diferentes tensoativos.

Plugue	Tensoativo da solução	Percentual mássico em solução (%)	Petróleo recuperado (g)	Petróleo residual (g)	Eficiência de deslocamento com relação ao óleo residual (%)
01	PBN	0,026	0,82	4,63	15,05
02	PHN	0,132	1,27	5,71	18,19
03	PJN	0,830	2,61	4,35	37,50

A solução em água do mar utilizando o tensoativo PJN resultou em um maior deslocamento de óleo. Como este possui maior grau de etoxilação, sua parte hidrofílica e seu BHL são maiores, facilitando a formação da emulsão O/A, possibilitando uma maior recuperação.

O comportamento da eficiência de recuperação em relação ao volume poroso injetado está apresentado na Figura 44.

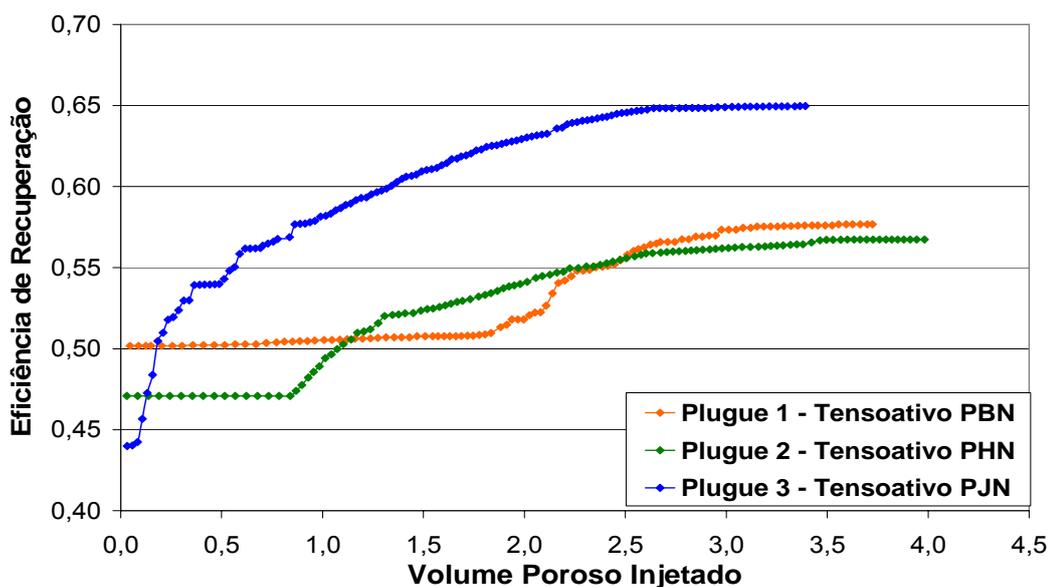


Figura 44. Eficiência de deslocamento para a recuperação avançada com diferentes soluções de tensoativos em água do mar a 25°C.

Nas curvas apresentadas pela Figura 44 nota-se que no início do processo a recuperação é praticamente nula. Isto é devido a necessidade da solução vencer as resistências iniciais oferecidas pelos fluidos originais do testemunho, dificultando a recuperação imediata.

Os plugues 1 e 2, utilizando as soluções de tensoativos PBN e PHN, respectivamente, necessitam de uma maior quantidade de solução injetada para iniciar a recuperação. Isto pode

ser explicado pelo fato do tensoativo, que já está em baixa concentração na solução, se adsorver na superfície rochosa, dependendo assim, mais solução para que esta emulsione o petróleo e comece a deslocá-lo.

A Tabela 16 apresenta as eficiências de recuperação para os dois processos, calculados a partir do óleo original *in place* e a eficiência total.

Tabela 16. Eficiências de deslocamento do óleo nos processos de recuperação.

Plugue	Eficiência de deslocamento com água do mar (%)	Eficiência de deslocamento com solução de tensoativo em água do mar (%)	Eficiência de deslocamento total (%)
01	50,18	7,49	57,67
02	47,09	9,65	56,74
03	43,99	20,97	64,96

De acordo com a Tabela 16 todos os plugues obtiveram um deslocamento eficiente com a injeção de solução de tensoativo, mas apenas o plugue 03 apresentou um valor que poderá tornar o processo viável.

A baixa eficiência de deslocamento dos plugues 01 e 02 pode ser justificada pela provável formação de caminhos preferenciais, fazendo com que a solução não deslocasse o óleo aprisionado nos poros dos testemunhos. As características dos tensoativos PBN e PHN, como baixo número de etoxilação, e por consequência, menor BHL, são fundamentais para a compreensão da pequena eficiência de deslocamento.

