

## *Tese de Doutorado*

# **AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE FLUIDOS MICELARES NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO**

**Francisco Klebson Gomes dos Santos**

**Natal, agosto de 2009**

**Francisco Klebson Gomes dos Santos**

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE FLUIDOS  
MICELARES NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE  
PETRÓLEO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto e coorientação da Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Tereza Neuma de Castro Dantas.

Natal/RN  
Agosto/2009

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

Santos, Francisco Klebson Gomes dos.

Avaliação do comportamento de fluidos micelares na recuperação avançada de petróleo / Francisco Klebson Gomes dos Santos. – Natal, 2009.

116 f. : il.

Orientador: Eduardo Lins de Barros Neto.

Co-orientadora: Tereza Neuma de Castro Dantas.

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

1. Petróleo – Recuperação avançada – Tese. 2. Tensoativos – Tese. 3. Soluções micelares – Tese. 4. Rochas e fluidos – Propriedades – Tese. I. Barros Neto, Eduardo Lins de. II. Dantas, Tereza Neuma de Casto. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 665.6(043.2)

SANTOS, Francisco Klebson Gomes - Avaliação do comportamento de fluidos micelares na recuperação avançada de petróleo. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Áreas de concentração: Processos de Separação e Tecnologia de Tensoativos.

Orientadores: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Tereza Neuma de Castro Dantas

---

**RESUMO:** Em campos de óleos pesados há uma grande dificuldade de escoamento do óleo do reservatório até o poço, tornando sua produção mais difícil e de alto custo. A maior parte dos volumes originais de óleo encontrados no mundo é considerada irrecuperável pelos métodos convencionais. A injeção de soluções micelares propicia uma atuação direta nas propriedades interfaciais do óleo, provocando um aumento da recuperação. O objetivo desse trabalho foi estudar e selecionar soluções micelares capazes de diminuir as interações interfaciais entre os fluidos e a formação, visando o aumento da produção. A seleção das soluções micelares foi feita a partir de tensoativos comerciais e sintetizados em laboratório, baseado em propriedades intrínsecas dessas moléculas, para se realizar uma recuperação avançada de petróleo. Reservatórios de petróleo foram simulados a partir de *plugs* de arenito da formação Botucatu – Bacia do Paraná. Foram realizados, dentre outros, ensaios de recuperação convencional e avançada de petróleo com as soluções micelares. Os principais resultados mostram que todas as soluções micelares foram capazes de recuperar o óleo, e que a solução micelar preparada com tensoativo aniônico SB, em solução 2% KCl, apresentou maior fator de recuperação dentre as demais. Foi realizada, também, uma análise econômica, com a solução de tensoativo SB. Injetando-se 20% do volume poroso de solução micelar, seguida de injeção de salmoura, o acréscimo de recuperação de petróleo pode chegar a uma fração de recuperação de 81% ao longo do 3º volume poroso injetado. O acréscimo do custo do tensoativo à água de injeção representa um valor de R\$ 7,50/tonelada de fluido injetado.

---

**Palavras-chave:** Recuperação avançada de petróleo; tensoativos; soluções micelares.

---

## Francisco Klebson Gomes dos Santos

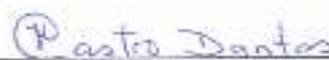
### Avaliação do comportamento de fluidos micelares na recuperação avançada de petróleo

*Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.*

Aprovado em 21 de agosto de 2009.



Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto  
(DEQ/UFRN)



Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas  
(DQ/UFRN)



Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto  
(DEQ/UFRN)



Dra. Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura  
(NTI/UFRN)



Profa. Dra. Vanessa Cristina Santanna  
(DTQA/CT/UFPB)



Profa. Dra. Geraldine Angélica Silva da Nóbrega  
(IF/BA)

## **Abstract**

In heavy oil fields there is a great difficulty of the oil to flow from the reservoir to the well, making its production more difficult and with high cost. Most of the original volumes of oil found in the world are considered unrecoverable by the use of the current methods. The injection of micellar solutions has a direct action in the oil interfacial properties, resulting in an enhanced oil recovery. The objective of this research was the study and selection of micellar solutions with ability to decrease the interfacial interactions between fluids and reservoir formation, increasing oil production. The selected micellar solutions were obtained using commercial surfactants and surfactants synthesized in laboratory, based on the intrinsic properties of these molecules, to use in the enhanced oil recovery. Petroleum Reservoirs were simulated using sandstone plugs from Botucatu formation. Experiments with conventional and enhanced oil recovery techniques were accomplished. The obtained results showed that all micellar solutions were able to enhance oil recovery, and the micellar solution prepared with a SB anionic surfactant, at 2% KCl solution, showed the best recovery factor. It was also accomplished an economic analysis with the SB surfactant solution. With the injection of 20% porous volume of micellar solution, followed by brine injection, the increment in petroleum recovery can reach 81% recovery factor in the 3rd porous volume injected. The increment in the total cost by the addition of surfactant to the injection water represents R\$ 7.50/ton of injected fluid.

**Keywords:** Enhanced oil recovery; surfactants; micellar solutions.

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar, agradeço a Deus.

Aos meus pais, Nidério e Aurimar, pela educação, pelo preparo para a vida, pelo orgulho que me proporcionam ao se orgulharem das minhas conquistas. Às minhas irmãs: Auridéria, Andarair e Aline, pela compreensão, apoio e incentivo.

Aos meus orientadores, Professor Dr. Eduardo Lins de Barros Neto e Professora Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas, não só pela orientação na execução deste trabalho, mas, principalmente, pela amizade, apoio e incentivo dedicado desde o meu primeiro dia nesta Instituição.

Ao Professor Dr. Afonso Avelino Dantas Neto, pelo apoio indispensável a essa pesquisa.

À Dra. Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura, um exemplo profissional, por sua valiosa contribuição em todas as etapas da pesquisa.

Às professoras, Dra. Vanessa Cristina Santanna, do DTQA/CT/UFPB, e Dra. Geraldine Angélica Silva da Nóbrega, do IFET/BA, pela valiosa contribuição prestada, como membros da banca examinadora.

Aos funcionários do PPGEq, Mazinha e Medeiros, por toda a atenção devida.

A Juan Vinícius, Roseane e Renata, alunos de Engenharia Química, pela dedicação e colaboração no laboratório.

Aos amigos: Batista, Manoel, Kelly, Liana, Érika, Klis, Paula, Leocádia, Marta Lígia, Shirlle, Alcides, Cláudia, Keila e demais colegas do laboratório.

# Sumário

<b>1. Introdução.....</b>	<b>2</b>
<b>2. Aspectos teóricos .....</b>	<b>5</b>
2.1. O petróleo .....	5
2.2. Propriedades das rochas e fluidos.....	5
2.2.1. Porosidade .....	6
2.2.2. Saturação .....	6
2.2.3. Permeabilidade .....	7
2.2.4. Mobilidade.....	8
2.2.5. Molhabilidade.....	8
2.2.6. Grau API (°API) .....	9
2.3. Métodos de recuperação .....	9
2.3.1. Métodos convencionais de recuperação .....	10
2.3.2. Métodos especiais de recuperação.....	10
2.3.2.1. Métodos térmicos .....	11
2.3.2.2. Métodos miscíveis .....	11
2.3.2.3. Métodos químicos .....	11
2.4. Tensoativos.....	12
2.4.1. Tensoativos catiônicos.....	13
2.4.2. Tensoativos aniônicos.....	13
2.4.3. Tensoativos anfóteros .....	14
2.4.4. Tensoativos não-iônicos .....	14
2.4.5. Micelas .....	14
2.4.5.1. Formação das micelas.....	16
2.4.6. Balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) .....	17
2.4.7. Saturação de tensoativo na interface – área de empacotamento.....	18
2.4.8. Adsorção de tensoativos na rocha-reservatório.....	19
2.5. Estudo reológico dos fluidos .....	21
<b>3. Estado da arte.....</b>	<b>25</b>
<b>4. Metodologia experimental.....</b>	<b>33</b>
4.1. Reagentes utilizados .....	33
4.2. Equipamentos utilizados.....	34
4.3. Tensoativos.....	35
4.3.1. Tensoativos não-iônicos .....	35
4.3.1.1. Tensoativos do grupo nonilfenol etoxilado .....	35
4.3.1.2. Tensoativos do grupo álcool laurílico etoxilado.....	36
4.3.2. Tensoativos iônicos .....	37
4.3.1.1. Reação de saponificação.....	39
4.3.1.2. Síntese dos tensoativos iônicos .....	39
4.4. Determinação do ponto de Kraft dos tensoativos iônicos .....	40

4.5. Determinação do ponto de turbidez dos tensoativos não-iônicos.....	41
4.6. Determinação da concentração micelar crítica ( <i>cmc</i> ).....	42
4.7. Estudo reológico dos fluidos .....	45
4.8. Determinação da tensão interfacial.....	45
4.9. Determinação da porosidade .....	47
4.10. Sistema de injeção de fluidos .....	48
4.11. Determinação da permeabilidade .....	50
4.12. Fator de recuperação.....	50
4.13. Determinação da quantidade de óleo recuperado .....	50
4.13.1. Análise quantitativa espectrofotométrica .....	50
4.13.2. Análise quantitativa titulométrica (Vogel, 1992) .....	51
4.14. Estudo da adsorção do tensoativo na rocha-reservatório.....	52
<b>5. Resultados e discussão .....</b>	<b>55</b>
5.1. Concentração micelar crítica .....	55
5.2. Ponto de Kraft.....	64
5.3. Ponto de turbidez.....	66
5.4. Saturação de tensoativo na interface – área de empacotamento.....	68
5.5. Estudo reológico dos fluidos .....	70
5.6. Tensão interfacial .....	76
5.7. Análise química do arenito .....	78
5.8. Recuperação avançada de petróleo utilizando soluções micelares.....	78
5.9. Estudo da adsorção do tensoativo na rocha-reservatório .....	84
<b>6. Análise econômica .....</b>	<b>93</b>
<b>7. Conclusões.....</b>	<b>97</b>
<b>Referências bibliográficas .....</b>	<b>100</b>
<b>Anexos .....</b>	<b>109</b>
A1. Publicações .....	109
A2. Gráficos de <i>cmc</i> com todos os valores.....	110

## Lista de tabelas

Tabela 2.1. Valores dos grupos hidrofílicos e lipofílicos usados no cálculo do BHL (Lange, 1999).....	17
Tabela 4.1. Equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais. ....	34
Tabela 4.2. Tensoativos utilizados, do grupo nonilfenol etoxilado, e algumas de suas características.....	36
Tabela 4.3. Tensoativos utilizados, do grupo álcool laurílico etoxilado, e algumas de suas características.....	37
Tabela 4.4. Fórmulas moleculares dos ácidos graxos mais comuns. ....	38
Tabela 4.5. Composição percentual média em ácidos graxos. ....	38
Tabela 4.6. Tensoativos iônicos utilizados e algumas de suas características. ....	40
Tabela 5.5 Valores de viscosidade aparente dos fluidos analisados nas temperaturas de estudo e os parâmetros de Ostwald. ....	74
Tabela 5.6. Dados de tensão interfacial entre as fases aquosa e a fase óleo (petróleo e querosene em razão 2:3) a temperatura ambiente, 25° C.....	76
Tabela 5.7. Análise química do arenito da formação Botucatu.....	78
Tabela 5.8. Fração de recuperação obtida pelo método convencional, pelo método especial utilizando as soluções micelares e, a fração de recuperação total. ....	83
Tabela 5.9. Quantidade de tensoativo adsorvido por tonelada de rocha (g/ton) e coeficiente de transferência de massa (s-1).....	90

## Lista de figuras

Figura 2.1. Formação do agregado micelar (Hinze e Mittal, 1979). .....	15
Figura 2.2. Variação de algumas propriedades físico-químicas. 1) Detergência, 2) Pressão osmótica, 3) Condutividade equivalente, 4) Tensão superficial; em função da concentração do tensoativo. A área hachureada corresponde à <i>cmc</i> (Fendler, 1992). .....	16
Figura 2.3. Representação esquemática do crescimento de agregados para várias regiões em isotermas de adsorção (Somasundaran e Zhang, 2006). .....	20
Figura 4.1. Esquema do <i>plug</i> usado como reservatório. a) rosca e conexão, b) tubo de aço, c) disco acrílico com difusores de fluxo, d) arenito, e) resina, f) visão frontal do disco acrílico com difusores de fluxo. ....	35
Figura 4.2. a) Molécula de sabão, b) Reação de saponificação (Zago Neto e Del Pino, 2006). .....	39
Figura 4.3. Diagrama de fases para um tensoativo em solução aquosa, mostrando a <i>cmc</i> e o ponto de Kraft (Shinoda et al., 1963). .....	41
Figura 4.4. Sistema de medição do ponto de turbidez. a) multímetro, b) termopar, c) misturador com jaqueta térmica, d) banho termostatzado. ....	42
Figura 4.5. Esquema do comportamento de um tensoativo entre as fases fluida e superficial, em função da tensão superficial, indicando a <i>cmc</i> (Manual do tensiômetro K100C, Krüss). .....	43
Figura 4.6. Esquema do tensiômetro usado na determinação da <i>cmc</i> dos tensoativos (Manual do tensiômetro QC 6000, SensaDyne). .....	44
Figura 4.7. Sistema utilizado na determinação das viscosidades das soluções micelares e do óleo. (a) microcomputador com display de dados, (b) reômetro, modelo RIS2000, (c) banho termostatzado. ....	45
Figura 4.8. Sistema de medição de tensão interfacial utilizando o método do anel de Du Noüy. a) fase óleo, b) fase aquosa. ....	46
Figura 4.9. Célula de medição do tensiômetro de gota giratória, SITE100 (Manual do tensiômetro SITE 100, Krüss). .....	47
Figura 4.10. Esquema do porosímetro. a) célula 1, b) célula 2, c) peças de aço utilizadas como padrões de volumes, d) bomba positiva, e) manômetro, f) cilindro de nitrogênio, g) transdutor de pressão. ....	48

Figura 4.11. Sistemas de injeção de fluidos nos plugs, exibidos em quatro etapas: injeção de salmoura, injeção de óleo, recuperação com salmoura e recuperação com solução micelar, respectivamente. (a) 1ª etapa, (b) 2ª etapa, (c) 3ª etapa, (d) 4ª etapa.....	49
Figura 5.1. Tensão superficial, $\sigma$ (mN/m), versus concentração do tensoativo R20, $c$ (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de $cmc$ , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl. ....	56
Figura 5.2. Tensão superficial, $\sigma$ (mN/m), versus concentração do tensoativo R23, $c$ (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de $cmc$ , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl. ....	56
Figura 5.3. Tensão superficial, $\sigma$ (mN/m), versus concentração do tensoativo R30, $c$ (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de $cmc$ , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl. ....	57
Figura 5.4. Tensão superficial, $\sigma$ (mN/m), versus concentração do tensoativo R40, $c$ (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de $cmc$ , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl. ....	57
Figura 5.5. Tensão superficial, $\sigma$ (mN/m), versus concentração do tensoativo R100, $c$ (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de $cmc$ , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl. ....	58
Figura 5.6. Tensão superficial, $\sigma$ (mN/m), versus concentração do tensoativo L9, $c$ (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de $cmc$ , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl. ....	59
Figura 5.7. Tensão superficial, $\sigma$ (mN/m), versus concentração do tensoativo L10, $c$ (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de $cmc$ , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl. ....	59
Figura 5.8. Tensão superficial, $\sigma$ (mN/m), versus concentração do tensoativo L23, $c$ (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os	

valores de <i>cmc</i> , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl. ....	60
Figura 5.9. Tensão superficial, $\sigma$ (mN/m), versus concentração do tensoativo OCS, <i>c</i> (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de <i>cmc</i> , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl. ....	61
Figura 5.10. Tensão superficial, $\sigma$ (mN/m), versus concentração do tensoativo SB, <i>c</i> (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de <i>cmc</i> , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl. ....	61
Figura 5.11. Tensão superficial, $\sigma$ (mN/m), versus concentração do tensoativo OSS, <i>c</i> (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de <i>cmc</i> , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl. ....	62
Figura 5.12. Tensão superficial, $\sigma$ (mN/m), versus concentração do tensoativo OGS, <i>c</i> (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de <i>cmc</i> , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl. ....	62
Figura 5.13. Tensão superficial, $\sigma$ (mN/m), versus concentração do tensoativo OMS, <i>c</i> (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de <i>cmc</i> , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl. ....	63
Figura 5.14. Curva de solubilidade para o tensoativo SB (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl. ....	65
Figura 5.15. Curva de solubilidade para o tensoativo OGS (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl. ....	66
Figura 5.16. Comportamento do ponto de turbidez com a variação da concentração de tensoativo em solução aquosa - (a) nonilfenol, (b) álcool laurílico; e com a variação da concentração de KCl, em concentração constante de tensoativo, 30% acima da <i>cmc</i> (c) nonilfenol, (d) álcool laurílico. ....	67
Figura 5.17. Relação entre a tensão de cisalhamento (Pa) e a taxa de deformação ( $s^{-1}$ ) para o óleo (petróleo/querosene em razão 2:3) nas temperaturas de 30°C, 50°C e 70°C. ....	70

Figura 5.18. Relação entre a tensão de cisalhamento (Pa) e a taxa de deformação ( $s^{-1}$ ) nas temperaturas de 30°C, 50°C e 70°C para soluções micelares - solução KCl 2% e tensoativo numa concentração 30% acima da <i>cmc</i> - (a) R20, (b) R23, (c) R30, (d) R40, (e) R100.....	71
Figura 5.19. Relação entre a tensão de cisalhamento (Pa) e a taxa de deformação ( $s^{-1}$ ) nas temperaturas de 30°C, 50°C e 70°C para soluções micelares - solução KCl 2% e tensoativo numa concentração 30% acima da <i>cmc</i> - (a) L9, (b) L10, (c) L23.....	72
Figura 5.20. Relação entre a tensão de cisalhamento (Pa) e a taxa de deformação ( $s^{-1}$ ) nas temperaturas de 30°C, 50°C e 70°C para soluções micelares - solução KCl 2% e tensoativo numa concentração 30% acima da <i>cmc</i> - (a) OGS, (b) OSS, (c) OMS, (d) OCS, (e) SB. ..	73
Figura 5.21. Recuperação avançada de petróleo. Fração recuperada de óleo por volume poroso injetado, utilizando a solução micelar: tensoativo R20, 1%, em massa. ....	79
Figura 5.22. Recuperação avançada de petróleo. Fração recuperada de óleo por volume poroso injetado, utilizando a solução micelar: tensoativo L10 30% %, 1%, em massa.....	80
Figura 5.23. Recuperação avançada de petróleo. Fração recuperada de óleo por volume poroso injetado, utilizando a solução micelar: tensoativo SB 30% acima da <i>cmc</i> , em solução 2% KCl. ....	80
Figura 5.24. Recuperação avançada de petróleo. Fração recuperada de óleo por volume poroso injetado, utilizando a solução micelar: tensoativo OSS 30% acima da <i>cmc</i> , em solução 2% KCl. ....	81
Figura 5.25. Recuperação avançada de petróleo. Fração recuperada de óleo por volume poroso injetado, utilizando a solução micelar: tensoativo OGS 30% acima da <i>cmc</i> , em solução 2% KCl. ....	81
Figura 5.26. Recuperação avançada de petróleo. Fração recuperada de óleo por volume poroso injetado, utilizando a solução micelar: tensoativo OMS 30% acima da <i>cmc</i> , em solução 2% KCl. ....	82
Figura 5.27. Recuperação avançada de petróleo. Fração recuperada de óleo por volume poroso injetado, utilizando a solução micelar: tensoativo OCS 30% acima da <i>cmc</i> , em solução 2% KCl. ....	82
Figura 5.28. Curva de operação e curva de equilíbrio para solução micelar: tensoativo OCS 30% acima da <i>cmc</i> , em solução 2% KCl. ....	85
Figura 5.29. Curva de operação e curva de equilíbrio para solução micelar: tensoativo OSS 30% acima da <i>cmc</i> , em solução 2% KCl. ....	86
Figura 5.30. Curva de operação e curva de equilíbrio para solução micelar: tensoativo OGS 30% acima da <i>cmc</i> , em solução 2% KCl. ....	86

Figura 5.31. Curva de operação e curva de equilíbrio para solução micelar: tensoativo SB 30% acima da <i>cmc</i> , em solução 2% KCl.....	87
Figura 5.32. Curva de ruptura para solução micelar: tensoativo OCS 30% acima da <i>cmc</i> , em solução 2% KCl.....	88
Figura 5.33. Curva de ruptura para solução micelar: tensoativo OSS 30% acima da <i>cmc</i> , em solução 2% KCl.....	88
Figura 5.34. Curva de ruptura para solução micelar: tensoativo SB 30% acima da <i>cmc</i> , em solução 2% KCl.....	89
Figura 5.35. Curva de ruptura para solução micelar: tensoativo OGS 30% acima da <i>cmc</i> , em solução 2% KCl.....	89
Figura 6.1. Recuperação obtida: ( ) pelo método convencional; (●) injeção de 20% do volume poroso de solução micelar (tensoativo SB, 30% acima da <i>cmc</i> em solução 2% KCl); (Δ) sequência da injeção de salmoura (solução 2% KCl) após a injeção de 20% de volume poroso de solução micelar.....	94
Figura 6.2 Influência do custo de injeção da solução de tensoativo no barril de petróleo por volume poroso injetado na recuperação do petróleo.....	95
Figura A1. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo R20, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).....	110
Figura A2. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo R23, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).....	110
Figura A3. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo R30, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).....	111
Figura A4. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo R40, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).....	111
Figura A5. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo R100, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).....	112
Figura A6. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo L9, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).....	112

Figura A7. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo L10, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).....	113
Figura A8. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo L23, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).....	113
Figura A9. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo OCS, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).....	114
Figura A10. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo SB, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).....	114
Figura A11. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo OSS, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).....	115
Figura A12. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo OGS, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).....	115
Figura A13. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo OMS, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).....	116

## Lista de símbolos

$S_f$  - Saturação do fluido

$S_g$  - Saturação de gás

$S_o$  - Saturação de óleo

$S_{or}$  - Saturação de óleo residual

$S_w$  - Saturação de água

$V_g$  - Volume de gás

$V_o$  - Volume de óleo

$V_w$  - Volume de água

$V_p$  - Volume poroso

$K$  - Permeabilidade absoluta

$\mu$  - Viscosidade

$\mu_g$  - Viscosidade do gás

$\mu_o$  - Viscosidade do óleo

$\mu_w$  - Viscosidade da água

$L$  - Comprimento do meio poroso

$A$  - Área aberta ao fluxo da seção reta do meio poroso

$Q$  - Vazão através do meio poroso

$P_1$  - Pressão na entrada do volume poroso

$P_2$  - Pressão na saída do volume poroso

$k_g$  - Permeabilidade efetiva ao gás

$k_o$  - Permeabilidade efetiva ao óleo

$k_w$  - Permeabilidade efetiva à água

$S_{or}$  - Saturação de óleo residual

$k_{rg}$  - Permeabilidade relativa ao gás

$k_{ro}$  - Permeabilidade relativa ao óleo

$k_{rw}$  - Permeabilidade relativa à água

$\lambda_o$  - Mobilidade do óleo

$\lambda_g$  - Mobilidade do gás

$\lambda_w$  - Mobilidade da água

$\gamma_{SG}$  - Tensão interfacial entre a fase sólido/gás

$\gamma_{SL}$  - Tensão interfacial entre a fase sólido/liquido

$\gamma_{LG}$  - Tensão interfacial entre a fase líquido/gás

$\sigma_{LSG}$  - Coeficiente de espalhamento

$\theta$  - Ângulo de contato entre a fase líquido/gás

$\phi$  - Porosidade

FR - Fator de recuperação de petróleo

MC - Método Convencional

ME - Método Especial

FR<sub>total</sub> - Fator de recuperação total

FR<sub>MC</sub> - Fator de recuperação obtido pelo método convencional

FR<sub>ME</sub> - Fator de recuperação obtido pelo método especial

MR<sub>MC</sub> - Massa de óleo recuperada pelo método convencional

MR<sub>ME</sub> - Massa de óleo recuperada pelo método especial

M<sub>total injetada</sub> - Massa total de OOIP

## **Lista de siglas**

API - *American Petroleum Institute*

BHL - Balanço Hidrofílico-Lipofílico

BSW – *Basic sediment and water* – mede a quantidade de água no petróleo

*cmc* - Concentração Micelar Crítica

CNTP - Condições Normais de Temperatura e Pressão

MEVA - Microscopia Eletrônica de Varredura Ambiental

OOIP - Óleo original *in place*

pH - Potencial hidrogeniônico

ppm - Partes por milhão

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

USBM - *US Bureau of Mines*

---

---

# Capítulo 1

## Introdução

---

---

# **1. Introdução**

Ao longo do tempo a produção de petróleo em um reservatório vai diminuindo, não só pela redução do volume de óleo no reservatório e queda de pressão, mas, também, pela mudança gradual das propriedades físico-químicas do óleo, por exemplo, viscosidade e densidade. Esta mudança dificulta o escoamento do óleo através do reservatório até o poço e sua produção se torna cada vez mais difícil e de alto custo. Por isto, em alguns casos, o reservatório pode até ser considerado inviável do ponto de vista econômico, mesmo contendo ainda até 70% do óleo original.

Apesar do grande desenvolvimento tecnológico da indústria do petróleo, a maior parte dos volumes originais de óleo encontrados no mundo é considerada irrecuperável pelos métodos atuais, incluindo os de recuperação secundária. A eficiência de recuperação dos projetos de recuperação secundária bem-sucedidos pode ser superior a 60%, embora o valor mais frequente seja de 30 a 50%, para os métodos convencionais (Rosa et al., 2006).

A partir deste problema é que surge a necessidade do desenvolvimento de tecnologias que permitam melhorar o escoamento e reduzir os custos de operação para, assim, viabilizar a produção de óleo no reservatório. Dentre os métodos existentes de recuperação avançada, sugerimos a injeção de tensoativos, pois os mesmos possuem características que propiciam uma atuação direta nas propriedades interfaciais do óleo, provocando um aumento da recuperação no reservatório.

Baseado no exposto, este trabalho tem como objetivo estudar e selecionar tensoativos derivados da indústria do petróleo, de óleos vegetais e gordura animal, capazes de diminuir as interações interfaciais entre os fluidos, para assim proporcionar um melhoramento do escoamento do petróleo no reservatório, aumentando a produção.

Nesse trabalho são utilizados tensoativos iônicos e não-iônicos. Os tensoativos não-iônicos são adquiridos comercialmente, enquanto que os tensoativos iônicos são sintetizados em laboratório. O comparativo entre estes grupos de tensoativos permite uma melhor análise no processo de recuperação de petróleo, analisando as características intrínsecas dos tensoativos em solução, assim como fatores associados, tais como: salinidade, temperatura, viscosidade e perdas por adsorção, verificando as interferências que causam as baixas recuperações.

Os tensoativos iônicos, carboxilatos de ácidos graxos, além de apresentarem, em geral, os maiores fatores de recuperação, são bastante atrativos do ponto de vista

econômico, podendo ser obtidos através da saponificação de óleos vegetais e gordura animal.

Outra grande vantagem desses tensoativos iônicos é que os mesmos não possuem cadeia carbônica ramificada nem grupo aromático ligado à sua cadeia. Os compostos que apresentam essas características tornam-se resistentes à biodegradação, pois a ramificação forma pontos de impedimento da oxidação e reduz os elétrons disponíveis para a ação das desidrogenases específicas (Okpokwasili e Olisa, 1991). Além disso, os ácidos carboxílicos possuem estabilidade térmica (Leite, 1995), podendo suportar temperaturas elevadas.

A seguir estão apresentados: o Capítulo 2, abrangendo os aspectos teóricos relacionados à pesquisa; o Capítulo 3, envolve a apresentação e discussão de alguns trabalhos relacionados à recuperação avançada de petróleo, encontrados na literatura; o Capítulo 4, apresenta a metodologia utilizada; o Capítulo 5, onde são descritos os resultados experimentais obtidos, assim como a discussão dos mesmos; o Capítulo 6, aborda uma avaliação econômica do processo; e, por final, o Capítulo 7, onde são feitas as conclusões e considerações finais.

---

## Capítulo 2

### Aspectos teóricos

---

## 2. Aspectos teóricos

Nesse capítulo são apresentados os aspectos teóricos referentes aos assuntos abordados nessa tese, como: petróleo, propriedades da rocha-reservatório e dos fluidos, métodos de recuperação de petróleo, tensoativos e reologia de fluidos.

### 2.1. O petróleo

A origem da palavra petróleo vem do latim: *petra* + *oleum* (pedra + óleo). De acordo com Cardoso (2005), o petróleo tem origem a partir da decomposição da matéria orgânica resultante de restos de animais e plantas, juntamente com a acumulação de sedimentos que posteriormente formam as rochas sedimentares e que ao longo do tempo sofreram ações bacterianas e químicas, ativadas pelo aumento de pressão e temperatura, dando origem aos hidrocarbonetos.

Dessa forma, o petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos, podendo variar desde um composto com um único átomo de carbono, até outros de estrutura complexa e com mais de sessenta átomos de carbono. Podem também ser encontrados outros elementos, além do carbono e do hidrogênio, como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais.

As características do petróleo podem variar bastante, dependendo da matéria orgânica que o originou. As principais são, conforme Martins (2003), a densidade do óleo, o tipo de hidrocarboneto predominante na mistura e o teor de enxofre.

### 2.2. Propriedades das rochas e fluidos

O conhecimento de algumas propriedades das rochas e dos fluidos é de fundamental importância no desenvolvimento de qualquer trabalho no escopo da engenharia de reservatórios. Mostraremos a seguir algumas propriedades das rochas e dos fluidos, como: porosidade, saturação, permeabilidade, mobilidade, molhabilidade e grau API.

### 2.2.1. Porosidade

A porosidade é uma das mais importantes propriedades das rochas na engenharia de reservatórios, já que ela indica 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, como mostra a Equação 2.1.

$$\phi = V_v / V_t \quad (2.1)$$

sendo  $\phi$  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 pelo símbolo  $V_p$  (Rosa et al., 2006).

O volume total ocupado por uma rocha reservatório é a soma do volume dos materiais sólidos e do volume dos espaços vazios existentes entre eles. O volume de espaços vazios é também chamado de volume poroso. A porosidade da rocha fornece espaços para a acumulação de óleo e gás, além de fornecer à rocha capacidade de absorver e reter fluidos (Allen e Roberts, 1993).

Porosidade absoluta, Equação 2.1, é a razão entre o volume de todos os poros, interconectados ou não, e o volume total da rocha. A porosidade absoluta não é útil na caracterização de reservatórios, pois alguns poros podem estar isolados e não conectados aos canais porosos do reservatório (Mohaghegh et al., 1996). À razão entre o volume dos poros interconectados e o volume total da rocha dá-se o nome de porosidade efetiva.

O valor de porosidade mais importante é a porosidade efetiva, pois esta representa o volume máximo de fluidos que pode ser extraído da rocha. A porosidade efetiva é determinada somente em laboratório (Mohaghegh et al., 1996 e Craft e Hawkins, 1991). A porosidade pode ser expressa em fração ou em porcentagem.

Os valores de porosidade mais comuns das rochas-reservatório variam de 5 a 35%, concentrando-se na faixa de 15 a 30%.

### 2.2.2. Saturação

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

quantidades dos diferentes fluidos definem o valor econômico de um reservatório (Rosa et al., 2006).

Defini-se saturação de um determinado fluido em um meio poroso como sendo a fração ou porcentagem do volume de poros ocupada pelo fluido. Assim, em termos de fração, a saturação é calculada utilizando a Equação 2.2:

$$S_f = \frac{V_f}{V_p} \quad ((2.2))$$

sendo  $S_f$  é a saturação do fluido,  $V_f$  o volume do fluido e  $V_p$  o volume poroso. Em termos de porcentagem, utiliza-se a Equação 2.3:

$$S_f (\%) = \frac{V_f}{V_p} \times 100\% \quad ((2.3))$$

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

### 2.2.3. 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).

A medida da capacidade de uma rocha permitir o fluxo de fluidos é chamada permeabilidade. A equação de maior utilização prática para o estudo do fluxo de fluidos em meios porosos foi formulada por Henry Darcy, em 1856, ao estudar problemas de tratamento de água através de filtros de areia. Essa equação, quando adaptada para exprimir o fluxo de fluidos viscosos, pode ser assim expressa: “A vazão através de um meio poroso é proporcional à área aberta ao fluxo e ao diferencial de pressão, e inversamente proporcional ao comprimento e à viscosidade” (Rosa et al., 2006).

As permeabilidades efetivas aos fluidos dependem das saturações de cada um dos fluidos no meio poroso. A cada valor de saturação de um fluido corresponde um valor de permeabilidade efetiva àquele fluido.

Para ser comercial, o petróleo deve fluir a várias dezenas de milidarcys (mD). Abaixo de 1mD a permeabilidade é baixa, entre 1 e 10mD a permeabilidade é regular, entre 10 e 100mD a permeabilidade é boa, entre 100 e 1000mD a permeabilidade é muito boa e acima de 1000mD a permeabilidade é excelente.

#### 2.2.4. Mobilidade

Para um determinado fluido a mobilidade é a relação entre a permeabilidade efetiva deste fluido e sua viscosidade. Por exemplo, a mobilidade do óleo é dada por  $\lambda_o = k_o / \mu_o$  e a da água por  $\lambda_w = k_w / \mu_w$ . A razão de mobilidade é definida pela razão  $\lambda_w / \lambda_o$ . Quanto maior for a razão de mobilidade, menor será a eficiência de deslocamento de óleo, uma vez que, devido à sua maior mobilidade, o fluido injetado tenderá a “furar” o banco de óleo, criando caminhos preferenciais entre os poços injetores e os produtores (Thomas, 2001).

#### 2.2.5. Molhabilidade

Os grãos da rocha matriz são cobertos por um filme de água, permitindo que hidrocarbonetos ocupem os espaços porosos. A molhabilidade do reservatório é de difícil determinação porque o processo de corte de *plugs* e de preparação destes para ensaios em laboratório pode alterar as características de molhabilidade (Allen e Roberts, 1993).

A molhabilidade é uma das principais características da formação, pois determina a eficiência da produção de hidrocarbonetos. Em geral, a formação molhável a água favorece a produção de óleo muito acima da de água (Maitland, 2000).

Há vários experimentos para medir a molhabilidade de um meio poroso. Os ensaios Amott e *US Bureau of Mines* (USBM) são os métodos quantitativos mais utilizados para análise de *plugs*. Entretanto, estes métodos não distinguem tipos diferentes de molhabilidade como a fracional ou a mista. Já medidas de relaxação utilizando a ressonância magnética nuclear (RMN) para caracterizar a molhabilidade são baseadas em observações de que as superfícies do meio poroso contribuem muito para as taxas de relaxação dos fluidos nos poros e que a RMN é sensível a detalhes dos filmes de fluido na superfície (Guan et al., 2002).

Recentemente, foi verificado em laboratório - testes realizados com uma formação de calcário - que certos tensoativos adicionados à salmoura são capazes de modificar a molhabilidade de molhável a óleo para molhável a água (Standnes e Austad, 2000).

Standnes e Austad (2003) estudaram o mecanismo químico responsável pela alteração da molhabilidade na formação, de baixa permeabilidade, causada por tensoativos presentes na fase aquosa.

O estudo da molhabilidade e da distribuição de fluidos no meio poroso tem sido realizado também por microscopia eletrônica de varredura ambiental (MEVA). Este método consiste na visualização de amostras de rocha com fluidos (óleo e salmoura) sem a utilização de resfriamento. Consequentemente observa-se a dinâmica de embebição do fluido molhante na presença de um fluido não molhante (Combes et al., 1998).

### 2.2.6. Grau API (°API)

O Grau API, do *American Petroleum Institute*, é a forma de expressar a densidade relativa de um óleo ou derivado. A escala API, medida em graus, varia inversamente à densidade relativa, isto é, quanto maior a densidade relativa, menor o grau API. O grau API é maior quando o petróleo é mais leve. Petróleos com °API superior a 30 são considerados leves; entre 21 e 30°API são médios; abaixo de 21°API são pesados; com °API igual ou inferior a 10 são petróleos extra pesados. Quanto maior o grau API, maior o valor do petróleo no mercado.

É representado pela Equação 2.4:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d} - 131,5 \quad (2.4)$$

onde,  $d$  é a densidade relativa do óleo nas condições normais de temperatura e pressão - CNTP (20°C e 1 atm).

O petróleo brasileiro é um petróleo predominantemente médio a pesado.

## 2.3. Métodos de recuperação

Em reservatórios onde as forças capilares, que dificultam o escoamento, são predominantes, faz-se necessário a utilização dos métodos de recuperação, que visam extrair o óleo residual.

A nomenclatura utilizada, segundo Thomas (2001), baseia-se no seguinte critério: para processos cujas tecnologias são bem conhecidas e cujo grau de confiança na aplicação é bastante elevado, como é o caso da injeção de água e da injeção de gás, dá-se o nome de métodos convencionais de recuperação. Para os processos mais complexos e cujas

tecnologias ainda não estão satisfatoriamente desenvolvidas, métodos especiais de recuperação.

