

EFEITOS DA ADIÇÃO DE SURFACTANTES NA INTERAÇÃO ÁGUA-ÓLEO DE FORMAÇÕES CARACTERÍSTICAS DO PRÉ-SAL BRASILEIRO

Ana Paula Tertuliano Dantas

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientadores: Paulo Couto

José Luís Drummond Alves

Rio de Janeiro
Setembro de 2018

EFEITOS DA ADIÇÃO DE SURFACTANTES NA INTERAÇÃO ÁGUA-ÓLEO DE
FORMAÇÕES CARACTERÍSTICAS DO PRÉ-SAL BRASILEIRO

Ana Paula Tertuliano Dantas

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

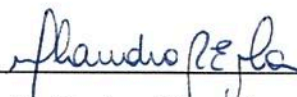
Examinada por:



Prof. Paulo Couto, Dr.Eng.



Prof. José Luís Drummond Alves, D. Sc.



Profª. Claudia Regina Elias Mansur, D.Sc.



Profª. Ana Mehl, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2018

Dantas, Ana Paula Tertuliano

Efeitos da Adição de Surfactantes na Interação Água-
Óleo de Formações Características do Pré-Sal Brasileiro /
Ana Paula Tertuliano Dantas – Rio de Janeiro:
UFRJ/COPPE, 2018.

XV, 86 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Paulo Couto

José Luís Drummond Alves

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de
Engenharia Civil, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 66-71.

1. Surfactantes. 2. Recuperação Avançada de Petróleo.
3. Pré-sal. I. Couto, Paulo *et al.* II. Universidade Federal do
Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III.
Título.

Aos meus pais,

Dário e Alba.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me sustentar e proteger todos os dias e pelo seu infinito cuidado.

Aos meus orientadores, Prof. Paulo Couto e Prof. José Luís Drummond Alves, pela confiança depositada em mim no decorrer deste trabalho e pelo apoio no desenvolvimento de minhas atividades.

A toda a equipe do laboratório LRAP/UFRJ, pelo suporte e amizade no decorrer desta trajetória, especialmente Santiago e Thaís, que contribuíram diretamente para a produção deste trabalho.

Ao Instituto de Macromoléculas (IMA) e ao Laboratório de Xistoquímica, pelo uso de suas dependências para realização dos ensaios de tensiometria, e à Oxiteno, pelo fornecimento dos surfactantes utilizados.

Aos membros da banca examinadora, Profa. Claudia Mansur e Ana Mehl, por aceitarem fazer parte da banca e pela contribuição para o enriquecimento deste trabalho.

Aos meus orientadores de graduação, Luciana Amorim e Agnelo Soares, que ajudaram a construir minha base como pesquisadora.

À Shell e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Acima de tudo, agradeço aos meus pais, Dário e Alba, pelo apoio incondicional em todas as etapas de minha vida acadêmica, profissional e pessoal, e pela presença diária, apesar da distância física que nos separa. A vocês dedico tudo em minha vida.

Aos meus avós e à minha tia Aury, pessoa tão especial para mim e que sempre esteve ao meu lado disposta a me ouvir e fortalecer.

Às minhas amigas mais antigas e às novas amigas que o mestrado me deu, especialmente Fernanda, Gabriela, João e Kathleen.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

EFEITOS DA ADIÇÃO DE SURFACTANTES NA INTERAÇÃO ÁGUA-ÓLEO DE FORMAÇÕES CARACTERÍSTICAS DO PRÉ-SAL BRASILEIRO

Ana Paula Tertuliano Dantas

Setembro/2018

Orientadores: Paulo Couto

José Luís Drummond Alves

Programa: Engenharia Civil

Esta pesquisa teve como objetivo estudar a aplicabilidade de surfactantes comerciais na recuperação avançada de petróleo, com a finalidade de maximizar a produção de óleo de reservatórios carbonáticos do Pré-Sal brasileiro. Para isto, foram feitas análises da interação fluido-fluido entre soluções de surfactantes de diferentes tipos com óleo e salmoura representativos de campos do Pré-Sal. Foi determinada a Concentração Micelar Crítica (CMC) dos surfactantes estudados, de modo a mensurar a concentração a ser utilizada, seguida pela estabilidade química e térmica dos surfactantes na água de formação e a influência da salinidade da mesma no comportamento de fases, através de uma triagem de salinidade. Por fim, após a determinação da compatibilidade dos surfactantes nas condições de reservatório, estudou-se a tensão interfacial entre a salmoura contendo surfactantes e óleo extraído de campo do Pré-Sal. Os resultados mostraram os surfactantes anfóteros como os mais estáveis nas condições de salinidade e temperatura às quais foram submetidos, com salinidades ótimas de aplicação variando entre 60.000 ppm e 150.000 ppm. Os resultados de tensão interfacial estiveram alinhados com o mencionado, com redução de uma ordem de grandeza após a adição de surfactantes.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EFFECTS OF SURFACTANTS ADDITION IN THE OIL-BRINE INTERACTION
USING CHARACTERISTIC FLUIDS FROM BRAZILIAN PRE-SALT

Ana Paula Tertuliano Dantas

September/2018

Advisors: Paulo Couto

José Luis Drummond Alves

Department: Civil Engineering

This research aimed to study the suitability of commercial surfactants in enhanced oil recovery, with the purpose of maximizing the oil production of Brazilian pre-salt carbonate reservoirs. For this, analysis of fluid-fluid interaction between different types of surfactant solutions with oil and representative brine from Pre-Salt fields. The Critical Micellar Concentration (CMC) of the surfactants were determined to measure the concentration to be used, followed by determination of chemical and thermal stability of the surfactants in formation water and the influence of its salinity on the behavior of phases, through a salinity scan. Finally, after determining the suitability of the surfactants at reservoir conditions, the interfacial tension of the system containing brine, surfactant and oil extracted from a Pre-Salt field was studied. The results showed the amphoteric surfactants as the most stable at the salinity and temperature conditions to which they have been tested, with optimal application salinities ranging between 60,000 ppm and 150,000 ppm. The results for interfacial tension were aligned with mentioned results, indicating reduction of one order of magnitude with surfactant addition.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS.....	XIII
NOMENCLATURA.....	XIV
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação	2
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivos Específicos	3
1.3 Organização do Trabalho.....	4
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Reservatórios de Petróleo	5
2.2 Reservatórios Carbonáticos	6
2.2.1 Pré-Sal.....	8
2.3 Recuperação Avançada de Petróleo.....	11
2.3.1 Métodos Químicos	13
2.4 Surfactantes.....	14
2.4.1 Definição.....	14
2.4.2 Características físico-químicas	16
2.4.3 Classificação	18
2.5 Propriedades de Interações Fluido-Fluido	19
2.5.1 Balanço Hidrofílico-Lipofílico	19
2.5.2 Tensão Interfacial	20
2.5.3 Comportamento de Fases.....	21
2.6 Propriedades de Interações Fluido-Rocha	23
2.6.1 Efeitos Capilares	23
2.6.2 Molhabilidade	24
2.6.3 Permeabilidade Relativa	26
2.6.4 Adsorção	26
3 METODOLOGIA.....	27
3.1 Materiais	27
3.1.1 Surfactantes.....	27
3.1.2 Salmoura	30

3.1.3	Óleo.....	31
3.2	Métodos	31
3.2.1	Preparação da Salmoura.....	31
3.2.2	Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC).....	32
3.2.2.1	Condutimetria	32
3.2.2.2	Tensiometria	34
3.2.3	Testes de Estabilidade.....	37
3.2.4	Triagem de Salinidade	39
3.2.5	Determinação da Tensão Interfacial	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
4.1	Concentração Micelar Crítica (CMC).....	44
4.2	Estabilidade.....	48
4.3	Triagem de Salinidade	52
4.4	Tensão Interfacial	58
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	63
5.1	Conclusões.....	63
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	64
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Extensão dos reservatórios do Pré-Sal com relação às bacias sedimentares da margem continental brasileira (PAPATERRA, 2010)	9
Figura 2 – Modelo esquemático do sistema petrolífero do Pré-Sal na Bacia de Santos (RICCOMINI et al, 2012)	10
Figura 3 – Comparativo entre amostras de rocha do reservatório de Tupi (direita) e estromatólitos de Lagoa Salgada (esquerda), no litoral norte do Rio de Janeiro (ESTRELLA, 2008)	11
Figura 4 – Ilustração dos dois métodos de mobilização do óleo residual pela recuperação avançada (DAKE, 1978).....	12
Figura 5 – Interações do surfactante adsorvido na interface óleo-água (SALAGER <i>et al.</i> , 2005).....	15
Figura 6 – Molécula de surfactante representada pela cabeça polar e a cauda apolar (MYERS, 1999).....	16
Figura 7 – Comportamento das moléculas de surfactantes em função da tensão interfacial e concentração (Adaptado de KRUSS, 2018)	17
Figura 8 – Efeito da salinidade no comportamento de fases em três tipos de microemulsões (adaptado de SHENG, 2011).....	22
Figura 9 – Ângulo de contato medido através da fase aquosa (Adaptado de SCHRAMM, 2000).....	25
Figura 10 – Estrutura do surfactante Lavrex 200 BP	28
Figura 11 - Estrutura do surfactante Alkopon CN.....	28
Figura 12 - Estrutura do surfactante Alkopon NS	28
Figura 13 - Estrutura do surfactante Neominox LA.....	29
Figura 14 - Estrutura do surfactante Oxitaine CP 30 CM	29
Figura 15 - Estrutura do surfactante Alkest TW 60.....	29
Figura 16 - Sistema montado para medição de CMC por condutimetria	34

Figura 17 – Calibração do tensiômetro.....	36
Figura 18 – Determinação da tensão superficial usando o método do anel	37
Figura 19 - Medição da força necessária para seja rompida a tensão superficial água/ar pelo anel du Nöuy.....	37
Figura 20 – Montagem do teste de triagem de salinidade	40
Figura 21 – Tubos de ensaio para a triagem de salinidade após agitação	40
Figura 22 – Tensiômetro de gota giratória, para medições de tensão interfacial	41
Figura 23 - Interface do Spinning Drop Analysis	42
Figura 24 - Gráfico de Condutividade vs. Concentração do surfactante Lavrex 200 BP, obtido através de condutimetria para cálculo da CMC.....	44
Figura 25 - Gráfico de Condutividade vs. Concentração do surfactante Alkapon CN, obtido através de condutimetria para cálculo da CMC.....	45
Figura 26 - Gráfico de Condutividade vs. Concentração do surfactante Alkapon NS, obtido através de condutimetria para cálculo da CMC.....	45
Figura 27 - Gráfico de tensão superficial vs. log da concentração do surfactante Neominox LA, obtido através de tensiometria para cálculo da CMC.....	46
Figura 28 - Gráfico de tensão superficial vs. log da concentração do surfactante Alkest TW 60, obtido através de tensiometria para cálculo da CMC.....	46
Figura 29 - Gráfico de tensão superficial vs. log da concentração do surfactante Oxitaine CP 30 CM, obtido através de tensiometria para cálculo da CMC.....	47
Figura 30 - Teste de estabilidade do surfactante Lavrex 200 BP, com salinidades 0 e 25%, em temperatura ambiente; à direita, detalhe da floculação observada	49
Figura 31 - Teste de estabilidade do surfactante Alkapon NS, com salinidades 0 e 25%, em temperatura ambiente.....	49
Figura 32 - Teste de estabilidade para o Alkapon CN, com salinidades variando de 0 a 100%, em temperatura ambiente (esquerda) e de reservatório (direita).....	50
Figura 33 - Teste de estabilidade para o Neominox LA, com salinidades variando de 0 a 100%, em temperatura ambiente (esquerda) e de reservatório (direita).....	50

Figura 34 - Teste de estabilidade para o Oxitaine CP 30 CM, com salinidades variando de 0 a 100%, em temperatura ambiente (esquerda) e de reservatório (direita)	51
Figura 35 - Teste de estabilidade para o Alkest TW 60, com salinidades variando de 0 a 100%, em temperatura ambiente (esquerda) e de reservatório (direita).....	51
Figura 36 - Triagem de salinidade realizado para o Neominox LA, com concentração de surfactante igual a 20 vezes a CMC e volume das fases na proporção 1/1	52
Figura 37 - Triagem de salinidade realizado para o Oxitaine CP 30 CM, com concentração de surfactante 20 vezes a CMC e volume das fases na proporção 1/1	52
Figura 38 - Triagem de salinidade realizado para o Alkest TW 60, com concentração de surfactante igual a 20 vezes a CMC e volume das fases na proporção 1/1	53
Figura 39 - Triagem de salinidade realizado para o Neominox LA, utilizando concentração de surfactante 2,0% v/v e volumes das fases na proporção 2/1.....	56
Figura 40 - Triagem de salinidade realizado para o Oxitaine CP 30 CM, utilizando concentração de surfactante 2,0% v/v e volumes das fases na proporção 2/1.....	56
Figura 41 – Teste de estabilidade para o surfactante Alkest TW 60, com concentração igual a 2,0% v/v	57
Figura 42 - Gráfico de tensão interfacial vs. tempo, para salmoura com 60.000 ppm de salinidade e sem adição de surfactante	59
Figura 43 - Gráfico de tensão interfacial vs. tempo, para salmoura com 150.000 ppm de salinidade e sem adição de surfactante	59
Figura 44 - Gráfico de tensão interfacial vs. tempo, para salmoura com 60.000 ppm de salinidade e com adição de Neominox LA	61
Figura 45 - Gráfico de tensão interfacial vs. tempo, para salmoura com 150.000 ppm de salinidade e com adição de Oxitaine CP 30 CM	61
Figura 46 – Gráfico de tensão interfacial vs. tempo, para salmoura com 150.000 ppm de salinidade e com adição de Alkest TW 60	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Amostras de surfactantes estudados	27
Tabela 2 - Íons presentes na composição da salmoura (“ <i>Field B</i> ”).....	30
Tabela 3 - Sais utilizados no preparo da salmoura e suas respectivas concentrações, em g/L.....	30
Tabela 4 – Concentrações usadas no preparo das soluções de surfactantes para os testes de estabilidade	38
Tabela 5 - Valores de salinidades relativas e reais estudadas nos testes de estabilidade	38
Tabela 6 – Resultados obtidos para CMC dos surfactantes.....	48
Tabela 7 - Resultados iniciais da triagem de salinidade para o Oxitaine CP 30 CM	54
Tabela 8 - Resultados iniciais da triagem de salinidade para o Neominox LA.....	54
Tabela 9 - Resultados iniciais da triagem de salinidade para o Alkest TW 60	55
Tabela 10 - Resultados da triagem de salinidade para o Neominox LA, com concentração de surfactante 2,0% v/v e volumes das fases na proporção 2/1.....	57
Tabela 11 - Resultados da triagem de salinidade para o Oxitaine CP 30 CM, com concentração de surfactante 2,0% v/v e volumes das fases na proporção 2/1.....	58