Conclusões

6. Conclusões

O trabalho apresentado teve como objetivo principal estudar o processo de recuperação avançada de petróleo, desenvolvendo soluções de tensoativos utilizando água do mar e que apresentassem uma eficiência de recuperação maior do que a alcançada pelo método convencional.

Uma série de experimentos foi realizada em amostras de arenito Botucatu, e alguns fatores como granulometria, porosidade e permeabilidade da formação rochosa, bem como CMC, tensão interfacial, BHL e temperatura de turbidez dos tensoativos foram considerados. As conclusões pertinentes a este trabalho estão descritas a seguir:

- A análise granulométrica mostrou que o arenito apresenta uma formação homogênea, com predominância de grãos finos e muito finos, que pode ser explicada pela sua origem por deposição eólica. Estes fatos elucidam o alto valor de porosidade e permeabilidade apresentado.
- O estudo da concentração micelar crítica mostrou que ela aumenta de acordo com o grau de etoxilação dos tensoativos não-iônicos estudados, o que também ocorre com o BHL e a tensão superficial do mesmo. Isto ocorre devido à diminuição da repulsão pela água do mar, o que aumenta a solubilidade destes tensoativos em água do mar.
- A avaliação da tensão interfacial entre o petróleo e as soluções de tensoativo mostrou que a mesma diminui com o aumento da concentração do tensoativo. Isto ocorre devido ao maior número de moléculas anfifílicas interagindo na interface dos fluidos.
- Baseado nos estudos de CMC e tensão interfacial, os tensoativos mais propícios para formar uma emulsão estável e assim deslocar o petróleo da formação foram os que possuem mais de 10 unidades de grupo etoxilados em sua cadeia. Tensoativos iônicos não foram utilizados pois não foram totalmente solúveis em água do mar, formando sabões insolúveis, principalmente devido a presença de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} na água do mar.
- O comportamento nas etapas de saturação comprova as características físicas do arenito, pois a variação de pressão foi pequena, e o arenito de maior porosidade foi aquele que apresentou maior volume de saturação.

- A recuperação avançada com as soluções de tensoativos utilizadas neste trabalho mostrou-se bastante promissora, obtendo um aumento de produção com apenas 10% do volume poroso injetado, o que tecnicamente viabiliza este tipo de processo.

Referências Bibliográficas

7. Referências bibliográficas

ALLEN, T. O.; ROBERTS, A. P. *Production Operations - Well Completions, Workover, and Stimulation*. Oil & Gas Consultants International Inc., 4th edition, v. 1, Tulsa, 1993.

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

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, jan 2007. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 05 de março de 2007.

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

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

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

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

BERGER, B. D., ANDERSON, K. E.; “*Petróleo moderno - un manual básico de la industria*”. Pennwell Books, 3^a edición, Tulsa, 1992.

BRITISH PETROLEUM AMOCO STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY, jun 2006 Disponível em <http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/>. Acesso em: 12 de fevereiro de 2007.

CONAWAY, C. F. *The Petroleum Industry - A Nontechnical Guide*. Pennwell Books, 1st edition, 1999.

CONDE, A. L. Tensoativos e suas aplicações em couros. Artigo técnico, Oxiteno, 2003.

Valdir Cotrim Ribeiro Neto, agosto/2007

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

CURBELO, F. D. S. *Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos*. 2006. Tese (Doutorado em engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

DeNUNZLO, M. J. Tensoativos e suas aplicações básicas. *Aerossol & Cosméticos*. p. 14-22, 1990.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. *Princípios das operações unitárias*. Segunda edição. Editora Guanabara Dois. Rio de Janeiro, RJ, 1982.

GLOVER, C. J.; PUERTO, M. C.; MAERKER, J. M.; SANDVIK, E. L. Surfactant phase behavior and retention in porous media. *SPE* n° 7053, 1979.

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

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

GURGEL, A. *Obtenção de tensoativos a partir do LCC e sua aplicação como inibidor de corrosão*. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

LANGE, K. R. *Surfactants – A Practical Handbook*. Hanser Publishers. Cincinnati, 1999.

LIU, Q.; DONG, M.; ZHOU, W.; AYUB, M.; ZHANG, Y. P.; HUANG, S. Improved oil recovery by adsorption-desorption in chemical flooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.43, p. 75-86, 2003.

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

MARTINS, F. B.; FERREIRA, P. M. V.; FLORES, J. A. A.; BRESSANI, L. A.; BICA, A. V. D. Interaction between geological and geotechnical investigations of a sandstone residual soil. *Engineering Geology*, v. 78, p. 1-9, 2005.