Segundo Rosa et al. (2006), nas últimas décadas os métodos de recuperação secundária foram geralmente classificados em métodos convencionais de recuperação secundária (antigamente conhecidos simplesmente como métodos de recuperação secundária) e métodos especiais de recuperação secundária (antigamente denominados de métodos de recuperação terciária). Na literatura em língua inglesa os métodos especiais de recuperação secundária são conhecidos também como métodos de *EOR (Enhanced Oil Recovery)*, que poderia ser traduzido para o português como “recuperação melhorada ou avançada de óleo”.

### **2.3.1. Métodos convencionais de recuperação**

Segundo Green e Willhite (1998), um método de recuperação convencional é aquele que resulta do uso da energia natural presente no reservatório, como principal mecanismo para deslocar o óleo em direção ao poço produtor.

Em um método de recuperação convencional, não se espera que haja interação química ou termodinâmica entre os fluidos, injetado e de reservatório, e nem interação com a formação. Nesse caso, o fluido injetado atua de forma meramente mecânica.

Em muitos casos, principalmente em se tratando de óleo pesado, o fluido injetado perfura o banco de óleo e, direciona-se para os poços produtores. O óleo retido nos poros da zona invadida pela água, denominado óleo residual, é consequência do efeito da capilaridade.

Nos processos convencionais de recuperação, utilizam-se a água e o gás natural como fluidos de injeção. O papel do gás, como método primário ou convencional, é de um simples agente mecânico de deslocamento, não interagindo com os fluidos e nem com a formação.

### **2.3.2. Métodos especiais de recuperação**

A alta viscosidade de frações do óleo e elevadas tensões interfaciais entre a fase aquosa e o óleo fazem com que as frações de recuperação declinem gradativamente. Isso se

deve a formação de caminhos preferenciais, ou perfuração dos bancos de óleo, ou ainda formação de *fingers*. Dessa maneira, certo volume de óleo permanece no reservatório.

Existem alguns métodos especiais de recuperação. Ressaltaremos os métodos térmicos, os miscíveis e os químicos.

#### **2.3.2.1. Métodos térmicos**

O ponto de partida para o desenvolvimento dos métodos térmicos foi baseado na redução da viscosidade com o aumento da temperatura. Com a prática de engenharia, outros métodos foram surgindo.

O calor fornecido ao reservatório de petróleo pode ser fornecido através de um fluido aquecido, ainda na superfície, ou através da queima parcial do óleo dentro do reservatório, conhecido como combustão *in situ*.

#### **2.3.2.2. Métodos miscíveis**

As elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo impossibilitam seu deslocamento. Os métodos miscíveis visam à redução dessa tensão na interface entre os fluidos, aumentando a mobilidade do óleo no meio poroso. A intensidade das tensões interfaciais depende das propriedades dos fluidos (injetado e deslocado) e da rocha-reservatório. Os fluidos que podem ser utilizados para deslocamento miscível são preferencialmente o gás natural (nesse caso o gás é miscível aos fluidos de reservatório), o dióxido de carbono, e o nitrogênio.

#### **2.3.2.3. Métodos químicos**

Nos métodos químicos há uma interação química entre o fluido injetado e os fluidos de reservatório. São eles: a injeção de solução de tensoativos, injeção de microemulsão, injeção solução álcali, injeção de polímeros, dentre outros. Vale salientar que alguns desses métodos poderiam ser enquadrados como métodos miscíveis.

Quando o óleo do reservatório tem viscosidade um pouco elevada, podem-se adicionar polímeros à água de injeção para transformá-la em um fluido que se desloca no meio poroso com a mesma mobilidade que o óleo. Devido a essa semelhança, o fluido injetado em vez de escolher caminhos preferenciais e se dirigir rapidamente para os poços de produção, se difunde mais no meio poroso, aumentando as eficiências de varrido.

Porém, uma vez injetado o material polimérico na rocha-reservatório, os poros da mesma podem ser obstruídos pelo polímero.

A injeção de microemulsão é uma tentativa de se obter um deslocamento miscível com boas eficiências de varrido. É uma mistura com a qual se tem a preocupação com a miscibilidade e com o controle da viscosidade.

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

A injeção de álcali tem a finalidade de reagir com certos ácidos orgânicos presentes na formação, produzindo tensoativo *in situ*. Este tensoativo assim formado provoca uma série de efeitos dentro do reservatório, os quais propiciam um ganho na produção de óleo.

## 2.4. Tensoativos

Os tensoativos, também chamados de surfactantes, são compostos anfifílicos (possuidores de regiões distintas - hidrofóbicas e hidrofílicas), orgânicos ou organometálicos, que formam colóides ou micelas (agregados) em solução.

A definição da palavra surfactante é baseada na contração da frase em inglês - “*surface-active agents*”. Estes possuem uma superfície ativa, devido à concentração de determinadas espécies em uma região interfásica: ar-água, óleo-água ou sólido-líquido (Maniasso, 2001).

Em solução aquosa com tensoativo, a distorção da água pelo grupo hidrofóbico do tensoativo resulta no aumento da energia livre do sistema. Quando este é dissolvido, o trabalho necessário para trazer uma molécula tensoativa para a superfície é menor do que aquele relativo a uma molécula de água. A presença do tensoativo diminui o trabalho necessário para criar uma unidade de área de superfície (superfície de energia livre ou tensão superficial) (Fendler, 1992).

O uso de tensoativos tem sido considerado na indústria do petróleo, na recuperação avançada de petróleo. Os dois principais mecanismos induzidos por tensoativos para recuperação avançada de petróleo são a redução da tensão interfacial e a alteração da molhabilidade (Subhash; Ayirala; Rao, 2004).

Produzir tensões interfaciais ultra baixas é um dos mais importantes mecanismos para recuperação de óleo em se tratando de influxo de tensoativos. Óleo cru, no entanto, são misturas mais complexas, com milhares de composições e que são distintas uma das outras. Tensões interfaciais relacionadas à recuperação avançada dependem de várias variáveis, que vem sendo extensivamente estudadas, dentre elas: pesos moleculares de tensoativos, concentrações de tensoativos, eletrólitos, e álcalis (Zhang; Xu; Qiao, 2004).

A classificação mais comum dos tensoativos é através da carga do grupo hidrofílico. Eles podem ser aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfóteros ou zwitteriônicos.

#### **2.4.1. Tensoativos catiônicos**

A dissociação desses tensoativos em água origina íons carregados positivamente na superfície ativa.

Os principais representantes desta classe são os sais quaternários de amônio. Estes são utilizados principalmente em composições anti-sépticas ou em formulações de amaciantes de roupa e de condicionadores de cabelos.

Curbelo (2006) estudou o processo de recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos catiônicos, aniônicos e não-iônicos. Este autor concluiu que o tensoativo catiônico não obteve bons fatores de recuperação em relação aos tensoativos aniônicos e não-iônicos. Este motivo deve-se ao fato de os íons do tensoativo não interagirem com os íons da rocha-reservatório. Lange (1999) ressalta o fato do uso de apenas tensoativos aniônicos e não-iônicos na recuperação avançada de petróleo, devido esta baixa interação do tensoativo catiônicos com a rocha. Daí o não uso de tensoativos catiônicos nesse trabalho de tese.

#### **2.4.2. Tensoativos aniônicos**

A dissociação desses tensoativos em água origina íons carregados negativamente na superfície ativa.

Dentre os tensoativos aniônicos mais frequentemente utilizados, estão aqueles que possuem sais de ácidos carboxílicos (graxos) monopróticos ou polipróticos com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, ácidos como sulfúrico, sulfônico e fosfórico contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado (Geer; Eylar; Anacker, 1971).

Segundo Lange (1999), os sabões são os mais conhecidos tensoativos aniônicos. Por exemplo, detergentes como o dodecilbenzeno sulfato de sódio é usado como sabão na lavagem de roupas por causa de sua eficiência e baixo custo.

### **2.4.3. Tensoativos anfóteros**

Para os anfóteros (os quais possuem ambos os grupos aniônicos e catiônicos no meio hidrofílico), dependendo do pH da solução e da estrutura, pode prevalecer à espécie aniônica, catiônica ou neutra.

Devido ao seu baixo poder de irritação à pele e aos olhos, têm tido crescente aplicação em produtos para higiene pessoal (Smith e Mittal, 1979).

Os aminoácidos e proteínas são os principais representantes desta classe.

### **2.4.4. Tensoativos não-iônicos**

Esta classe de tensoativos não apresenta moléculas dissociadas em solução aquosa.

Os tensoativos não-iônicos são derivados do polioxietileno e polioxipropileno (de compostos com alquil fenol e álcool, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou polialcoóis, ésteres de carboidratos, amidas de álcoois graxos e óxidos de amidas graxas (Fendler; Day; Fendeler 1972).

Estes tensoativos apresentam características bem particulares, são compatíveis quimicamente com a maioria dos outros tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pelo pH do meio. Esses aspectos combinados aumentam, consideravelmente, suas possibilidades de aplicações, tornando-os bastante atrativos industrialmente.

São bastante utilizados em formulações têxteis como lubrificantes e emulsionantes, xampus medicinais e suaves, detergentes multiusos, detergentes em pó e líquido para lavagem de roupa e louça, retardadores de tingimento, etc.

### **2.4.5. Micelas**

Micelas são agregados moleculares, formados por tensoativos, possuindo ambas as regiões estruturais, hidrofílica e hidrofóbica, que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de certa concentração crítica (*cmc*), formando

grandes agregados moleculares de dimensões coloidais. Abaixo da *cmc*, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros; quando a concentração está abaixo, porém próxima da *cmc*, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas (Hinze e Mittal, 1979) (Figura 2.1).

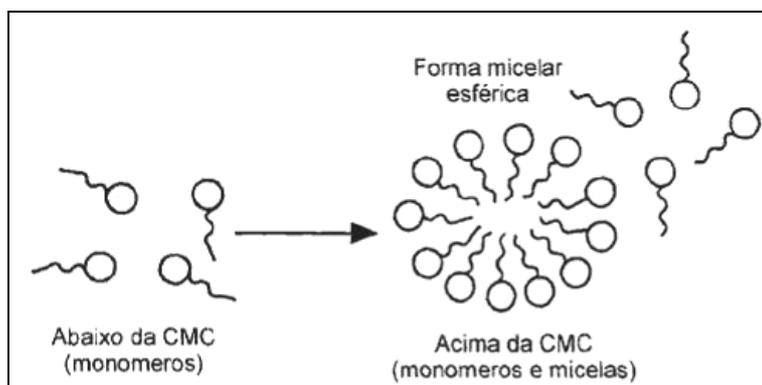


Figura 2.1. Formação do agregado micelar (Hinze e Mittal, 1979).

A combinação destas propriedades distintas, hidrofílica e hidrofóbica, confere à molécula características únicas na dissolução aquosa (Weest e Harwell, 1992; Porter, 1978; Hinze e Mittal, 1979; Pelizzetti e Pramauro, 1985; Quina e Hinze, 1999). Em concentrações acima da *cmc*, as micelas possuem um diâmetro entre 3-6 nm, contendo de 30-200 monômeros. A *cmc* depende da estrutura do tensoativo (tamanho da cadeia do hidrocarboneto) e das condições experimentais (força iônica, contra-íons, temperatura, etc.).

As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reprodutíveis, são destruídas pela diluição com água quando a concentração do tensoativo ficar abaixo da *cmc* (Pelizzetti e Pramauro, 1985).

O processo de formação dos agregados ocorre em um pequeno intervalo de concentrações, e pode ser detectado pela variação brusca produzida em determinadas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do tensoativo, como a tensão superficial, pressão osmótica e condutividade (só para tensoativos iônicos) (Elworthy; Florence; Macfarlane, 1968). Na Figura 2.2, é representada a variação de algumas propriedades e nela pode-se observar a mudança de comportamento que as mesmas experimentam ao alcançar a *cmc* (Fendler, 1992).

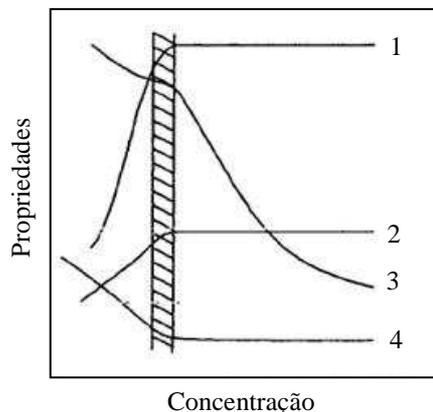


Figura 2.2. Variação de algumas propriedades físico-químicas. 1) Detergência, 2) Pressão osmótica, 3) Condutividade equivalente, 4) Tensão superficial; em função da concentração do tensoativo. A área hachureada corresponde à *cmc* (Fendler, 1992).

#### 2.4.5.1. Formação das micelas

Micelas não são estáticas, elas existem dentro de uma dinâmica de equilíbrio, simplesmente como um agregado dinâmico (Rosen, 1978).

Cada micela é composta por certo número de moléculas de tensoativo, denominado como número de agregação, que rege geralmente o tamanho e a geometria do sistema micelar (Mukerjee e Mysels, 1971). O termo “micela normal” é utilizado para se referir aos agregados de tensoativos em meio aquoso.

A estrutura da micela direta, ou normal, formada, indica que o grupo hidrofílico (cabeça) está direcionado para o contato com a solução aquosa formando uma superfície polar, enquanto que a cadeia linear (cauda) está em sentido inverso ao da água, formando um núcleo central não polar (Rosen, 1978).

A formação de associações de colóides pode também ocorrer em vários solventes não-polares; neste caso, os agregados dos tensoativos são denominados “micelas reversas” ou “micelas invertidas” (Rosen, 1978; Pilpel, 1963). Nos sistemas de micelas reversas, as cabeças polares dos anfífilos estão concentradas no interior do agregado e por esta razão formam um núcleo central hidrofílico.

Uma propriedade importante das micelas é o seu poder de solubilizar os mais variados solutos ou espécies pouco solúveis. A quantidade de soluto solubilizada é, em geral, diretamente proporcional à concentração do tensoativo, desde que a concentração do

tensoativo seja igual ou superior a *cmc* e que existam várias possibilidades de solubilização no sistema micelar (Durham, 1961).

#### 2.4.6. Balanço hidrofílico-lipofílico (BHL)

Uma das principais propriedades decorrentes da natureza anfifílica das moléculas tensoativas é a capacidade de emulsionar uma mistura de dois líquidos imiscíveis. Os tensoativos que apresentam esta característica são particularmente chamados de agentes emulsificantes e atuam facilitando a emulsificação.

Griffin (1954) introduziu a noção semi-empírica de balanço hidrofílico-lipofílico com a finalidade de selecionar o melhor tensoativo a ser utilizado na formulação de uma emulsão. O BHL é uma tentativa de quantificar os efeitos das contribuições das partes polar e apolar 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 destas partes dará a molécula anfifílica características específicas e determinará os tipos de aplicações de cada uma (Berthod, 1983).

Davies e Rideal (1963) propuseram uma estimativa do BHL, para tensoativos iônicos, adicionando uma propriedade intrínseca a cada grupo presente na molécula. O valor do BHL é então calculado pela Equação (2.5):

$$\text{BHL} = \sum_i H_i - \sum_i L_i + 7 \quad (2.5)$$

sendo  $H_i$  e  $L_i$  são os números referentes aos grupos hidrofílicos e lipofílicos, respectivamente.

A Tabela 2.1 mostra os valores dos grupos hidrofílicos e lipofílicos usados no cálculo do BHL.

Tabela 2.1. Valores dos grupos hidrofílicos e lipofílicos usados no cálculo do BHL (Lange, 1999).

Grupo hidrofílico	$H_i$	Grupo lipofílico	$L_i$
-------------------	-------	------------------	-------

-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0,33	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0,15
-OH (anel do sorbitan)	0,5	-CH=	0,475
-O- (éter)	1,28	- CH <sub>2</sub> -	0,475
-OH (livre)	1,9	- CH <sub>3</sub>	0,475
-CO <sub>2</sub> H	2,1	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0,62
-CO <sub>2</sub> R (éster livre)	2,4	-CF <sub>2</sub> -	0,87
Anel de éster sorbitan	6,8	CF <sub>3</sub>	0,87
-N= (amina terciária)	9,4		
-SO <sub>3</sub> Na <sup>+</sup>	11,1		
-CO <sub>2</sub> Na <sup>+</sup>	19,1		
-CO <sub>2</sub> K <sup>+</sup>	21,1		
-SO <sub>4</sub> Na <sup>+</sup>	38,7		

#### 2.4.7. Saturação de tensoativo na interface – área de empacotamento

Como se sabe, em solução aquosa, os tensoativos têm duas tendências: uma de formar agregados micelares e outra de adsorver na interface (Li et al., 2007).

O estudo da adsorção de tensoativo na interface dos fluidos é baseado na equação de adsorção de Gibbs (Attwood e Florence, 1983; Shaw, 1992). A partir dessa equação é possível se prever a concentração de tensoativo em excesso na solução. Tal concentração é obtida a partir da inclinação da reta formada antes da *cmc* (região A-C da Figura 4.5).

$$\Gamma = -\frac{1}{nRT} \left( \frac{d\sigma_e}{d(\ln c)} \right) \quad (2.6)$$

sendo  $n$  é o número de componentes independentes e varia entre 1 e 2,  $\sigma_e$  (mN/m) é a tensão interfacial no equilíbrio em uma concentração de tensoativo  $c$  (mol/L),  $R$  é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K),  $T$  é a temperatura da solução (K) e  $d\sigma_e / d(\ln c)$  é a inclinação da reta formada antes da *cmc*.

De acordo com Eastoe e Dalton (2000)  $n=1$  para tensoativos não-iônicos, moléculas neutras ou tensoativos iônicos na presença de excesso de eletrólito. Assim, a Equação (2.7) fica:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left( \frac{d\sigma_e}{d(\ln c)} \right) \quad (2.7)$$

Para tensoativos iônicos  $n=2$  (Eastoe e Dalton, 2000; Gurkov et al., 2005; Castro Dantas et al., 2002), assumindo neutralidade elétrica na interface. Esse valor pode ser atribuído a um aumento da pressão osmótica na fase aquosa, resultando em um aumento de densidade devido à dissociação dos íons. Como resultado, a equação de Gibbs para tensoativos iônicos é dada pela Equação (2.8).

$$\Gamma = -\frac{1}{2RT} \left( \frac{d\sigma_e}{d(\ln c)} \right) \quad (2.8)$$

A partir dos valores de  $\Gamma$ , estima-se a área superficial por molécula de tensoativo (área de empacotamento na interface), em  $\text{Å}^2$ , denominada por  $A$  e dada pela Equação (2.9):

$$A = \frac{1}{(N_A \Gamma)} \quad (2.9)$$

sendo  $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ , é o número de Avogadro.

A energia livre de micelização para cada tensoativo é calculada usando a Equação (2.10):

$$\Delta G_{\text{mic}} = RT \ln (cmc) \quad (2.10)$$

#### 2.4.8. Adsorção de tensoativos na rocha-reservatório

A injeção de tensoativo é um processo promissor na recuperação avançada de petróleo, porém as perdas por adsorção e precipitação provocam mudanças na molhabilidade e, conseqüentemente, na interação entre os fluidos de reservatório e o fluido injetado.

As mudanças na adsorção e na molhabilidade são causadas principalmente devido à estrutura química dos tensoativos, propriedades da rocha, composição dos fluidos de reservatório e condições da solução injetada, como: salinidade, pH e temperatura (Somasundaran e Zhang, 2006).

A Figura 2.3 ilustra a isoterma de adsorção de tensoativos iônicos de cadeia longa em minerais. A adsorção em várias regiões é explicada considerando interações eletrostáticas, hidrofóbicas e micelares no sistema.

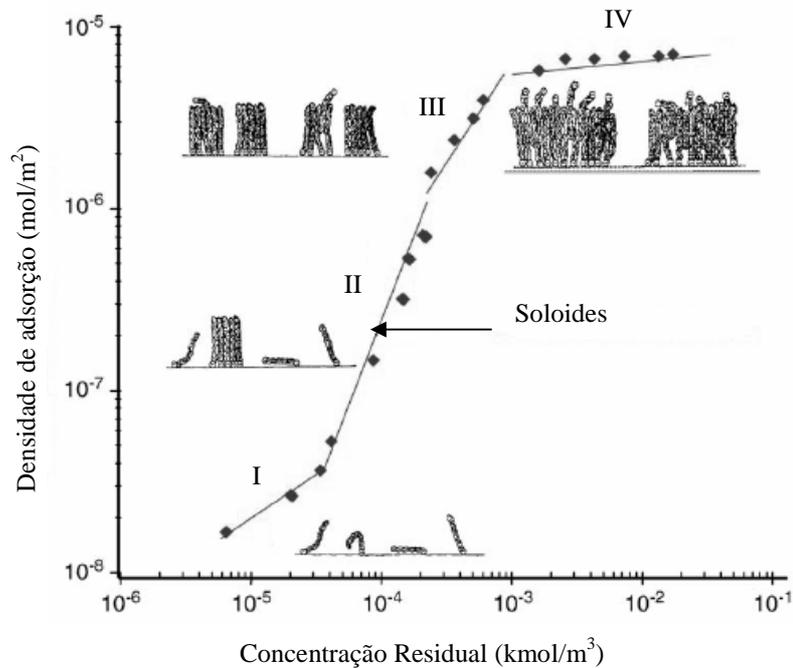


Figura 2.3. Representação esquemática do crescimento de agregados para várias regiões em isotermas de adsorção (Somasundaran e Zhang, 2006).

Na região I, o tensoativo adsorve principalmente por interações eletrostáticas entre a cabeça do tensoativo e os sítios de cargas da superfície mineral.

Na região II, há um significativo aumento na adsorção, resultante da interação das cadeias hidrofóbicas dos tensoativos que estão sendo depositados com aqueles tensoativos previamente adsorvidos. Esta agregação dos grupos hidrofóbicos ocorre em concentrações bem abaixo da *cmc* do tensoativo, com as microestruturas formadas chamadas soloides. Nesta região a adsorção é ocasionada por atrações eletrostáticas entre os sítios da superfície e as espécies de tensoativos de cargas opostas e interações hidrofóbicas entre as cadeias hidrocarbônicas.

No final da região II, a superfície é eletricamente neutralizada e a adsorção na região III acontece somente devido a interações hidrofóbicas cadeia-cadeia, combatidas

pela repulsão eletrostática que se desenvolve quando a superfície começa a adquirir a mesma carga dos íons de tensoativo que estão sendo adsorvidos.

Acima da *cmc* do tensoativo, na região IV, a atividade monomérica é essencialmente constante, e sob estas condições a adsorção também se mantém constante (Somasundaran e Zhang, 2006).

## 2.5. Estudo reológico dos fluidos

A Lei de Newton estabelece a diferença entre fluidos Newtonianos e não-Newtonianos, relacionando tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento, como mostrado na Equação (2.11).

$$\tau = \eta \cdot \left( \frac{dv}{dy} \right)^n = \eta \cdot \gamma^n \quad (2.11)$$

sendo:  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa),  $\eta$  é a viscosidade (mPa.s),  $dv/dy = \gamma$  a taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ) e  $n$  é o índice de comportamento.

Os fluidos newtonianos são influenciados apenas pela temperatura e pressão. A viscosidade é única e absoluta, pois a razão entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento é constante.

Todo fluido cuja relação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento não é constante é considerado não-newtoniano, com temperatura e pressão constantes e escoamento laminar. Esses fluidos são classificados conforme o aspecto da curva de fluxo e correlação com alguma equação ou modelo matemático. A viscosidade destes fluidos não é única e varia com a magnitude da taxa de cisalhamento.

Qualquer fluido não-newtoniano pode ser definido pela Equação (2.12).

$$\mu_a = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2.12)$$

Sendo  $\mu_a$  a viscosidade aparente, ou seja, a viscosidade que o fluido teria se fosse Newtoniano, naquela condição de fluxo. Esta viscosidade só é válida para uma determinada taxa de cisalhamento, isto é, sempre que for citada, esta propriedade deve vir acompanhada da taxa de cisalhamento correspondente.

A maior parte dos fluidos utilizados na indústria do petróleo não exhibe comportamento Newtoniano. O modelo reológico mais adotado para esses fluidos é o modelo de Ostwald de Waale (Potência). Esse modelo foi utilizado no intuito de relacionar

as propriedades reológicas dos fluidos, como a temperatura, à concentração, taxa de cisalhamento, tensão de cisalhamento.

A Equação (2.13) representa os fluidos de Potência.

$$\tau = K \cdot (\dot{\gamma})^n \quad (2.13)$$

A viscosidade do fluido de potência depende da taxa de deformação. Neste modelo, há dois parâmetros reológicos: o índice de comportamento,  $n$ , e o índice de consistência,  $K$ .

Se  $n > 1$ , o fluido é dilatante,  $n < 1$ , o fluido é pseudoplástico e  $n = 1$ , o fluido é Newtoniano ( $K = \mu$ ).

Os *fluidos dilatantes* com o aumento da taxa de cisalhamento aumentam o volume e a resistência ao cisalhamento. O crescimento da viscosidade com a taxa de cisalhamento pode ser atribuído à dilatação reológica. Isso se deve ao fato de tais sistemas agirem, efetivamente, como lubrificantes entre as partículas. O efeito global é a redução do movimento livre de fluido, tornando-o o mais resistente ao cisalhamento.

Os *fluidos pseudoplásticos* sempre diminuem de viscosidade quando a taxa de cisalhamento aumenta, enquanto que os dilatantes aumentam de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

A interpretação reológica dos parâmetros do modelo de potência é processada através de modelagem em escala de valores logarítmicos, portanto, a Equação (2.13) em coordenadas logarítmicas irá produzir uma reta, Equação (2.14), cuja inclinação irá determinar o valor de  $n$ . O valor de  $K$  será definido no ponto de interseção do eixo vertical com a reta, quando  $\dot{\gamma}=1$ .

$$\log \tau = \log K + n \cdot \log(\dot{\gamma}) \quad (2.14)$$

A viscosidade aparente de um fluido de Potência pode ser definida como a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento, como mostra a Equação (2.15).

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{K \cdot (\dot{\gamma})^n}{\dot{\gamma}} \quad (2.15)$$

Os *sistemas pseudoplásticos*, apesar da aparência homogênea, na verdade possuem partícula dispersas com formas irregulares, tais como filamentos, placas e gotas. Por outro lado as partículas das dispersões argilosas e poliméricas apresentam uma alta tendência à interação coulômbica e/ou esteárica. Em repouso, esses materiais mantêm certa ordem interna irregular, sendo caracterizados por alta viscosidade (Machado, 2002).



---

---

## Capítulo 3

### Estado da arte

---

---

### 3. Estado da arte

Devido às características favoráveis dos agentes tensoativos de interagir com os fluidos, de maneira a proporcionar melhores condições de deslocamento e, conseqüentemente, melhorar a produção de petróleo, muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas neste sentido. A seguir estão apresentados alguns trabalhos relacionados à recuperação avançada de petróleo.

Kwok et al. (1995) realizaram um estudo de adsorção dinâmica de um tensoativo aniônico, Neodol® 25-3S, em arenito da formação Berea. Foram utilizados *plugs* cilíndricos a fim de simular um teste padrão e permitir também testar os mecanismos de transporte e adsorção. As soluções numéricas das equações do transporte e adsorção foram obtidas usando o método de elemento finito de Galerkin. Foram avaliados os modelos de equilíbrio e cinético de Langmuir, dois-sítios e adsorção em bicamada. Os melhores ajustes dos dados experimentais foram obtidos usando um modelo cinético de Langmuir, porém a quantidade total de adsorção foi sobreestimada. Encontrou-se que apenas os modelos de dois-sítios ou da bicamada foram consistentes na reprodução dos parâmetros experimentais empregados. O efeito da salinidade na adsorção do tensoativo foi examinado usando o modelo de dois-sítios. Os resultados mostraram que o aumento da salinidade acelera a formação de micelas diminuindo a taxa de adsorção.

Li et al. (2000) utilizaram um planejamento experimental ortogonal para determinar medidas de tensões interfaciais transientes no intuito de selecionar sistemas álcali/tensoativo/polímero para recuperação avançada de petróleo. Foi usado um tensoativo carboxilado, SDC, sintetizado por eles e com peso molecular de 300g/mol; dois álcalis, o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (carbonato de sódio) e o  $\text{NaHCO}_3$  (bicarbonato de sódio) e o polímero poliácridamida hidrolisada (HPAM). Os resultados indicaram que os componentes são viáveis economicamente. Os melhores resultados foram encontrados utilizando a seguinte composição, em base mássica: SDC (0,5%), álcali  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  razão mássica de (1,0%), e HAPM ( $1000\text{mg}/\text{dm}^3$ ). Os ensaios de recuperação mostraram um aumento no fator de recuperação de até 26,8% do óleo original *in place* (OOIP).

Babadagli (2002) estudou a dinâmica de saturação capilar utilizando como fase aquosa soluções químicas (tensoativo e polímero) e água quente. Foi utilizado um tensoativo não-iônico comercial, o Triton X-100, numa concentração de 1% em volume. O polímero utilizado foi a poliácridamida em concentrações diferentes. O arenito da formação

Berea foi seco e cortado em forma cilíndrica, antes da saturação com óleo (quatro diferentes tipos de óleo). Os resultados mostraram que quando o óleo é mais viscoso o tensoativo torna-se mais eficiente do que o polímero no processo de recuperação e que o aumento da concentração do polímero diminui a fração de recuperação.

Drummond e Israelachvili (2002) efetuaram medições da molhabilidade do mineral (mica) a óleo cru (28°API) e salmoura. Foi usado um equipamento SFA (*surface forces apparatus*) para medir as forças de interação entre as duas superfícies, mica e óleo cru ou salmoura, em diferentes condições de pH e salinidade. As forças de superfície medidas foram correlacionadas com os resultados de experimentos de adsorção e de molhabilidade (ângulo de contato) sob as mesmas circunstâncias de salinidade e de pH. Concluiu-se que as diferentes espécies presentes no óleo cru determinam o comportamento da molhabilidade.

Standnes e Austad (2003) estudaram a interação química entre tensoativos catiônicos do tipo  $R-N(CH_3)_3Br$ , também chamados de  $C_nTAB$ , e carboxilatos de ácidos graxos. Segundo os autores, carboxilatos de óleo cru são substâncias fortemente adsorvidas na superfície do arenito de formação calcárea, e podem agir como “moléculas âncoras” para outros componentes ativos presentes no óleo cru. Foi analisada a interação de íons com o tensoativo catiônico e os carboxilatos presentes no óleo cru. O processo é quase interrompido em concentrações abaixo da *cmc*, indicando que os carboxilatos devem ser armazenados nas micelas ou são extraídos na fase óleo a fim de manter um processo dinâmico da alteração da molhabilidade em meio poroso. Os resultados mostraram que ocorreu alteração da molhabilidade.

Liu et al. (2004) estudaram os fenômenos interfaciais relacionados à redução da tensão interfacial da mistura óleo/água e seus efeitos na recuperação do óleo. Os testes de adsorção em arenito da formação Berea foram conduzidos a fim de se obter o comportamento da adsorção-desorção de um tensoativo que fosse testado para a recuperação avançada de um óleo de viscosidade média. Foram investigados os efeitos na redução da tensão interfacial da mistura óleo/água, do tensoativo desorvido e da concentração alcalina. Foram realizados quatro testes comparativos para avaliar o potencial de se utilizar o tensoativo desorvido após uma injeção química. Os resultados mostraram que é possível reduzir a tensão interfacial em 2mN/m com a utilização de tensoativo e álcali. Após a injeção da mistura álcali-tensoativo, 13% de óleo original *in place* foi recuperado, injetando-se o tensoativo removido do *plug* e adicionando 1%, em massa, de NaOH.

Subhash e Dandina (2004) estudaram o efeito da molhabilidade no arenito da formação Berea, utilizando um óleo cru (EUA), um tensoativo não-iônico (álcool etoxilado) e um tensoativo aniônico (sulfato etoxilado). Os resultados mostraram que tanto o tensoativo aniônico como o não-iônico foram efetivos no processo de recuperação avançada, podendo chegar a uma fração de recuperação de 94% para o tensoativo não-iônico e de 78% para o aniônico. O mecanismo postulado para o desenvolvimento da mistura molhável foi a ruptura do filme de água acompanhado pela adsorção das moléculas tensoativas na superfície da rocha, com a cauda direcionada para a superfície. A concentração ótima de tensoativo foi de 3500ppm para ambos tensoativos.

Zhang et al. (2004) investigaram os efeitos do n-pentanol e n-octanol nas tensões interfaciais do sistema mono isômero sulfato de fenilalcano e n-alcanos a fim de elucidar o mecanismo de tensões interfaciais ultra baixas relacionadas à recuperação avançada de óleo. Os resultados mostraram que a energia interfacial do grupo CH<sub>3</sub> é menor que a do grupo CH<sub>2</sub>, ou seja, se houver mais grupos CH<sub>3</sub> no tensoativo presente na interface, a tensão interfacial diminuirá. Os efeitos da concentração de álcool e o tempo também foram investigados para mostrar que a tensão interfacial do sulfato 5-feniltetradecano aumenta com o tempo à baixa temperatura numa concentração de 0,04%v de n-octanol ou alta temperatura numa concentração de 0,4%v de n-octanol.

Zhang et al. (2005) estudaram o comportamento da tensão interfacial dinâmica de três sistemas tensoativos, o sulfato de 1-feniltetradecano (1-PTDS), o sulfato de 3-feniltetradecano (3-PTDS) e o sulfato de 5-feniltetradecano (5-PTDS), onde a fase oleosa era formada por um ácido graxo. Os resultados mostraram que todos os sistemas reduziram a tensão interfacial dinâmica. A tensão interfacial do sistema (1,8% NaOH + 0,05% 1-PTDS, 1,0% ácido mirístico) decresce com a adição do ácido graxo; o sistema (1,8% NaOH + 0,05% 3-PTDS, 1,0% ácido oléico) aumenta ou permanece constante e do sistema (1,8% NaOH + 0,05% 5-PTDS + 1,0% ácido oléico) aumenta. Segundo os autores, quando misturados em concentrações e razões apropriadas, os sulfatos de feniltetradecano e ácidos graxos podem sinergicamente obter tensões interfaciais baixas.

Zhao et al. (2005) estudaram a tensão interfacial dinâmica (DIT) entre óleo do campo de Shengli, na China, e sistemas tensoativos. Foi verificado que a adição de tensoativo reduz a tensão interfacial dinâmica (DIT) em 10<sup>-6</sup>mN/m à uma baixa concentração. Foram analisados diversos parâmetros como concentração de tensoativo, salinidade e concentração de bicarbonato de sódio, no comportamento da tensão interfacial da mistura água/óleo. Os resultados mostraram que existe uma concentração ótima com

respeito à concentração de tensoativo, salinidade e concentração de carbonato de sódio. Foi verificado, também, que há sinergismo e antagonismo entre tensoativo, álcali e sal inorgânico. O tensoativo adicionado, o ácido ionizado e o ácido não ionizado são adsorvidos simultaneamente na interface, resultando numa baixa DIT. A adição de cloreto de sódio tem um importante papel na adsorção na interface e no limite entre a fase óleo e a fase aquosa.

Nedjhioui et al. (2005) examinaram o efeito de dois tensoativos aniônicos, o dodecil sulfato de sódio (SDS) e o Marlon ARL (MARL) em soluções contendo um biopolímero (goma xantana) e álcali (NaOH) através de medidas de condutividade e tensão interfacial (ITF). Os resultados mostraram que a mistura dos componentes apresentam um importante efeito na condutividade e na tensão interfacial e que a mistura ótima foi (Álcali=0,7; Tensoativo=2,0; Polímero=0,2) %w/w em um óleo Algeriano, chegando a uma tensão interfacial de 12mN/m.

Yang et al. (2005) estudaram o efeito da estrutura molecular do tensoativo na redução da tensão interfacial na recuperação avançada de petróleo. Foi investigado o comportamento da tensão interfacial do óleo cru com três isômeros hexadecilbenzeno sulfonados, com o anel benzeno em diferentes posições ao longo da cadeia alquila (3ΦC16S, 5ΦC16S, 7ΦC16S). Verificou-se que a tensão interfacial pode ser reduzida a valores ultra baixos, a baixas concentrações de álcali, usando uma molécula de tensoativo com um grupo fenil locado próximo ao centro da cadeia alquila e que a ordem de redução da tensão interfacial foi a seguinte: 7ΦC16S>5ΦC16S>3ΦC16S.