NOMENCLATURA

Símbolos

cm	-	Centímetro
d	-	Diâmetro
E	-	Energia total livre de superfície
ft	-	pés
F_c	-	Força capilar
g	-	Gramas
h_w	-	Altura da coluna de água
h_{w+o+me}	-	Altura da coluna de fluidos
m	-	Metro
M	-	Molar
mg	-	Miligramas
mL	-	Mililitro
mM	-	Milimolar
mN	-	Milnewton
km	-	Quilômetro
L	-	Comprimento
L	-	Litro
p/v	-	Peso por volume
p_c	-	Pressão capilar
ppm	-	Partes por milhão
psi	-	Libra-força por polegada quadrada
rpm	-	Rotações por minuto
v/v	-	Volume por volume

Letras Gregas

σ	-	Tensão superficial
θ	-	Ângulo de contato
γ	-	Tensão interfacial
γ_{so}	-	Tensão interfacial sólido-óleo

γ_{SW}	-	Tensão interfacial sólido-água
γ_{WO}	-	Tensão interfacial água-óleo
k_r	-	Permeabilidade relativa
k_{ro}	-	Permeabilidade relativa do óleo
μS	-	Microsiemens
ρ_H	-	Densidade da fase pesada
ρ_L	-	Densidade da fase leve
S_{or}	-	Saturação de óleo residual
ω	-	Frequência angular de rotação

Abreviaturas

ANP	-	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
EOR	-	<i>Enhanced Oil Recovery</i>
HLB	-	Balanço hidrofílico-lipofílico
IOR	-	<i>Improved Oil Recovery</i>
IFT	-	Tensão Interfacial
OOIP	-	<i>Original Oil in Place</i>

1 INTRODUÇÃO

A recuperação de petróleo pode ser dividida em três fases: primária, secundária e avançada. Recuperação primária abrange a recuperação que utiliza da energia natural disponível inicialmente no reservatório. Esta energia natural pode ser proveniente da expansão dos fluidos e da rocha, gás em solução, influxo de água, capa de gás e drenagem gravitacional. Recuperação secundária, por sua vez, é a recuperação pela injeção de fluidos externos, como água e/ou gás, para manutenção da pressão e aumento da eficiência de varrido, enquanto recuperação avançada inclui a injeção de químicos (surfactantes polímeros e álcalis), gases miscíveis (CO₂, por exemplo) e energia térmica (em geral, através da injeção de vapor), conforme descrito por Sheng (2011).

A fase primária de recuperação de óleo de um reservatório aproveita a pressão natural existente no reservatório, com o auxílio de bombas se necessário, para elevar o óleo até a superfície. Porém, apenas cerca de 10% da reserva de óleo de um reservatório, conhecido como *original oil in place* (OOIP), é tipicamente produzido durante a recuperação primária (XAVIER, 2011).

A importância da aplicação de métodos de recuperação avançada, também conhecidos como *Enhanced Oil Recovery* (EOR), foi fortemente disseminada no Brasil com a descoberta dos reservatórios carbonáticos do Pré-Sal. Além disso, cerca de 60% das reservas de hidrocarbonetos do mundo encontram-se em reservatórios carbonáticos com características petrofísicas extremamente heterogêneas que tornam a sua exploração um desafio.

Ainda sobre os reservatórios carbonáticos, dois fatores são predominantemente responsáveis por suas características diagenéticas peculiares: o primeiro, as intensas transformações litológicas inerentes à sua alta reatividade, onde a água originada da formação e/ou águas meteóricas (águas subterrâneas originadas pela chuva) solubiliza e recristaliza em novos carbonatos, a fim de manter o equilíbrio químico dos íons no reservatório, criando canais de alta permeabilidade ou cimentando nos espaços porosos. O segundo, o estresse causado pela sobreposição contínua de terra durante sua diagênese, comumente vista em reservatórios ultraprofundos, como os reservatórios do Pré-Sal. Este

fator é capaz de alterar significativamente o meio poroso do reservatório através da redução da porosidade ou formação de fraturas (PINTO, 2013).

Os fluidos injetados nas aplicações de EOR agem nas interações químicas dos fluidos presentes no reservatório de modo a movê-los para um poço produtor. Esta interação com o sistema petróleo-salmoura-rocha cria condições que favorecem a recuperação de óleo. Tais condições englobam a redução da tensão interfacial (IFT), redução da viscosidade, alteração da molhabilidade, inchamento do óleo e comportamento favorável de fases (GREEN & WILLHITE, 1998).

Uma revisão da literatura mostra diversos estudos usando a injeção de surfactantes para aumentar a recuperação de óleo, mesmo quando a porosidade e a permeabilidade são muito baixas. Soluções de surfactantes corretamente formuladas e aplicadas podem aumentar em até 30% a recuperação do *original oil in place*. Isto porque surfactantes podem reduzir significativamente a tensão interfacial óleo-água, resultando em valores mais satisfatórios à medida que se torna maior a sua afinidade com o sistema (WANG *et al.*, 2011; ELSEVIER, 2016).

Quando o estudo da compatibilidade dos surfactantes com o sistema é feito adequadamente, é possível reduzir a tensão interfacial até a ordem de 10^{-3} mN/m e chegar a níveis muito baixos de saturação de óleo residual (LEVITT, 2006).

1.1 MOTIVAÇÃO

A aplicação de métodos de recuperação avançada em reservatórios carbonáticos representa uma das principais fontes de estudo e incertezas na indústria nos dias atuais. Especialmente no Brasil, com o desenvolvimento do Pré-Sal, o investimento tem sido crescente em pesquisas, para o melhor entendimento do comportamento desses reservatórios e das interações entre a rocha e os fluidos imiscíveis nela contidas.

Até o momento, não há muitos estudos publicados sobre os resultados da aplicação de EOR em reservatórios carbonáticos, e mais especificamente, sobre a injeção de surfactantes.

Apenas 20% de todos os projetos de EOR químicos foram realizados em reservatórios carbonáticos (MANRIQUE *et al.*, 2007). A maior parte dos estudos já realizados são

voltados para reservatórios areníticos e utilizam de condições de campos terrestres. As condições dos reservatórios em águas ultra profundas, como é o caso do Pré-Sal brasileiro, tornam a aplicação neste cenário ainda mais complexa. Por isso a importância do desenvolvimento de pesquisas sobre este método no âmbito nacional.

Deste modo, o tema proposto para esta pesquisa consiste no estudo da recuperação avançada de petróleo usando a injeção de surfactantes como método químico de aumento da produção de óleo nos reservatórios.

1.2 OBJETIVOS

Esta pesquisa tem como objetivo geral realizar análises laboratoriais das interações fluido-fluido usando surfactantes de diferentes classes, focando nos aniônicos, anfóteros e não-iônicos. A finalidade é estudar sua aplicabilidade na recuperação avançada de petróleo, com o intuito de maximizar a produção de óleo de reservatórios carbonáticos do Pré-Sal brasileiro.

1.2.1 Objetivos Específicos

A seguir estão descritos os objetivos específicos a serem atingidos no presente trabalho:

- a) Preparo da água de formação tomando como base a composição da salmoura de um campo do Pré-Sal brasileiro, denominado de “*Field B*”;
- b) Medição da Concentração Micelar Crítica (CMC) dos surfactantes estudados para quantificar a saturação máxima de surfactante na interface e a concentração que deve ser utilizada nas análises posteriores;
- c) Análise da estabilidade química e térmica dos surfactantes na água de formação, avaliando a influência da salinidade e da temperatura na compatibilidade dos químicos nas condições de reservatório, a fim de evitar a formação de precipitado, separação de fases, formação de géis e turbidez;
- d) Determinação da faixa de salinidade ótima para aplicação dos surfactantes, através da realização de uma triagem de salinidade (*salinity scan*) e estudo do comportamento de fases;

- e) Medição da tensão interfacial dos sistemas salmoura-óleo e salmoura-surfactante-óleo, utilizando óleo real de um campo do Pré-Sal brasileiro, denominado de “*Field D*”;
- f) Avaliar a eficiência da utilização de surfactantes na recuperação avançada de petróleo através da interpretação dos resultados, levando em consideração a redução da tensão interfacial óleo-água e o aumento da hidrofiliidade dos reservatórios carbonáticos.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No Capítulo 1 é feita uma breve introdução do tema da dissertação, a motivação e os objetivos deste trabalho.

O Capítulo 2 apresenta a revisão da literatura, incluindo temas relacionados aos reservatórios de petróleo, reservatórios carbonáticos, recuperação avançada de petróleo e seus métodos químicos, aspectos teóricos a respeito dos surfactantes, como definição, classificação e características físico-químicas. Também são abordadas as propriedades das interações fluido-fluido e fluido-rocha, como balanço hidrofílico-lipofílico, tensão interfacial, comportamento de fases, efeitos capilares, permeabilidade relativa, razão de mobilidade, molhabilidade e adsorção.

O Capítulo 3 descreve os materiais usados (surfactantes, salmoura e óleo) e os métodos empregados para o desenvolvimento dos ensaios experimentais dessa dissertação.

O Capítulo 4 é dedicado a apresentar os resultados e discussões dos experimentos realizados e está dividido de acordo com os métodos utilizados em: Concentração Micelar Crítica (CMC), testes de estabilidade, triagem de salinidade e tensão interfacial.

No Capítulo 5 estão apresentadas as conclusões do estudo e sugestões para trabalhos futuros.

Por fim, no Capítulo 6 estão listadas as referências bibliográficas que contribuíram para a elaboração dessa dissertação.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

Os sistemas petrolíferos são responsáveis pela ocorrência dos processos de geração, migração e acumulação de hidrocarbonetos, bem como pela formação de armadilhas ou trapas. Para que isto ocorra, alguns elementos essenciais devem compor o sistema petrolífero, como rochas geradoras, reservatórios e selantes, juntamente com um arranjo geométrico favorável. As rochas geradoras são ricas em matéria orgânica e capazes de expelir petróleo quando submetidas ao calor. Os reservatórios apresentam poros interligados que permitem a circulação e o armazenamento de óleo e gás. Por fim, as rochas selantes possuem permeabilidade muito baixa e recobrem as rochas reservatório, impedindo o escape dos hidrocarbonetos (MAGOON & BEAUMONT, 1999; RICCOMINI *et al.*, 2012).

Em um reservatório, as acumulações de petróleo são submetidas a alterações constantes de pressão em decorrência dos processos produtivos. Estas alterações ocorrem tanto para os materiais que estão sendo extraídos como para o material que permanece no interior da rocha. Dessa forma, o comportamento de fases é uma característica que deve ser entendida no estudo da recuperação dos reservatórios de petróleo (ROSA *et al.*, 2006).

Recuperação primária de reservas é assim definida quando o reservatório é produzido por métodos primários de recuperação, usando a energia natural nele contida. A energia natural pode ser derivada de mecanismos como: liberação e expansão do gás dissolvido, expansão da capa de gás, aquífero ativo, drenagem por gravidade ou uma combinação desses efeitos (XAVIER, 2011).

Os mecanismos que provém energia natural para o reservatório são processos relativamente ineficientes e resultam em uma baixa recuperação de óleo (cerca de 10% do OOIP). A insuficiência de energia natural levou à prática de suplementação da energia do reservatório, introduzindo alguma forma de estimulação artificial. O método mais básico utilizado é a injeção de gás ou água, além de outras técnicas para aumentar a pressão do reservatório. Estes métodos são chamados de recuperação secundária e, normalmente, seguem a recuperação primária, mas também podem ser realizados simultaneamente à mesma (XAVIER, 2011).

Segundo Carcoana (1992) *apud* Cotia (2012), por causa da atuação de forças capilares e da tensão interfacial, mesmo após a injeção de água, grande parte do óleo não consegue ser produzido e é deixado para trás no reservatório, tanto como uma fase descontínua na zona varrida pela água, como na forma de uma fase contínua na zona não-varrida. Independentemente do volume de água injetado, esse óleo continuará preso e só poderá ser deslocado com a redução das forças interfaciais a algo próximo a zero, o que reduz o efeito de aprisionamento de partículas de óleo (saturação de óleo residual) pela ação das forças capilares na interface.