MILNER, H. B. *Sedimentary petrography*. George Allen & Unwin Ltd, fourth edition. London, 1962.

MOGENSEN, K.; STENBY, E. H.; ZHOU, D. Studies of waterflooding in low-permeable chalk by use of X-ray CT scanning. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, v. 32, p. 01-10, 2001

MONTEIRO, R. N.; CHAMBRIARD, M. Development of marginal fields market, in 17th World Petroleum Congress, Rio de Janeiro, RJ, 2002

MOURA, M. C. P. A. *Otimização do processo de recuperação do cromo de efluentes de curtume por microemulsões no extrator Morris*. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

NILSSON, S.; LOHNE, A.; VEGGELAND, K. Effect of polymer on surfactant floodings of oil reservoirs. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 127, p. 241-247, 1997.

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

OBREGÓN, R. M. “*Hidrodinâmica do escoamento bifásico óleo pesado - água em um tubo horizontal*”. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

PAULINO, L. C. *Estudo de sistemas microemulsionados utilizando água do mar na recuperação avançada de petróleo*. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

ROSA, A. J. e CARVALHO, R. S. *Previsão de Comportamento de Reservatórios de Petróleo - Métodos Analíticos*. Editora Interciência, Rio de Janeiro, RJ, 2001.

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

SCHIFFER, R. *Apostila de Rochas Geradoras*. UFRJ/COPPE/ PEC/ LAMCE, 90p., 2002.

SCHRAMM, L. L. *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Cambridge University Press, United Kingdom, 2000.

SCHUMACHER, D. *Surface Geochemical Exploration for Oil and Gas: New Life for an Old Technology*. The Leading Edge, p.258-261, Oklahoma, 2000.

SLATER, A. C. *Geologia para engenheiros*. Editora LEP, v.1, p.35. São Paulo, SP, 1957.

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

SPINLER, E.A.; ZORNES, D.R.; TOBOLA, D.P.; MORADI-ARAGHI A. Enhancement of oil recovery using a low concentration of surfactant to improve spontaneous and forced imbibition in chalk. SPE n° 59290, 2000.

SZKLO, A. S. *Fundamentos do refino de petróleo*. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2005.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Editora Interciência, Rio de Janeiro, RJ, 2001.

TWEHWYO, M. T.; HOLT, T. TORÆTER, O. An experimental study of the relationship between wettability and oil production characteristics. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, v. 24, p. 179-188, 1999.

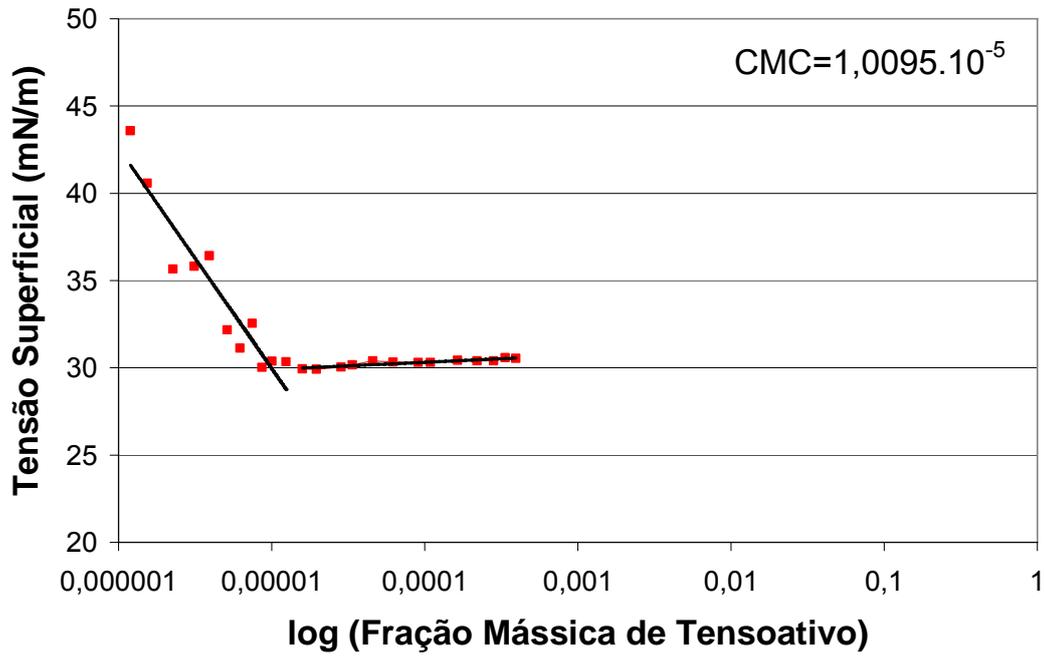
WEISS, W.W.; XIE, X. Oilfield surfactants improve recovery by imbibition. SPE n° 106402, 2007