Babadagli e Boluk (2005) estudaram os parâmetros críticos que agem na recuperação de óleo utilizando soluções de tensoativos. Os experimentos foram conduzidos em arenito e carbonato, usando diferentes tipos de óleo e tensoativos. No estudo da tensão interfacial (IFT), foram considerados o tipo do tensoativo, as características de solubilidade dos tensoativos, o tipo de rocha, a saturação inicial de água (rocha pré-molhada), e a concentração de tensoativo. Além disso, uma nova técnica foi adotada para facilitar o processo de escolha do tensoativo. Esta técnica é baseada em valores de propriedade inorgânica e orgânica e diagramas de concepção orgânica (OCD) para tensoativos. O OCD define a propriedade de uma combinação em termos físico-químicos de tal modo que a propriedade que depende muito das forças de van der Waals é chamada “orgânico” e a que depende muito da afinidade elétrica é chamada “inorgânico.” Foram obtidas correlações entre a recuperação por absorção capilar, seu desempenho e as propriedades do tensoativo

e óleo: (valor orgânico (OV), valor inorgânico (IV), e IFT de soluções de tensoativos, viscosidade do óleo, e tipo de tensoativo).

Babadagli et al. (2005) realizaram pesquisa com arenito da formação Chalk utilizando doze tensoativos (em diferentes concentrações) - cinco tensoativos não-iônicos, dois catiônicos, quatro aniônicos, e uma mistura de aniônico e não-iônico. A seleção das melhores concentrações foi baseada em valores de tensão interfacial em diferentes concentrações. Os resultados foram avaliados em termos de recuperação final do óleo. A recuperação média com injeção de água foi de 75,1% de OOIP (óleo original *in place*), já a recuperação com injeção de tensoativo foi em média de 69,9% de OOIP. Isto indica que a injeção de tensoativo não é preferível nem recomendada à injeção de água para a parcela intacta do reservatório onde a matriz da rocha domina o fluxo (parcelas não fraturadas). Uma recuperação adicional, com injeção de água sucedendo a injeção da solução de tensoativo, foi obtida entre 0% e 7,4% de OOIP. Segundo os autores, a injeção de tensoativo é conseqüentemente, recomendável na pré-injeção de água em zonas não fraturadas e com um tipo apropriado de tensoativo. Metade das soluções de tensoativo rendeu uma recuperação capilar mais elevada e mais rápida do que a salmoura. Para as zonas fraturadas intactas do reservatório, é mais eficaz começar a injeção com adição de tensoativo do que apenas com injeção de água.

Liu et al. (2006) realizaram testes de emulsificação, medidas de tensão interfacial óleo/água, e medidas de potencial zeta para estudar a sinergia entre álcalis e tensoativos a fim de emulsionar óleo pesado em salmoura. Foram analisados quatro tensoativos aniônicos - sulfato de éter alquila - (S1, S2, S3 e S4) e três álcalis ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , e  $\text{NaOH}$ ) para o estudo de emulsificação do óleo na salmoura. O tensoativo S4 apresentou menor tensão interfacial e o álcali  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  apresentou melhor dispersão na mistura. O tensoativo adicionado ao tensoativo *in situ* da reação de álcali e ácidos do óleo resulta numa tensão interfacial dinâmica ultra baixa e alto potencial zeta, o que possibilita uma emulsificação do óleo sob perturbações interfaciais leves.

Somasundaran e Zhang (2006) estudaram a adsorção de tensoativos em minerais e o efeito da molhabilidade. Foi utilizado um tensoativo aniônico e alumina como substrato. A conclusão desse trabalho é que a composição mineral da rocha-reservatório, assim como a composição dos fluidos de reservatório e condições do fluido injetado (salinidade, pH e temperatura), é de fundamental importância na determinação da interação entre os minerais do reservatório e os reagentes externos adicionados e seus efeitos nas propriedades

interfaciais sólido-líquido, como carga de superfície e molhabilidade. Concluiu-se também que algumas interações podem causar precipitação e mudança na molhabilidade.

Curbelo (2006) estudou o comportamento da adsorção de tensoativos não-iônicos (B, C, D e E) e iônicos (F, G e H) e seus efeitos na recuperação avançada de petróleo. Foram considerados alguns fatores, como: valor da *cmc*, concentrações de tensoativos injetadas, eficiência de varrido e de deslocamento, viscosidade das soluções e temperatura de turbidez. Os resultados mostraram que o tensoativo G, aniônico, obteve maior fração de recuperação, 71%. Já o tensoativo H, catiônico, obteve o resultado menos satisfatório, apresentando apenas 5,6% de ganho na extração de petróleo.

Zhao et al. (2007) estudaram a tensão interfacial dinâmica entre óleo cru e sistemas tensoativos. Os sistemas tensoativos usados foram o Hex-MNS, Oct-MNS, Dec-MNS, Dodec-MNS e o Tetradec-MNS, onde MSN representa o sulfato de hexil-metilnaftaleno. Com exceção do Hex-MNS, os demais apresentaram bons comportamentos interfaciais, e as soluções podem reduzir as tensões interfaciais a valores ultra baixos a uma vasta concentração de tensoativo e escalas de salinidade. Estes autores verificaram, também, que existem sinergismo e antagonismo entre o tensoativo adicionado e o sal inorgânico. Para o tensoativo com a parte lipofílica mais forte, predominou o sinergismo; enquanto que para tensoativo com a parte lipofílica mais fraca, o status dominante era o antagonismo. Com o aumento da salinidade, as concentrações requeridas de tensoativo aumentam. Dentre os tensoativos, o Tetradec-MNS é o mais eficaz na redução da tensão interfacial entre o óleo e a água sem álcali e os outros aditivos.

Liu et al. (2007) efetuaram testes de injeção de álcali/tensoativo na recuperação de óleo pesado. Os resultados mostraram que a recuperação terciária do óleo poderia alcançar 24% do OOIP injetando um volume poroso (PV) de 0,5. A recuperação terciária do óleo não diminuiu com o comprimento do *plug* (arenito do tipo sílica - Estados Unidos). Os resultados mostraram que é viável injetar uma mistura que contém  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH, e um tensoativo (sulfato de éter alquila - tensoativo aniônico) bem diluído em solução salina 2,7% em massa. O sinergismo entre o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e o tensoativo ocasionou uma redução da tensão interfacial, conduzindo à formação da emulsão de óleo/água. A adição do NaOH acelerou a neutralização de ácidos orgânicos no óleo, de modo que o óleo emulsionado se acumulasse para produzir um banco de óleo, gerando um gradiente de pressão ao longo do *plug*.

Paulino (2007) estudou a recuperação avançada de petróleo utilizando um sistema microemulsionado. Pelos parâmetros analisados determinou-se microemulsões a serem

submetidas à etapa de recuperação, com composição: 25% água, 5% querosene, 46,7% de n-butanol como cotensoativo e 23,3% de tensoativo BS ou SCO - tensoativos aniônicos. Os *plugs* utilizados, arenitos das formações Açú e Botucatu, foram avaliados em ensaios de porosidade e permeabilidade, e posteriormente submetidos às etapas de saturação com água do mar e petróleo. Em seguida, foi realizada uma recuperação convencional, com água do mar, e uma posterior recuperação avançada, com as microemulsões selecionadas. O arenito Botucatu apresentou os melhores parâmetros físicos para a recuperação; a microemulsão composta pelo tensoativo BS foi a que obteve maior eficiência de deslocamento (26,9%).

Ribeiro Neto (2007) estudou parâmetros que influenciam as soluções micelares, como tipo de tensoativo, *cmc* e tensão interfacial entre os fluidos. Foram avaliados três tensoativos não-iônicos polietoxilados (PAN, PHN e PJN) em solução aquosa, utilizando água do mar na recuperação avançada de petróleo. O arenito estudado foi da formação Botucatu. O melhor resultado foi apresentado para o tensoativo PJN, por apresentar menor valor de tensão interfacial, obtendo uma fração de recuperação de 20,97% do OOIP.

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

---

---

Capítulo 4

Metodología experimental

---

---

## 4. Metodologia experimental

Nesse capítulo são apresentados os materiais e procedimentos experimentais adotados para a realização dessa tese.

As etapas são as seguintes: determinação da concentração micelar crítica (*cmc*) de cada tensoativo estudado; determinação do ponto de Kraft dos tensoativos iônicos e do ponto de turbidez dos tensoativos não-iônicos; determinação da tensão interfacial (solução micelar/óleo); determinação das viscosidades das soluções micelares em temperaturas distintas (30°C, 50°C e 70°C); preparo dos *plugs* - calcinação da rocha-reservatório (arenito), determinação da porosidade do arenito, isolamento do meio poroso; saturação dos *plugs* com os fluidos de reservatório (salmoura – solução 2% KCl – e óleo); determinação da permeabilidade à água ( $K_w$ ) e permeabilidade ao óleo ( $K_o$ ); ensaios de adsorção e ensaios de recuperação de petróleo para avaliar o fator de recuperação utilizando o método convencional (injeção de salmoura) e o método especial de recuperação (injeção de solução micelar).

### 4.1. Reagentes utilizados

Os tensoativos não-iônicos foram adquiridos comercialmente da indústria petroquímica, e utilizados sem prévia purificação.

Os tensoativos iônicos foram sintetizados em laboratório. Na síntese desses tensoativos utilizam-se óleos vegetais (coco, girassol, mamona e soja), adquiridos da indústria regional, e gordura animal (sebo bovino), que são os ácidos graxos precursores dos tensoativos iônicos, os quais são submetidos à reação de saponificação com hidróxido de sódio (P.A).

Na etapa de injeção dos fluidos de reservatórios, salmoura e óleo, utilizou-se uma solução de KCl (cloreto de potássio), numa concentração 2% em volume, a partir de cloreto de potássio (P.A), simulando a salmoura da formação; petróleo bruto (17°API) fornecido pela Petrobras, UN-RN/CE, utilizado sem prévia purificação; e querosene, obtido de postos de combustível, utilizado para diluir o petróleo, simulando o óleo da formação. A diluição do petróleo com querosene é no intuito de simular um óleo em condições de reservatório, que se encontraria a temperaturas mais elevadas, condições essas, similares a essa diluição.

## 4.2. Equipamentos utilizados

Na Tabela 4.1 estão listados os equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais.

Tabela 4.1. Equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais.

<b>Equipamento</b>	<b>Modelo</b>	<b>Marca</b>
Balança Analítica	AG 200	Gehaka
Banho Dubnoff Orbital	TE 0532	Tecnal
Centrífuga	CT 5000 R	Cientec
Espectrofotômetro UV-visível	Libra S12	Biochrom
Mufla	3PS 3000	EDG
Reômetro	RIS 2000	Brookfield
Sistema de injeção de fluidos	387	Fann
Tensiômetro	K100C	Krüss
Tensiômetro	SITE100	Krüss
Tensiômetro	QC 6000	SensaDyne
Goniômetro	DSA 100	Krüss
Transdutor de pressão	PS 100 - 10 bar	Instrutherm

Os *plugs* utilizados na simulação do reservatório de petróleo foram obtidos da formação Botucatu-PR; cortados na forma cilíndrica, com diâmetro e comprimento de 3,0cm e 4,0cm, respectivamente; calcinados a 1000°C por 18 horas, para remoção de água e outras substâncias, com a finalidade de desobstruir os poros efetivos e, conseqüentemente, aumentar a permeabilidade efetiva.

Após a calcinação, determinou-se as porosidades dos *plugs*, processo detalhado no item 4.9. Em seguida, adaptou-se discos com difusores de fluxo, para obter uma melhor distribuição dos fluidos ao longo do meio poroso, e tubos com roscas e conexões, adaptados aos discos. Finalmente, resinou-se os *plugs* para que o fluxo de fluidos ocorresse de forma axial e no volume de controle.

A Figura 4.1 mostra o esquema do *plug* utilizado como reservatório.

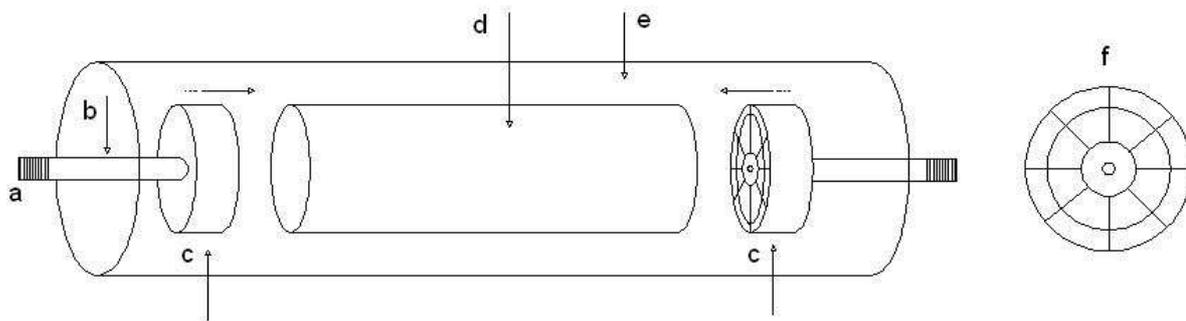


Figura 4.1. Esquema do *plug* usado como reservatório. a) rosca e conexão, b) tubo de aço, c) disco acrílico com difusores de fluxo, d) arenito, e) resina, f) visão frontal do disco acrílico com difusores de fluxo.

Foi realizada análise química de fluorescência de raios-X no arenito Botucatu, utilizando um equipamento de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, EDX-720. Essa análise é de fundamental importância para se conhecer a composição química dessa rocha.

### 4.3. Tensoativos

Os tensoativos não-iônicos utilizados nesse trabalho foram adquiridos comercialmente; e os tensoativos iônicos foram sintetizados, através de reações de saponificação, a partir de óleos vegetais e de gordura animal.

#### 4.3.1. Tensoativos não-iônicos

##### 4.3.1.1. Tensoativos do grupo nonilfenol etoxilado

São tensoativos obtidos através da reação de um fenol com óxido de eteno (EO). Em função do número de unidades de óxido de eteno (grau de etoxilação), obtêm-se produtos que exibem diferentes valores de BHL (balanço hidrófilo-lipófilo), permitindo a escolha de um produto para cada aplicação.

Podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



sendo: n = grau de etoxilação (parte hidrofílica do tensoativo).

A Tabela 4.2 mostra os tensoativos do grupo nonilfenol etoxilado utilizados e algumas de suas características.

Tabela 4.2. Tensoativos utilizados, do grupo nonilfenol etoxilado, e algumas de suas características.

Tensoativo	Número de óxidos de eteno	PM (g/mol)	BHL
R20	20	1100	16,4
R23	23	1232	17,1
R30	30	1540	17,1
R40	40	1980	17,8
R100	100	4620	19,0

#### 4.3.1.2. Tensoativos do grupo álcool laurílico etoxilado

São obtidos pela reação de um álcool, de origem natural, com óxido de eteno (EO). Em função do grau de etoxilação, obtêm-se produtos que exibem diferentes valores de BHL (balanço hidrófilo-lipófilo) e estado físico.

É representado pela seguinte fórmula geral:



sendo: n = grau de etoxilação.

A Tabela 4.3 mostra os tensoativos do grupo álcool laurílico etoxilado utilizados e algumas de suas características.

Tabela 4.3. Tensoativos utilizados, do grupo álcool laurílico etoxilado, e algumas de suas características.

Tensoativo	Número de óxidos de eteno	PM (g/mol)	BHL
L9	9	582	13,4
L10	10	626	13,9
L23	23	1198	16,9

#### 4.3.2. Tensoativos iônicos

Os tensoativos iônicos utilizados foram os seguintes:

- Óleo de Soja Saponificado (OSS) – *Glycine max L*;
- Óleo de Coco Saponificado (OCS) – *Cocos nucifera*;
- Óleo de Mamona Saponificado (OMS) – *Ricinus communis L*;
- Óleo de Girassol Saponificado (OGS) – *Helianthus annus*;
- Sabão Base (SB) – (5% óleo de coco e 95% sebo bovino).

As Tabelas 4.4 e 4.5 apresentam os ácidos graxos, precursores dos tensoativos iônicos utilizados, e sua composição média.

Tabela 4.4. Fórmulas moleculares dos ácidos graxos mais comuns.

Nome do ácido	Nº de carbonos	Fórmula molecular
Cáprico	10	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_8 - \text{COOH}$
Láurico	12	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH}$
Mirístico	14	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{12} - \text{COOH}$
Palmítico	16	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$
Esteárico	18	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$
Oléico	18	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$
Linoléico	18	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$
Palmitoléico	16	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$
Ricínoléico	18	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$

Fonte: Adaptado (Ambrogi., 1987).

Tabela 4.5. Composição percentual média em ácidos graxos.

Ácido	Óleo				
	Coco	Mamona	Soja	Girassol	Sebo bovino
Cáprico	6%	-	-	-	-
Láurico	47%	-	-	-	-
Mirístico	18%	-	-	-	5%
Palmítico	9%	1%	6,8%	3,7%	29%
Esteárico	3%	-	4,4%	1,6%	25%
Oléico	6%	3%	34%	42%	36%
Linoléico	2%	4,2%	51%	52%	1,5%
Ricínoléico	-	89,5%	-	-	-
Palmitoléico	-	-	-	-	3%

Fonte: Adaptado (Villela, 1976; Silvestre Filho, 2001).

### 4.3.1.1. Reação de saponificação

O sabão é uma substância obtida pela reação de gorduras ou óleos com álcali. O produto desta reação é um sal (reação de um ácido com uma base).

Sabe-se que os sais são substâncias que possuem, pelo menos, uma ligação com caráter tipicamente iônico. As ligações iônicas são caracterizadas quando os elementos ligantes apresentam acentuada diferença de eletronegatividade, o que dá origem a uma forte polarização, já que se forma um dipolo elétrico. Desta forma diz-se que os sabões apresentam pelo menos um ponto de forte polarização em sua molécula.

A Figura 4.2 apresenta a molécula de um sabão (a) e a reação de saponificação de uma gordura (b). Observe o produto resultante e a polaridade (zona marcada), características das moléculas de sabão (Zago Neto e Del Pino, 2006).

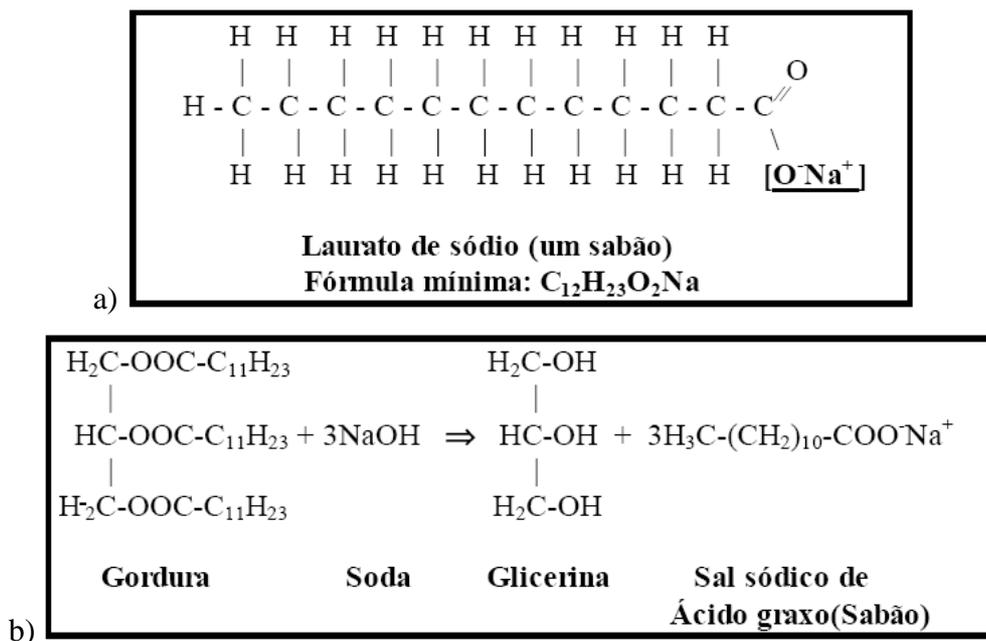


Figura 4.2. a) Molécula de sabão, b) Reação de saponificação (Zago Neto e Del Pino, 2006).

### 4.3.1.2. Síntese dos tensoativos iônicos

A obtenção dos tensoativos iônicos segue a seguinte metodologia: prepara-se uma solução de NaOH (hidróxido de sódio), quantidade determinada pelo índice de saponificação, que expressa a proporção reacional entre o óleo (ácido) e o hidróxido (base),

que pode ser de sódio ou potássio. Depois, em um balão de fundo redondo, coloca-se o óleo, álcool etílico e a solução de NaOH. Este balão é acoplado a um condensador de refluxo e aquecido por 2 horas, até que a reação se complete. Após a reação completar-se, leva-se a mistura reacional do balão a um becker, e a mantém em uma placa aquecedora sob agitação constante, com a finalidade de evaporar todo o álcool e promover a solidificação do sabão.

A Tabela 4.6 mostra os tensoativos iônicos utilizados, assim como, algumas de suas características.

Tabela 4.6. Tensoativos iônicos utilizados e algumas de suas características.

Tensoativo	PM médio, calculado (g/mol)	BHL
OCS	226	20,3
OMS	312	21,4
OSS	293	19,4
OGS	302	20,0
SB	289	20,4

O BHL para cada tensoativo iônico foi calculado pela Equação 2.5, de acordo com os valores dos grupos hidrofílicos e lipofílicos listados na Tabela 2.1. Os pesos moleculares para esses tensoativos foram determinados de acordo com as estruturas de seus ácidos precursores, assim como suas composições, listados nas Tabelas 4.4 e 4.5, respectivamente. O grupo cabeça, para esses tensoativos, é o mesmo: COONa.

#### 4.4. Determinação do ponto de Kraft dos tensoativos iônicos

Segundo Mehta, Chaudhary e Bhasin (2008) a temperatura ou ponto de Kraft é definido como sendo a temperatura requerida para dissolver completamente o tensoativo em água. Abaixo do ponto de Kraft, a solução de tensoativo é turva. O ponto de Kraft pode ser observado visivelmente.

A Figura 4.3 mostra um diagrama de fases para um tensoativo em solução aquosa, mostrando a *cmc* e o ponto de Kraft.

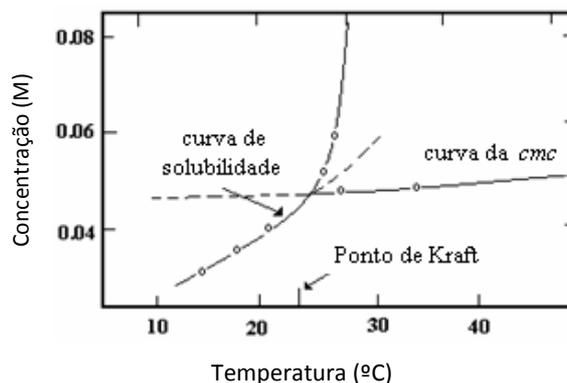


Figura 4.3. Diagrama de fases para um tensoativo em solução aquosa, mostrando a *cmc* e o ponto de Kraft (Shinoda et al., 1963).

A partir do ponto de Kraft, Figura 4.3, a solubilidade do tensoativo iônico cresce exponencialmente e, somente acima desse ponto, inicia-se o processo de micelização. Acima da curva de solubilidade estão presentes duas fases em solução; abaixo da curva há uma única fase, cristalina.

Os pontos de Kraft obtidos nesse trabalho foram determinados a partir do aquecimento das soluções de tensoativos, monitoradas com sensor de temperatura, termopar, e observado visivelmente, ou seja, mudança da solução de turva para incolor.

#### 4.5. Determinação do ponto de turbidez dos tensoativos não-iônicos

Ao contrário dos tensoativos iônicos, a solubilidade dos tensoativos não-iônicos diminui com o aumento da temperatura, e esses podem perder suas propriedades tensoativas acima de uma determinada temperatura, denominada temperatura de turbidez ou ponto de turbidez.

As medidas das temperaturas que indicam o ponto de turbidez foram realizadas em um sistema formado por: banho termostático com trocador de calor, jaqueta térmica, monitorado por termostato, como mostra a Figura 4.4. As soluções foram preparadas para vários teores de tensoativo e de sal.

As amostras foram dispostas em recipiente fechado e encamisado e a temperatura foi elevada gradativamente, controlando-se pelo termostato, até que a solução atingisse o ponto de turbidez – ponto em que a solução torna-se turva, formando duas fases, as quais podem ser percebidas visivelmente.

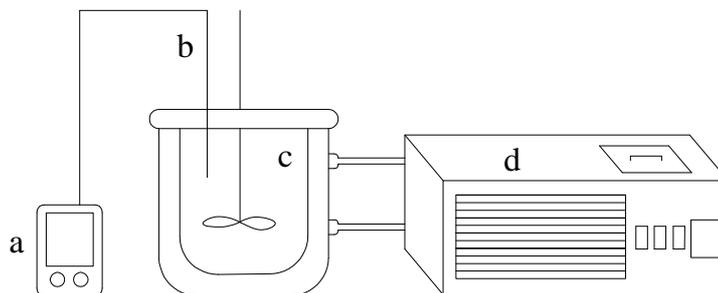


Figura 4.4. Sistema de medição do ponto de turbidez. a) multímetro, b) termopar, c) misturador com jaqueta térmica, d) banho termostatizado.

#### 4.6. Determinação da concentração micelar crítica (*cmc*)

A concentração micelar crítica (*cmc*) dos tensoativos pode ser determinada através de mudanças bruscas no comportamento de algumas de suas propriedades físicas em solução, tais como: espalhamento de luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos.

Nesse trabalho, a *cmc* dos tensoativos foi determinada através de mudanças na tensão superficial, para várias concentrações em tensoativo. A Figura 4.5 mostra um esquema do comportamento do tensoativo na superfície do líquido e no seio da solução, em função da tensão superficial.

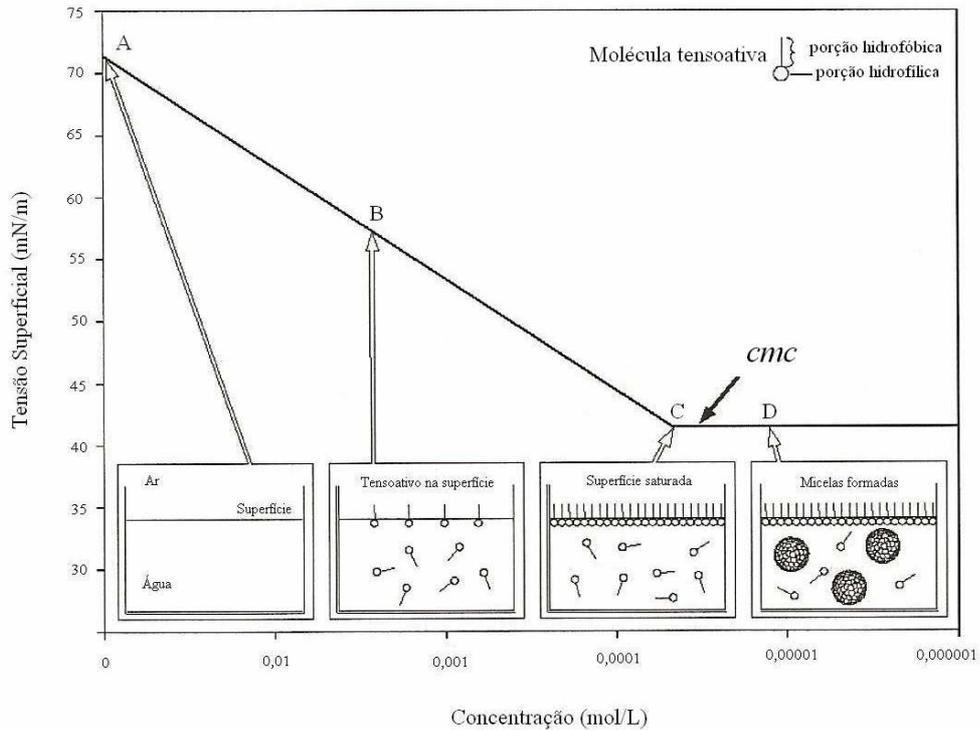


Figura 4.5. Esquema do comportamento de um tensoativo entre as fases fluida e superficial, em função da tensão superficial, indicando a *cmc* (Manual do tensiômetro K100C, Krüss).

A adição de tensoativos à água tende a saturar todas as interfaces (situação B e C) de modo que a partir de uma concentração denominada concentração micelar crítica (*cmc*) tem-se a saturação do meio e a formação de micelas (situação D). A micela é a configuração das moléculas de tensoativo com melhor estabilidade na solução, com as cadeias hidrofóbicas agrupadas e a parte hidrofílica das moléculas voltada para a água.

Neste trabalho, determinou-se a *cmc* utilizando o equipamento tensiômetro QC 6000, SensaDyne (Figura 4.6). Foi utilizado o método da máxima pressão da bolha, o qual trabalha com dois capilares de diâmetros diferentes, onde é bombeado um gás inerte (nitrogênio). Os capilares são imersos no fluido e a frequência de borbulhamento do gás é determinada. O bombeamento do nitrogênio através desses dois capilares produz um diferencial de pressão ( $\Delta P$ ) que é diretamente relacionado com a tensão superficial do fluido, mostrado na equação (4.1) e ocorre somente no instante em que o raio da bolha é igual ao raio dos capilares.

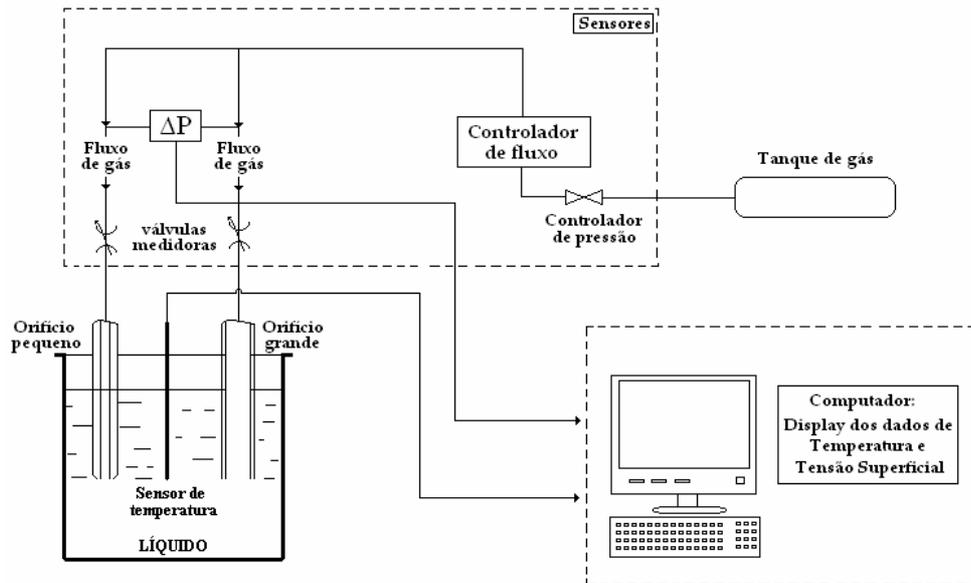


Figura 4.6. Esquema do tensiômetro usado na determinação da *cmc* dos tensoativos (Manual do tensiômetro QC 6000, SensaDyne).

A utilização de dois capilares de diâmetros diferentes elimina a interferência de componentes hidrostáticos (a diferença de densidade entre o líquido e o gás multiplicada pela aceleração da gravidade e a profundidade de imersão capilar), que o tensiômetro de um capilar não consegue eliminar.

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \left(\rho gh + \frac{2\sigma}{r_1}\right) - \left(\rho gh + \frac{2\sigma}{r_2}\right) = \frac{2\sigma}{r_1} - \frac{2\sigma}{r_2} = 2\sigma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) \quad (4.1)$$

sendo:  $\sigma$  é a tensão superficial,  $r_1$  e  $r_2$  são os raios dos capilares,  $\Delta P$  é o gradiente de pressão,  $g$  é a aceleração da gravidade,  $h$  é a altura hidrostática e  $\rho$  é a densidade do fluido.

O capilar de maior diâmetro mede o efeito da profundidade de imersão (elimina componentes hidrostáticos) e o valor da pressão máxima da bolha do capilar menor é a tensão superficial. Uma precisão maior é obtida quando a profundidade de imersão do capilar é  $2/3$  do raio do orifício.

Para a realização do ensaio, utilizou-se 20mL da solução de tensoativo. As concentrações das soluções variaram desde altas concentrações até concentrações com valores de tensão superficial próximos aos da água (72mN/m a 25°C).

A partir dos valores da concentração ( $c$ ) *versus* tensão superficial ( $\sigma$ ) obteve-se um gráfico onde o ponto da intersecção de duas retas corresponde a *cmc*.

## 4.7. Estudo reológico dos fluidos

Na determinação das viscosidades das soluções micelares e do óleo foi utilizado um reômetro, modelo RIS2000, marca Brookfield, integrado a um banho termostaticado e a um microcomputador, como mostrado na Figura 4.7.

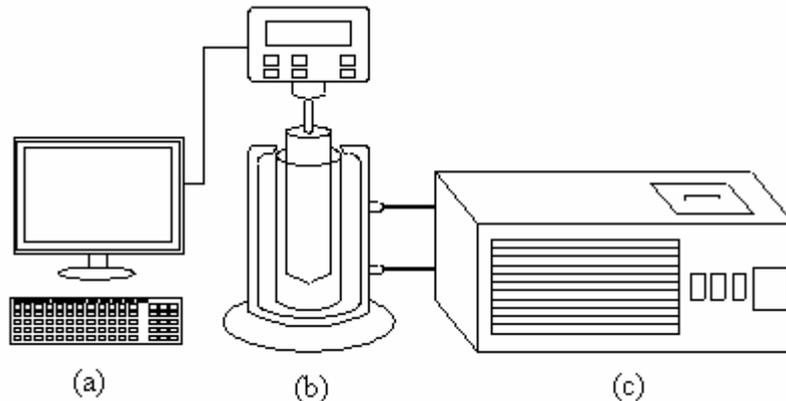


Figura 4.7. Sistema utilizado na determinação das viscosidades das soluções micelares e do óleo. (a) microcomputador com display de dados, (b) reômetro, modelo RIS2000, (c) banho termostaticado.

As soluções micelares foram preparadas em uma concentração de tensoativo 30% acima da *cmc*, e em solução KCl 2%. Utilizou-se como óleo uma mistura de petróleo bruto e querosene, numa razão de 2:3. As viscosidades foram determinadas em três temperaturas distintas, 30°C, 50°C e 70°C, objetivando analisar o comportamento da viscosidade com a temperatura.

## 4.8. Determinação da tensão interfacial

As medições das tensões interfaciais entre a fase aquosa (solução 2% KCl e solução micelar 30% acima da *cmc*) e óleo (petróleo e querosene em razão 2:3) foram efetuadas em dois equipamentos: o tensiômetro K100C, que mede tensões interfaciais na faixa de 1 a 1000mN/m, utilizado nas medições das tensões interfaciais dos tensoativos não-iônicos, e o

tensiômetro de gota giratória, SITE100, que mede tensões interfaciais abaixo de 1mN/m, utilizado nas medições das tensões interfaciais dos tensoativos iônicos.

No tensiômetro K100C é utilizado o método do anel, através da imersão do anel de uma fase a outra. O procedimento é o seguinte: coloca-se a fase aquosa no recipiente, aproximadamente 38mL. Faz-se a imersão do anel até que o mesmo fique imerso cerca de 5mm dentro do líquido. Coloca-se o segundo líquido cuidadosamente sobre a superfície da solução aquosa até que a coluna do líquido esteja a uma altura entre 5 e 10mm. A quantidade do primeiro líquido deve ser suficiente para evitar que o anel atinja a superfície do recipiente antes que o filme líquido da interface se rompa, e isto depende do líquido que está sendo testado.

A Figura 4.8 mostra o sistema de medição de tensão interfacial utilizando o método do anel de Du Noüy.

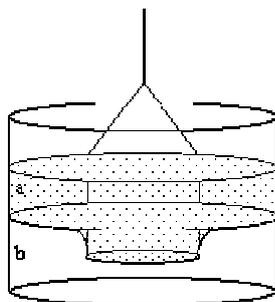


Figura 4.8. Sistema de medição de tensão interfacial utilizando o método do anel de Du Noüy. a) fase óleo, b) fase aquosa.

No tensiômetro SITE100 o processo de medição segue o seguinte procedimento: A fase principal, solução micelar, é inserida em um capilar, o qual é aberto para uma entrada e uma saída. A gota da fase leve, óleo, é dispersa com uma seringa dentro do tubo capilar através de uma membrana. A célula de medição, dentro da qual o capilar gira, tem a temperatura estabilizada com óleo; esse mesmo óleo serve como lubrificação para as partes giratórias.

A Figura 4.9 exhibe a célula de medição do tensiômetro de gota giratória.

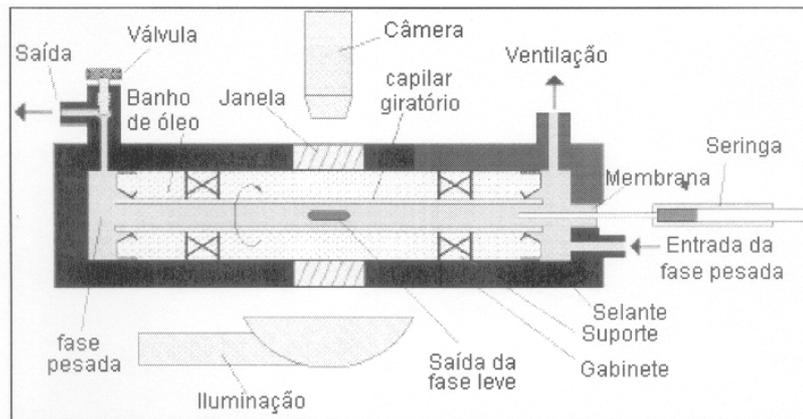


Figura 4.9. Célula de medição do tensiômetro de gota giratória, SITE100 (Manual do tensiômetro SITE 100, Krüss).

