



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**NANOEMULSÕES APLICADAS À RECUPERAÇÃO
AVANÇADA DE PETRÓLEO**

Tamyris Thaise Costa de Souza

Orientadora: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas
Coorientação: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Natal/RN

Agosto/2013

Tamyris Thaise Costa de Souza

**NANOEMULSÕES APLICADAS À RECUPERAÇÃO
AVANÇADA DE PETRÓLEO**

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

Natal / RN

Agosto / 2013

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

Souza, Tamyris Thaise Costa de.

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

92 f.: il.

Orientador: Tereza Neuma de Castro Dantas.

Co-orientador: Afonso Avelino Dantas Neto.

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

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

RN/UF/BSEQ

CDU 665.6(043.3)

SOUZA, Tamyris Thaise Costa de – Nanoemulsões aplicadas à recuperação avançada de petróleo. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia Química.

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

Coorientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

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

Palavras-chave: Nanoemulsão, poliácridamida, recuperação avançada de petróleo, reologia.

Tamyris Thaise Costa de Souza


**NANOEMULSÕES APLICADAS À RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE
PETRÓLEO**

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

Aprovado (a) em: 07 de Agosto de 2013



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



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



Dr. Túlio Ytérbio Fernandes Vale
Membro Externo - Petrobras

ABSTRACT

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

Keywords: Nanoemulsion, polyacrylamide, enhanced oil recovery, rheology.

DEDICATÓRIA

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

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

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ao PPGEQ, LTT e ao NUPEG pela estrutura.

SUMÁRIO

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

3.1. Utilização de tensoativos na recuperação avançada de petróleo.....	29
3.2. Utilização de microemulsão na recuperação avançada de petróleo.....	30
3.3. Utilização de polímero na recuperação avançada de petróleo.....	32
3.4. Utilização de nanoemulsão na recuperação avançada de petróleo.....	32
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	34
4.1. Escolha do sistema microemulsionado.....	34
4.2. Obtenção das nanoemulsões.....	36
4.3. Caracterização das nanoemulsões.....	37
4.3.1. Determinação do diâmetro de partícula.....	37
4.3.2. Tensão superficial.....	38
4.3.3. Determinação do pH e condutividade.....	40
4.4. Estudo reológico.....	40
4.5. Obtenção dos plugs de arenito.....	41
4.6. Porosidade.....	41
4.7. Granulometria.....	43
4.8. Ensaio de adsorção.....	43
4.9. Ensaio de recuperação.....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
5.1. Obtenção das nanoemulsões.....	51
5.2. Diâmetro de Gotícula.....	53
5.3. Tensão superficial.....	55
5.1. Determinação do pH e da condutividade das Nanoemulsões.....	56
5.2. Estudo Reológico.....	58
5.2.1. Petróleo.....	58
5.2.2. Nanoemulsões.....	59
5.3. Porosidade.....	65
5.4. Granulometria.....	66
5.5. Ensaio de adsorção.....	68
5.6. Ensaio de recuperação de petróleo.....	74
5.7. Efeito da concentração de poliacrilamida sobre a viscosidade aparente e eficiência de deslocamento de petróleo.....	82
6. CONCLUSÕES.....	85
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88
ANEXOS.....	97