Anexos

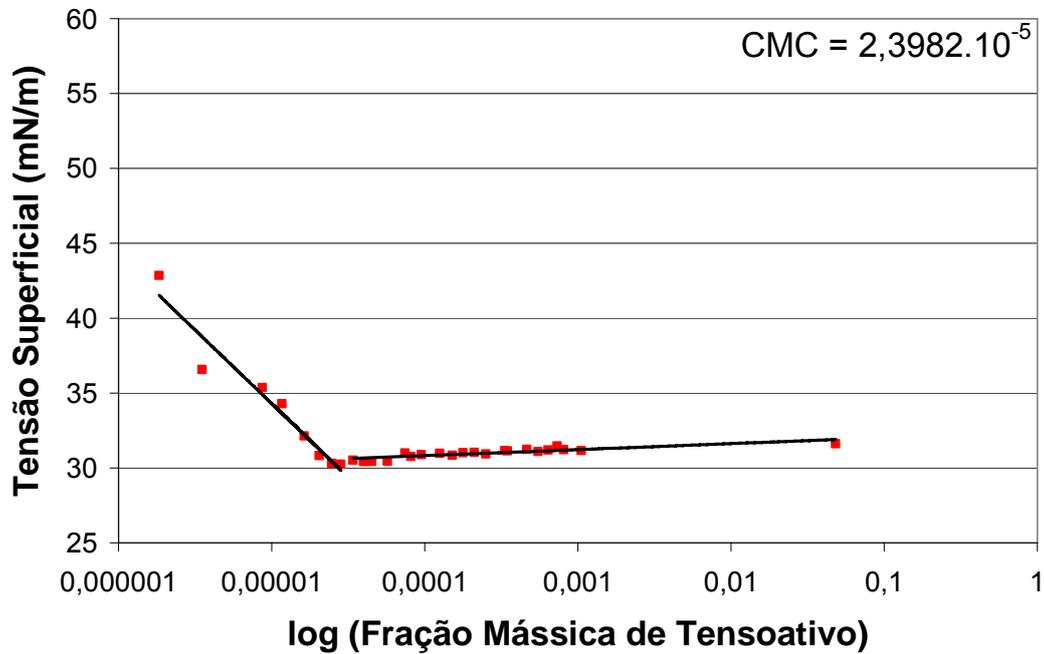
Anexo I. Informações relevantes aos testemunhos.

Informações relevantes aos testemunhos	Plugue		
	01	02	03
Volume sólido (cm ³)	96,74	95,72	101,78
Volume sólido ocupado (cm ³)	68,09	65,04	71,13
Volume poroso (cm ³)	28,65	30,68	30,65
Porosidade (%)	29,62	32,05	30,11
Massa retida na saturação com água do mar (g)	21,60	25,20	23,60
Permeabilidade efetiva a água do mar (mD)	83,6	78,6	87,2
Massa de água do mar após saturação com petróleo (g)	9,02	10,03	9,30
Massa de petróleo após saturação (OOIP) (g)	10,94	13,21	12,43
Massa de petróleo extraído na recuperação convencional (g)	5,49	6,22	5,47
Fator de recuperação com água do mar (%)	50,18	47,09	43,99
Massa de petróleo residual após recuperação convencional (g)	5,45	6,99	6,96
Tensoativo utilizado na solução em água do mar para recuperação avançada	PBN	PHN	PJN
Massa de petróleo recuperado com as soluções de tensoativos (g)	0,82	1,27	2,61
Fator de recuperação de petróleo com as soluções de tensoativos em água do mar, com relação ao OOIP (%)	7,49	9,65	20,97
Fator de recuperação total do OOIP (%)	57,67	56,74	64,96
Massa de petróleo residual após recuperação convencional e avançada (g)	4,63	5,71	4,35