#### 4.9. Determinação da porosidade

Para se obter as porosidades dos *plugs*, utilizou-se um porosímetro a nitrogênio (Figura 4.10). Uma curva de calibração, a partir de volumes conhecidos, foi gerada em função da pressão. A partir da equação da reta, com coeficiente de correlação próximo de 1, foram determinadas as porosidades dos *plugs*.

O procedimento para geração da curva de calibração foi à seguinte:

- 1) Verificou-se se a célula 1 (a) estava fechada e livre de vazamentos;
- 2) Colocou-se uma peça de aço, utilizada como padrão de volume (c), dentro da célula 2 (b) e fechou-se;
- 3) Ligou-se o manômetro (e), conectou-se a um transdutor de pressão (g);
- 4) Verificou-se se a válvula da célula 1 estava fechada e a válvula da célula 2 estava aberta;
- 5) Efetuou-se vácuo;
- 6) Fecharam-se as válvulas;
- 7) Abriu-se a válvula da célula 1 até que o nitrogênio ocupasse o espaço da célula 1 e atingisse a pressão inicial estabelecida;
- 8) Fechou-se a válvula da célula 1, abriu-se a válvula da célula 2 e aguardou-se que a pressão se estabilize;
- 9) Anotou-se o valor da pressão;

10) Repetiu-se o mesmo procedimento para os demais padrões, assim como suas associações.

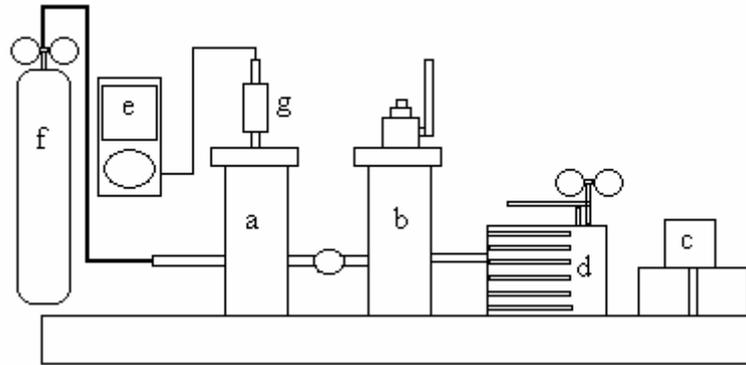


Figura 4.10. Esquema do porosímetro. a) célula 1, b) célula 2, c) peças de aço utilizadas como padrões de volumes, d) bomba positiva, e) manômetro, f) cilindro de nitrogênio, g) transdutor de pressão.

Como foi visto no item 2.2.1, a porosidade é definida como sendo a relação entre o volume de vazios da rocha, também conhecido como volume poroso ( $V_p$ ) e o volume total da mesma ( $V_t$ ), ou seja:

$$\phi = V_p/V_t \quad (2.1)$$

#### 4.10. Sistema de injeção de fluidos

Os sistemas de injeção de fluidos, à vazão constante, utilizados nos *plugs* estão mostrados na Figura 4.11.

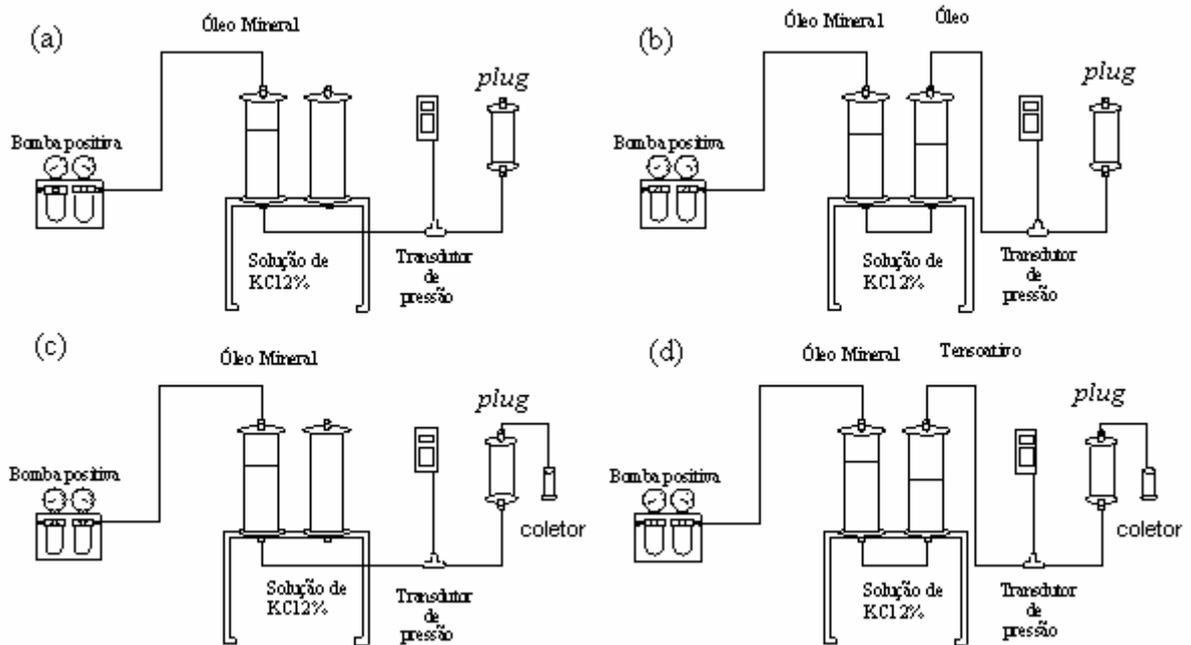


Figura 4.11. Sistemas de injeção de fluidos nos plugs, exibidos em quatro etapas: injeção de salmoura, injeção de óleo, recuperação com salmoura e recuperação com solução micelar, respectivamente. (a) 1ª etapa, (b) 2ª etapa, (c) 3ª etapa, (d) 4ª etapa.

O sistema de injeção de fluidos, à vazão constante, utilizado é constituído de três componentes: uma bomba positiva, que mantém a vazão do sistema constante durante todo o experimento, uma célula de aço inoxidável e o *plug* previamente calcinado e resinado. Este sistema é pressurizado, podendo, portanto ser utilizada uma grande faixa de variação de pressão.

Foi utilizado um óleo mineral, que atua como fluido deslocante, para que os fluidos da formação não entrem em contato com a bomba.

As 1ª e 2ª etapas consistem em uma simulação de um reservatório cuja energia natural encontra-se esgotada. A 3ª etapa consiste em uma recuperação convencional, utilizando salmoura (solução KCl 2%) como fluido deslocante. Enfim, na 4ª e última etapa, é realizada a recuperação avançada de petróleo, utilizando solução micelar, que além de agir como fluido deslocante atua interagindo com os fluidos de reservatório, reduzindo as tensões interfaciais entre os mesmos e, conseqüentemente, aumentando os fatores de recuperação de óleo.

## 4.11. Determinação da permeabilidade

As permeabilidades, à água e ao óleo, dos *plugs* foram obtidas no próprio processo de injeção de fluidos, Figura 4.11. Após o fluido começar a fluir pelo *plug*, é acionado um cronômetro e coletado um determinado volume, obtendo-se as permeabilidades relativas à água e ao óleo pela equação de Darcy:  $K=q.\mu.L/A.\Delta P$ ; o fluido tem viscosidade “ $\mu$ ” e o meio poroso tem comprimento “ $L$ ” e a seção reta (área aberta ao fluxo) “ $A$ ”.

## 4.12. Fator de recuperação

Os testes de recuperação de petróleo foram realizados através do deslocamento de fluidos em meio poroso. Para determinação do fator de recuperação de petróleo (FR) dois métodos foram utilizados, o método convencional (MC) e, posteriormente, o método especial (ME).

O FR do método convencional de recuperação foi obtido pela injeção da salmoura no *plug*; nesta etapa certa quantidade do óleo é recuperada e outra ainda permanece no *plug*, a salmoura apenas desloca o óleo presente no *plug*, apresentando altas tensões interfaciais entre eles e sem nenhuma interação química; a quantidade recuperada é determinada por balanço material dos fluidos.

O método especial de recuperação, que corresponde à injeção da solução micelar, tem o objetivo de recuperar o óleo ainda existente no *plug* (óleo residual). Esta solução tem a função de diminuir as tensões interfaciais existentes entre os fluidos e, conseqüentemente, aumentar o volume de óleo recuperado. A solução micelar foi injetada em concentrações crescentes, onde a primeira concentração injetada deve estar na *cmc* ou acima dela. A determinação da quantidade de óleo recuperado pela solução micelar está descrita a seguir.

## 4.13. Determinação da quantidade de óleo recuperado

### 4.13.1. Análise quantitativa espectrofotométrica

Durante a injeção de tensoativo em solução, as amostras foram coletadas em intervalos regulares de tempo e a massa de óleo presente na fase aquosa foi determinada num espectrofotômetro UV-visível.

O fator de recuperação total foi calculado pela soma das quantidades de óleo recuperado pelos métodos convencional e especial, e expresso em percentagem, como mostra a Equação 4.5.

$$FR_{\text{total}} = FR_{\text{MC}} + FR_{\text{ME}} = \frac{MR_{\text{MC}} + MR_{\text{ME}}}{M_{\text{total injetada}}} \quad (4.5)$$

sendo:  $FR_{\text{total}}$  é o fator de recuperação total (%),  $FR_{\text{MC}}$  é o fator de recuperação obtido pelo método convencional (%),  $FR_{\text{ME}}$  é o fator de recuperação obtido pelo método especial (%),  $MR_{\text{MC}}$  é a massa de óleo recuperada pelo método convencional (g),  $MR_{\text{ME}}$  é a massa de óleo recuperada pelo método especial (g),  $M_{\text{total injetada}}$  é a massa total de OOIP (g).

#### 4.13.2. Análise quantitativa titulométrica (Vogel, 1992)

Para se determinar a quantidade de tensoativo aniônico adsorvido na rocha-reservatório, nos ensaios de adsorção, foi utilizada a técnica de análise titulométrica.

O objetivo de se titular uma solução alcalina, por exemplo, com solução padrão de um ácido é determinar a quantidade de ácido que é o exato equivalente químico da quantidade de base presente. O ponto que isto ocorre é o ponto de equivalência ou ponto estequiométrico; a solução aquosa resultante da titulação contém o sal correspondente.

Um grande número de substâncias, denominadas indicadores de neutralização, ou indicadores ácido-base, muda de cor conforme a concentração de íon hidrogênio na solução. A principal característica destes indicadores é a de a mudança de cor predominantemente ácida para uma cor predominantemente alcalina não ocorrer súbita e abruptamente, mas realizar-se num pequeno intervalo de pH (usualmente em cerca de duas unidades de pH), que é o intervalo de mudança de cor (zona de viragem) do indicador. A posição da zona de viragem de cor, na escala de pH, varia muito em função dos diferentes indicadores. Para a maioria das titulações ácido-base é possível escolher um indicador que exibe uma modificação de cor perceptível num pH próximo ao correspondente ao ponto de equivalência.

Como regra, as soluções de indicadores de laboratório contêm 0,5 a 1g de indicador por litro do solvente. Se a substância for solúvel em água, por exemplo, for um sal de sódio, a água é o solvente; na maioria dos outros casos, usa-se etanol a 70-90%. Na preparação do indicador fenolftaleína, usado nessa pesquisa, dissolveu-se 5g do reagente em 500mL de etanol e se juntou-se 500mL de água, com agitação constante; no caso de formação de precipitado, filtra-se.

#### 4.14. Estudo da adsorção do tensoativo na rocha-reservatório

A adsorção do tensoativo na rocha-reservatório é uma das principais desvantagens encontradas do ponto de vista técnico e econômico. Desta forma, este estudo é importante quando se utiliza a injeção de soluções micelares na recuperação avançada de petróleo.

A adsorção de equilíbrio do tensoativo é determinada pela injeção contínua da solução micelar (30% acima da *cmc* em KCl 2%) no *plug*. No intuito de se evitar influências de substâncias orgânicas presentes na formação rochosa, faz-se fluir água destilada no *plug* por um tempo de duas horas, suficiente para limpar todo o arenito. As concentrações são determinadas pelos valores da absorbância lidos no equipamento *Spectrophotometer UV-visible*, e por análise quantitativa titulométrica.

A quantidade de tensoativo adsorvido na rocha é estimada a partir do balanço material, para o tensoativo. A Equação 4.6 mostra o balanço material feito para o tensoativo no *plug*.

$$\begin{matrix} \text{(A)} \\ \text{Entrada} \end{matrix} - \begin{matrix} \text{(B)} \\ \text{Saída} \end{matrix} = \begin{matrix} \text{(C)} \\ \text{Acúmulo} \end{matrix} \quad (4.6)$$

A entrada, A, é determinado de acordo com a Equação 4.7:

$$A = Q.C_i.t \quad (4.7)$$

sendo: Q é a vazão da bomba positiva (L/h);  $C_i$  é a concentração inicial de tensoativo (g/L); t é o tempo (min).

A saída, B, é obtida pela Equação 4.8:

$$B = \int Q.C_s .dt \quad (4.8)$$

sendo:  $C_s$  é a concentração de tensoativo na saída do *plug* (g/L).

A concentração na saída do *plug* é determinada por análise volumétrica, titulação ácido-base, na qual se utilizou uma solução de ácido clorídrico 0,001M. Foram coletadas amostras na saída do *plug*.

Para determinar a quantidade de tensoativo que permanece no testemunho utilizou-se outro balanço de massa, mostrado na Equação 4.9, considerando que há tensoativo, em solução, no volume poroso e adsorvido na rocha-reservatório.

$$\begin{array}{l}
 \text{(C)} \\
 \text{Quantidade de} \\
 \text{tensoativo que} \\
 \text{permanece no } \textit{plug}
 \end{array}
 =
 \begin{array}{l}
 \text{(D)} \\
 \text{Quantidade de tensoativo} \\
 \text{em solução que} \\
 \text{permanece no volume} \\
 \text{poroso}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{l}
 \text{(E)} \\
 \text{Quantidade de} \\
 \text{tensoativo adsorvido} \\
 \text{na rocha-reservatório}
 \end{array}
 \quad (4.9)$$

Como no final dos ensaios de adsorção a concentração de entrada é igual à de saída, implica dizer que o *plug* está saturado e não ocorre mais adsorção, assim, a concentração nos poros é igual à concentração inicial. Logo podemos obter a quantidade de tensoativo em solução que permanece no volume poroso pela Equação 4.10:

$$D = \varepsilon.V.C_i \quad (4.10)$$

onde:  $\varepsilon$  é a porosidade do testemunho utilizado nos experimentos; V o volume do *plug*, em litros.

A quantidade de tensoativo adsorvido na rocha-reservatório é  $E = C - D$ . Temos que:  $C = A - B$ , Logo,

$$E = Q.C_i.t - \varepsilon.V.C_i - \int Q.C_s.dt \quad (4.11)$$

Com os valores obtidos nos experimentos podemos encontrar a massa de tensoativo adsorvida por massa de rocha.

Quando a solução, rica em tensoativo, entra no leito fixo, o tensoativo na solução começa a ser adsorvido pela rocha-reservatório. Para analisar o potencial de adsorção de cada tensoativo na rocha foi calculado o coeficiente de transferência de massa do tensoativo do seio da solução para a superfície da rocha pela Eq. 4.12:

$$K_L a = \frac{L}{A.z} \int \frac{dc}{(c^* - c)} \quad (4.12)$$

Sendo: L é a vazão da solução injetada no testemunho; A é a área da seção transversal do leito poroso;  $K_L a$ , é o coeficiente de transferência de massa do tensoativo do seio da solução para a superfície de sólido;  $a$  é a densidade superficial do leito; z, é o comprimento da zona de adsorção;  $\int \frac{dc}{(c^* - c)}$ , corresponde ao numero de etapas teóricas;  $c^*$  é a concentração de equilíbrio do tensoativo na água; e  $c$ , a concentração de tensoativo na água, nas condições de operação da coluna.

---

---

## Capítulo 5

### Resultados e discussão

---

---

## 5. Resultados e discussão

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos de acordo com a metodologia utilizada, avaliando-os, a fim de obter o entendimento necessário à validação dos mesmos.

A princípio, foi efetuada a seleção das soluções micelares a serem utilizadas no processo de recuperação avançada de petróleo. Essa seleção baseia-se em propriedades intrínsecas de cada tensoativo em solução, como: *cmc*; ponto de Kraft ou de turbidez; e em propriedades físico-químicas, como: viscosidade das soluções e tensão interfacial solução micelar/óleo e superficial solução/ar.

No intuito de se analisar o efeito da salinidade na solução micelar, foi realizado um estudo do comportamento molecular do tensoativo, em solução, na presença de eletrólito (solução KCl) em diferentes concentrações, isto para simular condições similares de reservatório e também para evitar a hidratação da argila presente no arenito, que na ausência do sal pode vir a obstruir a passagem da água de injeção.

Também foi realizado um estudo de adsorção dos tensoativos na rocha-reservatório, com a finalidade de se estimar as perdas do tensoativo por adsorção.

Finalmente, foram realizados os experimentos com *plugs* para então se estudar a recuperação de petróleo pelo método convencional, injetando-se salmoura (solução 2% KCl), e método de recuperação avançada, injetando-se solução micelar.

### 5.1. Concentração micelar crítica

Determinar a concentração micelar crítica, *cmc*, é de fundamental importância para quaisquer processos envolvendo tensoativos, pois o efeito interfacial desses compostos, desde que não seja induzido, só ocorre acima desta concentração.

A *cmc* dos tensoativos estudados foi determinada em diferentes concentrações de sal, no intuito de se analisar o efeito do mesmo no processo de micelização. Foram determinados diversos pontos de tensão superficial em concentrações de tensoativos distintas. No intuito de se analisar melhor a região de *cmc*, foi efetuada uma ampliação naquela região onde se encontra a *cmc*. O Anexo 1 mostra os gráficos de *cmc*, sem ampliação, com todos os pontos.

As Figuras 5.1 a 5.5 mostram os resultados de *cmc* para os tensoativos não-iônicos do grupo nonilfenol, em água destilada e em solução KCl 2, 4 e 8%.

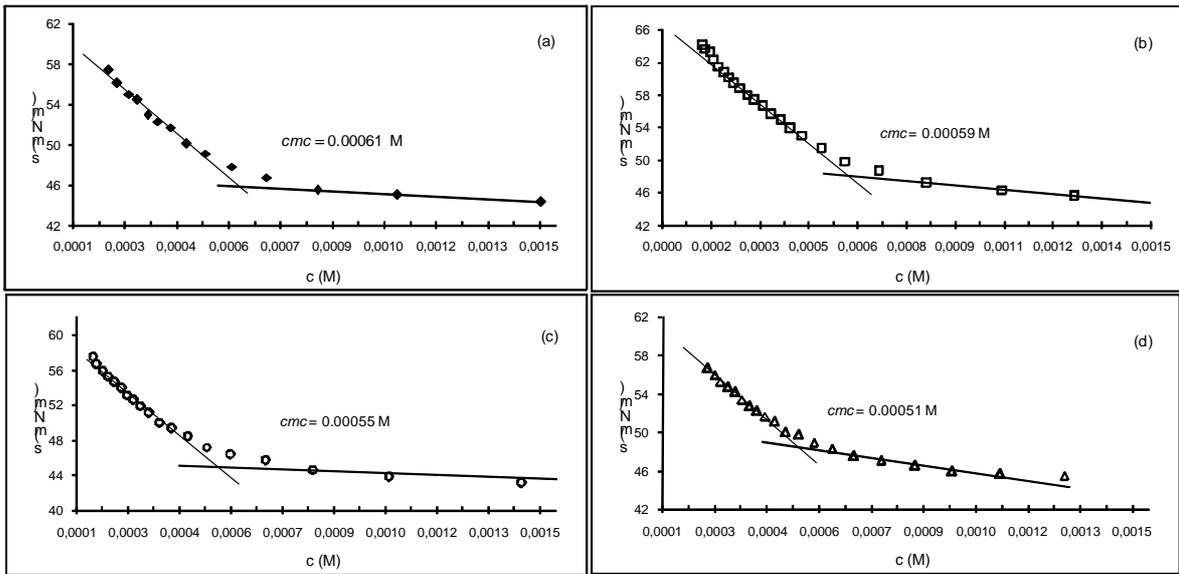


Figura 5.1. Tensão superficial,  $\sigma$  (mN/m), versus concentração do tensoativo R20,  $c$  (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de  $cmc$ , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl.

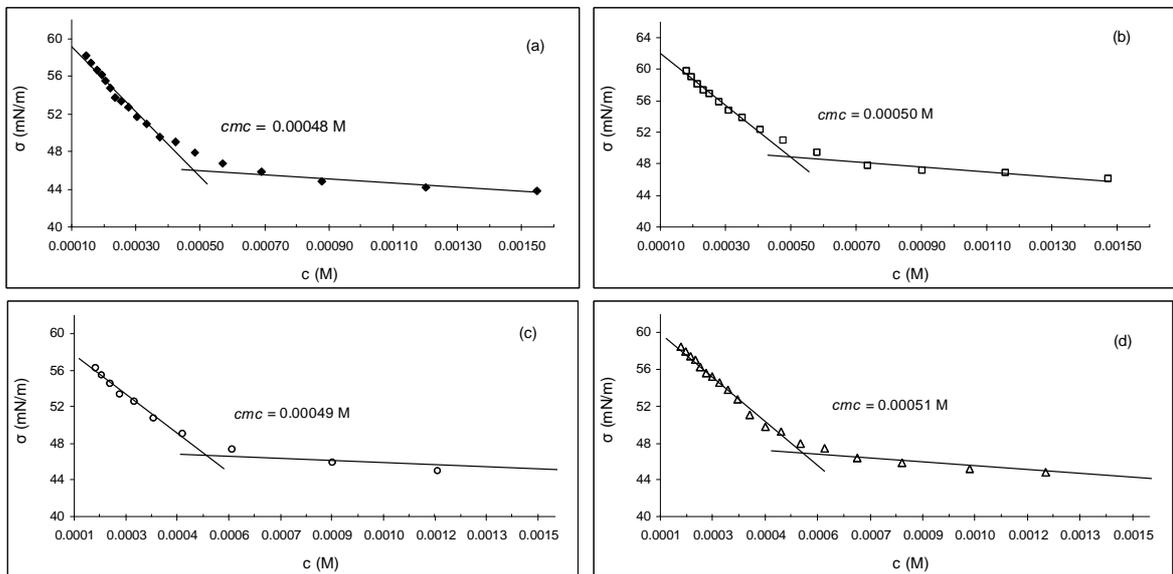


Figura 5.2. Tensão superficial,  $\sigma$  (mN/m), versus concentração do tensoativo R23,  $c$  (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de  $cmc$ , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl.

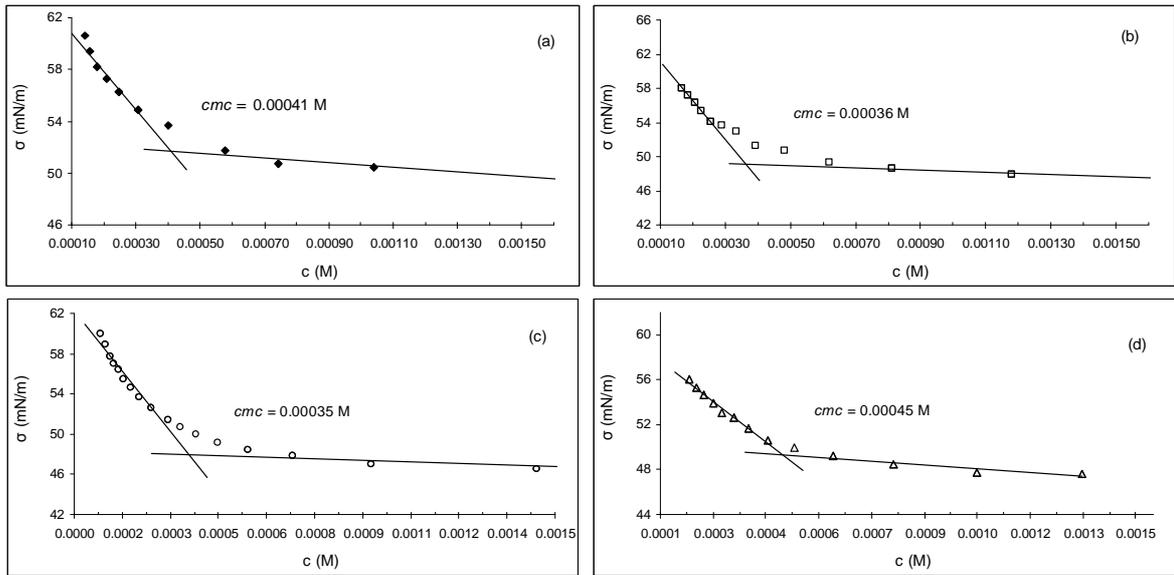


Figura 5.3. Tensão superficial,  $\sigma$  (mN/m), versus concentração do tensoativo R30,  $c$  (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de  $cmc$ , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl.

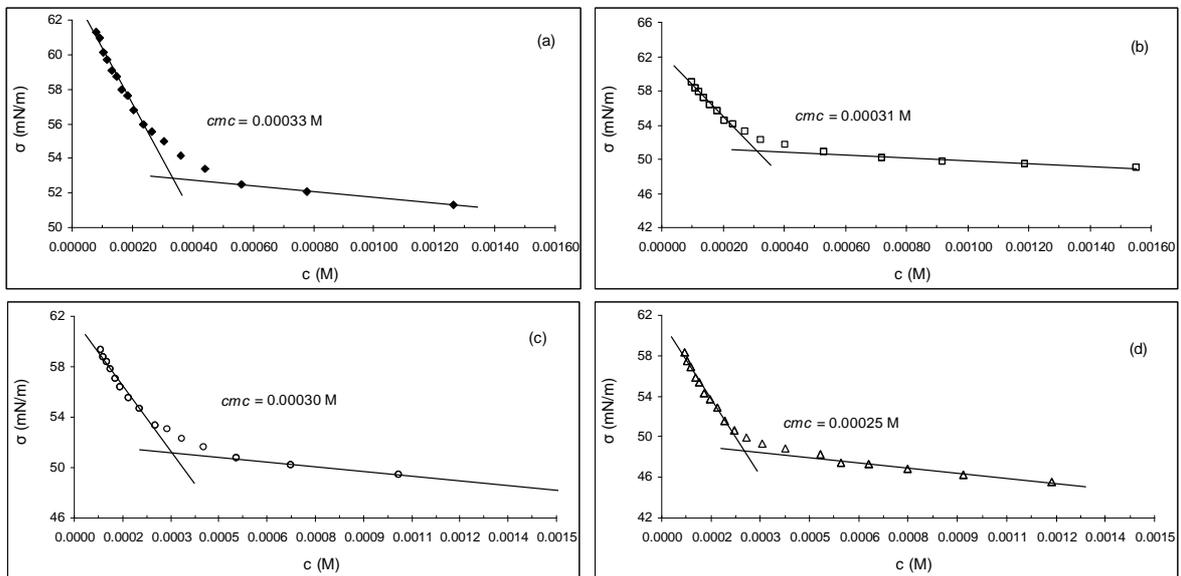


Figura 5.4. Tensão superficial,  $\sigma$  (mN/m), versus concentração do tensoativo R40,  $c$  (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de  $cmc$ , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl.

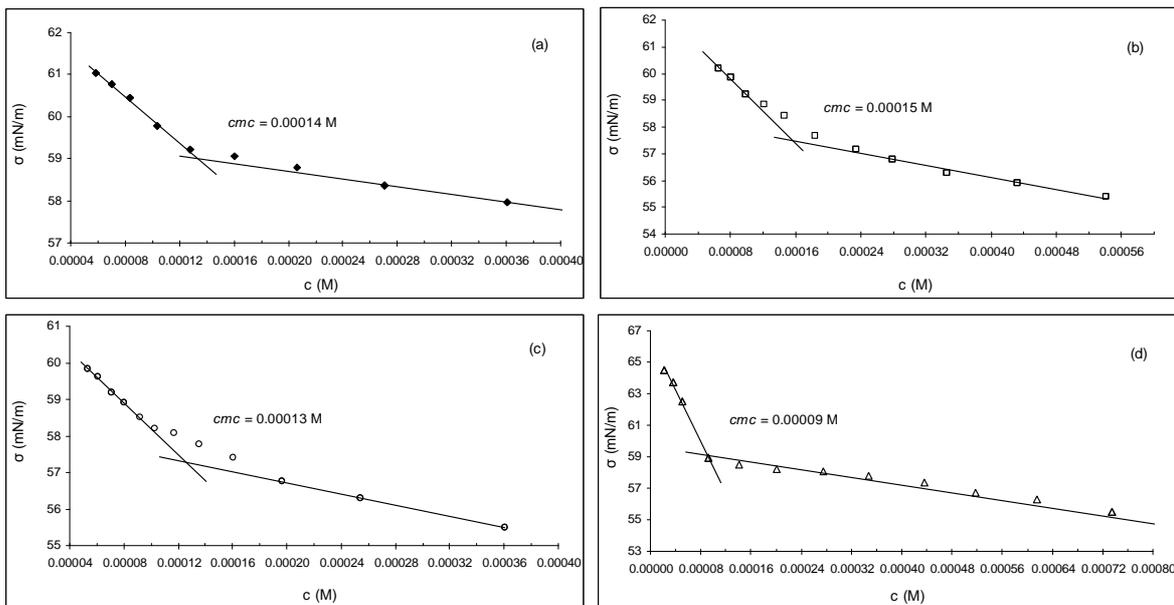


Figura 5.5. Tensão superficial,  $\sigma$  (mN/m), versus concentração do tensoativo R100,  $c$  (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de  $cmc$ , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl.

A partir das Figuras (5.1-5.5), observa-se que o aumento do grau de etoxilação, indicada no nome do tensoativo apresentado neste trabalho, reduz o valor da  $cmc$ . Isso ocorre devido ao aumento da porção hidrofílica da molécula, tornando o raio e a área da superfície da micela maior, uma condição que favorece a micelização a concentrações relativamente mais baixas (Zhao et al., 2007; Tokiwa, 2007).

Analisando as Figuras (5.1-5.5), observa-se que o sal não tem forte influência para os tensoativos não-iônicos. De acordo com Li et al. (2007), em geral, os sais inorgânicos apresentam pequeno efeito para tensoativos não-iônicos.

As Figuras 5.6 a 5.8 mostram os resultados de  $cmc$  para os tensoativos não-iônicos do grupo álcool laurílico etoxilado.

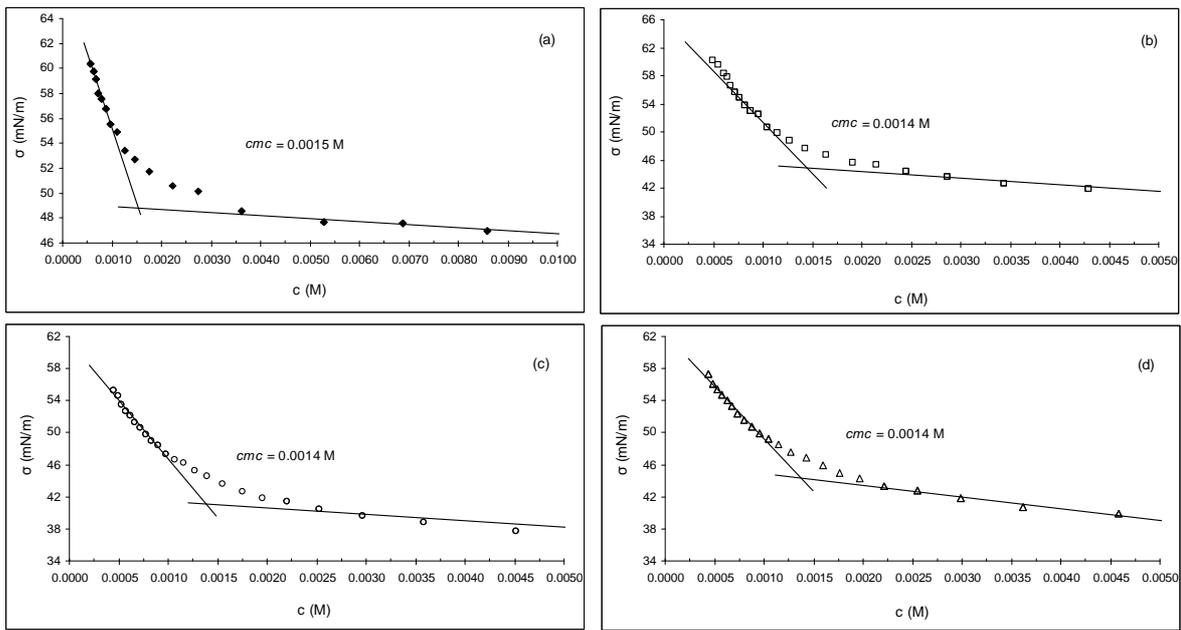


Figura 5.6. Tensão superficial,  $\sigma$  (mN/m), versus concentração do tensoativo L9,  $c$  (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de  $cmc$ , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl.

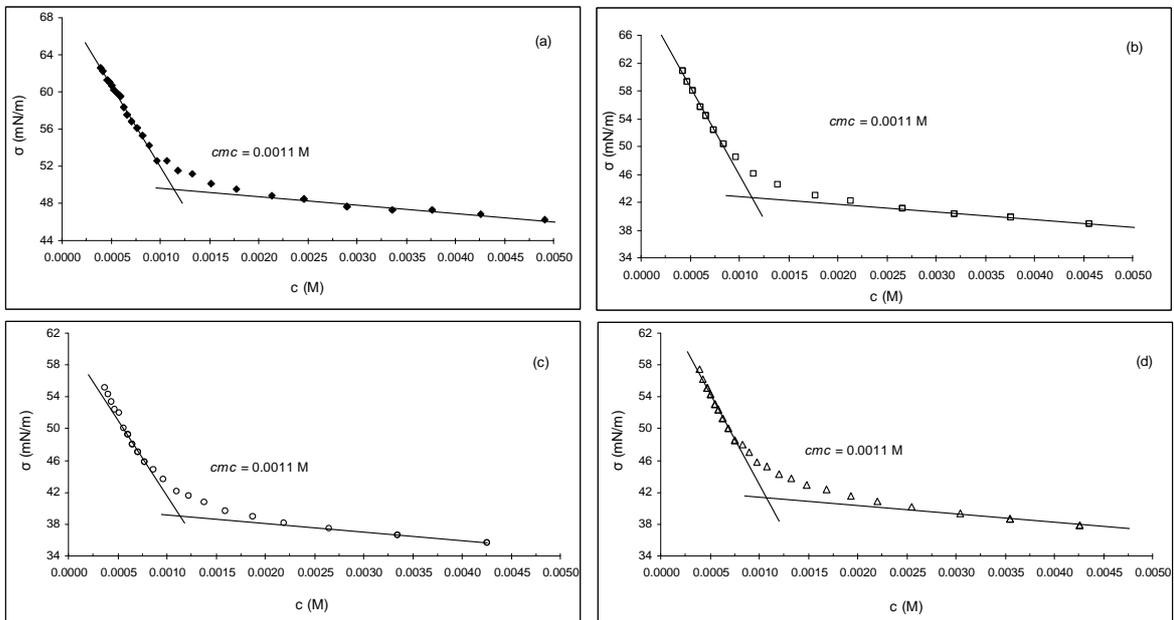


Figura 5.7. Tensão superficial,  $\sigma$  (mN/m), versus concentração do tensoativo L10,  $c$  (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de  $cmc$ , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl.