A saturação de óleo residual (S_{or}) é a saturação de óleo que permanece nos poros após o deslocamento dos fluidos. Este óleo não é produzido, pois está sujeito a uma competição entre as forças capilares e viscosas. As forças capilares são responsáveis pela retenção do óleo por efeitos microscópicos no meio poroso, enquanto os efeitos viscosos dificultam o escoamento. O volume de óleo residual no reservatório está relacionado com fatores como razão de mobilidade, capilaridade, tensão interfacial óleo-água, molhabilidade e outras interações rocha-fluido (SALAS, 2014; RIVAS & GUTIERREZ, 1999).

2.2 RESERVATÓRIOS CARBONÁTICOS

As rochas reservatório são rochas sedimentares que, segundo a sua mineralogia, podem ser classificadas em rochas terrígenas ou siliciclásticas e carbonáticas. As rochas carbonáticas são rochas depositadas em ambientes marinhos ou lacustres e sua origem pode ser química ou biológica. Os dois tipos mais importantes são os calcários e os dolomitos, sendo que o primeiro contém quantidades superiores a 30% de carbonato de cálcio, como aragonita ou calcita, enquanto no segundo predomina a existência de carbonato de magnésio, a dolomita (TAIOLI *et al.*, 2009; CHILINGAR *et al.*, 1992).

Os sedimentos de carbonatos são comumente formados em oceanos rasos e quentes, seja pela precipitação direta ou pela extração biológica do carbonato de cálcio da água do mar. O resultado é um sedimento composto de partículas com uma ampla gama de tamanhos e formas misturadas, formando uma variedade de texturas deposicionais que podem estar unidas por organismos incrustantes ou, na maioria das vezes, depositadas como sedimentos soltos sujeitos ao transporte por correntes oceânicas (LUCIA, 1999).

Complementando, Rosa *et al.* (2006) define rochas carbonáticas como os calcários, os dolomitos e aquelas intermediárias entre os dois. Sua porosidade é localizada, tanto lateral como verticalmente, dentro de uma camada e seus poros podem ser muito maiores que os de arenitos, dando à rocha uma grande permeabilidade. A porosidade pode ser primária ou secundária, mas na maioria das vezes é secundária, devida a processos de dolomitização, faturamento e, mais importante, dissolução. Na dissolução a calcita ou a dolomita é lixiviada pelas águas subterrâneas, resultando em cavidades com dimensões variando de poros muito pequenos até cavernas gigantes.

Uma porção considerável da reserva mundial de hidrocarbonetos se encontra em reservatórios carbonáticos, caracterizados por rochas naturalmente fraturadas e com distribuições altamente heterogêneas de porosidade e permeabilidade. Estas duas características, juntamente com a molhabilidade preferencial variando entre óleo e mista, resultam em baixo fator de recuperação de óleo (MANRIQUE *et al.*, 2007).

A maioria das rochas de reservatórios carbonáticos é preferencialmente lipofílica. Esta característica da interação rocha-fluido, também conhecida como molhabilidade, está intimamente ligada a baixas taxas de recuperação de óleo. A aplicação de agentes que atuam para modificar a superfície é uma forma de alterar a molhabilidade dos carbonatos, tornando-os preferencialmente hidrofílicos, favorecendo assim a redução da saturação residual de óleo (PINTO, 2013).

A complexidade deste tipo de reservatório é tema de diversos estudos. Suas condições severas, como alta salinidade, dureza e temperatura, além da presença de fraturas altamente permeáveis, são condições adversas que reduzem drasticamente a eficiência de varrido (AZAD & SULTAN, 2014).

Devido aos processos de diagênese e às intensas transformações litológicas sofridas, os carbonatos apresentam alta reatividade, que resulta em características petrofísicas peculiares. Isto ocorre porque a presença de água da formação e das chamadas águas meteóricas (originadas das chuvas) tende a solubilizar e recrystalizar os carbonatos, de modo a manter o equilíbrio químico no reservatório. Outro fator relevante são as tensões causadas pela sobreposição contínua de camadas, que alteram consideravelmente o meio poroso da rocha, reduzindo a porosidade e criando fraturas, especialmente em reservatórios ultraprofundos, como é o caso do Pré-Sal brasileiro (PINTO, 2013).

Na estrutura física de carbonatos ocorrem fissuras e poros que definem a produtividade do reservatório, diferenciando-se dos arenitos. Por este motivo, a produtividade é influenciada pela porosidade e pela maneira com que os fluidos interagem entre si e com a superfície da rocha (DONALDSON e ALAM, 2008).

Anderson (1986) destaca que cerca de 80% dos reservatórios carbonáticos são naturalmente molháveis ao óleo. Isto ocorre porque a superfície dos carbonatos é carregada positivamente a uma condição de pH moderada, o que facilita a adsorção dos ácidos carboxílicos dissolvidos no óleo na superfície. A adsorção resulta na orientação da molécula carboxílica, expondo a parte apolar para fora da superfície da rocha e tornando-a molhável ao óleo (HAMAUDA & GOMARI, 2006).

Como resultado da complexidade apresentada, o fator de recuperação neste tipo de reservatório não ultrapassa 30%, o que indica que a maior parte do óleo presente na rocha não é produzido e torna significativa a aplicação dos métodos de recuperação avançada (HØGNESEN *et al.*, 2005).

2.2.1 Pré-Sal

O petróleo do Pré-Sal encontra-se em reservatórios localizados abaixo da extensa e espessa camada de sal que ocorre em águas profundas e ultra profundas na costa brasileira, entre os estados do Espírito Santo e Santa Catarina, essencialmente nas bacias sedimentares de Campos e Santos. O Pré-Sal brasileiro engloba uma faixa com cerca de 800 km de comprimento por 200 km de largura. Sua extensão está ilustrada na Figura 1 (RICCOMINI., 2012).



Figura 1 – Extensão dos reservatórios do Pré-Sal com relação às bacias sedimentares da margem continental brasileira (PAPATERRA, 2010)

A região do Pré-Sal brasileiro abrange um conjunto de campos de óleo e gás formados por reservatórios carbonáticos de idade mais antiga que a camada de sal do Aptiano localizada acima deles. Esta camada de sal foi depositada durante a fase transicional de separação dos continentes da Gondwana, que resultou na abertura do Oceano Atlântico e na divisão dos continentes da América do Sul e África, há mais de 120 milhões de anos (JONES & CHAVES, 2011).

A formação das bacias de Santos e Campos teve início no período Cretáceo e sua evolução tem sido relacionada a quatro estágios, denominados de: estágio pré-rifte (do continente), estágio rifte (do lago), estágio proto-oceânico (do golfo) e estágio drifte (do oceano), sendo estes estágios bem marcados pela sua conformação paleogeográfica (PONTE & ASMUS, 1978).

O conjunto de rochas dos depósitos do Pré-Sal constitui um sistema carbonático e, secundariamente, vulcânico. É composto por rocha geradora espessa, desenvolvida durante o estágio rifte (folhelhos ricos em matéria orgânica), reservatórios em rochas carbonáticas e em fraturas de rochas vulcânicas (basaltos), além da extensa sucessão de evaporitos (sal) como selante (RICCOMINI *et al.*, 2012). Os prospectos podem ser

notificações de descobertas de hidrocarbonetos na bacia de Santos vieram de prospectos como Bem-te-vi, Carioca, Guará, Tupi, Iara, Parati e Júpiter. Estas descobertas, além de indicarem a abertura de uma nova fase da indústria do petróleo no Brasil, também marcaram o início de investimentos de grandes multinacionais no mercado brasileiro.

A Figura 3 mostra um interessante comparativo da heterogeneidade de um testemunho de rocha reservatório do Pré-Sal (campo de Tupi) e seu análogo, uma amostra de estromatólito recente, da região de Lagoa Salgada, no litoral de Campos – RJ.



Figura 3 – Comparativo entre amostras de rocha do reservatório de Tupi (direita) e estromatólitos de Lagoa Salgada (esquerda), no litoral norte do Rio de Janeiro (ESTRELLA, 2008)

2.3 RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Recuperação avançada de petróleo ou *Enhanced Oil Recovery* (EOR) é definida por Barrufet (2011) como os processos e métodos que utilizam fontes externas de energia e/ou materiais para recuperar o óleo residual que não teria produção economicamente viável por meios convencionais. A recuperação avançada envolve, em geral, a injeção de fluidos no reservatório que promovem o aumento da energia natural existente para aumentar a produção de óleo. Os fluidos injetados interagem com o sistema composto pelo óleo, água de formação e rocha para interferir nas suas propriedades físico-químicas e criar condições que favoreçam a recuperação de petróleo e melhorem a eficiência de

varrido, como redução da tensão interfacial, redução da viscosidade e alteração da molhabilidade da rocha (GREEN & WILLHITE, 1998).

A recuperação terciária ou avançada visa recuperar o óleo remanescente no reservatório após a aplicação de métodos de recuperação secundária convencionais. Conforme explica Dake (1978), do ponto de vista mecânico, os métodos comumente empregados na recuperação avançada podem atuar de duas formas diferentes, conforme ilustrado na Figura 4.

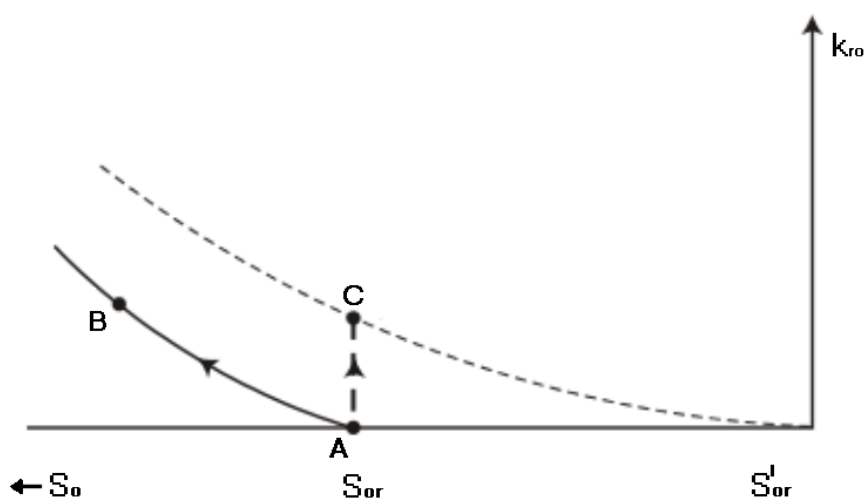


Figura 4 – Ilustração dos dois métodos de mobilização do óleo residual pela recuperação avançada (DAKE, 1978)

Na primeira, ocorre o deslocamento do óleo com um fluido que é solúvel nele, aumentando a sua saturação para acima da saturação de óleo residual (S_{or}), o que está indicado pela mudança do ponto A para o B na curva. Neste caso, a permeabilidade relativa do óleo (k_{ro}) se torna finita e o óleo se move.

No segundo método, é injetado um fluido miscível, ou parcialmente miscível, para eliminar a tensão interfacial ou, de alguma maneira, modificar as propriedades interfaciais. Este fenômeno altera a curva de permeabilidade relativa, como mostrado pela linha pontilhada, aumentando o k_{ro} de zero para um valor C e reduzindo a saturação de óleo residual para um valor muito baixo (denominado de S'_{or}).

A importância da aplicação de métodos de recuperação avançada de petróleo recebeu grande destaque no Brasil com a descoberta dos reservatórios carbonáticos do Pré-Sal,

especialmente quando se considera um período de queda no preço do petróleo bruto. Nestes cenários, torna-se necessário a aplicação de técnicas e estratégias para desenvolver novos campos ou aumentar a recuperação em campos maduros (AFOLABI, 2015).

Os métodos de EOR incluem injeção de água (*waterflooding*), métodos térmicos (combustão *in-situ* e injeção de vapor – *steamflooding*), métodos químicos (polímeros e surfactantes), métodos miscíveis (injeção de hidrocarbonetos, dióxido de carbono e nitrogênio), métodos microbianos e, mais recentemente, métodos usando nanopartículas. Para que o processo de EOR seja bem-sucedido, este deve ser capaz de mobilizar e deslocar eficientemente o óleo em direção aos poços produtores (IDOGUN *et al.*, 2016).

2.3.1 Métodos Químicos

A recuperação avançada de petróleo pelo uso de químicos, ou *chemical EOR*, considera a injeção de agentes químicos, como polímeros, surfactantes, água de baixa salinidade e alcális para aumentar a eficiência de varrido e otimizar os mecanismos de deslocamento. Tais mecanismos incluem: redução da tensão interfacial, alteração da molhabilidade, controle de mobilidade e redução da permeabilidade em reservatórios altamente heterogêneos. Esses métodos são específicos para cada reservatório e devem levar em consideração as condições de salinidade e pH do meio, a fim de alcançar alta eficiência e eficácia dos custos (AFOLABI, 2015).

Os reservatórios carbonáticos possuem o maior desafio para os métodos de EOR químico. Suas condições adversas de salinidade, dureza e temperatura, juntamente com a presença de extensas fraturas, conforme descrito anteriormente, tornam a maioria dos surfactantes e polímeros convencionais ineficazes. As fraturas altamente permeáveis dos reservatórios carbonáticos se tornam caminhos preferenciais para os fluidos injetados, deixando para trás áreas extensas da matriz do reservatório, o que reduz drasticamente a eficiência de varrido (AZAD & SULTAN, 2014).