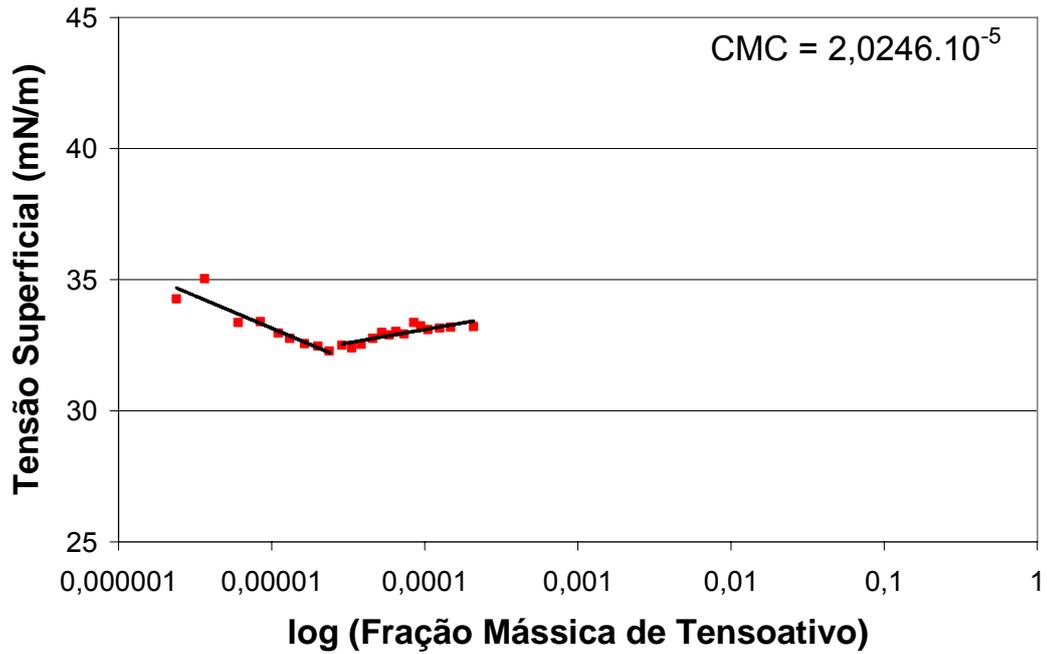
Anexo II. Gráfico da CMC para os tensoativos não-iônicos utilizados no estudo



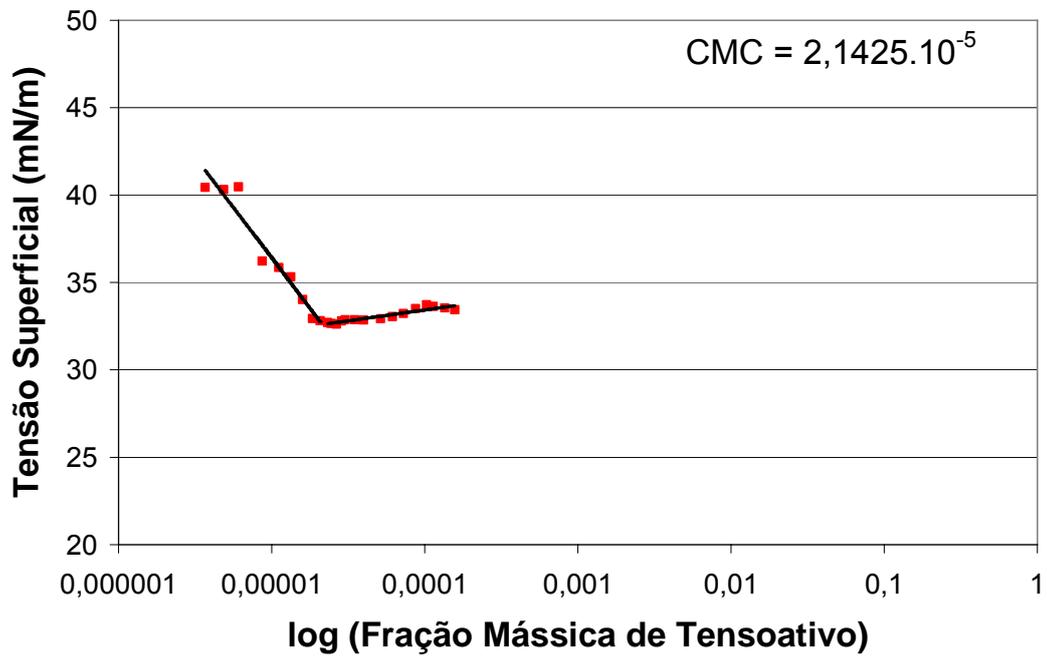
CMC para o tensoativo PAN em água do mar a 25°C.