LISTA DE FIGURAS

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

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

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

LISTA DE TABELAS

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

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

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

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

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

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

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

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

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

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

CAPÍTULO 2 – ASPECTOS TEÓRICOS

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1. Tensoativos

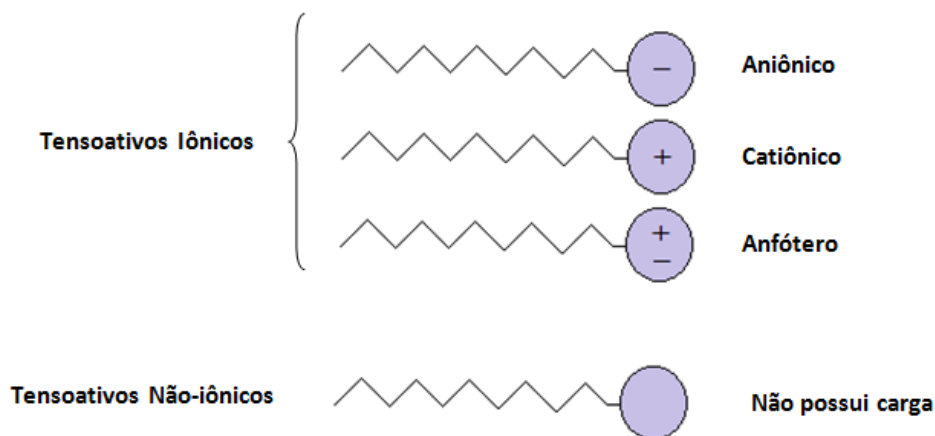
Tensoativos, isto é, agentes ativos de superfície, são moléculas anfifílicas que consistem de uma parte não polar (hidrofóbica), podendo ser um hidrocarboneto de cadeia normal ou ramificado, ligado a uma outra parte polar (hidrofílica). Os hidrocarbonetos não tem afinidade com as moléculas de água, porém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

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

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

2.1.1. Classificação

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

Figura 1 - Ilustração referente à classificação dos tensoativos.

2.1.1.1. *Tensoativos aniônicos*

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

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

2.1.1.2. *Tensoativos catiônicos*

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

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

2.1.1.3. *Tensoativos anfóteros*

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

2.1.1.4. *Tensoativos não iônicos*

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

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

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

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

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

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

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

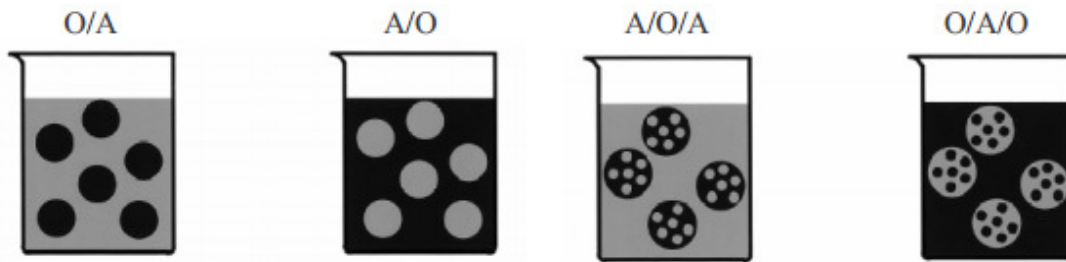
Aplicação	Faixa de BHL
Emulsionante A/O	3 – 6
Agente molhante	7 – 9
Emulsificante O/A	8 – 18+
Detergente	13 – 16
Solubilizante	15 - 18

Fonte: (Goodwin, 2004)

2.3. Emulsões

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

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

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

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

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

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

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

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

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

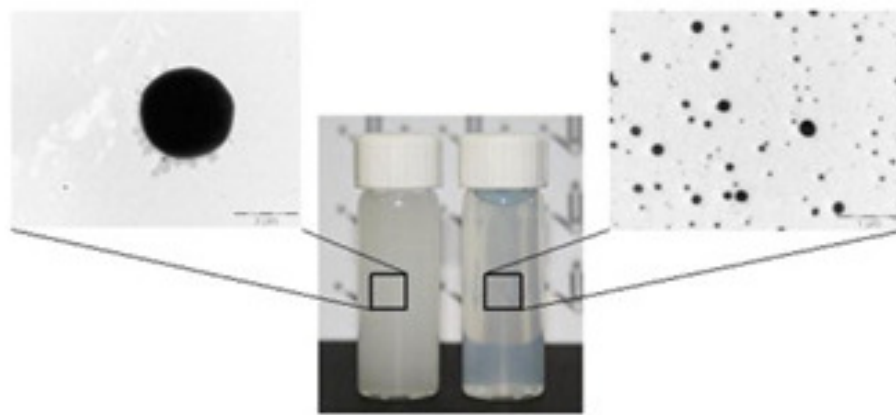
- Coalescência: é o fenômeno de desestabilização de emulsão que é impossível de ser revertido, ou seja, as gotas de unem umas as outras chegando a se fundirem.