Os desafios para desenvolver formulações químicas para EOR em reservatórios carbonáticos são significativos e únicos, devido à complexidade da composição mineral da rocha, estrutura porosa da matriz, propriedades de superfície da rocha, densidade de fratura, abertura e orientação, bem como tipos de óleo (HAN *et al.*, 2013).

A injeção de soluções de surfactantes é um processo em que ocorre certa interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório, sendo considerada uma boa alternativa para o aumento da recuperação de petróleo. Estes métodos se tornam vantajosos, visto que os surfactantes tem a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, ampliando a eficiência de deslocamento e, em alguns casos, aumentando também a eficiência de varrido e, conseqüentemente, o fator de recuperação de petróleo (CURBELO, 2006).

A aplicação de surfactantes em EOR tornou-se muito atraente devido à sua capacidade de reduzir a tensão superficial/interfacial entre fluidos imiscíveis, aumentando assim o número capilar necessário para a mobilização de hidrocarbonetos residuais no reservatório. O comportamento de surfactantes com a variação de temperatura, pressão e salinidade determina as concentrações necessárias para maximizar a recuperação de óleo (XAVIER, 2011).

Um bom candidato a surfactante, deve satisfazer requisitos como: ser compatível com a salmoura de campo, eficaz em baixa concentração, tensões interfaciais ultrabaixas sob ampla gama de salinidade e alta temperatura, baixa adsorção na superfície da rocha, fácil disponibilidade e manuseio no campo (HAN *et al.*, 2013).

Quando devidamente formulados e aplicados, os surfactantes podem aumentar a recuperação do *original oil in place* de 20 a 30%. Este valor é superior quando comparado à injeção de polímeros e à injeção de CO₂. Deste modo, o aumento da recuperação por surfactantes vem a somar com os demais métodos e tem grande relevância nas aplicações de EOR (ELSEVIER, 2016).

2.4 SURFACTANTES

2.4.1 Definição

Os surfactantes, também chamados de tensoativos, são compostos capazes de modificar propriedades físico-químicas das substâncias, diminuindo a tensão superficial ou influenciando a superfície de contato entre dois fluidos. Tratam-se de moléculas de baixa massa molar, constituídos por uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica e são muito utilizados na funcionalização de superfícies (LIMA, 2013).

Estes químicos são aplicados em reservatórios de petróleo para aumentar a recuperação de óleo e minimizar razões de mobilidade desfavoráveis. Nestes processos, o surfactante selecionado tanto pode atuar alterando a tensão interfacial entre fluidos injetados e *in-situ*, como alterando a molhabilidade da rocha reservatório. No primeiro caso, ocorre alteração na natureza química da interface, enquanto no segundo a alteração ocorre no fluido. Ambos são capazes de aumentar a produção de hidrocarbonetos, embora a maior parte dos estudos existentes se concentrem na redução da tensão interfacial (SCHRAMM, 2000).

Surfactantes são geralmente compostos orgânicos anfifílicos, ou seja, que tem a capacidade de se adsorver e se orientar espontaneamente nas interfaces, reduzindo a energia de interação das duas fases (Figura 5). Suas moléculas são compostas por uma cadeia de hidrocarbonetos, que é um grupo hidrofóbico, e um grupo polar hidrofílico, conforme será discutido mais à frente. Por este motivo, são solúveis tanto em solventes orgânicos quando em água e podem ser adsorvidos ou se concentrar na superfície de uma interface fluido-fluido para alterar as propriedades da superfície significativamente. Em particular, os surfactantes reduzem a tensão interfacial ou superficial (SHENG, 2011; HOWE *et al.*, 2015).

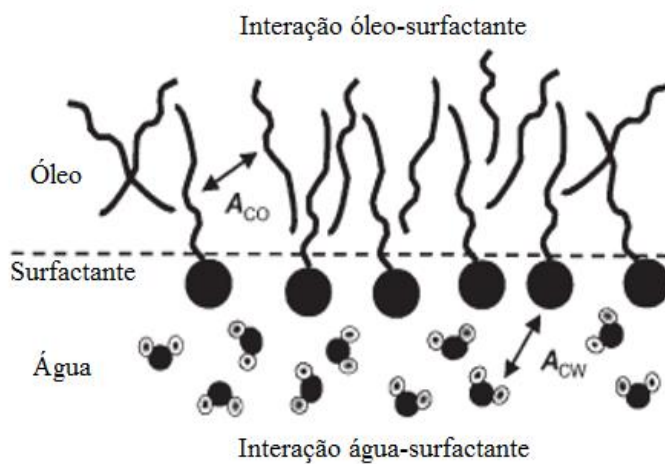


Figura 5 – Interações do surfactante adsorvido na interface óleo-água (SALAGER *et al.*, 2005)

2.4.2 Características físico-químicas

Os surfactantes caracterizam-se pela presença de uma parte polar e outra apolar. Normalmente, a parte apolar tem origem em uma cadeia carbônica (linear, ramificada ou cíclica) que não forma polos de concentração de carga eletrostática. A parte polar é formada por átomos que apresentem concentração de carga, resultando em um polo que pode ser positivo ou negativo (DALTIM, 2012).

Na molécula de surfactante, a cabeça polar é responsável pela solubilidade em água, devido à atração eletrostática resultante das cargas elétricas, e, por isso, surfactantes iônicos são mais solúveis por apresentarem cargas, negativas ou positivas. Por outro lado, a cauda é a parte hidrofóbica da molécula que a torna solúvel em óleo. Observa-se assim que a solubilidade do surfactante em água é determinada pela existência de cargas na sua parte polar. Quanto mais cargas ela tiver, sejam elas positivas ou negativas, mais solúvel será em água (DALTIM, 2012; SCHRAMM, 2000).

Uma representação da molécula de surfactante está apresentada na Figura 6.

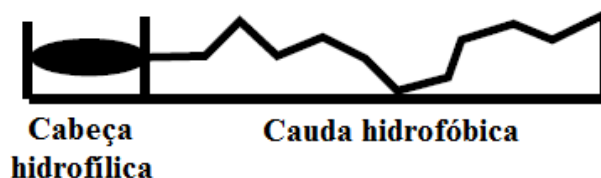


Figura 6 – Molécula de surfactante representada pela cabeça polar e a cauda apolar (MYERS, 1999)

Quando não há interface, as moléculas se unem e formam micelas, isto é, estruturas onde as partes insolúveis se agrupam para reduzir a energia de interação com a fase contínua. A partir da formação das micelas, as caudas das moléculas interagem entre si para diminuir o contato entre a parte hidrofóbica do surfactante com a água, mantendo a concentração constante na interface e, portanto, causando efeitos mínimos na tensão interfacial.

Assim, a partir da introdução do surfactante no sistema (ou qualquer outro material com atividade na superfície), ele irá inicialmente ocupar a interface e reduzir a sua energia

livre através da redução da energia da interface e da área de contato das partes hidrofóbicas do surfactante com a água. Feito isso, quando a quantidade de moléculas de surfactantes aumenta na interface e a sua energia livre (leia-se tensão interfacial) diminui, os surfactantes começam a se agregar em micelas, reduzindo ainda mais a energia livre do sistema (SHENG, 2011).

A concentração na qual inicia-se a formação de micelas é denominada Concentração Micelar Crítica (CMC). Nos estudos de EOR, a determinação da CMC dos surfactantes é fundamental, uma vez que, a partir desta concentração, as moléculas de surfactantes adicionadas se localizarão dentro das micelas e o aumento da concentração do surfactante não aumentará o número de moléculas de surfactante livres. Isto implica que para que se alcancem menores valores de tensão interfacial, a concentração de surfactante deve ser maior que a CMC, conforme apresentado na Figura 7.

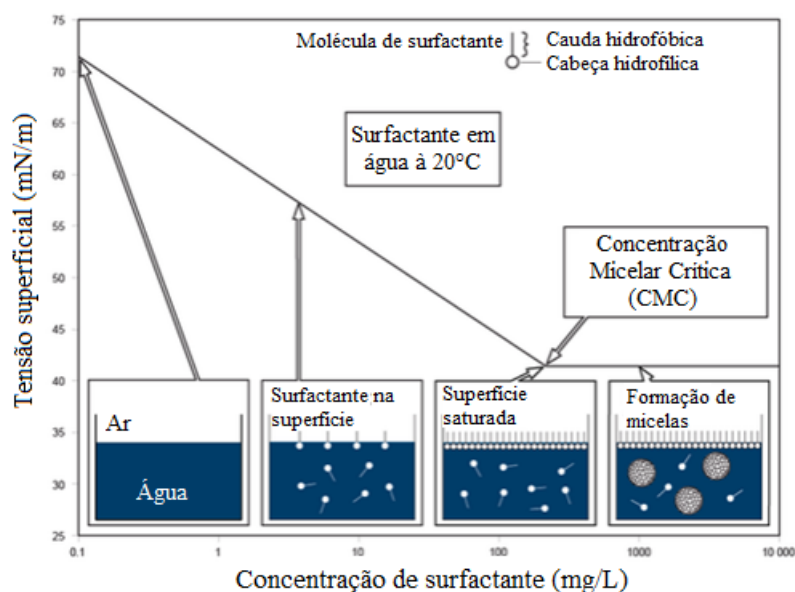


Figura 7 – Comportamento das moléculas de surfactantes em função da tensão interfacial e concentração (Adaptado de KRUSS, 2018)

Em outras palavras, o valor da CMC indica a concentração a partir da qual a interface torna-se saturada pelas moléculas de surfactante, ou seja, o momento em que o limite máximo de moléculas a serem adsorvidas é atingido. Inicia-se então, espontaneamente, a formação de agregados moleculares (micelas). Quando começa a ocorrer esta auto-associação, e consequente formação de estruturas organizadas na solução, a adição de novas moléculas tem pouco efeito na redução da tensão interfacial.

A micela é a configuração das moléculas de surfactante com melhor estabilidade na solução, com as cadeias hidrofóbicas agrupadas e a parte hidrofílica das moléculas voltada para a água (SANTOS *et al.*, 2007).

O desempenho dos surfactantes reduz consideravelmente quando ocorrem macroemulsões, géis e cristais líquidos. Estes sistemas são frequentemente viscosos e resultam na retenção elevada de produto. Por isso, na aplicação de surfactantes em gradientes de baixa pressão (~1psi/ft), tais quais são encontrados em reservatórios de óleo típicos, sistemas de alta viscosidade devem ser evitados (LEVITT, 2006).

2.4.3 Classificação

A classificação mais comum dos surfactantes é feita em função da natureza da sua cabeça polar, que interage com a água por interação iônica ou ligações de hidrogênio. De acordo com essa classificação, os surfactantes são divididos em iônicos (aniônicos ou catiônicos), não-iônicos e anfóteros ou zwitteriônicos. Nos surfactantes iônicos, a cabeça polar apresenta carga positiva ou negativa, enquanto que nos não-iônicos, embora não haja a presença de íons, existe uma parte polar capaz de interagir com a água através de ligações de hidrogênio. Por fim, os surfactantes anfóteros possuem tanto cargas positivas quanto negativas em uma mesma molécula, sob condições normais (KRONBERG *et al.*, 2014).

Os surfactantes aniônicos são surfactantes iônicos que possuem carga negativa na região polar. Em alguns casos, além da carga negativa há também a presença de átomos de oxigênio (de alta eletronegatividade) ou de outros grupos aniônicos, como sulfatos, sulfonatos e fosfatos, que atraem elétrons dos carbonos e hidrogênios vizinhos, aumentando ainda mais a polaridade negativa desta região e os tornando extremamente solúveis em água (DALVIN, 2011).

Surfactantes aniônicos caracterizam-se também pelo seu baixo índice de adsorção em superfícies rochosas, quando comparados com outras classes de surfactantes (MESTRE, 2011).

Da mesma forma, surfactantes catiônicos são surfactantes iônicos que possuem carga positiva na região polar. Em geral, são formados por cátions de um sal e possuem como

base o nitrogênio quaternário obtido a partir de aminas primárias ou secundárias. Como o nitrogênio é mais eletronegativo que o carbono, ele atrai parcialmente os elétrons envolvidos nessa ligação e, com isso, reduz a polaridade da molécula e atenua a sua solubilidade em água. Por estes motivos, surfactante catiônicos costumam ser menos hidrofílicos que os surfactantes aniônicos (DALTIM, 2011).

Os surfactantes não-iônicos geralmente contêm um grupo polar formado a partir de algum poliéter ou polihidroxilo, sendo os mais comuns compostos por unidades de óxido de etileno. Não raramente, o processo de etoxilação é usado para obtenção de agentes de superfície ativa. Este processo consiste na adição de óxidos de etileno à álcoois, ácidos graxos, fenóis e aminas. Surfactantes não iônicos são compatíveis quimicamente com a maioria dos outros tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pelo pH (SANABRIA, 2013; CURBELO, 2006).

Por fim, os surfactantes anfóteros possuem duplo caráter iônico, com propriedades dos surfactantes aniônicos quando submetidos a altos valores de pH, e dos surfactantes catiônicos quando submetidos a baixos valores de pH. No ponto isoelétrico, apresentam-se como espécies zwitteriônicas, isto é, tanto com cargas positivas como negativas, com baixa solubilidade, detergência e poder molhante. Os aminoácidos e as betaínas são os principais representantes dessa classe (CURBELO, 2006; ROSEN, 1978; SCHRAMM, 2000).