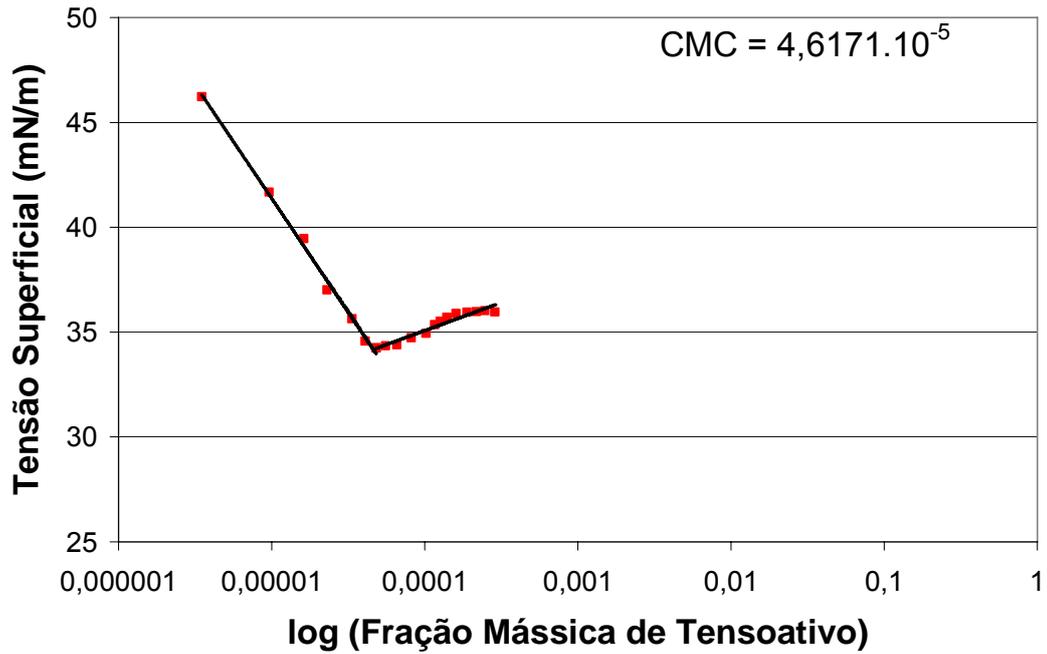
CMC para o tensoativo PBN em água do mar a 25°C.



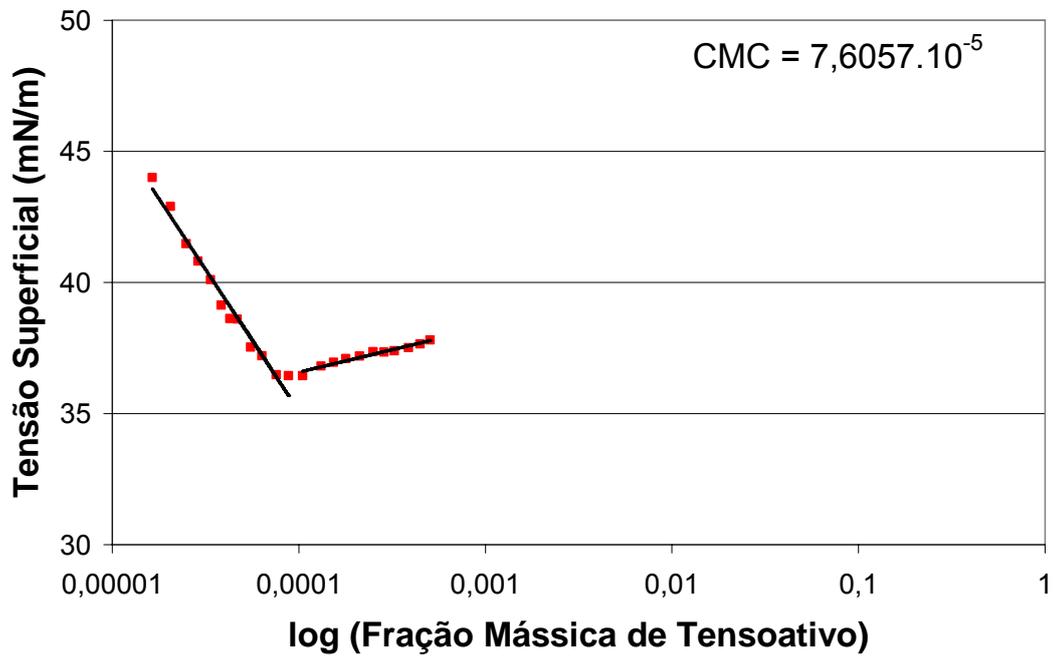
CMC para o tensoativo PCN em água do mar a 25°C.