2.4. Nanoemulsões

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

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

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



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

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

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

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

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

2.4.1. Tipos de obtenção de nanoemulsões

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

2.4.2. Métodos de alta energia de emulsificação

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

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

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

2.4.3. Métodos de baixa energia de emulsificação

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

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

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

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

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

2.4.4. Emulsificação espontânea

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

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

2.5. Polímeros

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

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

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

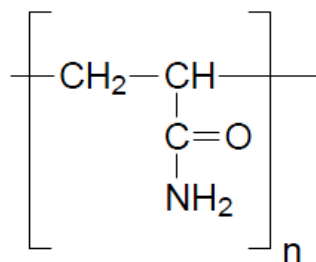
2.5.1. Poliacrilamida

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

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

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

Figura 4 – Estrutura da unidade monomérica da poliacrilamida.



2.6. Aspectos gerais sobre petróleo

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

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

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

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

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

2.7. Propriedades que influenciam na recuperação de petróleo

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

2.7.1. Porosidade

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

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

\emptyset – Porosidade;

V_p – Volume de vazios;

V_t – volume total.

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

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

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

2.7.2. Saturação de fluidos

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

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

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

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

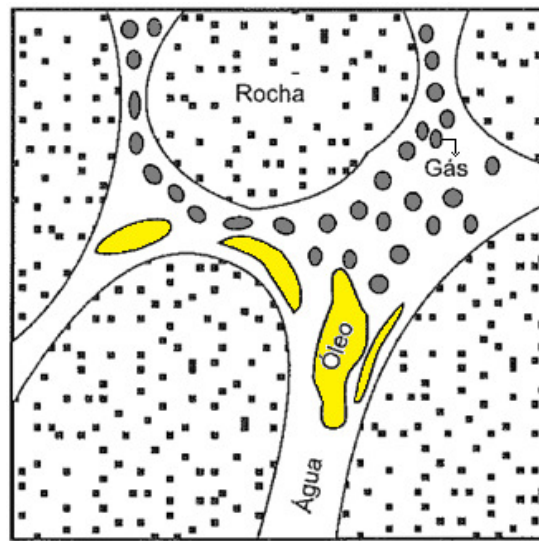
$$S_w + S_g + S_o = 1 \quad (4)$$

S_w – Saturação da água

S_g – Saturação do gás

S_o – Saturação do óleo

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

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

Fonte: (Rosa et al., 2006)

2.7.3. Permeabilidade

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.7.4. Viscosidade

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

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

Onde:

τ = tensão de cisalhamento (Pa)

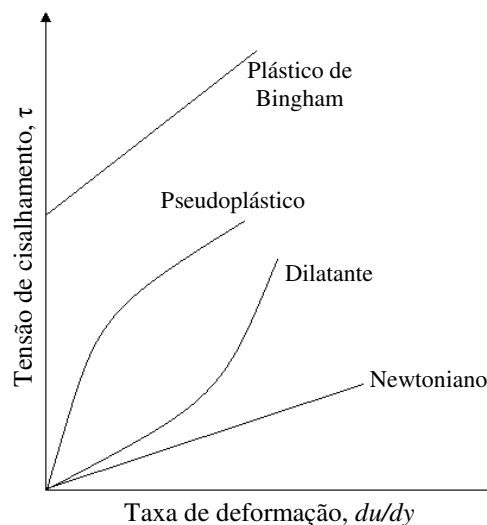
μ = viscosidade absoluta (Pa.s)

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

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

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

Figura 6 - Comportamento reológico para fluidos independente do tempo



Fonte: (Fox e Mcdonald, 1998)

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

2.7.5. Modelo de Bingham

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.7.7. Modelo de Herschel-Bulkley

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

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

2.7.8. Mobilidade e razão de mobilidade

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

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

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

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

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

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

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

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

2.8. Eficiência de deslocamento

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

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

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

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

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

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

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

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

2.9. Métodos de recuperação de petróleo

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

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

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

2.9.1. Métodos convencionais

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

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

2.9.2. Métodos especiais

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

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

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

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