2.5 PROPRIEDADES DE INTERAÇÕES FLUIDO-FLUIDO

2.5.1 Balanço Hidrofílico-Lipofílico

O balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) é uma das propriedades usadas para caracterização de surfactantes. Esse número indica, relativamente, a sua tendência de solubilização em óleo ou água e, assim, a tendência de formar emulsões água-óleo ou óleo-água. Baixos valores de HLB são observados em surfactantes que tendem a ser mais solúveis em óleo e formar emulsões água-óleo. Quando a salinidade da formação é baixa, um surfactante com baixo HLB deve ser usado. Quando a salinidade da formação é alta, um surfactante com alto HLB deve ser usado. Assim, o aditivo químico será mais hidrofílico e formará uma fase intermediária de microemulsão em altas salinidades (SHENG, 2011).

O HLB é uma escala empírica desenvolvida para categorizar os surfactantes. Trata-se de uma escala adimensional que varia de acordo com o tipo de surfactante, conforme descrito a seguir (SCHRAMM, 2000):

- HLB entre 0 a 20 para surfactantes não-iônicos e $HLB > 20$ para surfactantes iônicos;
- $HLB < 9$ (baixo) para surfactantes lipofílicos ou solúveis em óleo. Resultam em sistemas estáveis de emulsões água/óleo;
- $HLB > 11$ (alto) para surfactantes hidrofílicos ou solúveis em água. Resultam em sistemas estáveis de emulsões óleo/água.

Em outras palavras, o HLB descreve o balanço entre tamanho e força dos grupos hidrofílicos e lipofílicos em uma molécula de emulsificante. Esta propriedade é uma das razões pelas quais a sinergia resultante da mistura de diferentes tipos de surfactantes é capaz de originar emulsões mais estáveis, quando comparadas a um surfactante isolado (SCHRAMM, 2000; MYERS, 1999).

2.5.2 Tensão Interfacial

Em um sistema, as moléculas do fluido sofrem atração das moléculas vizinhas e, uma vez que no interior do fluido há moléculas por todos os lados, a soma vetorial das forças de atração tem resultante nula. Por outro lado, nas moléculas que se encontram na superfície ou na interface ocorre um desbalanceamento e a força resultante de atração é perpendicular à interface e voltada para o interior do fluido, denominada de tensão interfacial (DALTIM, 2011).

Tarek (2010) define tensão interfacial como a força exercida na camada limiar entre uma fase líquida e vapor ou entre duas fases líquidas imiscíveis, por unidade de comprimento. Esta força é causada por diferenças entre as forças moleculares nas duas fases e pelo desequilíbrio dessas forças na interface.

A tensão interfacial entre o óleo e a água é função da composição do óleo, da salinidade da água conata e de injeção, da composição da rocha, entre outros. Esta tensão provoca o aprisionamento do óleo nos poros devido às forças capilares (SALAS, 2014).

A redução da tensão interfacial é uma das propriedades mais importantes que afetam a eficiência de um surfactante no aumento da recuperação de óleo, especialmente em baixas concentrações de aditivos químicos, isto é, menor que 0,3% de ativo (HAN *et al.*, 2013).

A tensão interfacial está atrelada à razão de solubilização do óleo ou da água, que é definida como a razão entre o óleo ou água solubilizado, respectivamente, pelo volume de surfactante na fase de microemulsão. Quando a razão de solubilização do óleo é igual à da água, a tensão interfacial é a mínima possível (SHENG, 2011; HUH, 1979).

Baixa tensão interfacial induz a formação de uma emulsão água-óleo, onde o óleo é a fase externa (contínua). Estas gotículas de emulsão tendem a bloquear o fluxo e induzem um gradiente de alta pressão na região onde se formam. O gradiente de alta pressão, por sua vez, é capaz de superar as forças capilares (já diminuídas pela baixa tensão interfacial), reduzindo ainda mais a saturação residual de óleo. Resumindo: com a redução da tensão interfacial ocorre aumento do número capilar e, conseqüentemente, redução do óleo residual (SHENG, 2011).

2.5.3 Comportamento de Fases

O estudo do comportamento de fases através da formação de emulsões também é importante no estudo da aplicação de surfactantes em EOR. O tipo de sistema formado depende da afinidade do surfactante com a água e o óleo e é fortemente influenciado por fatores como salinidade e temperatura (quanto maior a salinidade do sistema, menor a afinidade dos surfactantes com a água; por outro lado, em geral, quanto maior a temperatura, maior a afinidade – exceto para os surfactantes não-iônicos, que com o aumento da temperatura perdem solubilidade em água devido à quebra das ligações de hidrogênio).

Em geral, o aumento da salinidade diminui a solubilidade dos surfactantes e eles tendem a se separar da salmoura com o aumento da concentração de eletrólitos (precipitação). A Figura 8 mostra que, com o aumento da salinidade, o surfactante se desloca da fase aquosa para a fase oleosa. Em salinidades mais baixas, um surfactante típico exibe boa solubilidade em água; a fase óleo, por sua vez, é idealmente livre de surfactante, enquanto parte dele se solubiliza no interior das micelas (SHENG, 2011).

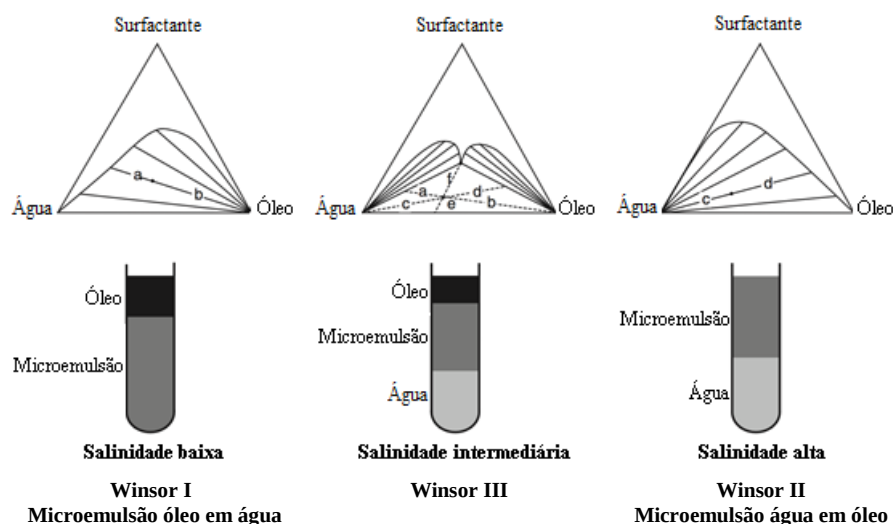


Figura 8 – Efeito da salinidade no comportamento de fases em três tipos de microemulsões (adaptado de SHENG, 2011)

Para sistemas de surfactantes adequadamente formulados, incluindo tipicamente co-solventes, as micelas podem solubilizar quantidades significativas do óleo. Tais sistemas formam-se espontaneamente e são conhecidos como microemulsões (HOWE *et al.*, 2015).

Winsor (1954) descreveu as microemulsões óleo-água-surfactante como tipo I (óleo em água), tipo II (água em óleo) ou tipo III (fases água e óleo bicontínuas, em uma terceira fase chamada de microemulsão intermediária). As microemulsões do tipo III apresentam as menores tensões interfaciais (LEVITT, 2006).

Mudanças provocadas em fatores como salinidade, temperatura ou estrutura do surfactante causam transições no comportamento de fases. Em geral, o tipo I ocorre em microemulsões de óleo solubilizado em micelas de surfactantes, o tipo II ocorre em microemulsões de água solubilizada em micelas inversas e o tipo III trata-se de um estado intermediário entre Winsor tipos I e II, no qual microemulsões de óleo e água coexistem, com excedentes de ambas as fases. Na faixa ótima de salinidade, o surfactante tem solubilidade semelhante no óleo e na água (LEVITT, 2006; SUNIGA *et al.*, 2016).

Em um sistema Winsor I, o surfactante está na fase aquosa, onde também fica solubilizada uma certa quantidade de óleo. Assim, a viscosidade da fase aquosa é maior do que a da água originalmente existente no sistema (SHENG, 2009).

Estudos prévios sobre o comportamento de fases mostram que a faixa de salinidade ótima para aplicação dos surfactantes em EOR é aquela que resulta em microemulsões do tipo III pela classificação de Winsor, indicando que o surfactante tem mesma solubilidade em óleo e água. Por outro lado, o tipo II é extremamente desfavorável, pois a emulsão de óleo é mais viscosa e não consegue ser varrida pela água de injeção (SCHRAMM, 2000).

2.6 PROPRIEDADES DE INTERAÇÕES FLUIDO-ROCHA

2.6.1 Efeitos Capilares

Os fenômenos capilares que ocorrem no interior dos meios porosos que constituem os reservatórios de petróleo estão relacionados à presença de dois ou mais fluidos imiscíveis. Estes fenômenos são resultantes das atrações entre as moléculas das massas fluidas, pois uma molécula que está localizada no interior do fluido é atraída igualmente em todas as direções pelas moléculas que a cercam, enquanto que uma molécula situada na superfície/interface do fluido estará cercada por moléculas de diferentes tipos e por isso terá forças atrativas diferentes. A energia necessária para se formar uma determinada superfície se chama energia total livre de superfície (E) e a força que impede o rompimento da superfície, por unidade de comprimento, se chama tensão superficial ou interfacial (σ), conforme descrito anteriormente. Por outro lado, a força que tende a puxar uma superfície para o centro é a força capilar (F_C), que dividida pela área da superfície resulta na pressão capilar (p_C) (ROSA *et al.*, 2006).

Em reservatórios com permeabilidade heterogênea, que possuem regiões de baixa permeabilidade e presença de fraturas e, por outro lado, também possuem canais de alta permeabilidade, há uma tendência de que a água de injeção flua preferencialmente através dos canais com alta permeabilidade. Neste tipo de reservatório, o processo de recuperação de petróleo é melhorado por forças capilares. Este é um processo espontâneo conhecido como embebição, na qual a água tende a ocupar os poros menores, expulsando o óleo para os poros maiores. Este fenômeno retarda o *breakthrough* e reduz a saturação residual de óleo. No entanto, a embebição espontânea só ocorre em reservatórios molháveis à água. Nas formações molháveis ao óleo, a água tem menor afinidade com a parede dos poros e as forças capilares são pequenas ou negativas (PINTO, 2013).

2.6.2 Molhabilidade

Nas aplicações de EOR, especialmente nos métodos químicos que utilizam da injeção de soluções de surfactantes, a molhabilidade é um fator importante que influencia o comportamento dos fluidos contidos no reservatório e está diretamente relacionada com a taxa de recuperação de óleo devido à sua influência na distribuição e no fluxo dos fluidos presentes (PINTO, 2013).

Na indústria de petróleo, molhabilidade pode ser definida como a tendência de um fluido se espalhar ou aderir na superfície de um material sólido quando na presença de outro fluido imiscível (AGBALAKA *et al.*, 2008).

Em outras palavras, a molhabilidade é descrita por SCHRAMM (2000) como a interação entre fluidos e a superfície da rocha, isto é, se a superfície prefere estar em contato com óleo ou água. Assim, quando dois fluidos imiscíveis estiverem em contato com uma superfície sólida, o fluido menos molhável irá recuar do contato com o sólido, enquanto o mais molhável será atraído para a superfície.

Fluidos que possuem elevada tensão superficial tendem a se comportar como gotas esféricas sobre uma superfície sólida, uma vez que suas moléculas possuem forte atração entre si e tendem a se manter juntas. Neste caso, o sólido é pouco molhável ao fluido. Por outro lado, se a tensão superficial for menor, o líquido se espalha mais sobre a superfície e a molhabilidade da superfície ao fluido é maior. O fluido molhante, por ser atraído pela rocha, forma um filme em sua superfície e ocupa os menores poros, resultando em maior dificuldade para escoar pela rocha (DALVIN, 2012; ROSA *et al.*, 2006).

Observa-se que a alteração da molhabilidade da rocha para níveis favoráveis é um dos principais mecanismos da recuperação avançada de petróleo. O objetivo é fazer com que a rocha seja molhada preferencialmente pela água, ao invés do óleo, e assim seja possível o escoamento do óleo residual, que permaneceria na superfície dos poros em condições normais, devido às tensões interfaciais e aos efeitos capilares entre fluidos e rocha.

A injeção de surfactantes com a intenção de fazer a rocha no reservatório preferencialmente hidrofílica é um método de EOR químico amplamente estudado. A modificação da molhabilidade por surfactantes pode ser influenciada por alguns tipos de mecanismos, incluindo a adsorção do surfactante na superfície da rocha. Neste caso, a

modificação da molhabilidade depende não apenas da capacidade do surfactante de ser adsorvido na superfície, mas também da estrutura molecular (HLB) e da orientação na qual ocorre a adsorção, ou seja, se da parte polar ou apolar do surfactante (SOMASUNDARAM, 2006).

Conforme descrito, o mecanismo da molhabilidade nada mais é que o conjunto formado por dois fluidos imiscíveis na presença de uma superfície sólida. Neste sistema, um dos fluidos será mais atraído ou terá maior tendência de aderir à superfície.