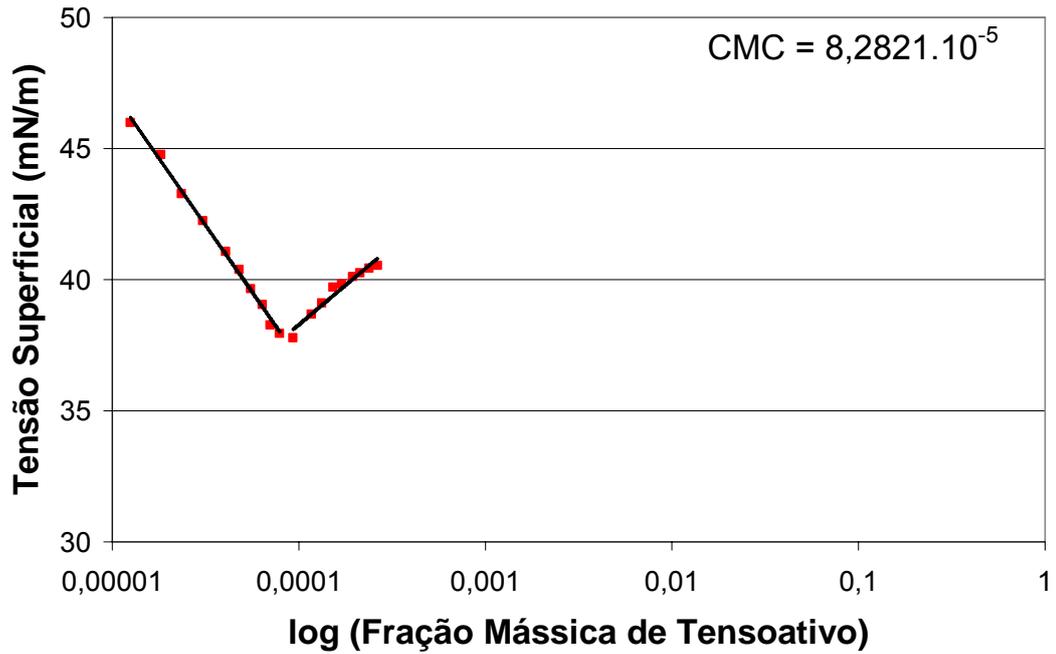
CMC para o tensoativo PDN em água do mar a 25°C.



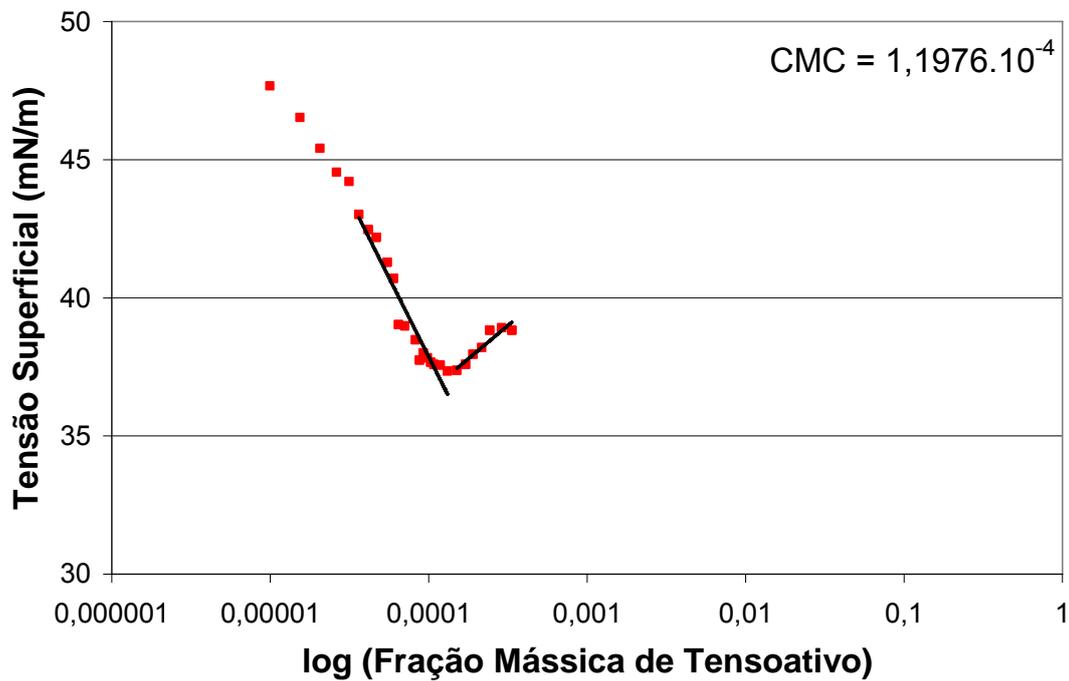
CMC para o tensoativo PEN em água do mar a 25°C.