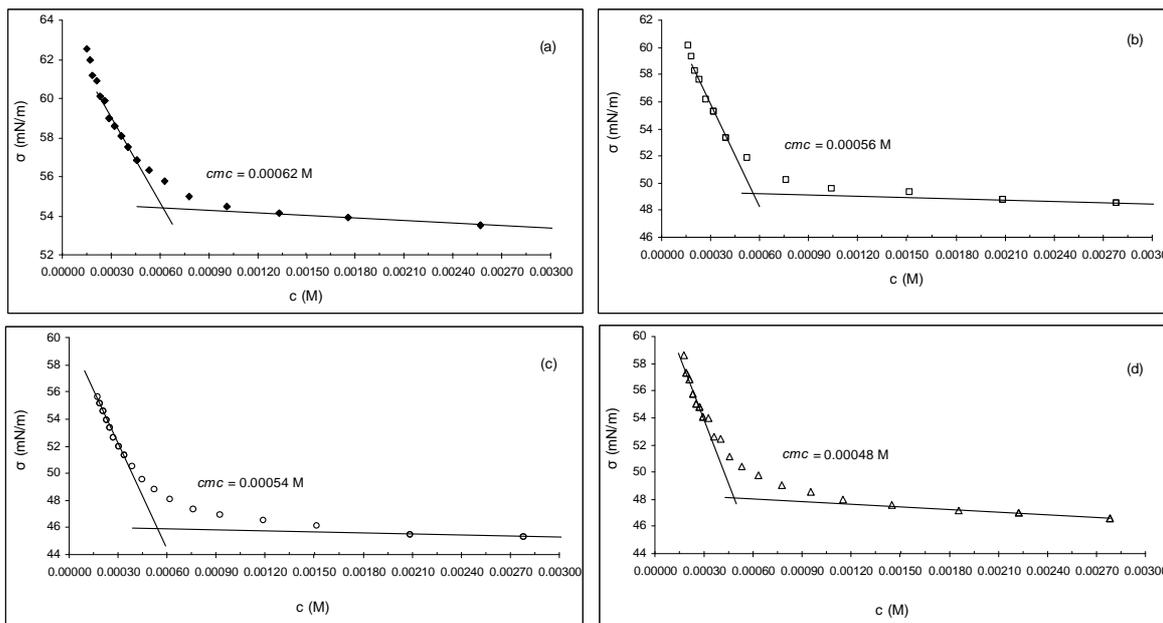


Figura 5.8. Tensão superficial,  $\sigma$  (mN/m), versus concentração do tensoativo L23,  $c$  (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de  $cmc$ , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl.

Para os tensoativos do grupo álcool laurílico etoxilados pode ser observado, como se esperava, que um aumento da etoxilação favorece a micelização (Zhao et al., 2007; Tokiwa, 2007; Xianguang, 2007). Isso também pode ser explicado pelo aumento da porção hidrofílica da molécula, favorecendo a micelização a concentrações mais baixas.

Avaliando o efeito do sal, pode ser observado que, a presença dos íons salinos reduz muito pouco ou não influencia no valor da  $cmc$ . Como explicado anteriormente, em geral, sais inorgânicos têm pouca influência em tensoativos não-iônicos.

As Figuras 5.9 a 5.13 mostram os resultados de  $cmc$  para os tensoativos iônicos utilizados.

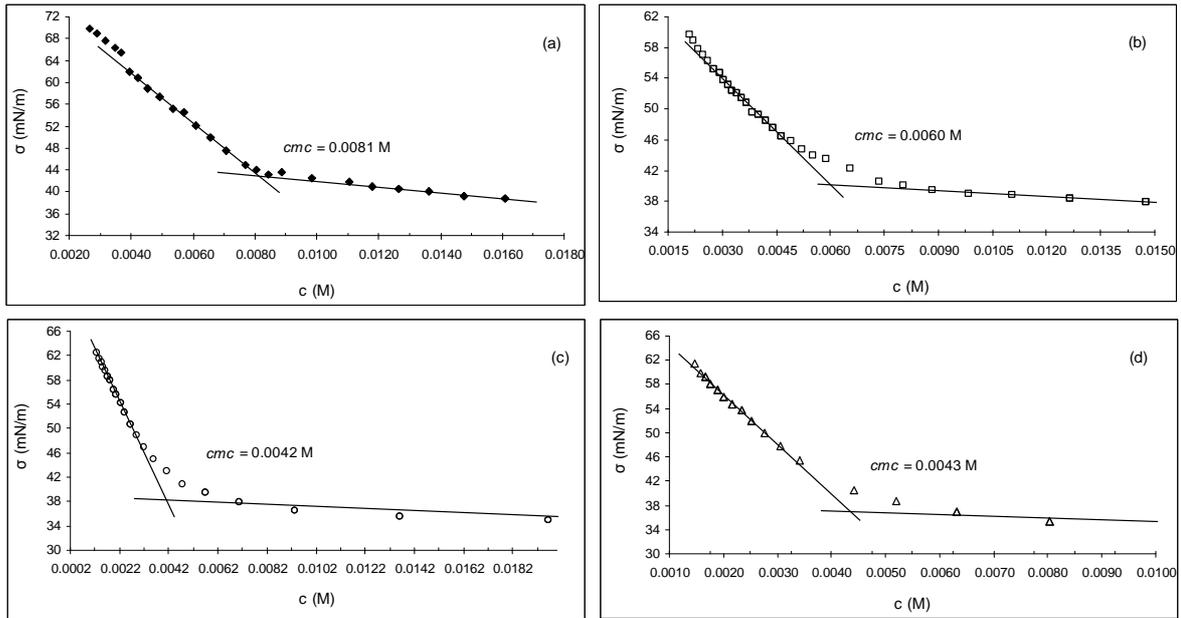


Figura 5.9. Tensão superficial,  $\sigma$  (mN/m), versus concentração do tensoativo OCS,  $c$  (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de  $cmc$ , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl.

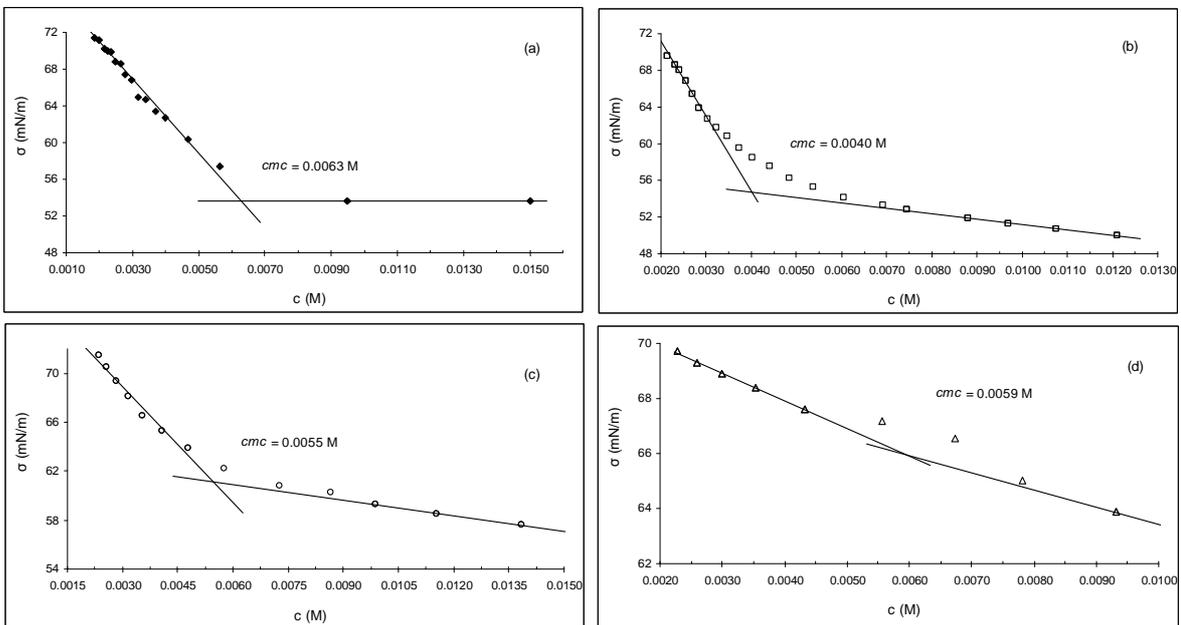


Figura 5.10. Tensão superficial,  $\sigma$  (mN/m), versus concentração do tensoativo SB,  $c$  (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de  $cmc$ , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl.

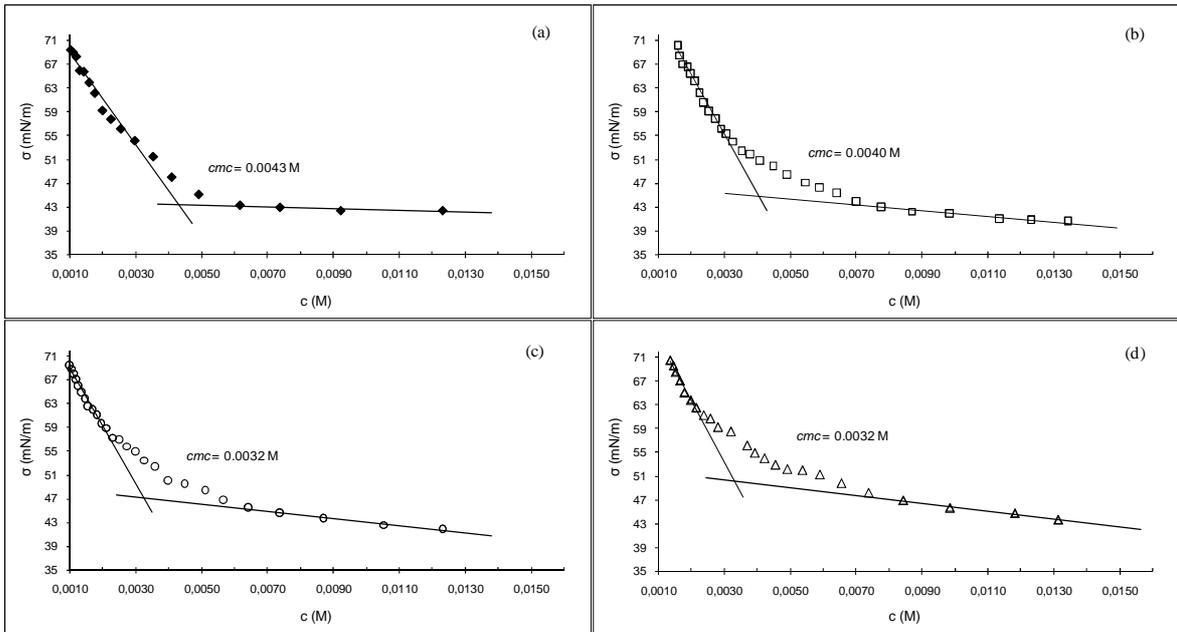


Figura 5.11. Tensão superficial,  $\sigma$  (mN/m), versus concentração do tensoativo OSS,  $c$  (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de  $cmc$ , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl.

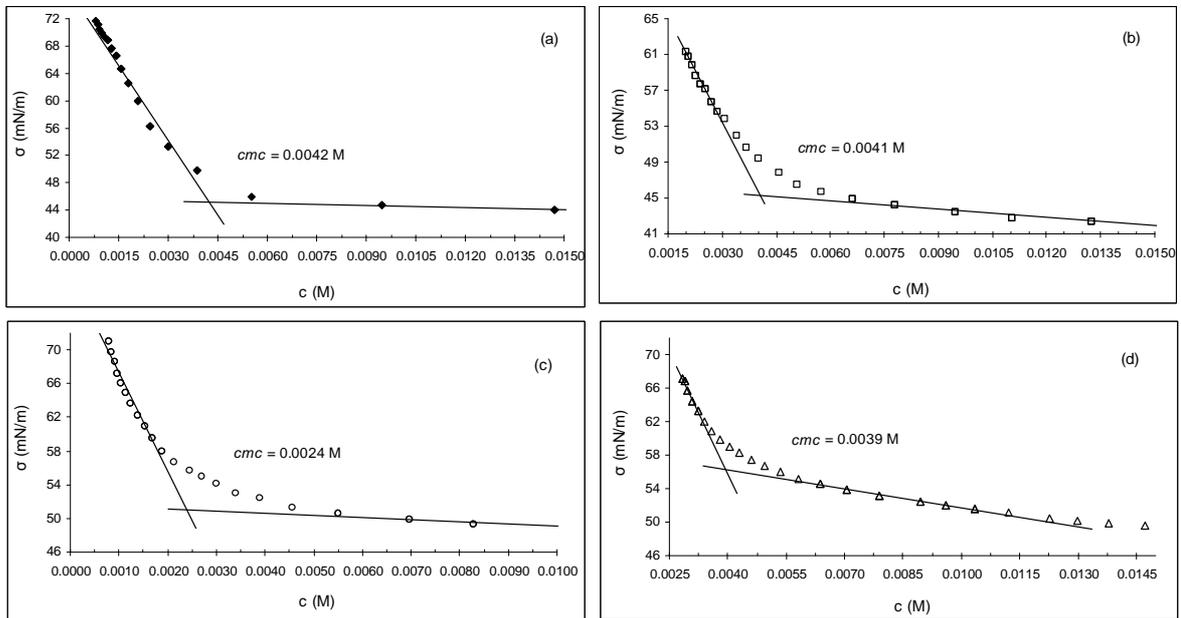


Figura 5.12. Tensão superficial,  $\sigma$  (mN/m), versus concentração do tensoativo OGS,  $c$  (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os

valores de  $cmc$ , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl.

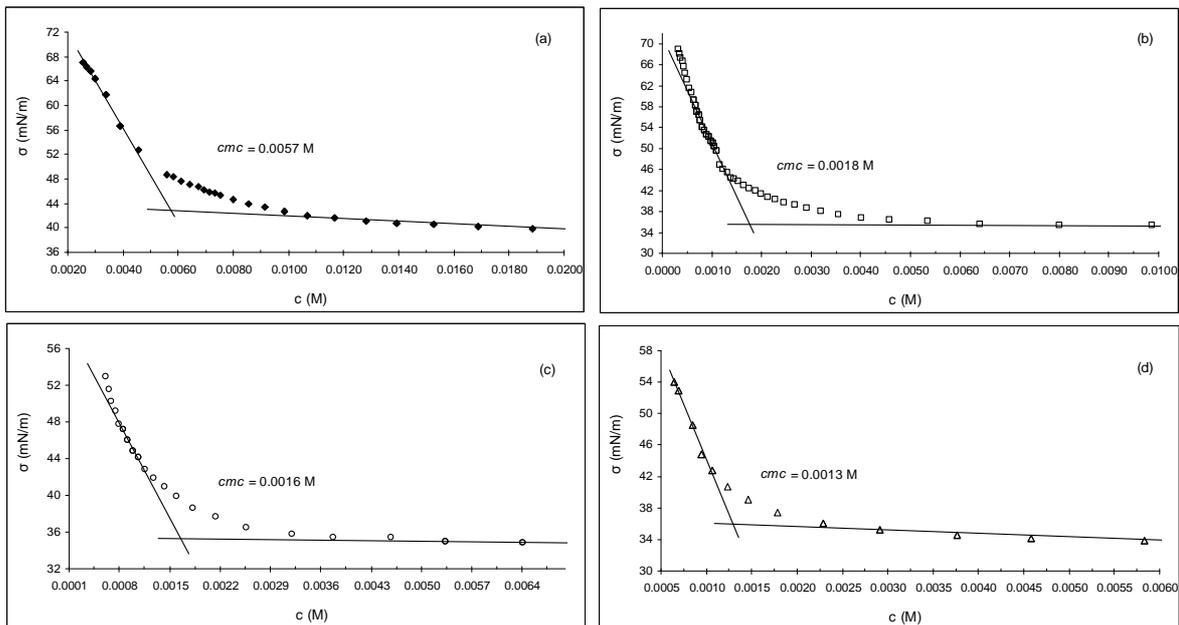


Figura 5.13. Tensão superficial,  $\sigma$  (mN/m), versus concentração do tensoativo OMS,  $c$  (M), medidas à temperatura de 25°C pelo método da máxima pressão de bolhas, ilustrando os valores de  $cmc$ , (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl.

Pode-se observar, a partir das Figuras 5.9 a 5.13, que os tensoativos iônicos apresentam valores elevados de  $cmc$ , quando comparados com os tensoativos não-iônicos. Este fato se deve à existência do trabalho eletrostático presente devido à polaridade iônica dessas moléculas, implicando em maior solubilização monomérica do tensoativo na água.

O efeito da salinidade reduz o valor de  $cmc$ . Segundo Salager (1993) essa redução se deve essencialmente a redução da espessura da dupla camada elétrica que rodeia as micelas, o que produz uma diminuição das forças de repulsão entre grupos hidrofílicos vizinhos e, como consequência, permite a agregação a uma concentração de tensoativo mais baixa.

O tensoativo SB, Figura 5.10, apresenta um comportamento adverso ao se aumentar o teor de sal, especificamente nas concentrações de 4 e 8% de KCl, Figuras 5.10 (c) e 5.10 (d), respectivamente. Como se pode observar, os valores de  $cmc$  aumentam ao invés de reduzirem com o aumento da concentração do eletrólito. Esse fato pode ser explicado

baseado no ponto de Kraft dessas soluções micelares (ver item 5.2, Figura 5.14 (c) e Figura 5.14 (d)). De acordo com as curvas de solubilidade dessas soluções micelares, a faixa de concentração de micelas encontra-se na região bifásica e, como mostrado anteriormente (item 4.4), o processo de micelização é influenciado pela curva de solubilidade. Podendo até produzir erros de medida da própria *cmc*.

Cerca de 89,5% do óleo de mamona é composto pelo ácido ricinoléico (Silvestre Filho, 2001), cuja estrutura molecular está apresentada na Tabela 4.2 do item 4.3.1. A presença da hidroxila (OH) no 12º carbono da estrutura molecular desse composto explica o efeito causado pelo íon  $\text{Cl}^-$ , presente na solução de KCl, que aumenta a solubilidade do tensoativo e, conseqüentemente, reduz o valor da *cmc* de forma mais acentuada (ver Figura 5.13).

## 5.2. Ponto de Kraft

O ponto de Kraft de cada tensoativo iônico é determinado com a intenção de se verificar o comportamento dos mesmos, como função da temperatura, pois sua atuação está diretamente ligada a esta propriedade.

As Figuras 5.14 e 5.15 mostram, respectivamente, as curvas de solubilidade para as soluções micelares dos tensoativos SB e OGS em diferentes concentrações de KCl. Os demais tensoativos iônicos estudados apresentam temperaturas de Kraft muito baixas; o que indica a formação de micelas nas condições estudadas neste trabalho.

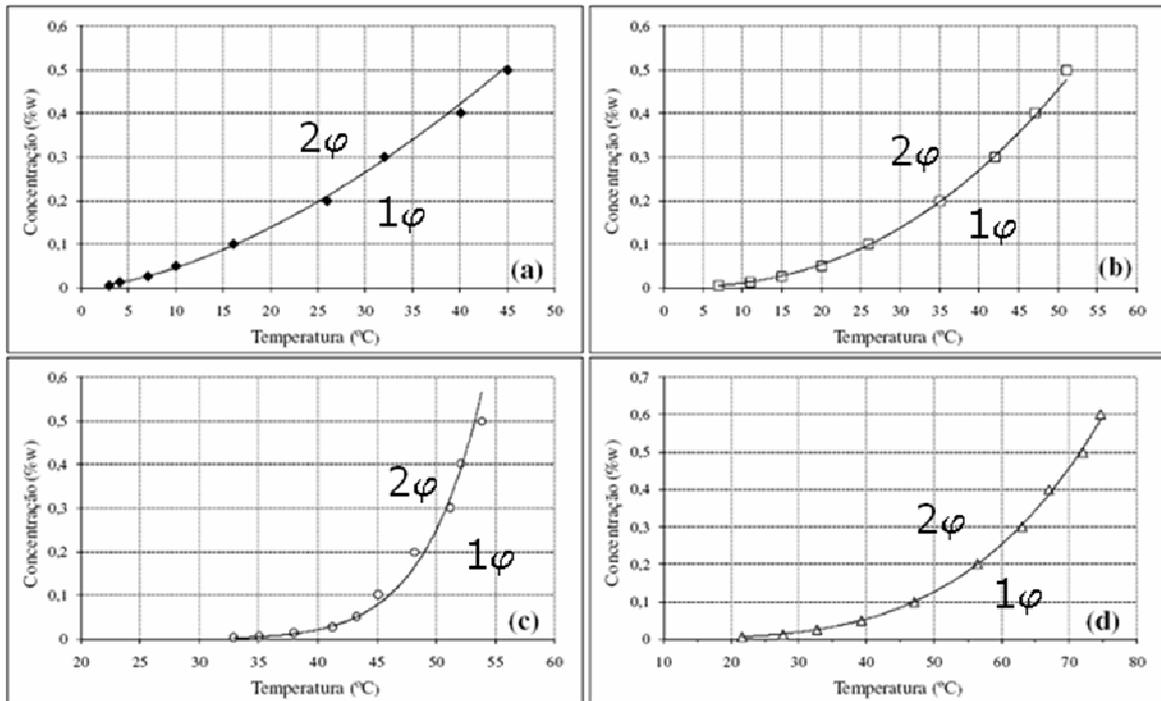


Figura 5.14. Curva de solubilidade para o tensoativo SB (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl.

Analisando a Figura 5.14, observa-se que, em água destilada (Figura 5.14 (a)) e em solução KCl 2% (Figura 5.14 (b)), a *cmc* (em torno de 0,1% em massa) encontra-se na região monofásica a 25°C. Em concentrações mais elevadas de eletrólito, Figura 5.14 (c) e Figura 5.14 (d), a solução encontra-se na região bifásica, na mesma temperatura, 25°C; no entanto, não se pode garantir concentrações micelares para esse tensoativo em solução KCl 4 e 8%.

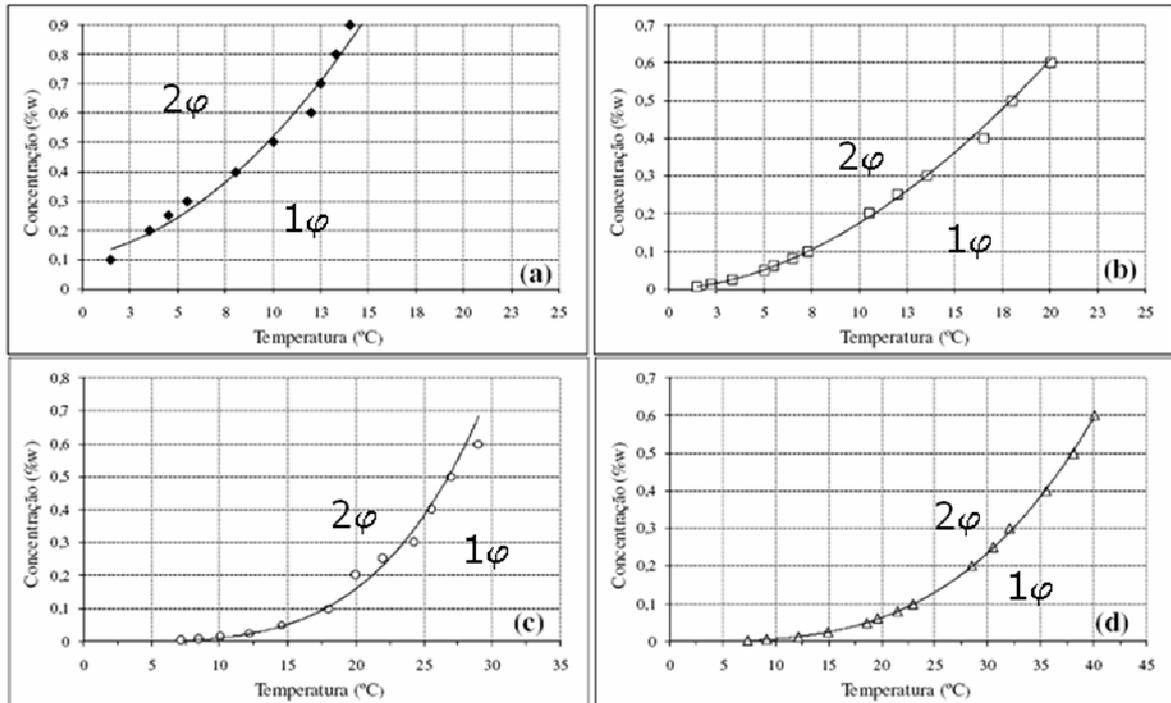


Figura 5.15. Curva de solubilidade para o tensoativo OGS (a) em água destilada, (b) em solução 2% KCl, (c) em solução 4% KCl, (d) em solução 8% KCl.

As curvas de solubilidade para as soluções micelares do tensoativo OGS, em diferentes concentrações de sal, Figura 5.15, mostram que todas as soluções estudadas encontram-se na região monofásica.

Analisando ainda as Figuras 5.14 e 5.15 pode-se observar que a curva de solubilidade se desloca para a região de maior temperatura. Isso se deve ao fato do sal liberar para o meio, íons alcalinos que, por sua vez, promovem o efeito do íon comum, dificultando a solubilização dos cristais hidratados dos tensoativos.

### 5.3. Ponto de turbidez

A determinação do ponto de turbidez se faz necessária para o estudo em questão, uma vez que a temperatura de reservatório pode chegar a 70°C. Acima do ponto de turbidez há a formação de duas fases, uma com alta concentração de tensoativo, chamada de coacervato, e outra com baixa concentração de tensoativo, chamada diluída.

Quando a solução micelar turva-se, o coacervato pode se depositar na rocha, dificultando o escoamento.

A Figura 5.16 mostra o comportamento do ponto de turbidez com a variação da concentração de tensoativo em solução aquosa e com a variação da concentração de KCl.

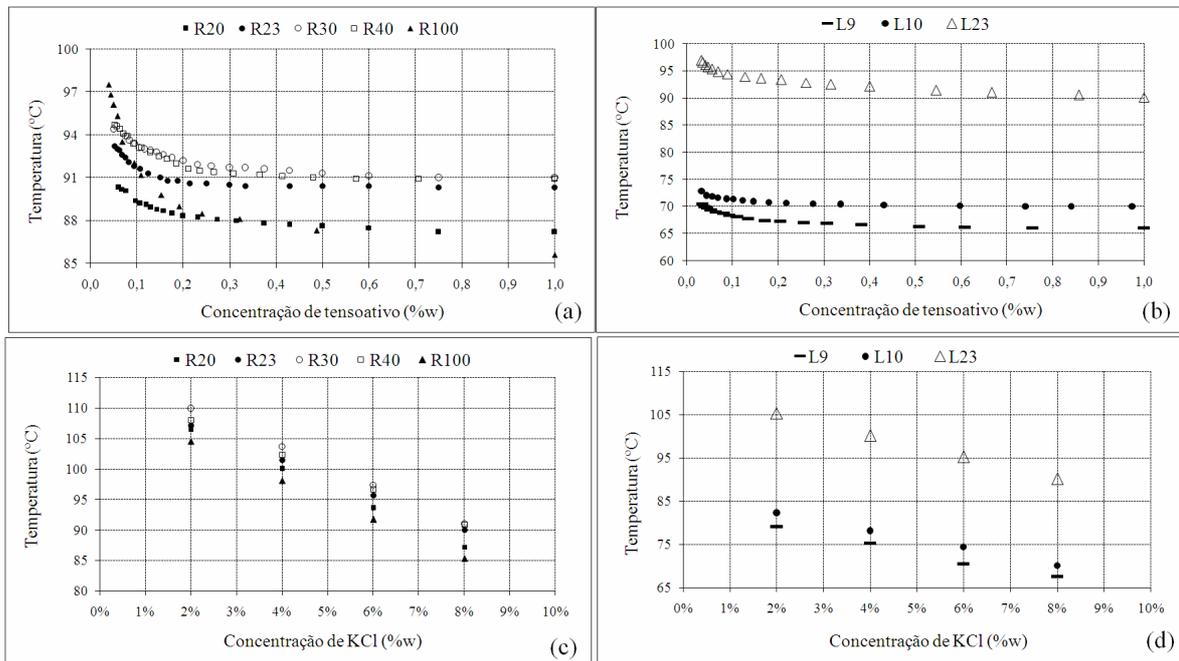


Figura 5.16. Comportamento do ponto de turbidez com a variação da concentração de tensoativo em solução aquosa - (a) nonilfenol, (b) álcool laurílico; e com a variação da concentração de KCl, em concentração constante de tensoativo, 30% acima da cmc (c) nonilfenol, (d) álcool laurílico.

É observado nas Figuras 5.16 (a) e (b) que o ponto de turbidez não sofre forte influência com o aumento da concentração de tensoativo, salvo quando a concentração se aproxima de zero, pois nesta região a quantidade de micelas é baixa para promover a interação entre si e, por conseguinte se agregar e formar a fase coacervato.

O aumento do BHL, ou seja, da hidrofiliicidade, em geral, aumenta o ponto de turbidez dos tensoativos não-iônicos. Porém, a cadeia apolar do tensoativo também pode influenciar no ponto de turbidez, isto é, quanto maior a cadeia maior a lipofilicidade do tensoativo e menor a temperatura de turbidez. Já na parte hidrofílica do tensoativo, quanto maior for a mesma, maior o ponto de turbidez, como se pode observar na Figura 5.16.

Todos os tensoativos apresentam ponto de turbidez aceitáveis para uso na recuperação avançada de petróleo, acima de 70°C, uma vez que as temperaturas de reservatório podem chegar a 70°C; os tensoativos do grupo álcool laurílico com etoxilação

mais baixa, L9 e L10, apresentaram ponto de turbidez menor dentre os demais. Isto indica que estes tensoativos têm, em geral, maior liofilia que os outros tensoativos estudados.

Analisando as Figuras 5.16 (c) e (d), pode-se perceber que o aumento do teor de sal causa um abaixamento do ponto de turbidez. Isto ocorre pelo fato de que, com o aumento da salinidade, a água diminui sua interação com a parte hidrofílica do tensoativo e isto promove a diminuição do ponto de turbidez.

No caso da injeção da solução de tensoativo estudada neste trabalho, sendo a concentração em sal igual a 2%, pode-se observar na Figura 5.16 que, para todos os tensoativos estudados, a temperatura de turbidez é ainda maior que 70°C, mesmo reduzindo com a presença do sal. Ainda podemos observar que mesmo para concentrações em sal de 8% os tensoativos do grupo nonilfenol e o L23 apresentam ponto de turbidez maior que 85°C viabilizando a injeção destes tensoativos em reservatórios com salinidades altas.

#### 5.4. Saturação de tensoativo na interface – área de empacotamento

A partir dos resultados obtidos pela isoterma de adsorção de Gibbs, levando em consideração o tipo de tensoativo, são efetuados os cálculos do excesso de tensoativo na interface água/ar, a área de empacotamento e a energia livre de micelização para cada tensoativo estudado, em água destilada e em solução eletrolítica 2, 4 e 8% KCl.

A Tabela 5.4 mostra os parâmetros de adsorção na interface água/ar para cada tensoativo, em água destilada e em solução eletrolítica 2, 4 e 8% KCl, a 25°C.

Tabela 5.4. Parâmetros de adsorção na interface água/ar para cada tensoativo, em água destilada (0% KCl) e em solução eletrolítica 2, 4 e 8% KCl, a 25°C.

Tensoativo	$\Gamma$ ( $10^{-6}$ mol/m <sup>2</sup> )				A ( $\text{Å}^2$ )				$\Delta G_{mic}$ (kJ/mol)				
	0% KCl	2% KCl	4% KCl	8% KCl	0% KCl	2% KCl	4% KCl	8% KCl	0% KCl	2% KCl	4% KCl	8% KCl	
Não-iônicos	R20	3,76	4,36	3,80	4,40	44,10	38,05	43,67	37,70	-16,92	-16,96	-17,22	-17,31
	R23	3,37	4,03	3,40	4,15	49,30	41,21	48,81	39,98	-17,35	-17,26	-17,31	-17,22
	R30	2,94	3,75	3,03	3,30	56,55	44,23	54,73	50,26	-17,71	-18,01	-18,07	-17,50
	R40	2,22	2,59	2,37	2,94	74,90	64,00	70,14	56,39	-18,21	-18,35	-18,42	-18,84
	R100	1,06	1,08	1,04	1,76	156,04	154,12	160,28	94,32	-20,32	-19,58	-20,50	-21,16
	L9	3,98	5,56	6,16	6,16	41,70	29,84	26,93	26,93	-14,77	-14,92	-14,92	-14,92
	L10	2,31	5,28	5,86	4,84	71,74	31,42	28,34	34,27	-15,09	-15,47	-15,47	-15,47
L23	2,24	4,26	3,85	3,37	74,21	38,97	43,07	49,19	-16,77	-17,00	-17,22	-17,35	

Iônicos	OCS	5,46	3,70	4,00	3,75	30,39	44,91	41,55	44,31	-10,94	-11,62	-12,43	-12,37
	OMS	5,55	3,87	3,09	4,46	29,91	42,90	53,72	37,24	-11,73	-14,35	-14,62	-15,47
	OSS	3,31	4,91	3,19	3,95	50,19	33,79	52,09	42,01	-12,37	-12,54	-13,05	-13,05
	OGS	3,64	4,10	3,25	6,53	45,66	40,50	51,11	25,43	-12,43	-12,48	-13,70	-12,60
	SB	2,79	4,42	2,39	7,19	59,45	37,56	69,42	230,78	-11,51	-12,54	-11,82	-11,66

Os resultados apresentados na Tabela 5.4 mostram que, para os tensoativos não-iônicos estudados, a área de empacotamento das moléculas,  $A$ , aumenta com o número de unidades de grupo de óxido de eteno (EO), que é a parte hidrofílica da molécula. No entanto, a concentração de tensoativo em excesso na interface,  $\Gamma$ , decresce com esse aumento, pois a área superficial ocupada por cada molécula de tensoativo aumenta com o número de unidades de grupo EO, sendo necessária uma menor quantidade de moléculas de tensoativo para saturar a interface.

Os tensoativos iônicos estudados apresentam o mesmo grupo hidrofílico ( $-\text{COO}^- \text{Na}^+$ ); como resultado a área superficial por molécula ( $A$  – área de empacotamento) não sofre influência da cabeça do tensoativo e sim de sua estrutura lipofílica. Esses tensoativos são uma mistura de moléculas anfífilas, ou seja, suas cadeias carbônicas são bastante heterogêneas, conforme composição dos ácidos precursores, mostrados na Tabela 4.5.

O tensoativo SB apresenta um maior valor de área de empacotamento. Esse fato pode estar relacionado à predominância dos ácidos oléico (36%), palmítico (29%) e esteárico (25%). Diferentemente dos demais tensoativos, o SB não apresenta predominância de um ácido, tornando a cadeia carbônica ainda mais heterogênea.

A variação de energia livre de Gibbs mostra que os tensoativos não-iônicos são termodinamicamente menos estáveis na forma monomérica que os tensoativos iônicos. Nos tensoativos não-iônicos, percebe-se que o parâmetro etoxilação influencia, embora não tão acentuadamente, no processo de micelização.

Os resultados referentes ao efeito da concentração de KCl, nas soluções dos tensoativos estudados, sobre o excesso na interface,  $\Gamma$ , Tabela 5.4, não apresentaram uma tendência de comportamento; a variação apresentada nas medidas do excesso interfacial, está mais ligada à tendências de erros experimentais do que ao efeito da presença do KCl. Isso pode ser explicado pelo fato de que a presença dos íons do sal na água tende a promover uma redução das interações da parte hidrofílica do tensoativo com a água, mas não com relação ao espaço ocupado pelo tensoativo na interface. Diante disto, pôde-se concluir que, o sal, não afeta o excesso superficial dos tensoativos estudados.

## 5.5. Estudo reológico dos fluidos

Um estudo reológico dos fluidos micelares e do próprio óleo (petróleo/querosene em razão 2:3) é de fundamental importância, pois através dele é possível se determinar a viscosidade desses fluidos, parâmetro que está diretamente relacionado ao varrido da solução injetada no reservatório.

As Figuras 5.17 - 5.20 mostram a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação do óleo e das soluções micelares em três temperaturas distintas, 30°C, 50°C e 70°C.

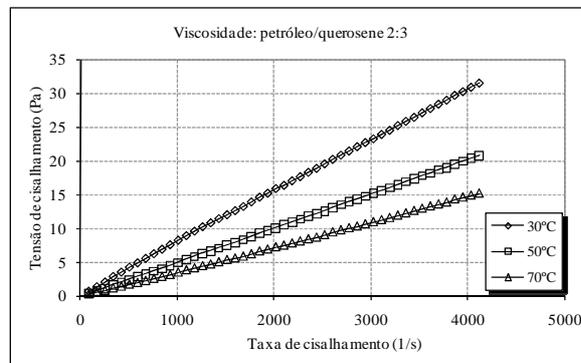


Figura 5.17. Relação entre a tensão de cisalhamento (Pa) e a taxa de deformação ( $s^{-1}$ ) para o óleo (petróleo/querosene em razão 2:3) nas temperaturas de 30°C, 50°C e 70°C.