Com base nisso, no ponto de intersecção entre as fases dos dois fluidos imiscíveis e a superfície sólida, o ângulo de contato é indicado. Se os fluidos estão estáticos e sua interação entre si e com a superfície é termodinamicamente estável, o ângulo de contato que se forma entre as três fases é resultado do equilíbrio mecânico entre as três tensões interfaciais (SCHRAMM, 2000). Esta relação de equilíbrio é indicada pela Equação de Young (1), onde γ_{SO} , γ_{SW} e γ_{WO} são as tensões interfaciais sólido-óleo, sólido-água e água-óleo, respectivamente, e θ é o ângulo de contato.

$$\gamma_{SO} - \gamma_{SW} = \gamma_{WO} \cdot \cos \theta \quad (1)$$

Em geral, o ângulo de contato θ é medido através da fase água, conforme mostrado na Figura 9, e é um indicativo direto da molhabilidade da superfície.

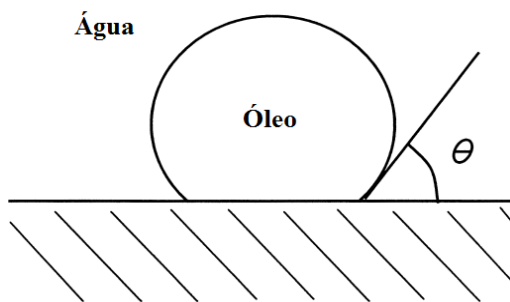


Figura 9 – Ângulo de contato medido através da fase aquosa (Adaptado de SCHRAMM, 2000)

Se o ângulo de contato for igual a zero, o sólido estará então completamente molhado pelo líquido. Nos demais casos, estará parcialmente molhado e, quanto menor o ângulo

de contato, menor a tensão superficial e maior a área da superfície molhada (DALTIM, 2012).

2.6.3 Permeabilidade Relativa

A capacidade de escoamento de um fluido no meio poroso é a permeabilidade absoluta do meio. Porém, a vazão de uma fase em um meio saturado com dois ou mais fluidos é sempre menor do que seria se apenas este fluido ocupasse o espaço poroso. Nos casos em que ocorre mais de um fluido, a capacidade de escoamento de cada um deles é a permeabilidade efetiva do meio poroso a este respectivo fluido. O quociente entre as permeabilidades efetiva e absoluta do meio é a permeabilidade relativa (k_r) do meio ao fluido (ROSA *et al.*, 2006).

A permeabilidade relativa, além de ser função da saturação de fluidos no meio poroso e da molhabilidade da rocha, depende fortemente do processo (drenagem e embebição) e do histórico de saturações durante a acumulação de hidrocarbonetos e do desenvolvimento do campo petrolífero. Ao efeito desta dependência, do processo e do histórico de saturações, se dá o nome histerese (SPITERI, 2005).

2.6.4 Adsorção

O estudo da adsorção do surfactante é uma das partes críticas na seleção dos produtos químicos. Três tipos de interações estão geralmente envolvidos na adsorção de um surfactante na interface fluido-rocha. A interação atrativa ou repulsiva entre o grupo hidrofílico e a superfície; a interação atrativa entre o grupo hidrofóbico e a superfície; e as interações laterais que ocorrem entre os surfactantes adsorvidos. As interações mais importantes entre o grupo hidrofílico e a superfície são as ligações eletrostáticas e de hidrogênio. Para diminuir a adsorção, selecionam-se surfactantes iônicos com a mesma carga que a superfície da rocha (HAN *et al.*, 2013).

Vale ressaltar que na superfície das rochas carbonáticas predominam as cargas positivas, conforme citado por Hamauda & Gomari (2006).

3 METODOLOGIA

Os materiais e métodos utilizados nesta dissertação estão descritos por etapas desenvolvidas: caracterização dos surfactantes, salmoura e óleo utilizados, determinação da Concentração Micelar Crítica pelos métodos de condutimetria e tensiometria, testes de estabilidade, triagem de salinidade e determinação da tensão interfacial.

3.1 MATERIAIS

Esta pesquisa teve como foco as interações fluido-fluido envolvendo soluções de surfactantes, óleo e salmoura representativa da água de formação. As amostras de óleo e a composição da salmoura foram fornecidas pela Shell ao Laboratório de Recuperação Avançada de Petróleo (LRAP).

3.1.1 Surfactantes

O estudo dos surfactantes foi feito experimentalmente para determinar aqueles que são compatíveis com o sistema representativo dos reservatórios do Pré-Sal brasileiro, considerando as condições de salinidade e temperatura, além de resultarem em tensões interfaciais suficientemente baixas.

Seis amostras de surfactantes comerciais foram estudadas, incluindo três aniônicos (Lavrex 200 BP, Alkapon CN e Alkapon NS), dois anfóteros (Neominox LA e Oxitaine CP30 CM) e um não-iônico (Alkest TW 60), todos fornecidos pela Oxiten. Os surfactantes utilizados estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Amostras de surfactantes estudados

Surfactante	Descrição	Classificação
Lavrex 200 BP	Ácido linear alquil benzeno sulfônico	Aniônico
Alkapon CN	Lauril éter sulfato de sódio 70%	Aniônico
Alkapon NS	Lauril sulfato de sódio 28%	Aniônico
Neominox LA	Óxido de lauril dimetil amina	Anfótero
Alkest TW 60	Monoestearato de sorbitan 20 EO	Não-iônico
Oxitaine CP 30 CM	Cocamidopropil betaína	Anfótero

Os surfactantes conhecidos comercialmente como Lavrex 200 BP, Alkapon CN e Alkapon NS são aniônicos. O primeiro deles é um ácido linear alquil benzeno sulfônico com massa molar igual a 326,49 g/mol, cuja cadeia está ilustrada na Figura 10. Os dois últimos são lauril éter sulfato de sódio e lauril sulfato de sódio, com concentrações de matéria ativa em 70% e 28%, respectivamente. Ambos possuem densidade relativa igual a 1,1 e suas massas molares são 384 g/mol, para o Alkapon CN, e 289 g/mol, para o Alkapon NS. Suas estruturas estão representadas nas Figuras 11 e 12. O Alkapon NS possui HLB teórico igual a 28.

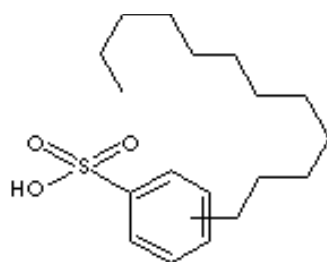


Figura 10 – Estrutura do surfactante Lavrex 200 BP

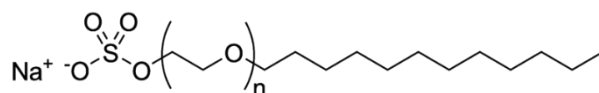


Figura 11 - Estrutura do surfactante Alkapon CN

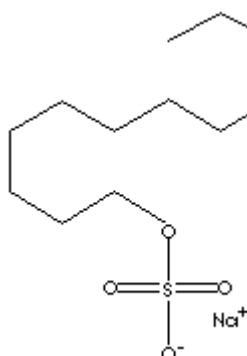


Figura 12 - Estrutura do surfactante Alkapon NS

Na sequência, os surfactantes comerciais anfóteros são o Neominox LA e o Oxitaine CP 30 CM. O primeiro é um óxido de lauramina, com massa molar 229 g/mol e densidade relativa 0,97. O segundo, por sua vez, trata-se de uma cocamidopropil betaína com massa molar igual a 324 g/mol. Suas estruturas estão mostradas nas Figuras 13 e 14.

Por fim, o Alkest TW 60 é um monoesterato de sorbitan 20 EO, indicando que contém vinte unidades de óxido de etileno, e é o único surfactante não iônico estudado, sendo esta uma classificação que, em geral, é utilizado como co-surfactante nas aplicações em EOR, em conjunto com outro aditivo químico que predomina. Sua massa molar é igual a 1310 g/mol, com densidade relativa 1,1, ponto de fulgor 149 °C e hidrofílico, com HLB teórico fornecido pelo fabricante igual a 14,9. Sua estrutura está ilustrada na Figura 15.

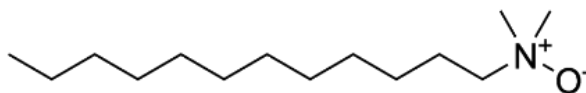


Figura 13 - Estrutura do surfactante Neominox LA

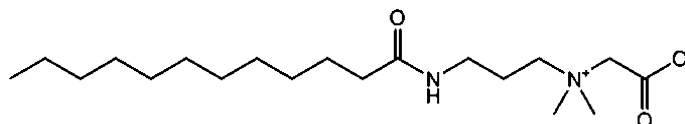


Figura 14 - Estrutura do surfactante Oxitaine CP 30 CM

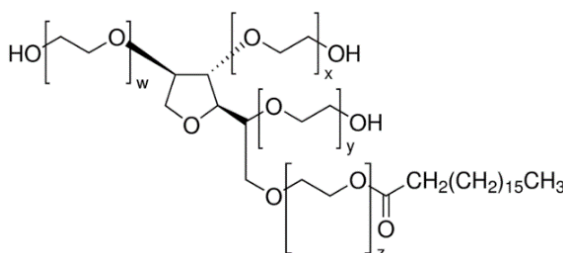


Figura 15 - Estrutura do surfactante Alkest TW 60

3.1.2 Salmoura

A salmoura utilizada neste estudo é representativa de uma água de formação do Pré-Sal brasileiro e foi preparada conforme composição fornecida pela Shell para o campo denominado de “*Field B*”, conforme descrito por Façanha *et al.* (2016).

Os íons presentes na composição da salmoura utilizada encontram-se na Tabela 2 e os sais utilizados no preparo, bem como suas concentrações, estão descritos na Tabela 3.

Tabela 2 - Íons presentes na composição da salmoura (“*Field B*”)

Íon	Concentração (ppm)
Na ⁺	57.584
Ca ²⁺	24.260
Mg ²⁺	2.121
K ⁺	1.201
Ba ²⁺	22
Sr ²⁺	1.259
SO ₄ ²⁻	54
Cl ⁻	139.900
TDS [ppm]	226.401

Tabela 3 - Sais utilizados no preparo da salmoura e suas respectivas concentrações, em g/L

Sal	Concentração (g/L)
NaCl	146,31
CaCl ₂ .2H ₂ O	88,81
MgCl ₂ .6H ₂ O	17,73
KCl	2,29
BaCl ₂ .2H ₂ O	0,04
SrCl ₂ .6H ₂ O	3,83
Na ₂ SO ₄	0,08

3.1.3 Óleo

O óleo usado neste estudo é proveniente de um campo do Pré-Sal brasileiro, denominado de “*Field D*”, e também foi disponibilizado pela Shell Brasil. O grau API do óleo é 23,3°, o que o classifica como um óleo mediano (API entre 22° e 31°), conforme classificação da ANP (2000), porém considerado relativamente leve quando comparado com a densidade histórica média do petróleo nacional.

No planejamento inicial deste trabalho, havia-se definido que não apenas o óleo como também a salmoura utilizada seria representativos do “*Field D*”. Porém, devido a diversos problemas com reação e precipitação no preparo da salmoura D após diferentes tentativas e adaptações, foi decidido usar a salmoura B.

Vale ressaltar que em todos os testes desenvolvidos, conforme serão descritos na próxima seção do trabalho, buscou-se trabalhar em condições mais próximas possíveis das características conhecidas de reservatório, isto é, salinidade até 226.000 ppm e temperatura próxima a 80 °C.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação da Salmoura

A partir da informação da composição química da salmoura e dos íons que a constituem, foram calculadas as quantidades de cada sal que deveria ser utilizado em sua formulação, em g/L, conforme apresentado nas Tabelas 2 e 3.

Com base nas massas teóricas calculadas, os sais foram pesados usando balanças analíticas *Mettler Toledo*, de precisões 0,1 mg e 0,01mg, de acordo com a massa a ser pesada. Em um cálculo reverso usando as massas medidas, foi determinada a salinidade real da salmoura preparada.

Cada sal pesado foi diluído, separadamente, em água ultrapura 0,05 µS/cm 25 °C, usando um agitador magnético com aquecimento da marca *IKA C-MAG HS 7*. Um a um, os sais foram misturados em um único bécker e novamente submetidos à agitação para homogeneização. Caso necessário, a temperatura do agitador pode ser ajustada para

facilitar a dissolução. Finalmente, a salmoura foi avolumada em um balão volumétrico de 1 litro e utilizada nos experimentos posteriores.

3.2.2 Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC)

A análise da Concentração Micelar Crítica (CMC) dos surfactantes foi feita para estimar a concentração mínima com a qual deve-se trabalhar a fim de alcançar melhor aproveitamento da performance dos produtos. Como já mencionado, a CMC consiste na concentração a partir da qual a interface encontra-se saturada por moléculas de surfactantes e por este motivo se formam, espontaneamente, agregados moleculares chamados de micelas. A partir desta concentração crítica, a adição de novas moléculas tem pouco efeito na redução da tensão interfacial.

Para os surfactantes iônicos, a CMC foi determinada através de testes de condutividade. Para os não-iônicos e anfóteros, através de testes de tensão superficial. Com base nos resultados obtidos foram calculadas as concentrações a serem utilizadas nas análises posteriores.