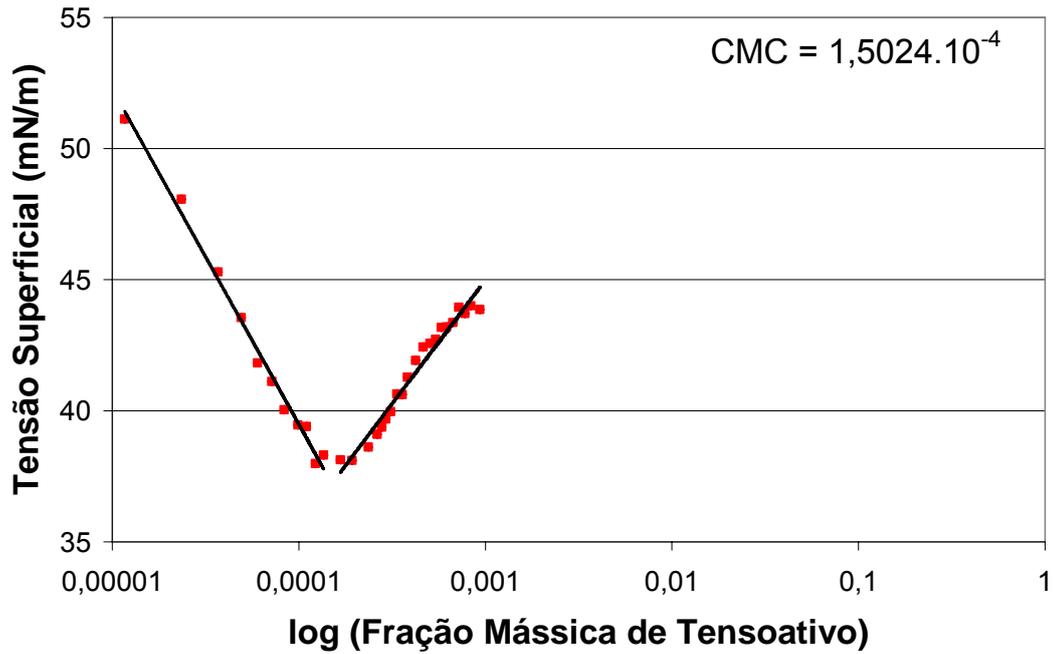
CMC para o tensoativo PFN em água do mar a 25°C.



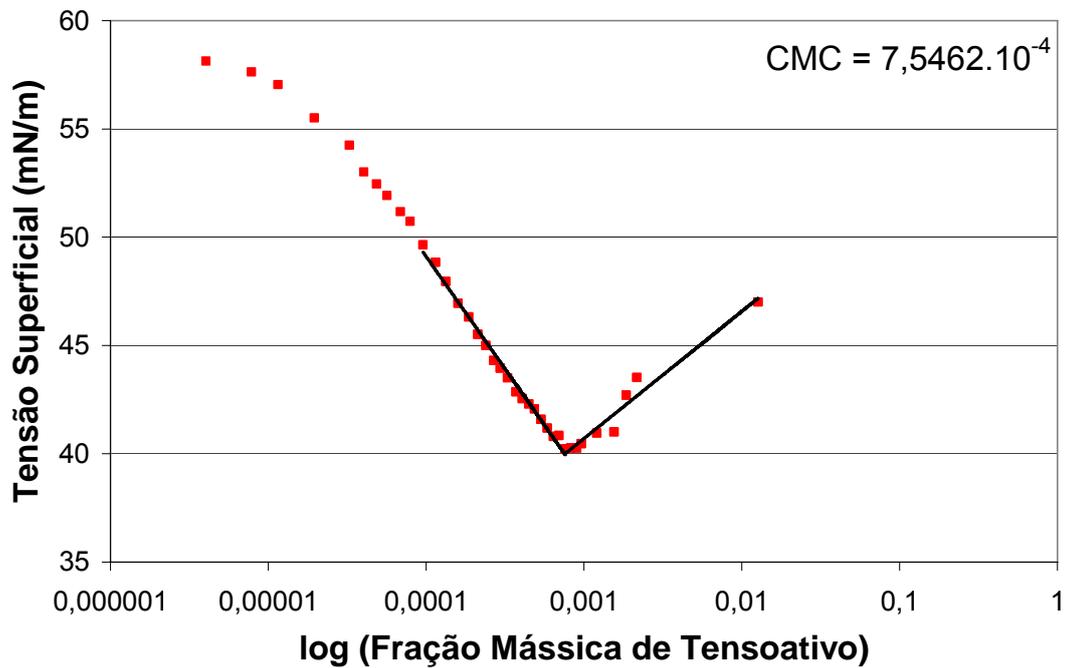
CMC para o tensoativo PGN em água do mar a 25°C.



CMC para o tensoativo PHN em água do mar a 25°C.



CMC para o tensoativo PIN em água do mar a 25°C.



CMC para o tensoativo PJJ em água do mar a 25°C.