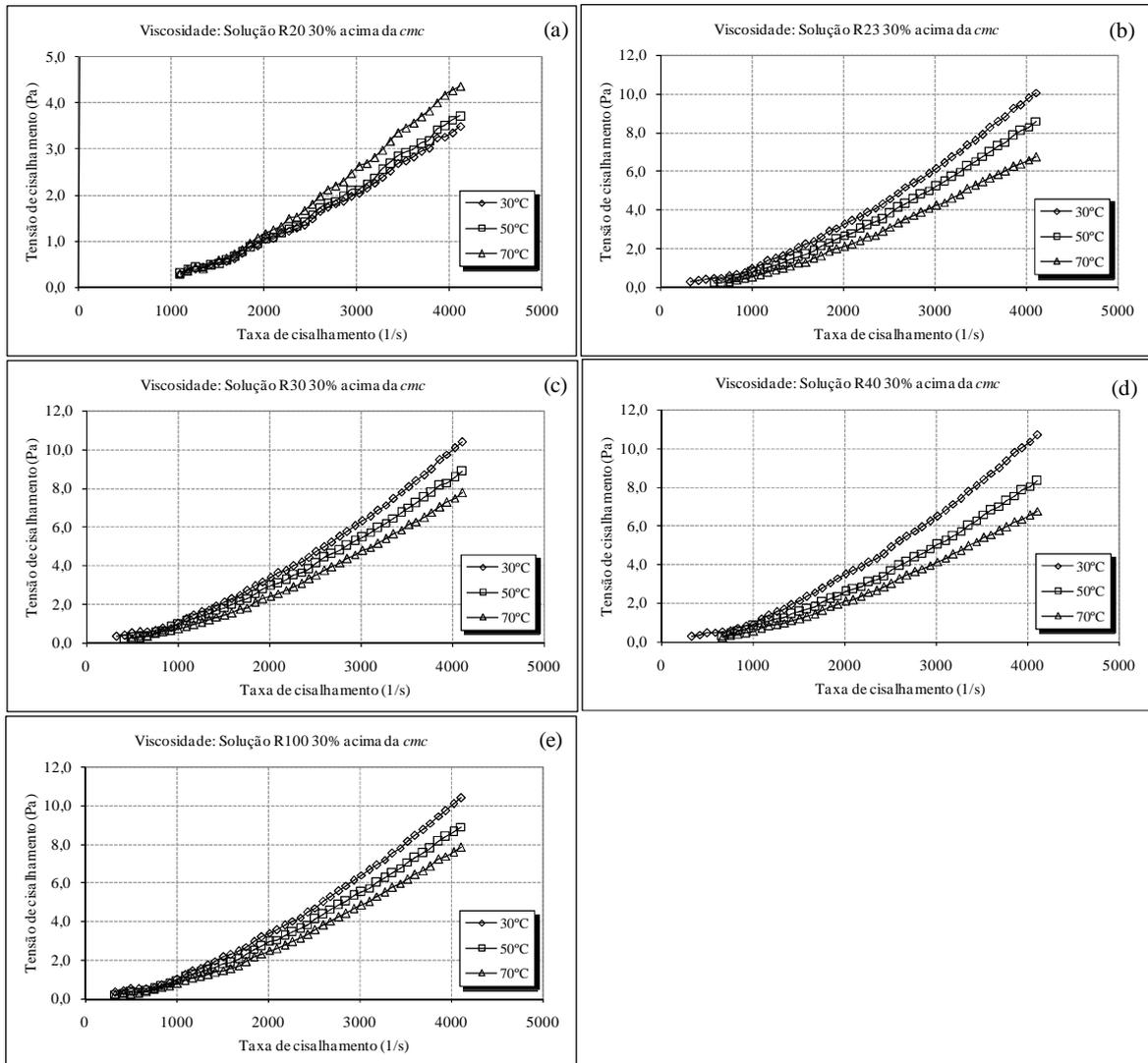


Figura 5.18. Relação entre a tensão de cisalhamento (Pa) e a taxa de deformação (s<sup>-1</sup>) nas temperaturas de 30°C, 50°C e 70°C para soluções micelares - solução KCl 2% e tensoativo numa concentração 30% acima da *cmc* - (a) R20, (b) R23, (c) R30, (d) R40, (e) R100.

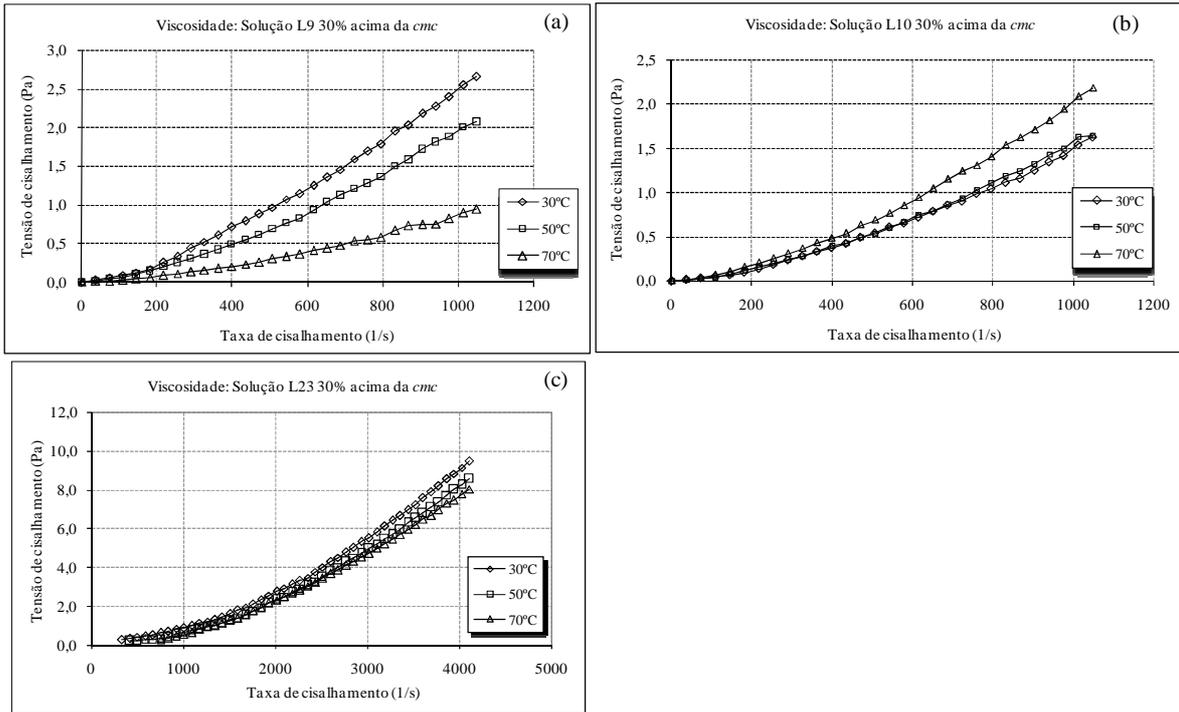


Figura 5.19. Relação entre a tensão de cisalhamento (Pa) e a taxa de deformação ( $s^{-1}$ ) nas temperaturas de 30°C, 50°C e 70°C para soluções micelares - solução KCl 2% e tensoativo numa concentração 30% acima da *cmc* - (a) L9, (b) L10, (c) L23.

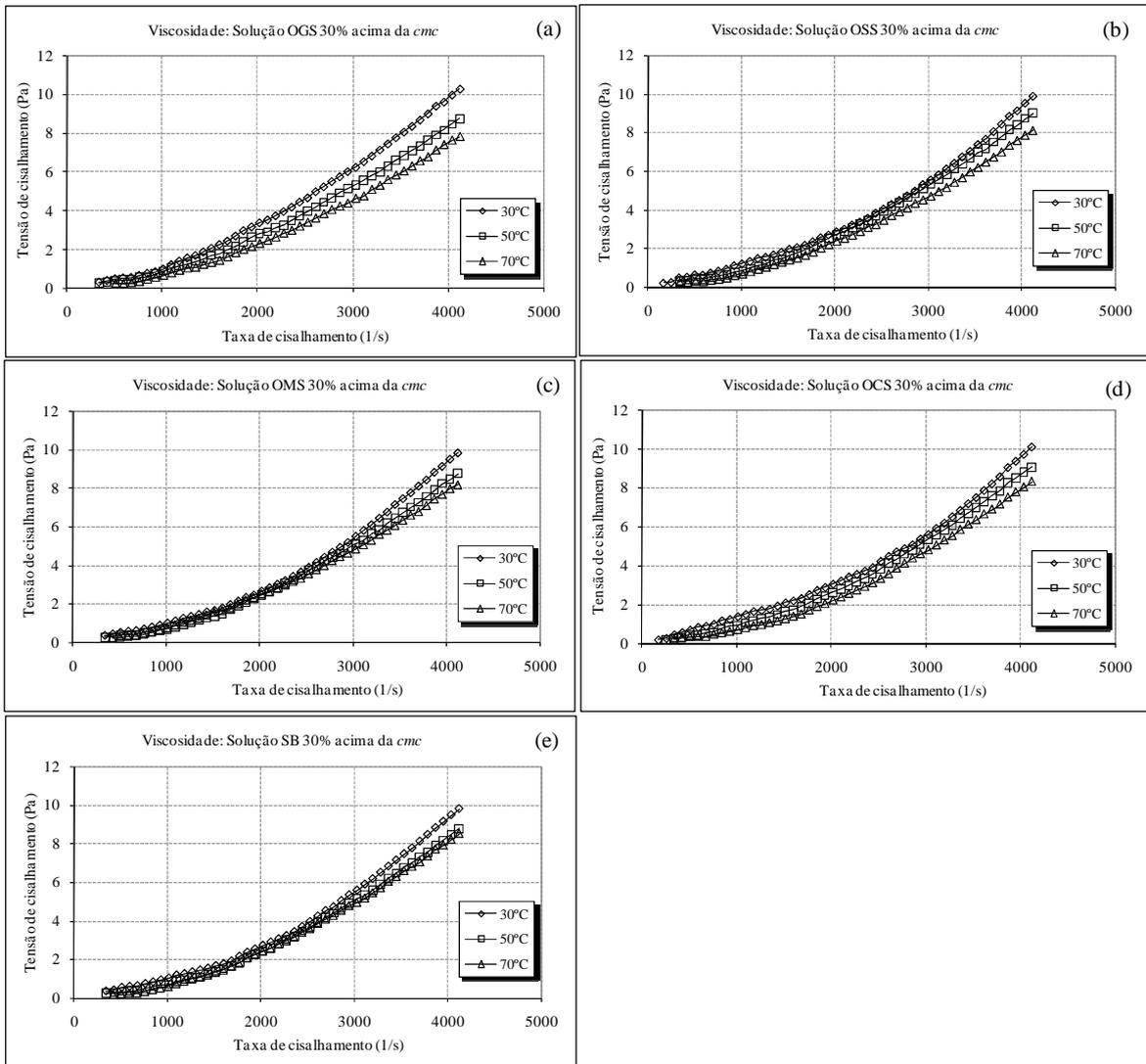


Figura 5.20. Relação entre a tensão de cisalhamento (Pa) e a taxa de deformação ( $s^{-1}$ ) nas temperaturas de 30°C, 50°C e 70°C para soluções micelares - solução KCl 2% e tensoativo numa concentração 30% acima da *cmc* - (a) OGS, (b) OSS, (c) OMS, (d) OCS, (e) SB.

Como se pode perceber nas Figuras 5.18 - 5.20 a relação entre tensão de cisalhamento e deformação - taxa de cisalhamento - não é constante; dessa forma, as soluções micelares analisadas são consideradas como fluidos não-newtonianos. O contrário do que ocorre para o óleo, Figura 5.17, que segue a lei de viscosidade de Newton.

Na Tabela 5.5 estão listados os valores de viscosidade aparente dos fluidos analisados nas temperaturas de estudo e os parâmetros de Ostwald.

Tabela 5.5 Valores de viscosidade aparente dos fluidos analisados nas temperaturas de estudo e os parâmetros de Ostwald.

Fluido	Temperatura (°C)	Parâmetros de Ostwald, $\tau = K \cdot (\gamma)^n$ (n, K)	Viscosidade aparente (cP)
Solução SB 30% $\uparrow cmc$ em 2% KCl	30°C	n = 1,42, K = 6,0 x 10 <sup>-5</sup>	1,50
	50°C	n = 1,59, K = 1,0 x 10 <sup>-5</sup>	0,89
	70°C	n = 1,81, K = 2,0 x 10 <sup>-5</sup>	0,96
Solução OMS 30% $\uparrow cmc$ em 2% KCl	30°C	n = 1,43, K = 6,0 x 10 <sup>-5</sup>	1,55
	50°C	n = 1,60, K = 1,0 x 10 <sup>-5</sup>	0,94
	70°C	n = 1,68, K = 7,0 x 10 <sup>-5</sup>	1,21
Solução OSS 30% $\uparrow cmc$ em 2% KCl	30°C	n = 1,27, K = 2,0 x 10 <sup>-4</sup>	1,58
	50°C	n = 1,52, K = 3,0 x 10 <sup>-5</sup>	1,60
	70°C	n = 1,61, K = 1,0 x 10 <sup>-5</sup>	1,04
Solução OCS 30% $\uparrow cmc$ em 2% KCl	30°C	n = 1,22, K = 3,0 x 10 <sup>-4</sup>	1,62
	50°C	n = 1,44, K = 5,0 x 10 <sup>-5</sup>	1,43
	70°C	n = 1,60, K = 1,0 x 10 <sup>-5</sup>	0,95
Solução OGS 30% $\uparrow cmc$ em 2% KCl	30°C	n = 1,54, K = 3,0 x 10 <sup>-5</sup>	1,85
	50°C	n = 1,58, K = 2,0 x 10 <sup>-5</sup>	1,67
	70°C	n = 1,80, K = 2,0 x 10 <sup>-6</sup>	0,92
Solução R20 30% $\uparrow cmc$ em 2% KCl	30°C	n = 1,88, K = 6,0 x 10 <sup>-7</sup>	0,47
	50°C	n = 1,92, K = 4,0 x 10 <sup>-7</sup>	0,44
	70°C	n = 2,08, K = 1,0 x 10 <sup>-7</sup>	0,38
Solução R23 30% $\uparrow cmc$ em 2% KCl	30°C	n = 1,58, K = 2,0 x 10 <sup>-5</sup>	1,59
	50°C	n = 1,86, K = 2,0 x 10 <sup>-6</sup>	1,37
	70°C	n = 1,85, K = 62,0 x 10 <sup>-6</sup>	1,29
Solução R30 30% $\uparrow cmc$ em 2% KCl	30°C	n = 1,49, K = 4,0 x 10 <sup>-5</sup>	1,74
	50°C	n = 1,65, K = 1,0 x 10 <sup>-5</sup>	1,43
	70°C	n = 1,71, K = 5,0 x 10 <sup>-6</sup>	1,10
Solução R40 30% $\uparrow cmc$ em 2% KCl	30°C	n = 1,58, K = 2,0 x 10 <sup>-5</sup>	1,59
	50°C	n = 1,74, K = 4,0 x 10 <sup>-6</sup>	1,11
	70°C	n = 1,83, K = 2,0 x 10 <sup>-6</sup>	1,10

Solução R100 30% $\uparrow$ cmc em 2% KCl	30°C	$n = 1,52, K = 3,0 \times 10^{-5}$	1,57
	50°C	$n = 1,57, K = 2,0 \times 10^{-5}$	1,60
	70°C	$n = 1,60, K = 1,0 \times 10^{-5}$	1,00
Solução L9 30% $\uparrow$ cmc em 2% KCl	30°C	$n = 1,42, K = 6,0 \times 10^{-5}$	2,45
	50°C	$n = 1,47, K = 6,0 \times 10^{-5}$	1,92
	70°C	$n = 1,54, K = 2,0 \times 10^{-5}$	0,84
Solução L10 30% $\uparrow$ cmc em 2% KCl	30°C	$n = 1,51, K = 8,0 \times 10^{-5}$	1,45
	50°C	$n = 1,44, K = 1,0 \times 10^{-4}$	1,53
	70°C	$n = 1,57, K = 2,0 \times 10^{-5}$	1,99
Solução L23 30% $\uparrow$ cmc em 2% KCl	30°C	$n = 1,52, K = 3,0 \times 10^{-5}$	1,58
	50°C	$n = 1,80, K = 3,0 \times 10^{-6}$	1,29
	70°C	$n = 1,96, K = 7,0 \times 10^{-7}$	1,01
Óleo: petróleo/querosene em razão 2:3	30°C	$n = 0,98, K = 8,9 \times 10^{-3}$	7,83
	50°C	$n = 1,02, K = 4,2 \times 10^{-3}$	4,95
	70°C	$n = 1,03, K = 2,7 \times 10^{-3}$	3,52

As viscosidades aparentes (razões entre cada tensão de cisalhamento e a taxa de deformação), obtidas a partir do modelo de Ostwald calculado a uma taxa de deformação de  $1000\text{s}^{-1}$ , apresentam um valor médio, nas temperaturas em estudo, entre 1 e 2 cP, mostrando, em geral, reduções com o aumento da temperatura.

Analisando as Figuras 5.18-5.20 e a Tabela 5.5 percebe-se, para as soluções micelares, que há um crescimento da viscosidade com a taxa de cisalhamento. Tal fato pode ser atribuído à dilatação reológica ou a uma mudança, de fluxo laminar para turbulento, quando a taxa de cisalhamento aumenta. Porém, a principal conclusão é que, a viscosidade dessas soluções micelares não varia uma para outra, não influenciando nos resultados de recuperação avançada.

Os resultados de reologia apresentados nas Figuras 5.18-5.20 e a Tabela 5.5 mostram que todas as soluções micelares analisadas apresentam viscosidades inferiores à do óleo.

De acordo com a Figura 5.17, percebe-se que o óleo (petróleo/querosene em razão 2:3) é um fluido Newtoniano. Esse fato pode também ser evidenciado pelo índice de comportamento,  $n$ , próximo de 1, como mostrado na Tabela 5.5.

## 5.6. Tensão interfacial

A tensão interfacial (IFT) é uma das propriedades físicas mais importantes no estudo de relações líquido-líquido (Yeung, Dabros, Masliyah, 1998).

Produzir tensões interfaciais ultra baixas é um dos objetivos almejados na recuperação de petróleo com tensoativos. A injeção de tensoativos visa extrair o óleo residual remanescente após a recuperação secundária com injeção de água ou de gás. Para o deslocamento do óleo dos poros e nos capilares do reservatório de petróleo é necessário reduzir a tensão interfacial entre o óleo e a fase aquosa a valores ultra baixos. Tal tensão interfacial ultra baixa pode ser obtida com a adsorção de tensoativos na interface óleo-água conduzindo a deslocamentos maiores do que os obtidos com influxo da água (Zhao et al., 2006).

As medidas de tensão interfacial, em temperatura ambiente, entre a fase aquosa, solução micelar 30% acima da *cmc*, em KCl 2%, e fase óleo, petróleo/querosene em razão 2:3, estão apresentadas na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Dados de tensão interfacial entre as fases aquosa e a fase óleo (petróleo e querosene em razão 2:3) a temperatura ambiente, 25° C.

<b>Amostra</b>	<b>Tensão interfacial (mN/m)</b>
Solução KCl 2% + óleo	22,31
Solução micelar R100 + óleo	9,93
Solução micelar R40 + óleo	8,98
Solução micelar R30 + óleo	6,42
Solução micelar R23 + óleo	5,38
Solução micelar R20 + óleo	4,77
Solução micelar L23 + óleo	6,12
Solução micelar L10 + óleo	3,21
Solução micelar L9 + óleo	2,15
Solução micelar OMS + óleo	0,3410
Solução micelar OCS + óleo	0,0850
Solução micelar OSS + óleo	0,0458
Solução micelar OGS + óleo	0,0330
Solução micelar SB + óleo	0,0054

Como pode ser observado na Tabela 5.6, todos os tensoativos testados apresentam redução na tensão interfacial entre as fases. Além disso, para os tensoativos não-iônicos, percebe-se que a tensão interfacial aumenta com o aumento da cadeia polietoxilada. Desta maneira, os tensoativos com grau de etoxilação menores obtêm valores mais significativos na redução da tensão interfacial quando comparados aos tensoativos com graus de etoxilação maiores.

O fato do aumento da etoxilação aumentar a tensão interfacial se dá devido a este aumento diminuir a afinidade do tensoativo pela fase orgânica, e este parâmetro é imprescindível na atuação do tensoativo na redução da tensão interfacial. É esperado que tensoativos com forças de afinidades entre óleo e água similares apresentem baixíssimas tensões interfaciais. Pelos resultados apresentados, este equilíbrio deve ser obtido utilizando tensoativos com menores graus de etoxilação.

Os tensoativos iônicos propiciam tensões interfaciais bem inferiores aos tensoativos não-iônicos, favorecendo maiores interações com o óleo residual e, conseqüentemente, ocasionando um aumento na recuperação de petróleo.

Dentre os tensoativos iônicos avaliados, o SB é o que apresenta menor valor de tensão interfacial, 0,0054 mN/m. Esse fato pode estar relacionado à área de empacotamento desse tensoativo, que é superior aos demais tensoativos desse grupo, como comentado anteriormente (seção 5.4).

Os tensoativos OSS e OGS apresentam tensões interfaciais próximas. Esse fato pode estar relacionado à estrutura desses tensoativos, que são bem semelhantes (ver Tabela 4.5, seção 4.3.2).

O tensoativo OMS, por possuir um grupo OH, na estrutura hidrocarbônica apresenta o maior valor de tensão interfacial dentre os tensoativos iônicos em estudo. Já o OCS, apesar de não possuir grupo OH, apresenta 12 átomos de carbono em sua estrutura lipofílica, fato este que diminui a eficiência na redução da tensão interfacial entre as fases água e óleo. Nos dois últimos tensoativos citados o fato da menor interação dos mesmos com a fase orgânica promove uma maior tensão interfacial.

## 5.7. Análise química do arenito

A análise de fluorescência de raios-X por energia dispersiva do arenito da formação Botucatu está apresentada na Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Análise química do arenito da formação Botucatu.

Substância	Percentagem mássica (%)
SiO <sub>2</sub>	85,27%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,55%
K <sub>2</sub> O	0,07%
SO <sub>3</sub>	2,56%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36%

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 5.7 pode-se perceber que o arenito da formação Botucatu apresenta, na maioria de sua composição, sílica e alumina. Dessa forma, essa rocha apresenta caráter catiônico; isso significa que os tensoativos aniônicos têm maior interação com esse tipo de arenito. Tensoativos catiônicos, no entanto, não apresentariam bons resultados de interação com esse tipo de rocha, como já havia sido ressaltado nos aspectos teóricos (item 2.6.1). Vale salientar que a presença da alumina promove uma interação da rocha com a água; daí a necessidade de realizar a calcinação antes da injeção da água e das soluções de tensoativo nos *plugs*.

A presença do óxido de ferro na rocha promove a mesma certa coloração avermelhada. Ainda com relação à alumina pode-se dizer que ela pode ser considerada como o cimento dos grãos de sílica da rocha para viabilizar a formação do arenito.

A presença dos óxidos metálicos na rocha em estudo também pode justificar uma tendência de adsorção dos tensoativos aniônicos na rocha, propiciando, assim, no processo de injeção, a possibilidade de maior perda do tensoativo da solução para a rocha.

## 5.8. Recuperação avançada de petróleo utilizando soluções micelares

A partir dos resultados obtidos do sistema de injeção, determinou-se as permeabilidades dos arenitos, à água e ao óleo, e as frações de recuperação convencional,

utilizando salmoura (solução KCl 2%) como fluido deslocante e solução micelar como sistema para recuperação avançada.

As soluções micelares dos tensoativos não-iônicos utilizados, R20 e L10, não apresentaram êxito em concentrações próximas a *cmc*. Ensaio realizado em concentrações superiores - 100% acima da *cmc* e 500% acima da *cmc* - apresentaram também insucesso com essas soluções micelares.

Curbelo (2006) efetuou estudo de recuperação avançada de petróleo com tensoativos não-iônicos semelhantes aos utilizados e chegou à conclusão que só ocorre recuperação em concentrações bem mais elevadas, em torno de 1% em massa. Baseado no exposto, realizou-se a recuperação avançada com as soluções micelares dos tensoativos não-iônicos R20 e L10 em concentrações 1% em massa.

Os arenitos apresentaram, em média, porosidade de 32%, classificada como ótima, e permeabilidade de 2,55mD, classificada como uma permeabilidade regular.

As Figuras 5.21 e 5.22 mostram as recuperações avançadas de óleo utilizando as soluções micelares dos tensoativos não-iônicos R20 e L10 em concentrações 1% em massa, em solução 2% KCl.

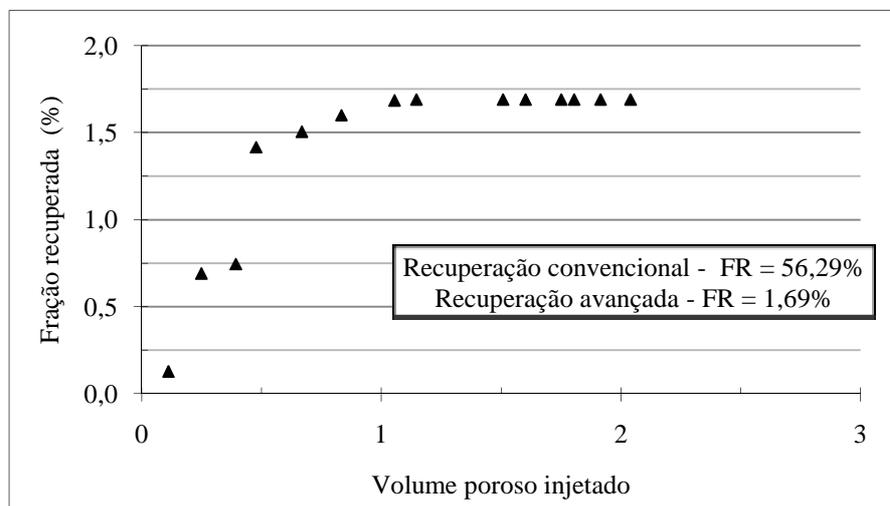


Figura 5.21. Recuperação avançada de petróleo. Fração recuperada de óleo por volume poroso injetado, utilizando a solução micelar: tensoativo R20, 1%, em massa.

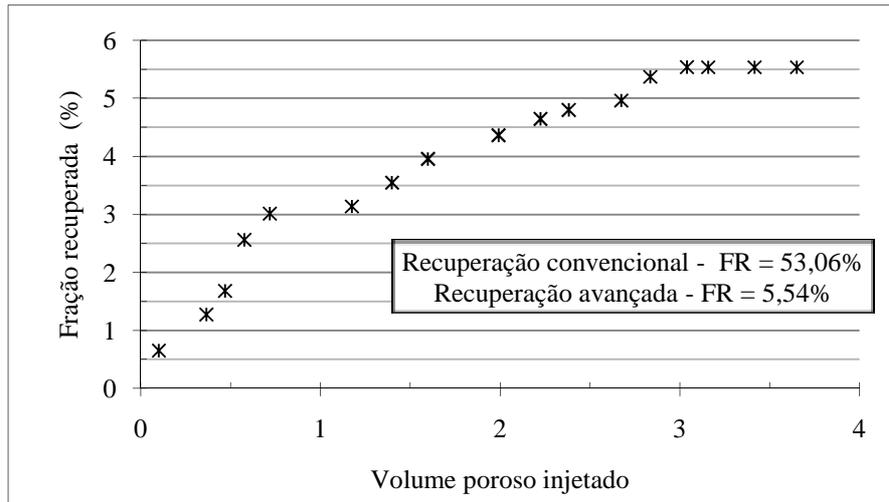


Figura 5.22. Recuperação avançada de petróleo. Fração recuperada de óleo por volume poroso injetado, utilizando a solução micelar: tensoativo L10 30% %, 1%, em massa.

As Figuras (5.23-5.27) mostram as recuperações avançadas de óleo utilizando as soluções micelares dos tensoativos iônicos estudados, em solução 2% KCl.

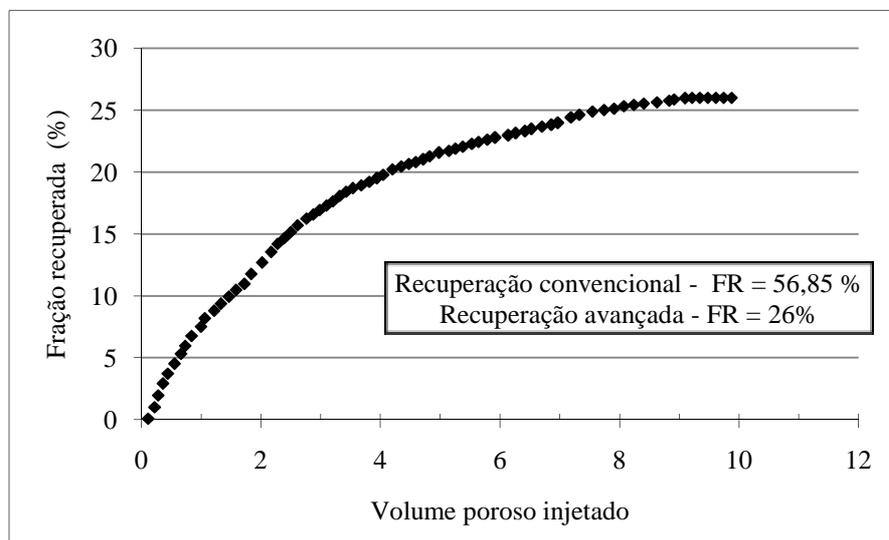


Figura 5.23. Recuperação avançada de petróleo. Fração recuperada de óleo por volume poroso injetado, utilizando a solução micelar: tensoativo SB 30% acima da *cmc*, em solução 2% KCl.

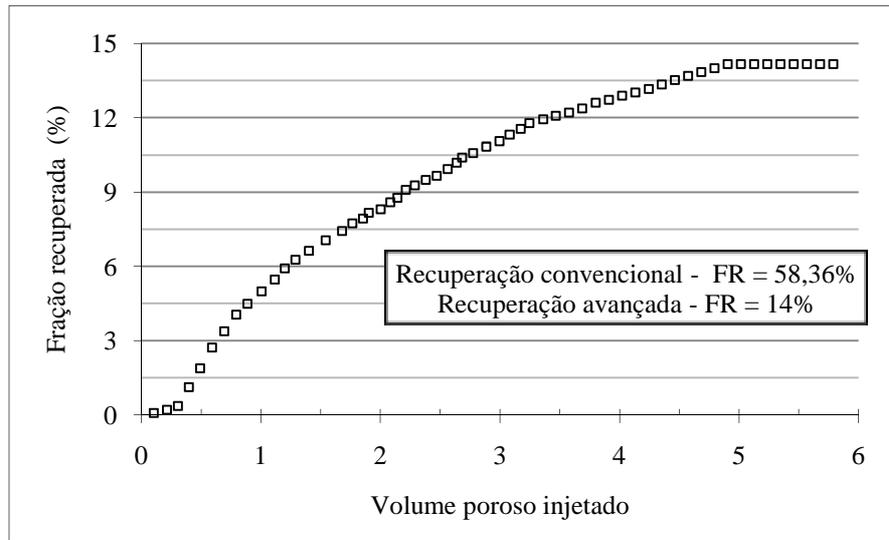


Figura 5.24. Recuperação avançada de petróleo. Fração recuperada de óleo por volume poroso injetado, utilizando a solução micelar: tensoativo OSS 30% acima da *cmc*, em solução 2% KCl.

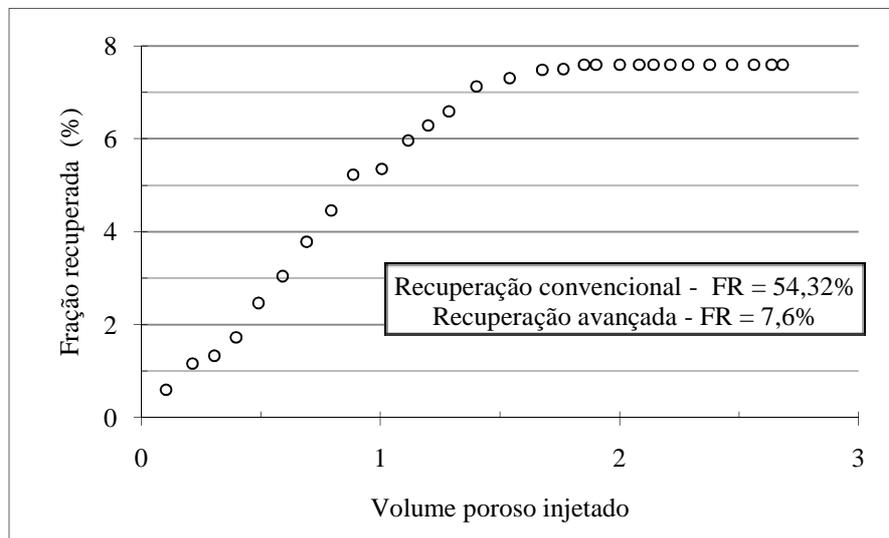


Figura 5.25. Recuperação avançada de petróleo. Fração recuperada de óleo por volume poroso injetado, utilizando a solução micelar: tensoativo OGS 30% acima da *cmc*, em solução 2% KCl.

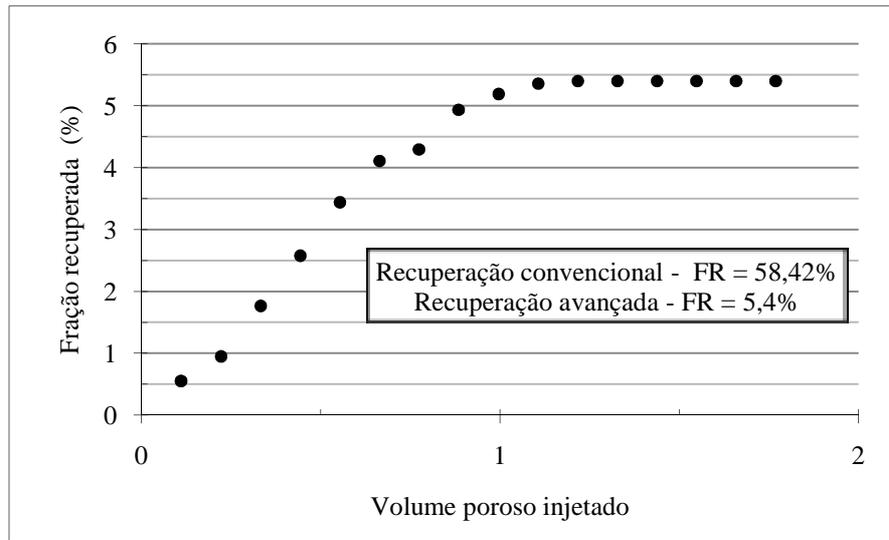


Figura 5.26. Recuperação avançada de petróleo. Fração recuperada de óleo por volume poroso injetado, utilizando a solução micelar: tensoativo OMS 30% acima da *cmc*, em solução 2% KCl.

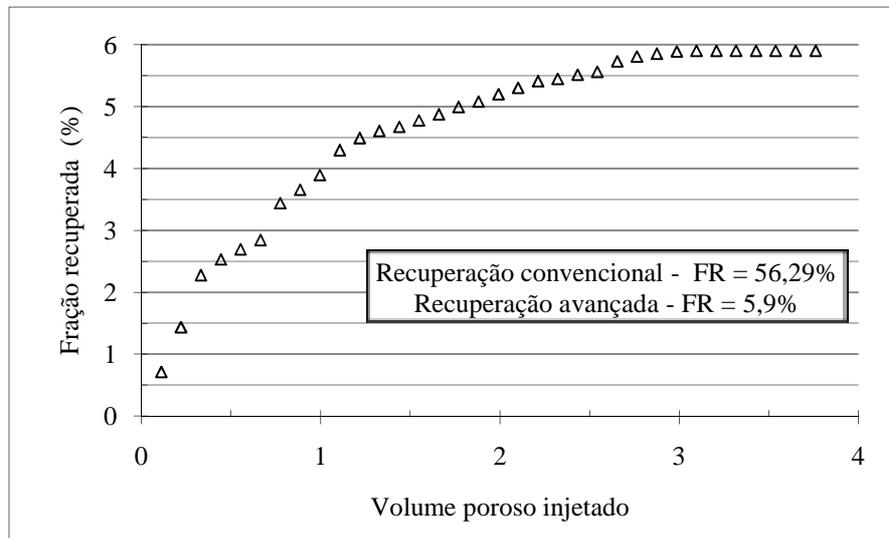


Figura 5.27. Recuperação avançada de petróleo. Fração recuperada de óleo por volume poroso injetado, utilizando a solução micelar: tensoativo OCS 30% acima da *cmc*, em solução 2% KCl.

A Tabela 5.8 resume as frações de recuperação obtidas pelo método convencional, pelo método especial utilizando as soluções micelares e, a fração de recuperação total.

Tabela 5.8. Fração de recuperação obtida pelo método convencional, pelo método especial utilizando as soluções micelares e, a fração de recuperação total.

Solução micelar 30% acima da <i>cmc</i> , em solução 2% KCl	VP <sub>ME</sub>	FR <sub>MC</sub>	FR <sub>ME</sub>	FR <sub>TOTAL</sub>
*Tensoativo R20	1	56,29%	1,69%	57,98%
*Tensoativo L10	3	53,06%	5,54%	58,60%
Tensoativo SB	9	56,85%	26,00%	82,85%
Tensoativo OSS	5	62,85%	14,00%	76,85%
Tensoativo OGS	2	54,32%	7,60%	61,92%
Tensoativo OMS	1	58,42%	5,40%	63,82%
Tensoativo OCS	3	56,29%	5,90%	62,19%

Legenda: \* solução injetada na concentração de 1%, em massa de tensoativo; VP<sub>ME</sub>: volume poroso injetado pelo método especial; FR<sub>MC</sub>: fração de recuperação pelo método convencional; FR<sub>ME</sub>: fração de recuperação pelo método especial.