3.2.2.1 Condutimetria

O método da condutividade elétrica para determinação da CMC é válido somente para surfactantes iônicos (catiônicos e aniônicos) e se baseia na medida da mobilidade das espécies iônicas em solução. A variação na condutividade de soluções de surfactantes depende da quantidade de íons presentes e do grau de ionização dos eletrólitos (MIMANNE *et al.*, 2012).

Abaixo da CMC, os monômeros de surfactante se comportam como eletrólitos fortes e a concentração de íons na solução é diretamente proporcional à concentração de eletrólitos adicionados. Acima da CMC, cada monômero adicionado contribui para a formação de micelas e apenas uma fração de íons fica livre na solução, comportamento esperado para eletrólitos fracos. Por este motivo, após a micelização o incremento da condutividade da solução com a adição de surfactante é menor.

No preparo das soluções para determinação de CMC foram calculadas as concentrações iniciais de surfactantes a serem testadas e este valor foi convertido para massa (em

gramas), com base no volume de amostra desejada. O cálculo da concentração da solução-mãe foi feito com base na massa molecular e na CMC teórica dos surfactantes aniônicos, de acordo com os valores informados pelo fabricante e encontrados na literatura.

A concentração de cada um deles foi tal que os valores obtidos na condutimetria ficassem distribuídos igualmente antes e depois de atingir a CMC, obtendo aproximadamente o mesmo número de pontos em cada curva quando fosse plotado o gráfico de condutividade vs. concentração. O surfactante foi então pesado e diluído aos poucos em água ultrapura ou destilada. Esta é a solução-mãe do surfactante.

As soluções-mãe dos surfactantes aniônicos foram preparadas com as seguintes concentrações: 0,02 M, para o Lavrex 200 BP; 0,013 M, para o Alkapon CN; e 0,036 M, para o Alkapon NS.

O experimento inicia-se com a medição da condutividade da água ultrapura e, usando uma micropipeta, adiciona-se, continuamente, volumes iguais a 0,2 ml da solução-mãe. Para que a solução em análise fosse mantida em constante agitação e a sua condutividade medida para cada alteração de concentração, foi montado um sistema utilizando um agitador magnético *IKA C-MAG HS 7* e o condutímetro *Mettler Toledo SevenExcellence S470*, conforme mostrado na Figura 16.



Figura 16 - Sistema montado para medição de CMC por condutimetria

Para este sistema, o volume adicionado e a condutividade medida (em $\mu\text{S}/\text{cm}$) eram anotados em uma tabela para posterior construção do gráfico de condutividade vs. concentração de surfactante.

3.2.2.2 Tensiometria

A CMC dos surfactantes não-iônicos foi obtida através de ensaios de tensão superficial utilizando o método do anel do Nöuy. Os ensaios foram realizados no Instituto de Macromoléculas da UFRJ, utilizando um tensiômetro digital, modelo *Lauda TD 3*, em temperatura ambiente.

Para este experimento, foram preparadas soluções-mãe com as concentrações mais altas dos surfactantes a serem analisadas, e estas foram então diluídas para concentrações 10, 100, 1.000 e 10.000 vezes menores.

Para o Alkest TW 60, foram preparadas soluções com concentrações de 1% p/v e 3% p/v, solubilizando 1 g de surfactante para 100 ml de água e 3 g de surfactante para 100 ml de água, respectivamente. Os surfactantes foram pesados em bécker e diluídos em água ultrapura usando um agitador magnético, e, em seguida, transferidos para um balão

volumétrico, sem avolumar, rinsando várias vezes o conteúdo do bécker de modo a reduzir as perdas.

Os balões volumétricos foram deixados em repouso por 24 horas, em temperatura ambiente, para redução da espuma e completa solubilização das cadeias. Após o repouso, as soluções foram avolumadas para 100 ml. As soluções-mãe de 1% p/v e 3% p/v foram então diluídas para as concentrações 0,1; 0,01; 0,001; 0,0001; 0,3; 0,03; 0,003 e 0,0003% p/v, usando pipetas volumétricas e micropipetas para as concentrações menores.

A mesma metodologia foi utilizada para o preparo das soluções dos surfactantes Neominox LA e Oxitaine CP 30 CM, sendo a única diferença as concentrações das soluções mãe (e, conseqüentemente, das suas diluições). Para o Neominox LA, as concentrações das soluções-mãe foram iguais a 3% p/v e 5% p/v, enquanto que para o Oxitaine CP 30 CM foram iguais a 5% p/v e 7% p/v. Tais concentrações foram determinadas com base na CMC teórica esperada para os tensoativos.

O tensiômetro utilizado para as análises consiste em uma microbalança de precisão e uma plataforma com mobilidade vertical. A balança deve estar tarada com o peso do anel du Nöuy e calibrada (Figura 17), ambos com desvio padrão de 0,1 mg, para aumentar a precisão das medidas.



Figura 17 – Calibração do tensiômetro

O anel fica suspenso no gancho da balança e na plataforma coloca-se uma cubeta de vidro contendo o líquido que será analisado. A plataforma então se move de modo a submergir o anel no líquido e, em seguida, é medida a força máxima necessária para que o anel rompa a tensão superficial água/ar, se separando da superfície do líquido (Figuras 18 e 19). O resultado é dado em mN/m.

Antes do início de qualquer análise é feita a medição da tensão superficial da água para verificar a precisão da medida e a limpeza do anel e da cubeta de vidro. O resultado apresentado deve ser de $72,0 \pm 1,5$ mN/m.

Para a determinação da tensão superficial de cada solução-mãe e suas diluições, o tensiômetro fornece um certo número de valores de tensão, de acordo com o tempo total do experimento e o intervalo entre as medições. O ensaio termina quando os valores de tensão medidos se tornam estáveis e o desvio padrão igual a 0,01 mN/m, ou o mais próximo possível desse valor, não ultrapassando 0,05 mN/m ou 5%.



Figura 18 – Determinação da tensão superficial usando o método do anel

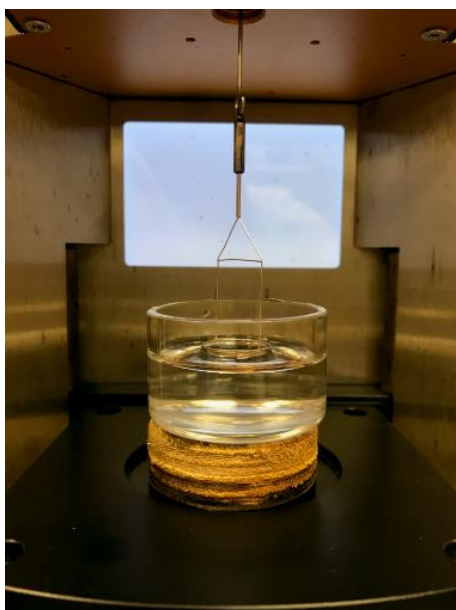


Figura 19 - Medição da força necessária para se romper a tensão superficial água/ar pelo anel du Nöuy

3.2.3 Testes de Estabilidade

Com base nos valores determinados para a CMC dos surfactantes, foram feitos testes de estabilidade química e térmica na água de formação, utilizando a composição da salmoura do “*Field B*”, conforme descrito anteriormente. O teste de estabilidade tem como objetivo

avaliar o desempenho dos surfactantes estudados e sua afinidade com as condições do reservatório, tais como salinidade, temperatura e dureza da água de formação.

A estabilidade foi analisada visualmente, através da ausência de precipitação, separação de fases, formação de géis ou turbidez.

A metodologia utilizada consistiu no preparo de soluções de surfactantes com concentrações iguais a 20 vezes suas respectivas CMCs (Tabela 4), em diferentes salinidades: 0% (“branco” – água deionizada), 25%, 50%, 75% e 100% (salmoura sem diluição).

Os valores de salinidades relativas e reais utilizadas neste estudo encontram-se na Tabela 5, considerando-se a salinidade da salmoura do “*Field B*” igual a 226.401 ppm.

Tabela 4 – Concentrações usadas no preparo das soluções de surfactantes para os testes de estabilidade

Surfactante	CMC exp. (g/L)	Solução 20xCMC (g/L)	Solução 20xCMC (mM)
Lavrex 200 BP	0,571	11,41	35,46
Alkapon CN	0,898	17,96	32,74
Alkapon NS	3,437	68,74	65,46
Neominox LA	0,325	6,51	28,36
Alkest TW 60	0,026	0,52	0,40
Oxitaine CP 30 CM	0,072	1,44	4,21

Tabela 5 - Valores de salinidades relativas e reais estudadas nos testes de estabilidade

Salinidade relativa (%)	Salinidade real (ppm)
0	0
25	56.600
50	113.201
75	169.801
100	226.401

Os testes foram realizados em temperatura ambiente e em temperatura de reservatório (80 °C), através do uso de uma estufa. Por isso, todas as soluções foram preparadas em volume suficiente para que fossem divididas em dois tubos de ensaio cada uma. O período de teste em ambos os casos foi de 7 dias. Assim, foi possível avaliar a influência, isoladamente e em conjunto, da salinidade e da temperatura no tempo.

3.2.4 Triagem de Salinidade

A influência da salinidade nas condições dos sistemas óleo-salmoura-surfactante foi analisada através da triagem de salinidade e do estudo de comportamento de fases para as microemulsões e determinação da sua faixa de salinidade ótima. Foram preparados sistemas com formulação fixa, onde a salinidade é a única variável, e o intervalo de salinidade ótima é aquele onde as três fases coexistem.

Após avaliar a estabilidade da fase aquosa, os surfactantes que se mostraram compatíveis com os eletrólitos presentes na salmoura e com a temperatura do reservatório foram selecionados. A triagem de salinidade foi feita para aqueles que não apresentaram separação de fases, precipitação ou turvação, que foram o Neominox LA, Alkest TW 60 e Oxitaine CP 30 CM.

Os testes da triagem de salinidade foram realizados em duas etapas, seguindo a mesma metodologia, porém com ajustes que refinaram o experimento para melhor adaptação às condições apresentadas.

Na primeira etapa, as soluções de surfactantes foram preparadas com mesma concentração e salinidade variável entre 5.000 ppm e 30.000 ppm, em incrementos de 5.000 ppm, e de 30.000 ppm a 210.000 ppm, em incrementos de 30.000 ppm. Com a utilização dessas faixas de salinidade, foram englobados os valores usuais de água do mar e de salmouras de formações do Pré-Sal.

O mesmo volume de solução aquosa e óleo foram colocados nos tubos de ensaio (proporção 1/1), agitados manualmente e então deixados em repouso na estufa à 80 °C até atingir o equilíbrio. Nas soluções aquosas havia uma concentração de surfactante na ordem de 20 vezes o valor da sua CMC, conforme apresentado na Tabela 4. Nas Figuras

20 e 21 estão apresentadas a montagem do ensaio: na primeira, os tubos de ensaio com água, surfactante e óleo, e na segunda, os tubos após agitação e antes do repouso.



Figura 20 – Montagem do teste de triagem de salinidade



Figura 21 – Tubos de ensaio para a triagem de salinidade após agitação

Após avaliação do desempenho dos surfactantes na primeira etapa da triagem de salinidade através da formação de microemulsão (Winsdor III) e deslocamento de interface, observou-se que a salinidade ótima de todos os surfactantes estudados estavam no intervalo entre 60.000 ppm e 210.000 ppm. Com base nisso, a segunda etapa dos testes foi desenvolvida considerando estes valores, porém com dois diferenciais: a concentração de surfactante foi aumentada para 2,0% v/v e os volumes das fases água e óleo foram adicionados nos tubos de ensaio na proporção 2/1. Estas adaptações refinaram os resultados dos testes, melhorando a visualização da fase intermediária. Para melhor visualização da fase intermediária, uma lanterna pode ser utilizada.

3.2.5 Determinação da Tensão Interfacial

Após os estudos prévios e a seleção dos surfactantes mais adequados às condições de reservatório exigidas, foi estudada a tensão interfacial entre a água, com e sem a adição de surfactantes, usando a salinidade ótima encontrada para os surfactantes e o óleo extraído do campo do Pré-Sal brasileiro denominado de “*Field D*”. A concentração utilizada para os surfactantes foi igual a 20 vezes a sua CMC, de acordo com a Tabela 4. Os testes de tensão interfacial foram realizados utilizando o Tensiômetro de Gota Giratória (*Spinning Drop Tensiometer* – Figura 22).



Figura 22 – Tensiômetro de gota giratória, para medições de tensão interfacial

O tensiômetro de gota giratória tem como princípio o chamado método da gota girante, que consiste em uma fase pesada (*bulk*) onde é injetada uma gota da fase mais leve, no interior de um capilar em rotação constante em torno do seu eixo.

Nessa situação, o raio da gota perpendicular ao eixo de rotação depende da tensão interfacial entre as fases (γ), da frequência angular de rotação (ω) e da diferença de densidade entre as duas fases ($\rho_H - \rho_L$). Conhecendo-se a velocidade de rotação do capilar e as densidades das fases pesada e leve, a tensão interfacial pode ser calculada pelo diâmetro medido da gota, através da Equação (2). É importante citar que o comprimento da gota (L) ao longo do eixo de rotação deve ser pelo menos quatro vezes o diâmetro da gota, isto é, $L \geq 4d$.

$$\gamma = \frac{r^3 \omega^2 (\rho_H - \rho_L)}{4} \quad (2)$$

A gota é iluminada de um lado e gravada com uma câmera de alta resolução do lado oposto. O software *Spinning Drop Analysis*, acoplado ao *tensiômetro*, determina o diâmetro da gota a partir da imagem captada, como pode ser visto na Figura 23, onde está apresentada a interface do *software* utilizado. À esquerda, pode-se observar a gota alongada no interior do capilar.