Como se observa na Tabela 5.8 e nas Figuras 5.21-5.27, as frações de recuperação de óleo pelo método convencional, utilizando solução 2% KCl, apresentaram, frações de recuperação semelhantes, em torno de 57%. As variações devem-se, provavelmente, às irregularidades da rocha-reservatório, sendo impossível a fiel reprodução de *plugs* para todos os ensaios.

As soluções micelares dos tensoativos não-iônicos, Figuras 5.21 e 5.22, apesar de injetar-se a solução micelar em concentrações cerca de 1000 vezes acima da *cmc*, 1% em massa, essas apresentaram fatores de recuperação inferiores as dos tensoativos iônicos, mostrados a seguir.

Dentre as soluções micelares de tensoativos iônicos, Figuras 5.23-5.27, a que obteve melhor eficácia foi àquela obtida do tensoativo SB, Figura 5.23, apresentando 26% de recuperação e uma fração de recuperação total de 82,85%. Esse resultado já era esperado, pois o tensoativo SB apresentou menor tensão interfacial, como visto no item 5.6. Vale salientar que, para a obtenção desse fator de recuperação, foi necessário injetar nove volumes porosos de solução micelar do tensoativo SB, como mostrado na Tabela 5.8.

### 5.9. Estudo da adsorção do tensoativo na rocha-reservatório

O estudo da adsorção do tensoativo em meio poroso foi realizado baseado na consideração que a zona de adsorção se desloca em velocidade constante dentro do *plug*. A zona de adsorção corresponde à região de saturação do leito poroso que proporciona à fase aquosa uma variação da concentração do tensoativo observada na saída do leito.

O fato do *plug* não se deslocar durante o processo de adsorção gera um complicativo nos cálculos do processo de adsorção, pois como o mesmo é o extratante e sendo sua vazão nula não existe uma taxa de solvente definida para o processo.

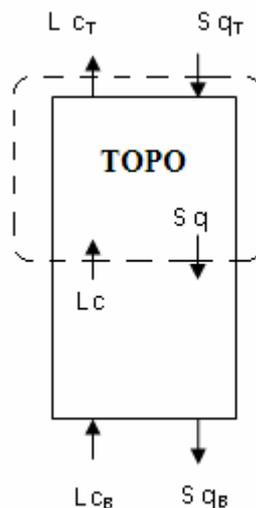
Para resolver este problema é considerado que o *plug* se desloca com uma velocidade similar à da zona de adsorção, mas em sentido contrário, o que para o processo significa a definição de uma curva de operação para auxiliar na resolução do sistema.

A partir disto, pode-se considerar que o escoamento do fluido, através do leito poroso, assume um comportamento similar ao de uma coluna de leito fixo, como mostrado no Esquema 5.1. A partir do balanço material, para o topo da coluna, tem-se;

$$S.q_T + L.c = S.q + L.c_T$$

Logo, a reta de operação pode ser expressa por,

$$q = (L/S).c + (S.q_T - L.c_T)/S$$



Esquema 5.1. Transferência de massa numa zona de adsorção estacionária.

sendo,  $S$  é a vazão de tensoativo;  $q_T$  e  $q$ , são as concentrações do tensoativo na rocha no topo da coluna e num ponto intermediário, respectivamente;  $c_T$  e  $c$ , são as concentrações do tensoativo na água no topo da coluna e num ponto intermediário da coluna, respectivamente;  $L$  é a vazão de água.

O estudo foi realizado para as soluções micelares dos tensoativos: OCS, OSS, OGS e SB, em solução 2% KCl.

As Figuras 5.28-5.31 mostram as curvas de operação e de equilíbrio para as soluções micelares utilizadas no estudo de adsorção.

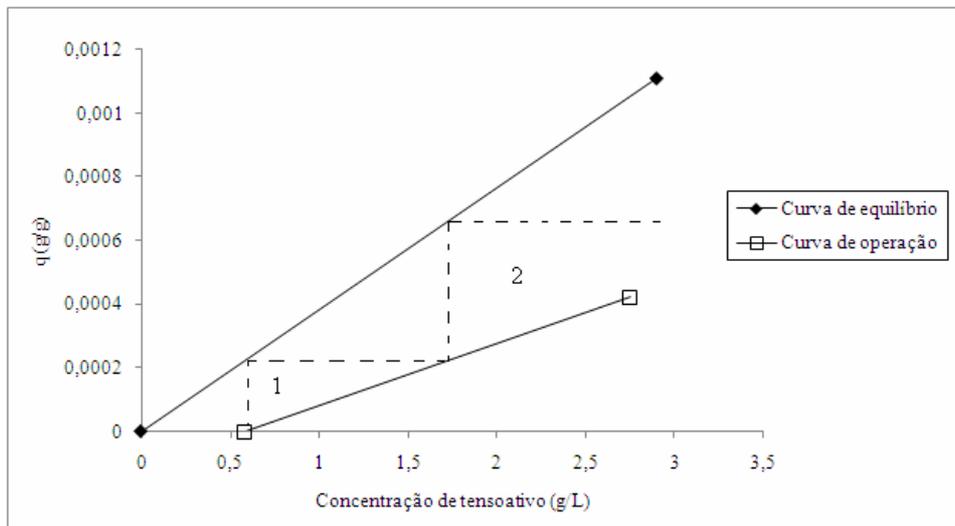


Figura 5.28. Curva de operação e curva de equilíbrio para solução micelar: tensoativo OCS 30% acima da *cmc*, em solução 2% KCl.

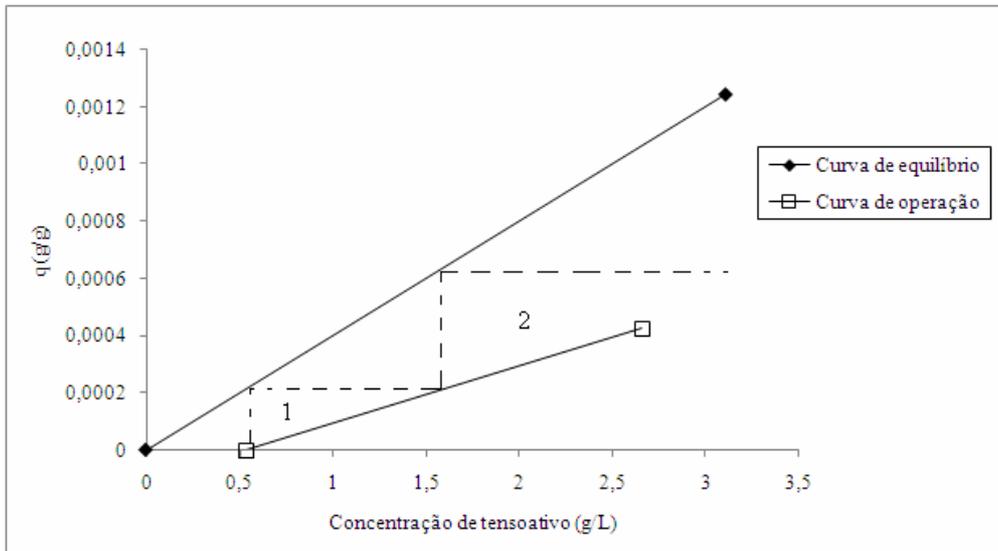


Figura 5.29. Curva de operação e curva de equilíbrio para solução micelar: tensoativo OSS 30% acima da  $cmc$ , em solução 2% KCl.

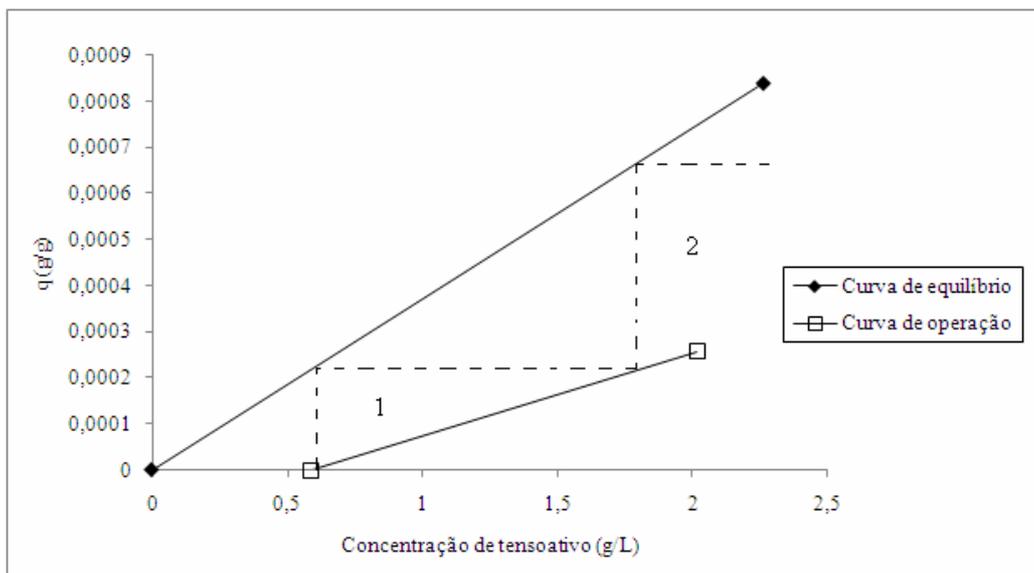


Figura 5.30. Curva de operação e curva de equilíbrio para solução micelar: tensoativo OGS 30% acima da  $cmc$ , em solução 2% KCl.

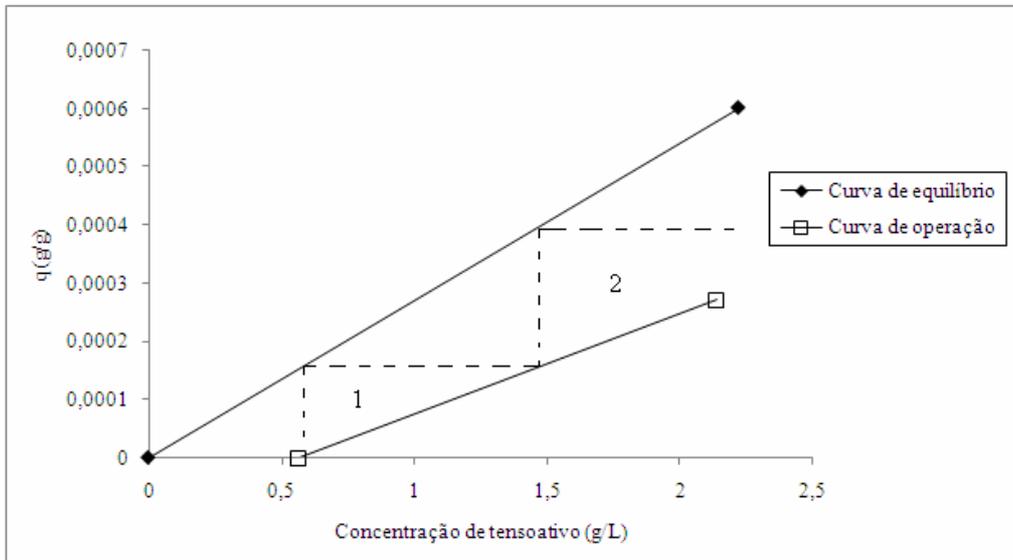


Figura 5.31. Curva de operação e curva de equilíbrio para solução micelar: tensoativo SB 30% acima da *cmc*, em solução 2% KCl.

Analisando as Figuras 5.28 a 5.31, pode-se observar que, o número de etapas teóricas dos quatro sistemas analisados é um pouco menor que 2, o que mostra que a velocidade de deslocamento da zona de adsorção é baixa e o processo ocorre longe da curva de equilíbrio, favorecendo assim o processo de adsorção. Neste caso, o aumento da vazão da fase aquosa tende a diminuir a adsorção do tensoativo na rocha.

As Figuras 5.32-5.35 mostram as curvas de ruptura, para as soluções de tensoativos analisadas.

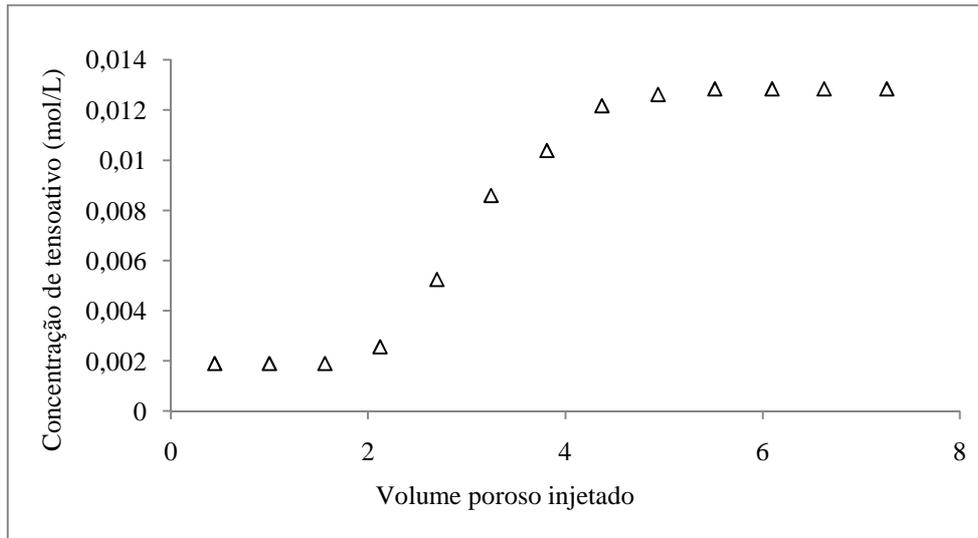


Figura 5.32. Curva de ruptura para solução micelar: tensoativo OCS 30% acima da *cmc*, em solução 2% KCl.

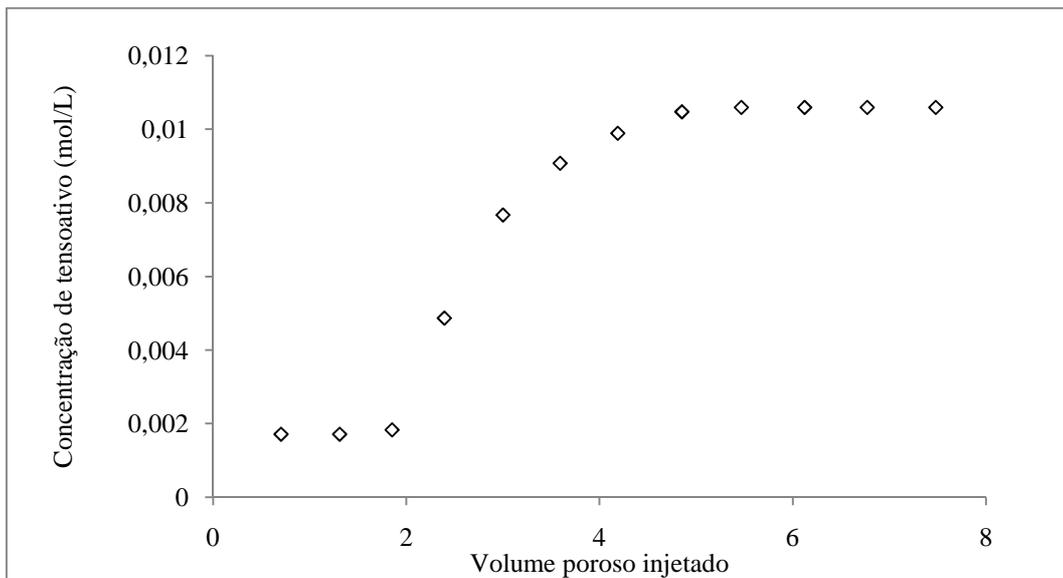


Figura 5.33. Curva de ruptura para solução micelar: tensoativo OSS 30% acima da *cmc*, em solução 2% KCl.

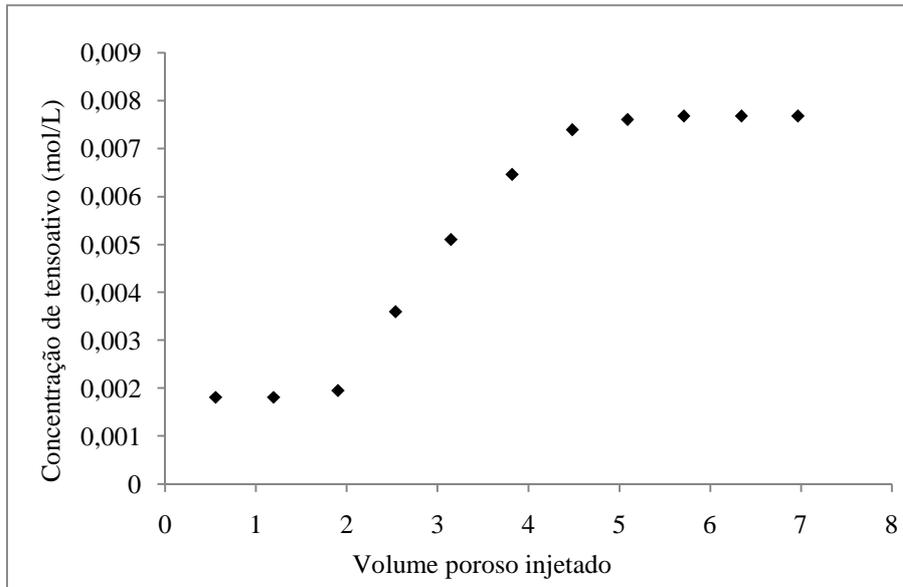


Figura 5.34. Curva de ruptura para solução micelar: tensoativo SB 30% acima da *cmc*, em solução 2% KCl.

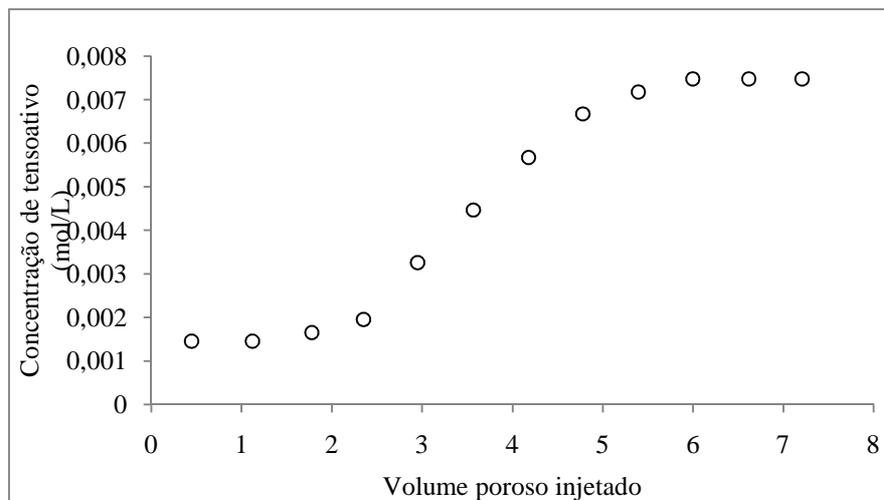


Figura 5.35. Curva de ruptura para solução micelar: tensoativo OGS 30% acima da *cmc*, em solução 2% KCl.

Através das Figuras 5.31-5.35, pode-se separar a curva de ruptura em três partes: a primeira, aquela onde a concentração final de tensoativo é zero até o ponto de 2 volumes porosos; a segunda, a região de 2 a 5 volumes porosos; e a última, acima de 5 volumes porosos, a saturação total do *plug*.

A primeira região da curva funciona como um processo de adsorção em coluna, onde o volume poroso 2 corresponde ao tempo necessário para que a frente de adsorção

atinja o final da colona (*plug*); neste caso pode-se relacionar a velocidade de adsorção com o fluxo da corrente aquosa através do meio poroso.

A segunda região, que corresponde ao tamanho da frente de adsorção, representa a zona de adsorção (Foust et al, 1982). Esta região corresponde à faixa do leito adsorvente onde a concentração de saída da solução, contendo o tensoativo, passa a ser diferente de zero até pelo menos 95% da concentração inicial do tensoativo no leito.

A última região representa a saturação completa do leito, onde o mesmo está totalmente saturado pelo tensoativo e a adsorção não ocorre mais.

Somasundaran e Zhang (2006) dividem a curva de ruptura em quatro regiões, analisando cada uma, quanto ao tipo de adsorção do tensoativo no substrato, conforme resumo na página 20.

A partir dos balanços materiais efetuados e das curvas de ruptura, obtém-se a quantidade de tensoativo adsorvida por tonelada de rocha, assim como o coeficiente de transferência de massa, para os quatro sistemas estudados. A Tabela 5.9 apresenta esses resultados.

Tabela 5.9. Quantidade de tensoativo adsorvido por tonelada de rocha (g/ton) e coeficiente de transferência de massa ( $s^{-1}$ ).

Solução micelar 30% acima da cmc, em solução 2% KCl	Quantidade de tensoativo adsorvido por tonelada de rocha (g/ton)	Coeficiente de transferência de massa, $K_{La}$ , ( $s^{-1}$ )
Tensoativo OSS	1,247	$3,84 \times 10^{-09}$
Tensoativo OGS	0,839	$2,89 \times 10^{-09}$
Tensoativo OCS	1,110	$3,62 \times 10^{-09}$
Tensoativo SB	0,602	$2,61 \times 10^{-09}$

O estudo da adsorção dos tensoativos não-iônicos na rocha não foi realizado devido à dificuldade de se determinar a concentração dos mesmos, em água, após o contato com a rocha. Como se percebe na Tabela 5.9, a quantidade de tensoativo adsorvido por tonelada de rocha é semelhante para todos os tensoativos, apresentando o mesmo comportamento e curvas de rupturas semelhantes. Apesar das massas dos tensoativos adsorvidos por massa de rocha mostrarem-se similares, pode-se dizer que a quantidade de moléculas adsorvidas

dos tensoativos aniônicos é maior que no caso dos tensoativos não-iônicos. Isso se deve ao fato das massas moleculares dos tensoativos aniônicos serem até quatro vezes menores que a dos não-iônicos; logo, se têm bem mais moléculas de tensoativos aniônicos adsorvidos na rocha.

Analisando ainda a Tabela 5.9 pode-se observar que, a transferência de massa dos tensoativos estudados, para a superfície da rocha, é pequena, o que comprova uma baixa interação do tensoativo com a mesma. Este fato foi observado nos experimentos de adsorção em banho finito, os quais não foram concluídos pelo fato das concentrações de equilíbrio após o contato entre a fase aquosa e o adsorvente não promoveu qualquer percepção nos métodos analíticos utilizados.

---

---

Capítulo 6

Análise econômica

---

---

## 6. Análise econômica

Dentre os fatores que podem ser considerados como atrativos para a aplicação de métodos de recuperação avançada estão o preço do petróleo e os custos com exploração e desenvolvimento de uma jazida.

Em se tratando da injeção de soluções micelares, o lucro de um projeto varia com a saturação residual de óleo, o preço do óleo, o custo do tensoativo e a recuperação esperada.

Pode-se atingir uma recuperação de 60% em um reservatório de arenito uniforme, e uma recuperação de 40% em arenitos razoavelmente heterogêneos. Malhas menores e reservatórios rasos podem melhorar o lucro. Para tornar um projeto de injeção micelar economicamente atrativo, a saturação residual de óleo após injeção de água, deve estar ao menos, 25 a 30% do volume poroso (Rosa et al., 2006).

Como se pode perceber são inúmeros os fatores que implicam na viabilidade econômica de um processo de recuperação avançada de petróleo utilizando soluções micelares.

Nesse trabalho, é feita uma análise para a solução micelar que apresentou melhor resultado nos testes de deslocamento, efetuando um comparativo entre a injeção contínua de solução micelar e a injeção de apenas 20% de volume poroso, desta solução, seguida da injeção de salmoura.

A Figura 6.1 mostra uma recuperação obtida: pelo método convencional; injeção de 20% do volume poroso de solução micelar (tensoativo SB, 30% acima da *cmc* em solução 2% KCl); seguida pela injeção de salmoura (solução 2% KCl).

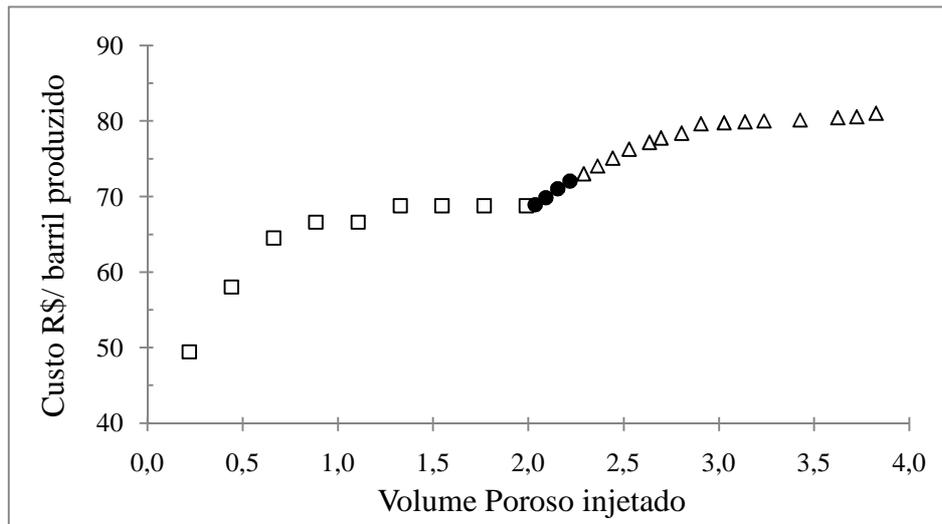


Figura 6.1. Recuperação obtida: ( ) pelo método convencional; (●) injeção de 20% do volume poroso de solução micelar (tensoativo SB, 30% acima da *cmc* em solução 2% KCl); (Δ) sequência da injeção de salmoura (solução 2% KCl) após a injeção de 20% de volume poroso de solução micelar.

Analisando a Figura 6.1, observa-se que se injetando 20% do volume poroso de solução micelar, seguida de injeção de salmoura, o acréscimo de recuperação de petróleo continua a crescer até completar a injeção de 1 volume poroso, chegando a uma fração de recuperação de 81% ao longo do 3º volume poroso injetado.

A avaliação econômica foi baseada no preço de 1 kg do tensoativo, em torno de R\$ 5,00, e na concentração da solução do tensoativo SB, 1,5 g/L; logo, o custo de 1 tonelada de solução injetada é de R\$ 7,50.

A Figura 6.2 mostra a influência do custo de injeção da solução de tensoativo no barril de petróleo, por volume poroso injetado, na recuperação do petróleo. Esse tipo de análise econômica foi baseado apenas no acréscimo do custo do tensoativo à água de injeção, que representa um valor de R\$ 7,50/tonelada de fluido injetado.

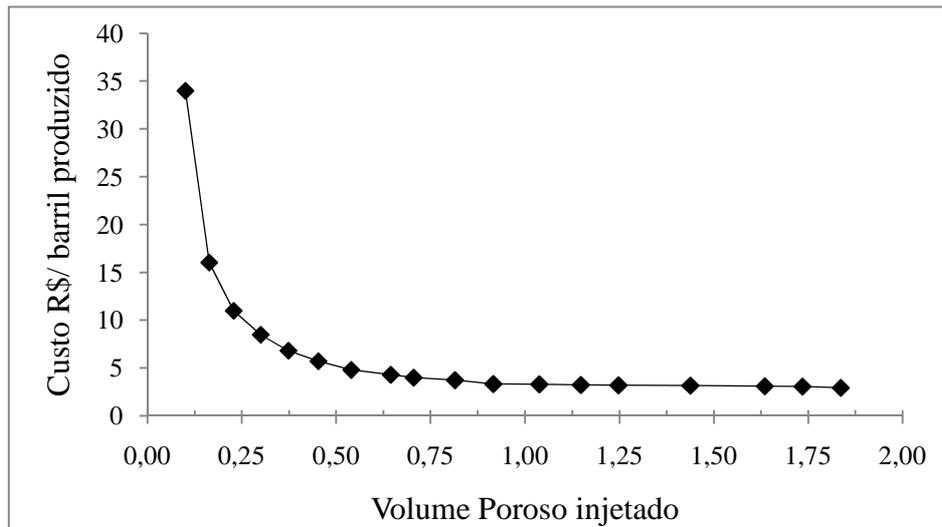


Figura 6.2 Influência do custo de injeção da solução de tensoativo no barril de petróleo por volume poroso injetado na recuperação do petróleo.

Analisando a Figura 6.2, pode-se observar que, o custo da solução de injeção, com 1 volume poroso injetado, cai, acentuadamente, até atingir valores inferiores a R\$ 5,00/ barril de petróleo. Isso significa um aumento de 4,5%, por barril, considerando o dólar a R\$ 2,00 e o barril de petróleo a U\$ 55,00. Esse aumento é interessante, do ponto de vista econômico, uma vez que o petróleo recuperado estava preso na formação e, o mesmo não seria produzido com uma simples injeção de água.

Analisando ainda a Figura 6.2, pode-se observar que, a partir de 1 volume poroso injetado, o custo da injeção tende a estabilizar, pelo fato de que, a partir deste ponto, o óleo recuperado diminui substancialmente, evidenciado pelo aumento do BSW do petróleo produzido.

---

---

Capítulo 7

Conclusões

---

---

## 7. Conclusões

Baseado em propriedades intrínsecas dos tensoativos avaliados nesse trabalho, foi possível chegar a algumas conclusões relevantes para o uso dessas substâncias no processo de recuperação avançada de petróleo.

Para as soluções micelares de tensoativos não-iônicos deve-se levar em consideração o grau de etoxilação, uma vez que o mesmo está diretamente relacionado ao ponto de névoa, ou turbidez. Quanto menor a cadeia de óxido de etileno, mais baixo é o ponto de turbidez. Dentre os tensoativos do grupo álcool laurílico analisados, apenas o tensoativo L10 apresenta ponto de turbidez superior a temperatura de reservatório, porém, em concentrações de injeção, 30% acima da *cmc*, o ponto de turbidez fica acima da temperatura de reservatório; já dentre os tensoativos do grupo nonilfenol, todos os tensoativos analisados (R20, R23, R30, R40 e R100) apresentam ponto de turbidez acima da temperatura de reservatório. O aumento do teor de sal causa um abaixamento do ponto de turbidez, porém esse fato não implica em formação de coacervato nas condições de trabalho, em solução 2% KCl. Os tensoativos iônicos, no entanto, são resistentes a temperatura, podendo ser utilizados na temperatura de reservatório.

Analisando a estrutura dos tensoativos estudados neste trabalho podemos concluir que: para os tensoativos não-iônicos, quanto maior a hidrofília da molécula, menor a *cmc*.; o efeito dos íons salinos é pouco significativo para esses tensoativos; já os tensoativo iônicos, devido ao trabalho eletrostático proveniente da polaridade iônica, é necessário um maior número de monômeros para a formação das micelas; a presença do eletrólito nessas soluções micelares reduz a *cmc*, uma vez que ocorre uma redução da dupla camada elétrica; os tensoativos não-iônicos são mais favoráveis, termodinamicamente, ao processo de micelização, do que os tensoativos iônicos.

A área de empacotamento dos tensoativos na interface é influenciada pelo tamanho da cabeça, parte hidrofílica. No caso dos tensoativos não-iônicos, o aumento do BHL aumenta a área de empacotamento na interface. Para os tensoativos iônicos, como os mesmos apresentam o mesmo grupo cabeça, a área de empacotamento está diretamente relacionada com o grupo lipofílico. Nesse caso, o tamanho da cadeia hidrocarbônica, o número de insaturações presentes na cadeia e a presença de grupos de polarização, influenciam na curvatura das moléculas e, conseqüentemente, no empacotamento das mesmas.

A viscosidade das soluções micelares não se torna fator relevante no processo de recuperação avançada, pois as mesmas apresentam viscosidades semelhantes, aproximando-se à da água.

A tensão interfacial entre as fases água e óleo é reduzida significativamente na presença dos tensoativos. Nas soluções micelares dos tensoativos não-iônicos, a redução do BHL reduz a tensão interfacial. Esse fato está relacionado à proporção entre as partes hidrófila e lipófila da molécula, assim como suas interações com os fluidos. Os tensoativos iônicos apresentam tensões interfaciais bem inferiores aos tensoativos não-iônicos.

As perdas por adsorção de tensoativo na rocha-reservatório são mínimas, não comprometendo a solução micelar injetada.

Todas as soluções micelares utilizadas no processo de recuperação avançada aumentam o fator de recuperação de óleo. As soluções micelares dos tensoativos aniônicos mostram-se mais eficientes do que aquelas preparadas com tensoativos não-iônicos. Além disso, só foi possível recuperações com as soluções micelares de tensoativos não-iônicos em concentrações elevadas, cerca de 1000 vezes acima do valor de concentração micelar crítica, o contrário para as soluções dos tensoativos aniônicos, que são injetadas em 30% acima da *cmc*, no intuito exclusivo de garantir micelas suficientes, após pequenas perdas por adsorção na rocha.

A solução micelar que obteve maior fração de recuperação foi a do tensoativo aniônico SB, chegando a uma recuperação total de 82% do petróleo total presente na formação.

A análise econômica mostrou que, injetando 20% do volume poroso de solução micelar, seguida de injeção de salmoura, chega-se a uma fração de recuperação de 81% ao longo de 3 volumes porosos injetados. O custo de 1 tonelada de solução injetada é de R\$ 7,50. Observou-se ainda que, o custo da injeção cai acentuadamente até atingir valores inferiores a R\$ 5,00/ barril de petróleo, com metade de um volume poroso injetado. Isso significa um aumento de 4,5%, na produção de petróleo, considerando o dólar a R\$ 2,00 e o barril a U\$ 55,00.

---

## Referências bibliográficas

---

## Referências bibliográficas

Allen, T. O.; Roberts, A. P. Production Operations. **Well completions, workover, and stimulation**. 4ª Edição. Oklahoma: Inc. Tulsa, 1993. Cap. 2, p. 1-26.

Ambrogi, A. Unidades Modulares de Química. São Paulo, Hamburg, 1987. in: Zago Neto, O. G.; Del Pino, J. C. Trabalhando a química dos sabões e detergentes. **Apostila do Instituto de Química da UFRS**. v.1, p. 1-72, 2006.

Attwood, D.; Florence, A. T. Surfactants Systems, first ed., **Chapman and Hall**, London, 1983.

Babadagli, T. Dynamics of capillary imbibition when surfactant, polymer, and hot water are used as aqueous phase for oil recovery. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.246, p. 203-213, 2002.

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.

Babadagli, Y.; Boluk, Y. Oil recovery performances of surfactant solutions by capillary imbibition. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.282, p.162-175, 2005.

Berthod, A. **Journal de Chimie Physique**. v.80, p. 5, 1983.

Cardoso, L. C. Petróleo do poço ao posto. **Qualitymark**, Rio de Janeiro – RJ, 2005.

Castro Dantas, T.N.; Ferreira Moura, E.; Scatena Junior, H.; Dantas Neto, A.A.; Gurgel, A. Micellization and adsorption thermodynamics of novel ionic surfactants at fluid interfaces, **Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects**, 207 (2002) 243–252.

Combes, R.; Robin, M.; Blavier, G.; Aidan, M.; Degrève, F. Visualization of imbibition in porous media by environmental scanning electron microscopy: application to reservoir rocks. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v.20, p. 133-139, 1998.

Cordes, E. H. Reaction kinetics in micelles. N.Y., Ed. **Plenum Press**, 1973.

Craft, B.C.; Hawkins, M.F. **Applied Petroleum Reservoir Engineering**. Second edition, Prentice Hall PTR, New Jersey, p. 9-12, 1991.

Curbelo, F. D. S. **Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos**. 169f. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

Davies, J. T.; Rideal, E. K. Interfacial Phenomena. Academic Press, New York, 1963. in: Lange, K. R. **A practical handbook**. Philadelphia, USA: Hanser gardner publications, 1999, Cap 1, pg 13.

Drummond, C.; Israelachvili, J. Surface forces and wettability. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v.33, p.123-133, 2002.

Durham, K. *Surface activity and detergency*. N.Y. Ed. **Macmillan**, 1961.

Eastoe, J.; Dalton, J.S. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface, **Advances in Colloid and Interface Science** 85 (2000)103-144.

Elworthy, P. H.; Florence, T. A.; Macfarlane, C. B. Solubilization by surface active agents and its applications in chemistry and the biological sciences. London, Ed. **Chapman & Hall**, 1968.

Fendler, E. J.; Day, C. L.; Fendler, J. H. **Journal of Physic Chemistry**. v.76, p.3529, 1972.

Fendler, J. H. Membrane mimetic chemistry. N.Y. Ed. **John Wiley**, 1992.

Foust, A. S.; Wenzel, L. A.; Clump, C. W.; Maus, L.; Andersen, L. B. Princípios das operações unitárias. 2ª. Ed. **Editora Guanabara dois S.A.** Rio de Janeiro - RJ, 1982.

Geer, R. D.; Eylar, E. H.; Anacker, E. W. **Journal of Physic Chemistry.** V.75, p.369, 1971.

Green, D. W.; Willhite, G. P. Enhanced oil recovery. **SPE textbook series**, V.6, 1998.

Griffin, W. C. **Journal of Soc. Cosmetics Chemistry.** v. 5, p. 249, 1954.

Guan, H.; Brougham, D.; Sorbie, K.S.; Packer, K.J. Wettability effects in a sandstone reservoir and outcrop cores from NMR relaxation time distributions. **Journal of Petroleum Science and Engineering.** v.34, p. 35-54, 2002.

Gurkov, T.D.; Dimitrova, D.T.; Marinova, K.G.; Bilke-Crause, C.; Gerber, C.; Ivanov, I.B. Ionic surfactants on fluid interfaces: determination of the adsorption; role of the salt and the type of the hydrophobic phase, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 261 (2005) 29–38.

Hinze, W. L.; Mittal, K.L. Solution chemistry of surfactants. **Ed Plennun Press**, N.Y, 1979.

Kwok, W.; Hayes, H. E.; Nasr-El-Din, H. A. Modelling dynamic adsorption of an anionic surfactant on berea sandstone with radial flow. **Chemical Engineering Science.** v.50, p. 769-783, 1995.

Lange, K. R. **A practical handbook.** Philadelphia, USA: Hanser gardner publications, 1999, Cap 1, pg 13.

Leite, R. H. L. **Extração de cromo de efluentes de curtumes utilizando microemulsões.** 123f. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 1995.

Li, G.; Mu, J.; Li, Y.; Yuan, S. An experimental study on alkaline/surfactant/polymer flooding systems using nature mixed carboxylate. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.173, p. 219-229, 2000.

Li, Y.; He, X.; Cao, X.; Zhao, G.; Tian, X.; Cui, X. Molecular behavior and synergistic effects between sodium dodecylbenzene sulfonate and Triton X-100 at oil/water interface. **Journal of Colloid and Interface Science** 307 (2007) 215–220.

Liu, Q.; Dong, M.; Yue, X.; Hou, J. Synergy of alkali and surfactant in emulsification of heavy oil in brine. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.273, p. 219-228, 2006.

Liu, Q.; Dong, M.; Zhou, W.; Ayub, M.; Zhang, Y. P.; Huang, S. Improved oil recovery by adsorption–desorption in chemical flooding. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v.43, p. 75-76, 2004.

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.

Machado, J. C. V. Reologia e escoamento de fluidos – ênfase na indústria do petróleo. **Interciência: Petrobras**, Rio de Janeiro - RJ, 2002.

Maitland, G. C. Oil and gas production. **Colloid & Interface Science**. v.5, p. 301-311, 2000.

Maniasso, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. **Química Nova**, v.24, p. 87-93, 2001.

Martins, C. A. **Introdução da concorrência e barreiras à entrada na atividade de refino de petróleo no Brasil**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Economia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

Mehta, S. K.; Chaudhary, S.; Bhasin K. K. Self-assembly of cetylpyridinium chloride in water–DMF binary mixtures: A spectroscopic and physicochemical approach. **Journal of Colloid and Interface Science** 321 (2008) 426–433.

Mohaghegh, S.; Arefi, R.; Ameri, S.; Aminiand, K.; Nutter, R. Petroleum reservoir characterization with the aid of artificial neural networks. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v.16, p. 263-274, 1996.

Mukerjee, P. **Adv. Colloid Interface Science**, v.1, p. 241, 1967.

Mukerjee, P.; Mysels, K. J. Critical micelles concentration of aqueous surfactant systems. Washington: U.S. Gov. Printing Office, **Superintendent of Documents**, (NSRDS-NBS 36.) 1971.

Mysels, K. J. Introduction to colloid chemistry. N.Y., Ed. **Wiley Interscience**, 1958.

Nedjhioui, M.; Moulai-Mostefa, N.; Morsli, A; Bensmaili, A. Combined effects of polymer/surfactant/oil/alkali on physical chemical properties. **Desalination**. v.185, p. 543-550, 2005.

Okpokwasili, G. C.; Olisa, A. O. River-water biodegradation of surfactants in liquid detergents and shampoos. **Water Research**. v.25, p. 1425-1429, 1991.

Paulino, L. C. **Estudo de sistemas microemulsionados utilizando água do mar na recuperação avançada de petróleo**. 123f. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

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

Pilpel, N. **Chem. Ver**. v.63, p. 221, 1963.

Porter, M. R. Recent developments in the analysis of surfactants. **Critical reports on applied chemistry**. N.Y. v.32. Ed. Elsevier Science Ltde, 1978.

Quina, F. H.; Hinze, W. L. Surfactant-Mediated Cloud Point Extractions: An Environmentally Benign Alternative Separation Approach. **Ind. Eng. Chem. Res.** v.38, p. 4150-4168, 1999.

Ribeiro Neto, V. C. **Desenvolvimento de sistemas a base de tensoativos para recuperação avançada de petróleo.** 84f. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

Rosa, A. J.; Carvalho, R. S.; Xavier, J. A. D. Engenharia de Reservatórios de Petróleo. Rio de Janeiro: **Interciência: Petrobras**, 2006.

Rosen, M. J. Surfactants and interfacial phenomena. N.Y., Ed. **Wiley-Interscience**, 1978.

Salager, J. L. Surfactantes en solución acuosa. **Cuaderno FIRP S201-A**, v.2, p. 1-28, 1993.

Santos, F. K. G.; Moura, M. C. P. A.; Dantas, T. N. C.; Dantas Neto, A. A.; Barros Neto, E. L. Avaliação de soluções de tensoativos não-iônicos visando à aplicação na recuperação avançada de petróleo. **Petro&Química**, v. 308, p. 50-57, 2008.

Subhash C. A.; Dandina N. R. Multiphase flow and wettability effects of surfactants in porous media. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 241 (2004) 313–322.

Shapiro, D. Chemistry of natural products. Paris, v.IX, Ed. **E. Lederer**, 1969.

Shaw, J.D. **Colloids and Surfaces chemistry**, fourth ed., Butterworth–Heinemann Ltd., Great Britain, 1992.

Shinoda, K.; Nakagawa, T.; Tamamushi, B. I.; Isemura., T. Colloidal surfactants, some physicochemical properties. **Academic Press**. New York, 1963.

Silvestre Filho, G. D. **Comportamento mecânico do poliuretano derivado do óleo de mamona reforçado por fibra de carbono**. 212f. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, 2001.

Smith, G. D.; Mittal, K. L. Solution chemistry of surfactants. 1. ed., New York: **Plenum Press**, 1979.

Somasundaran, P.; Zhang, L. Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v.52, p.198-212, 2006.

Standnes, D.C.; Austad, T. Wettability alteration in chalk. 2. Mechanism for wettability alteration from oil-wet to water-wet using surfactants. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 28, p. 123-143, 2000.

Standnes, D. C.; Austad, T. Wettability alteration in carbonates Interaction between cationic surfactant and carboxylates as a key factor in wettability alteration from oil-wet to water-wet conditions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.216, p. 243-259, 2003.

Subhash, C.; Ayirala, D.; Rao, N. Multiphase flow and wettability effects of surfactants in porous media. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.241, p. 313-322, 2004.

Thomas, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. **Interciência: Petrobras**, Rio de Janeiro - RJ, 2001.

Vogel, A. I. Análise química quantitativa. 5ª Edição. **Editora Guanabara Koogan S.A.** Rio de Janeiro - RJ, 1992.

Villela, G. G. Bioquímica. EDUSP. SÃO PAULO, 1976. in: Zago Neto, O. G.; Del Pino, J. C. Trabalhando a química dos sabões e detergentes. **Apostila do Instituto de Química da UFRS**. v.1, p. 1-72, 2006.

Weest, C. C.; Harwell, J. H. Surfactans and subsurface remediation. **Environmental Science and Technology**. v.26, p. 2324-2330, 1992.

Yang, J.; Qiao, W.; Li, Z.; Cheng, L. Effects of branching in hexadecylbenzene sulfonate isomers on interfacial tension behavior in oil/alkali systems. **Fuel**. v.84, p.1607-1611, 2005.

Yeung, A; Dabros, T; Masliyah, J. Does Equilibrium Interfacial Tension Depend on Method of Measurement? **Journal of Colloid and Interface Science**. v.208, p. 241-247, 1998.

Zago Neto, O. G.; Del Pino, J. C. Trabalhando a química dos sabões e detergentes. **Apostila do Instituto de Química da UFRS**. v.1, p. 1-72, 2006.

Zhang, S.; Xu, Y.; Qiao, W.; Li, Z. Interfacial tensions upon the addition of alcohols to phenylalkane sulfonate monoisomer systems. **Fuel**. v.83, p. 2059-2063, 2004.

Zhang, S.; T, J. Y.; Qi, H.; Luan, J.; Qiao,W.; Li, Z. Interfacial tensions of phenyltetradecane sulfonates for enhanced oil recovery upon the addition of fatty acids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v.47, p.117-122, 2005.

Zhao, Z.; Li, Z.; Qiao, W.; Cheng, L. Dynamic interfacial behavior between crude oil and octylmethylnaphthalene sulfonate surfactant flooding systems. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.259, p. 71-80, 2005.

Zhao, Z.; Liu, F.; Qiao, W.; Li, Z.; Cheng, L. Novel alkyl methylnaphthalene sulfonate surfactants: A good candidate for enhanced oil recovery. **Fuel**. v.85, p. 1815-1820, 2006.

Zhao, Z.; Bi, C.; Qiao, W.; Li, Z.; Cheng, L. Dynamic interfacial tension behavior of the novel surfactant solutions and Daqing crude oil. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.294, p. 191-202, 2007.

---

---

## Anexos

---

---

## Anexos

### A1. Publicações

Santos, F. K. G.; Alves, J. V. A.; Castro Dantas, T. N.; Dantas Neto, A. A.; Barros Neto, E. L. Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo. **4º PDPETRO**, 2.1.72-1, Campinas-SP, 21-24 de Outubro de 2007.

Santos, F. K. G.; Alves, J. V. A.; Castro Dantas, T. N.; Dutra Jr, T. V.; Barros Neto, E. L. Seleção de tensoativos não-iônicos para uso na recuperação avançada de petróleo. **4º PDPETRO**, 2.1.67-1, Campinas-SP, 21-24 de Outubro de 2007.

Santos, F. K. G.; Alves, J. V. A.; Castro Dantas, T. N.; Dutra Jr, T. V.; Barros Neto, E. L. Interfacial behavior between oil/water systems using ionic surfactants from regional vegetable industry and animal fat. IBP1910\_08, **Rio Oil & Gas Expo and Conference 2008**, 15-18 de Setembro de 2008.

Santos, F. K. G.; Moura, M. C. P. A.; T. N.; Dantas Neto, A. A.; Barros Neto, E. L. Avaliação de soluções de tensoativos não-iônicos visando a aplicação na recuperação avançada de petróleo. **Petro & Química** 308 (2008) 50–57.

Santos, F. K. G.; Barros Neto, E. L.; Moura, M. C. P. A.; Castro Dantas, T. N.; Dantas Neto, A. A. Molecular behavior of ionic and nonionic surfactants in saline medium **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 333 (2009) 156–162.

## A2. Gráficos de *cmc* com todos os valores

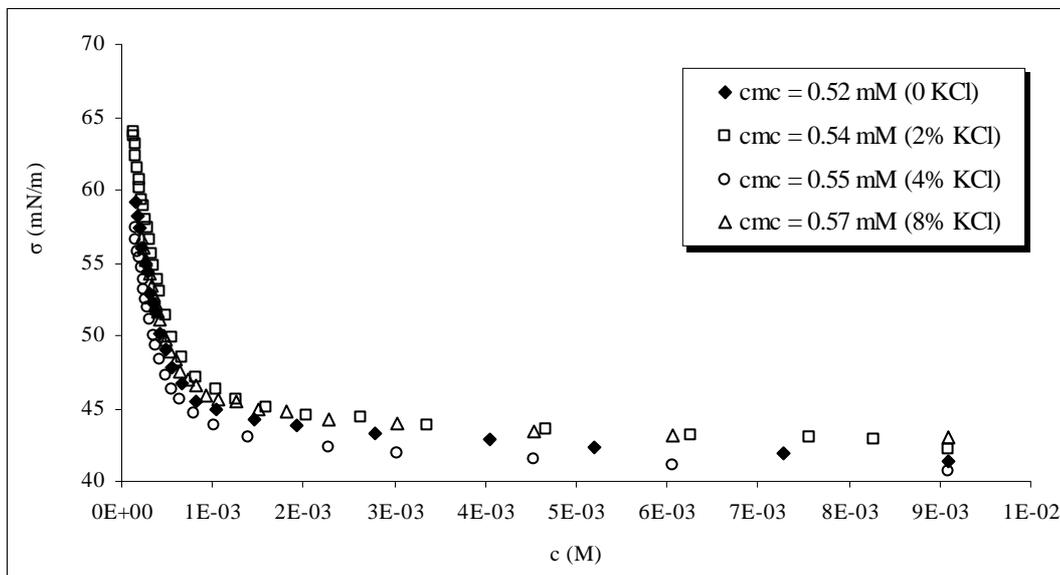


Figura A1. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo R20, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).

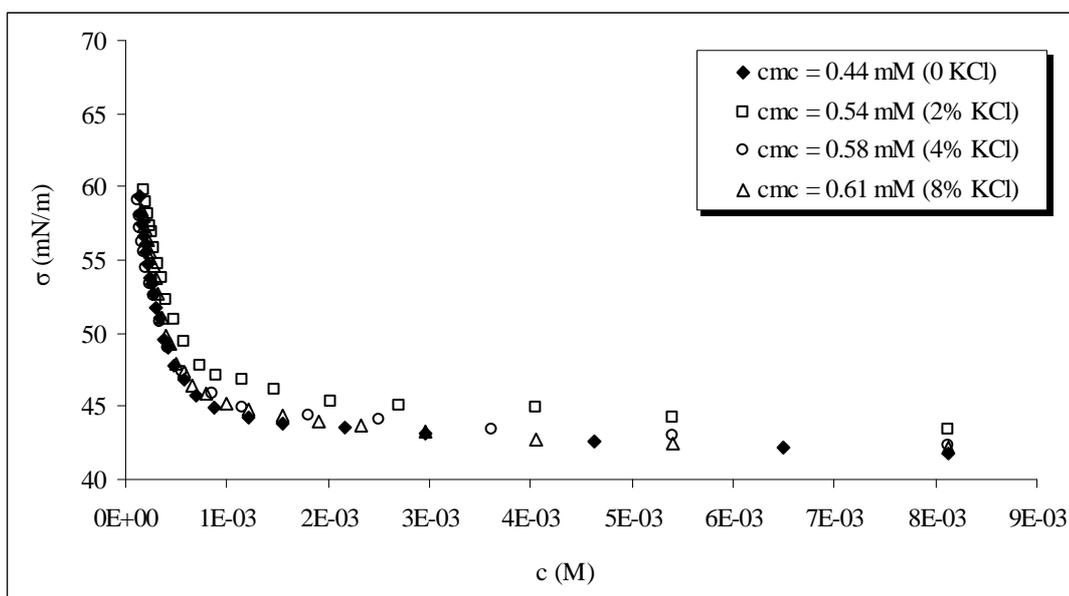


Figura A2. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo R23, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).

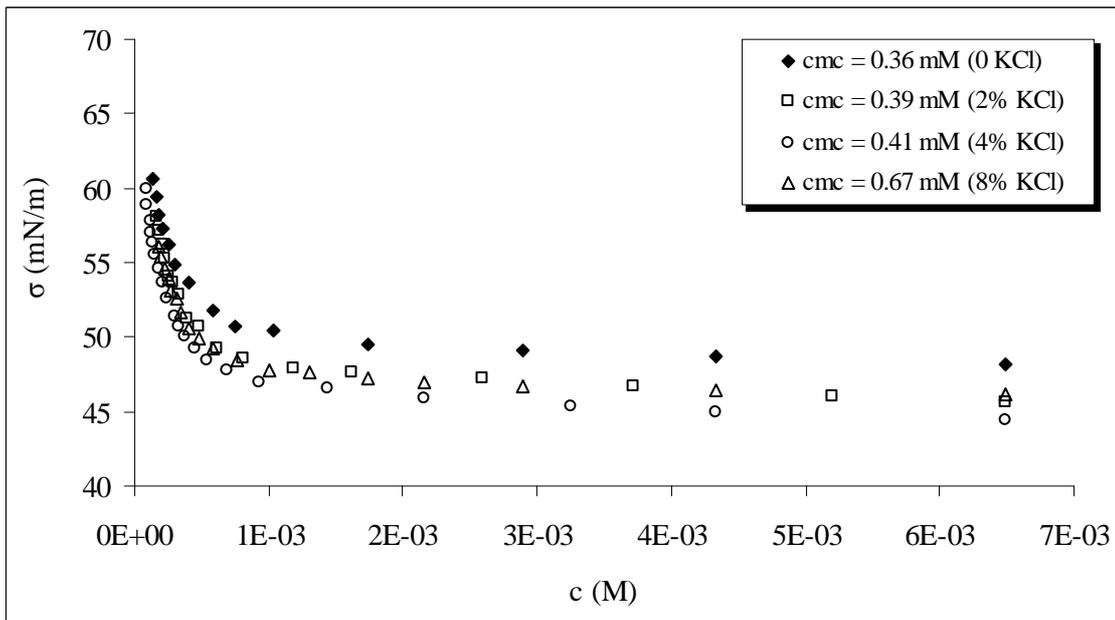


Figura A3. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo R30, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).

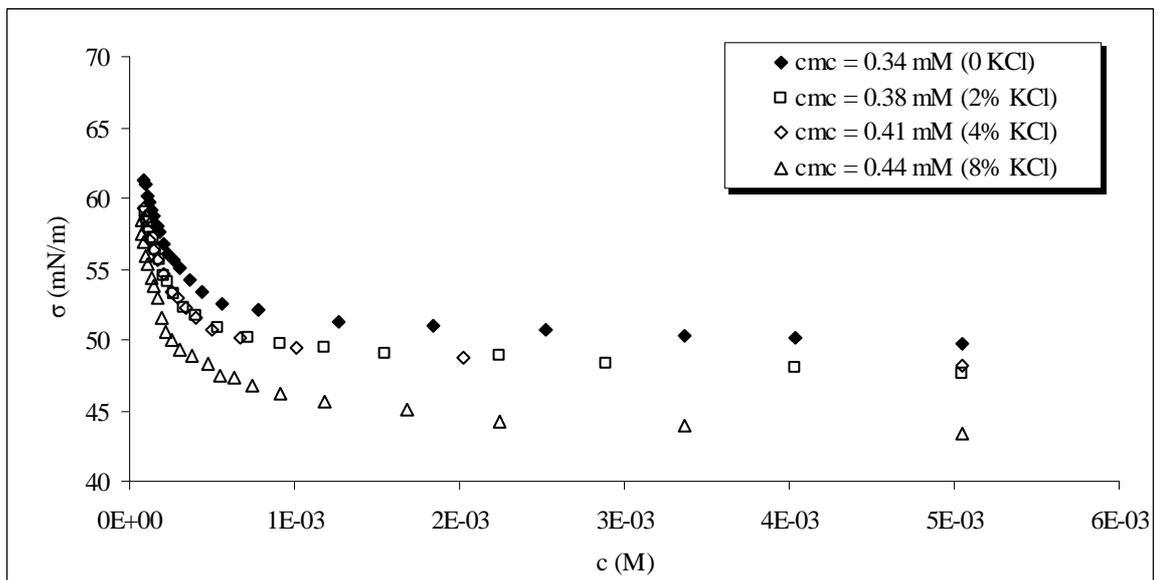


Figura A4. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo R40, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).

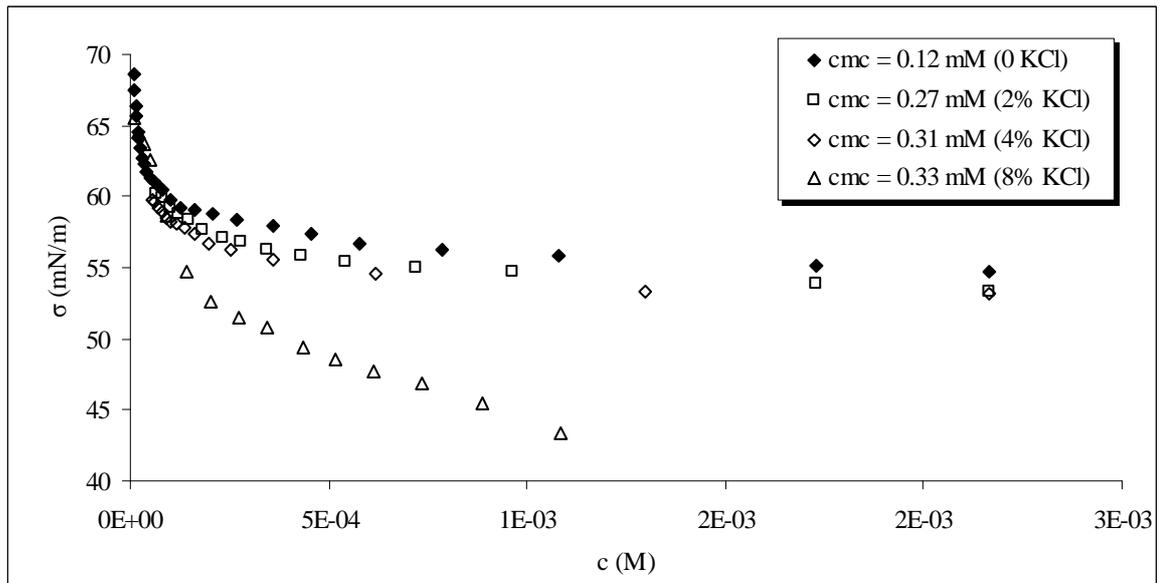


Figura A5. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo R100, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).

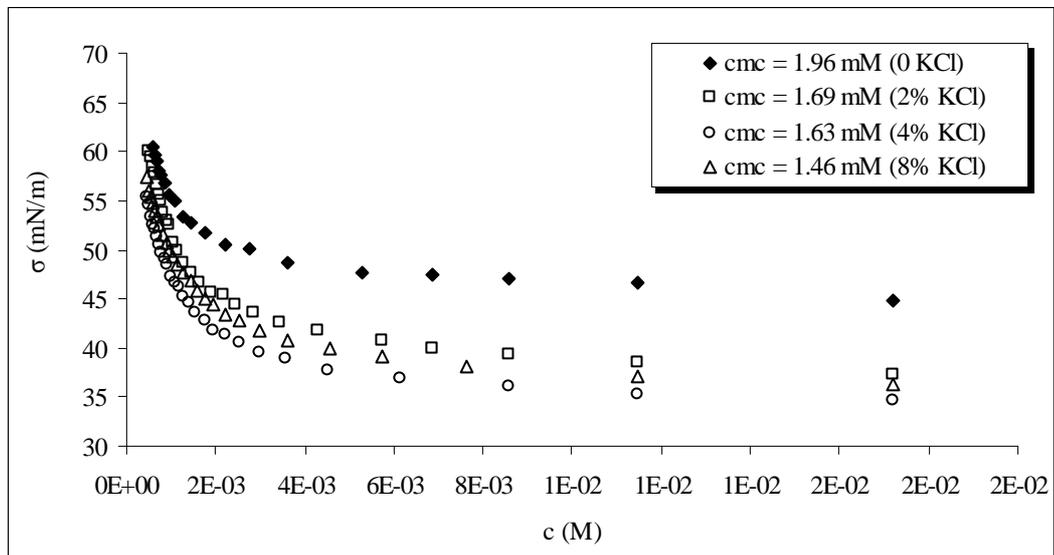


Figura A6. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo L9, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).

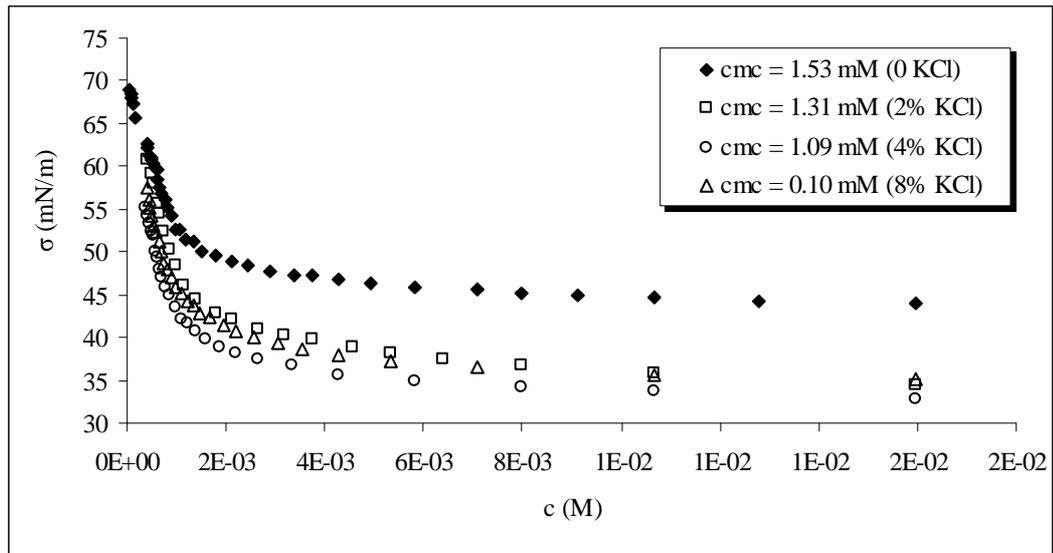


Figura A7. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo L10, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).

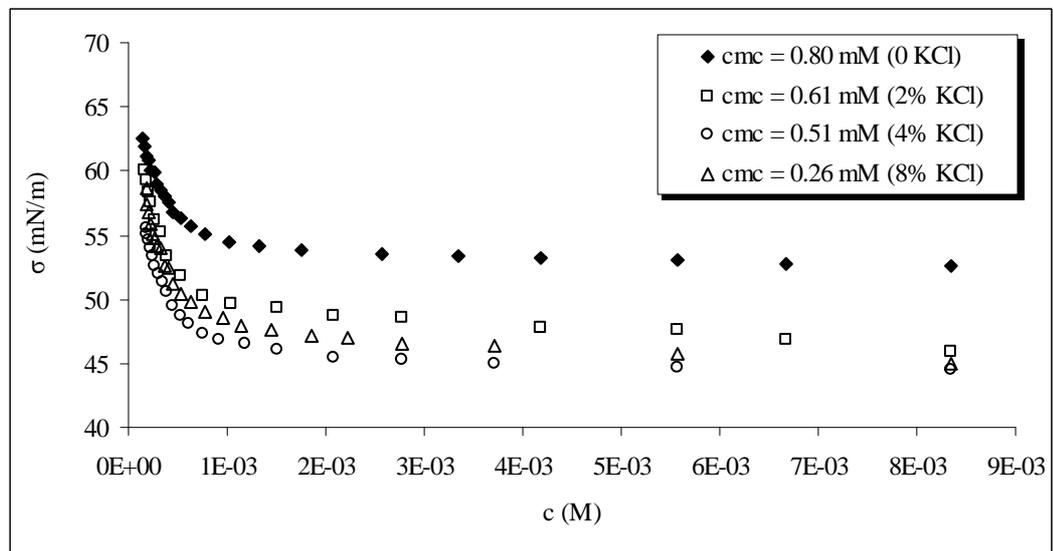


Figura A8. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo L23, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).

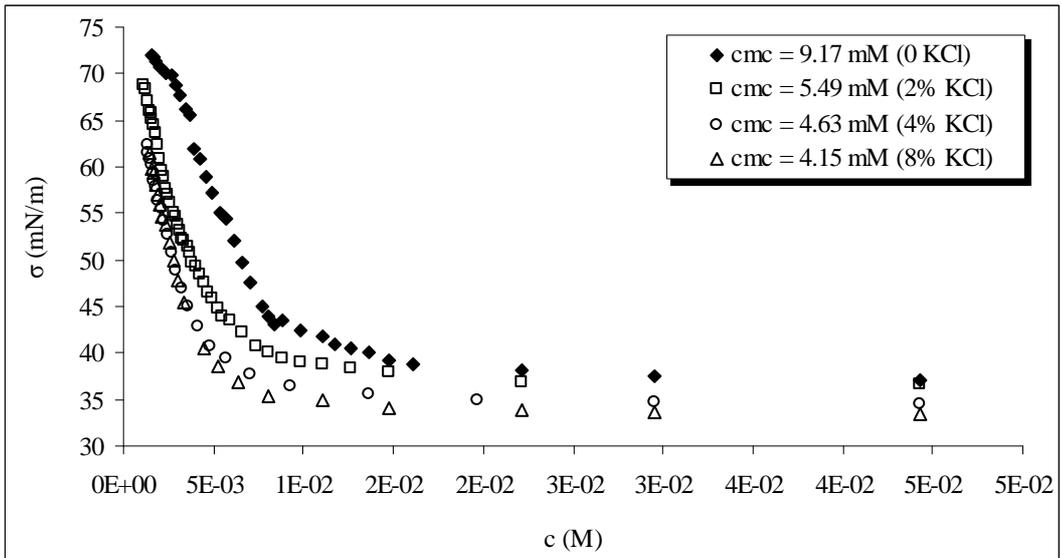


Figura A9. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo OCS, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).

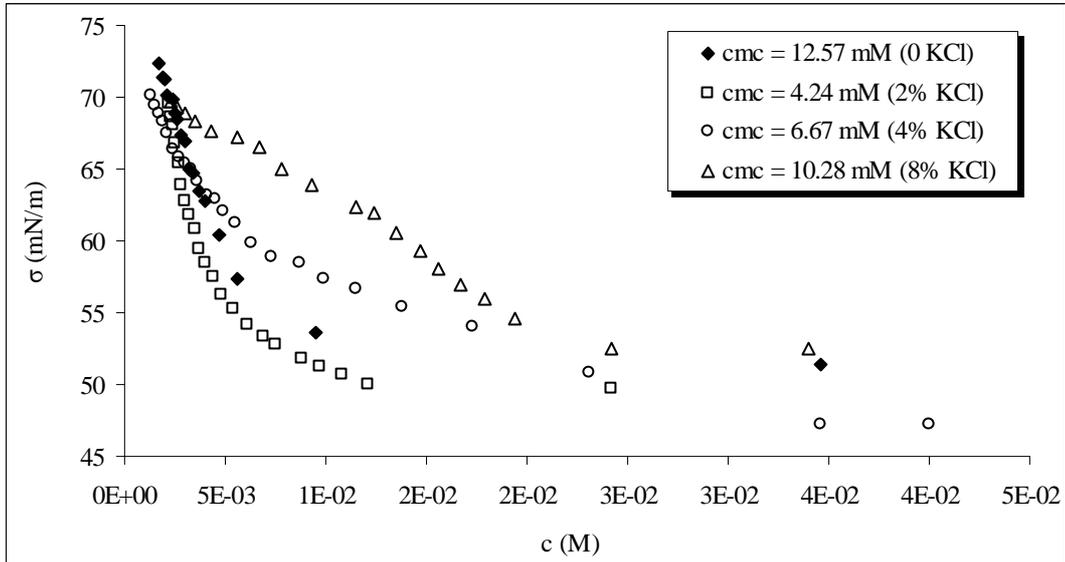


Figura A10. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo SB, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).

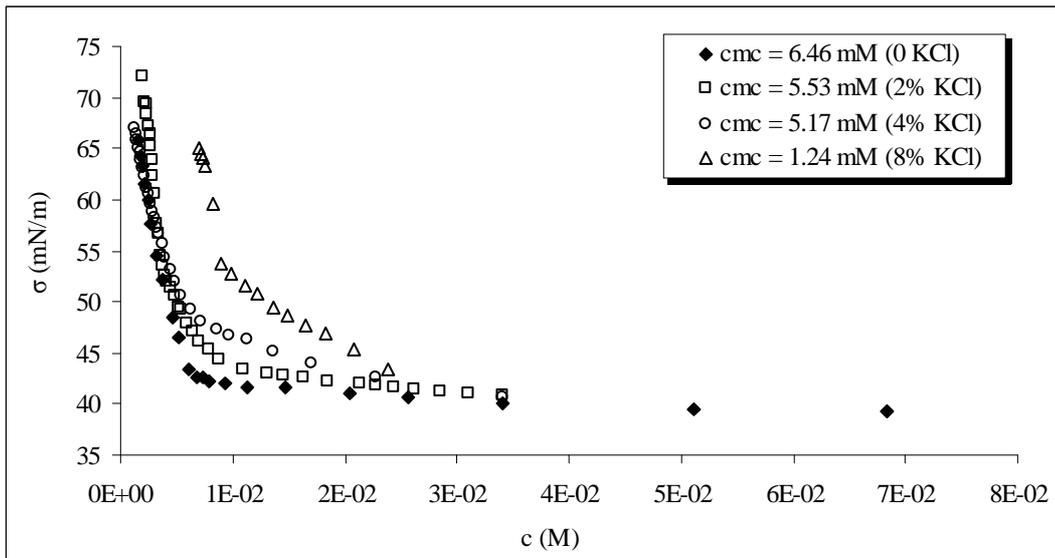


Figura A11. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo OSS, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).

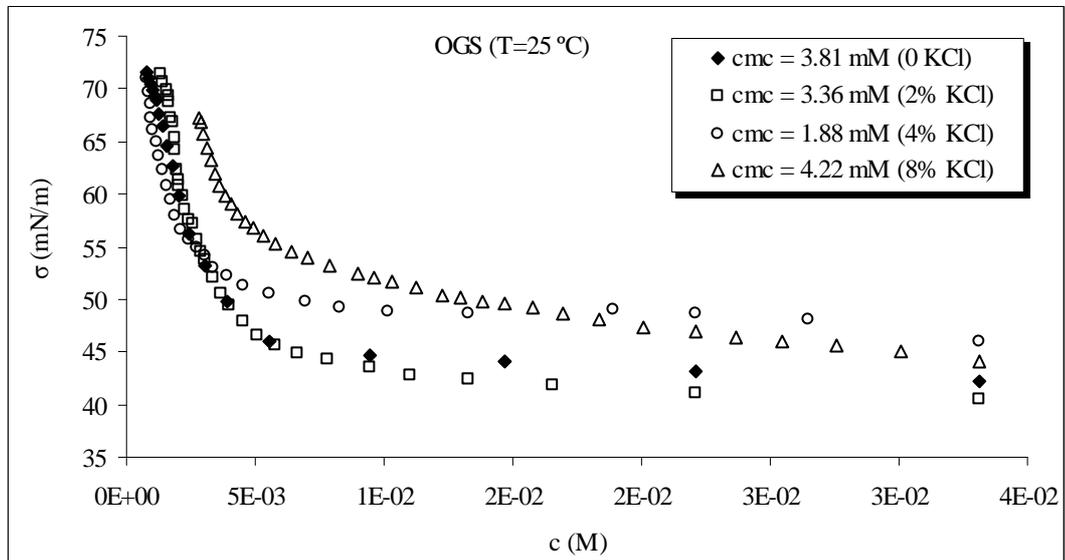


Figura A12. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo OGS, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).

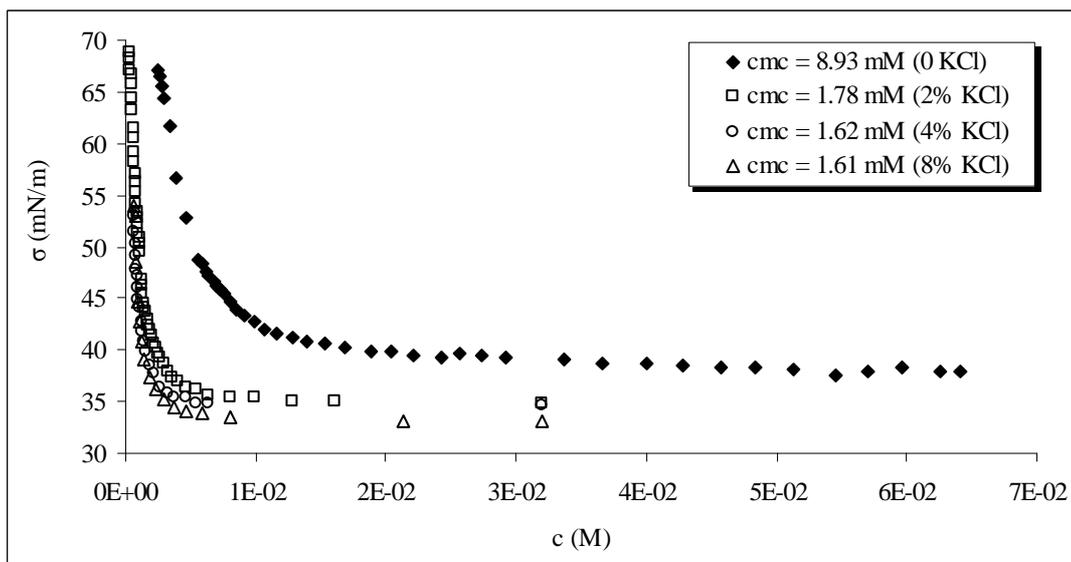


Figura A13. Determinação da concentração micelar crítica do tensoativo OMS, em diferentes teores de KCl, à temperatura de 25 °C, variando a tensão superficial (mN/m) com a concentração de tensoativo (M).