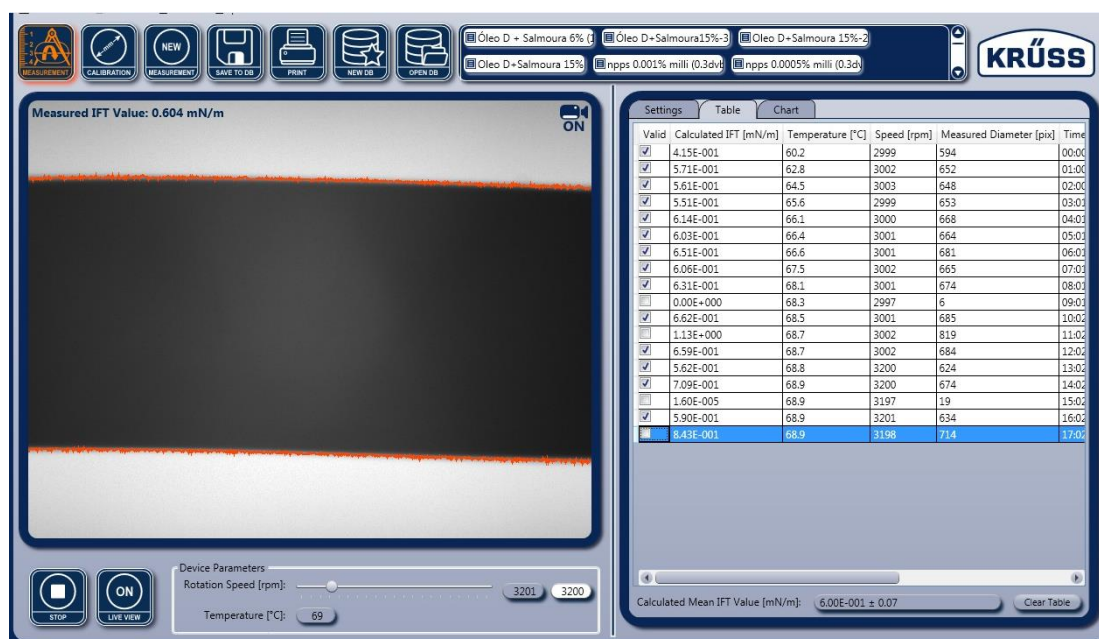


Figura 23 - Interface do Spinning Drop Analysis

Em outras palavras, o tensiômetro de gota giratória é utilizado para medir tensões interfaciais extremamente baixas, através de um capilar horizontal em rotação, contendo uma gota envolta por uma fase líquida pesada. A força centrífuga alonga a gota, indo contra a tensão interfacial que tende a manter a gota esférica. No método da gota girante, conhecendo a velocidade rotacional, a tensão interfacial pode ser precisamente calculada de acordo com a deformação da gota.

A partir das salinidades ótimas encontradas para os surfactantes na triagem de salinidade, os testes realizados no tensiômetro de gota giratória para determinação de tensão interfacial estão discriminados a seguir:

- Salmoura com salinidade 60.000 ppm + óleo (sem adição de surfactante);
- Salmoura 150.000 ppm + óleo (sem adição de surfactante);
- Salmoura 60.000 ppm + óleo + Neominox LA;
- Salmoura 150.000 ppm + óleo + Oxitaine CP 30 CM;
- Salmoura 150.000 ppm + óleo + Alkest TW 60.

Os dois primeiros testes foram usados como “branco” com o intuito de comparação entre um mesmo sistema, sob as mesmas condições, com e sem a adição de surfactante. Deste modo, foi possível avaliar a efetividade dos químicos na redução da tensão interfacial óleo-água.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC)

Com os resultados obtidos para condutividade e para tensão superficial, gráficos destes valores *versus* a concentração do surfactante foram plotados. É possível observar que o comportamento das curvas em ambas as metodologias é similar, caracterizadas por uma mudança no coeficiente angular da curva quando a concentração atinge o valor da CMC.

A seguir estão apresentados gráficos com os resultados obtidos para a CMC dos surfactantes estudados. As Figuras 24, 25 e 26 apresentam os resultados dos ensaios de condutimetria, enquanto os resultados apresentados nas Figuras 27, 28 e 29 correspondem aos ensaios de tensiometria.

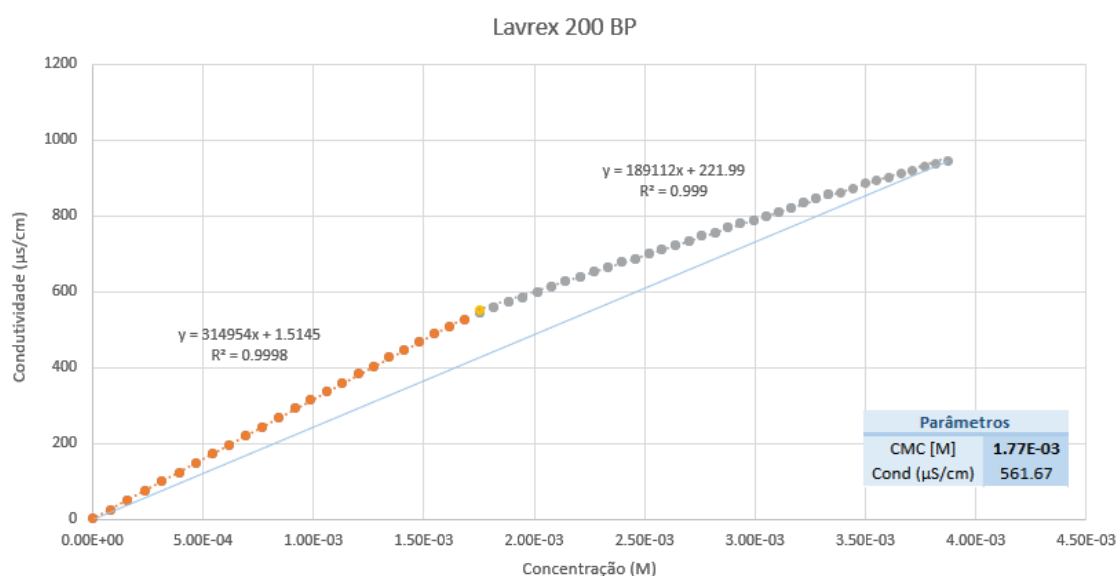


Figura 24 - Gráfico de Condutividade vs. Concentração do surfactante Lavrex 200 BP, obtido através de condutimetria para cálculo da CMC

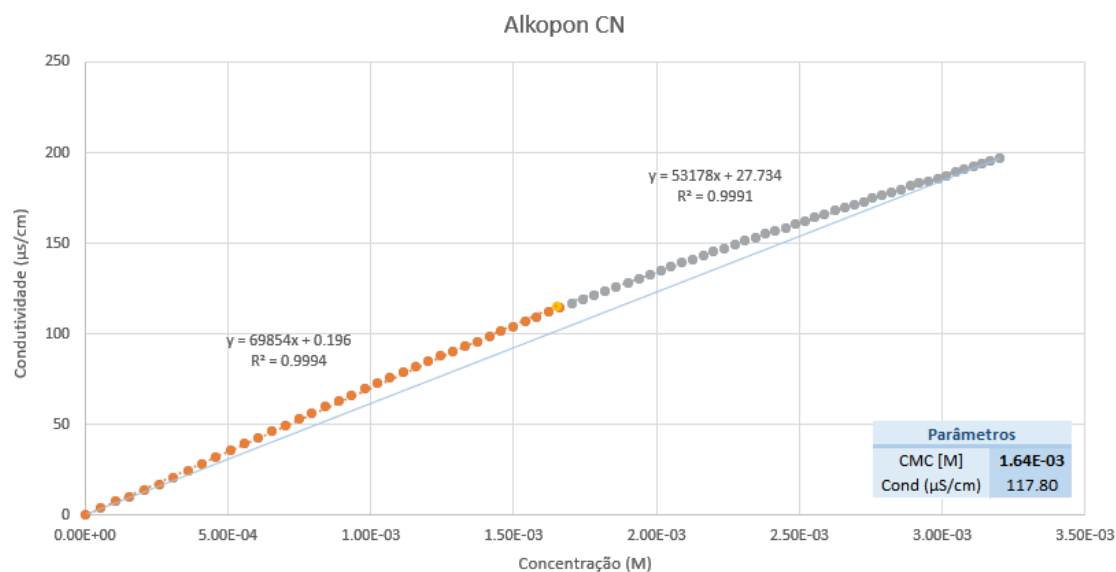


Figura 25 - Gráfico de Condutividade vs. Concentração do surfactante Alkapon CN, obtido através de condutimetria para cálculo da CMC

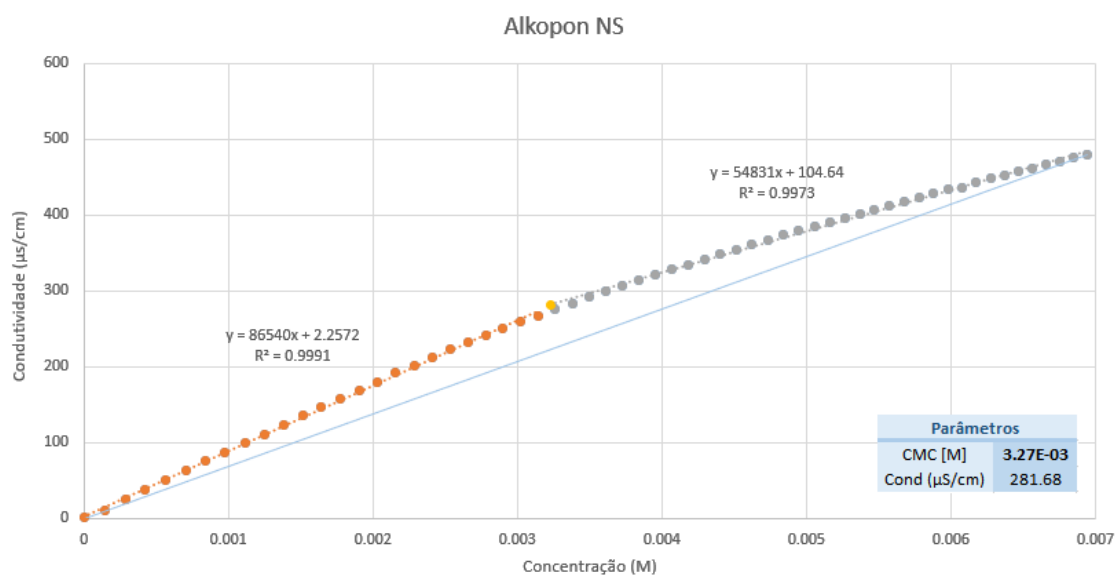


Figura 26 - Gráfico de Condutividade vs. Concentração do surfactante Alkapon NS, obtido através de condutimetria para cálculo da CMC

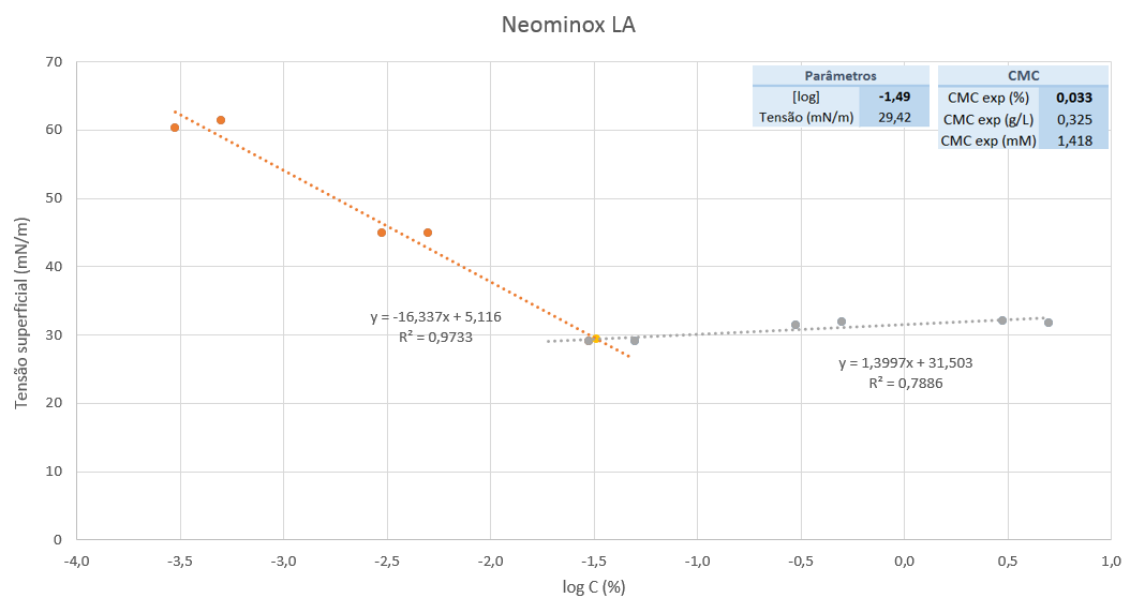


Figura 27 - Gráfico de tensão superficial vs. log da concentração do surfactante Neominox LA, obtido através de tensiometria para cálculo da CMC

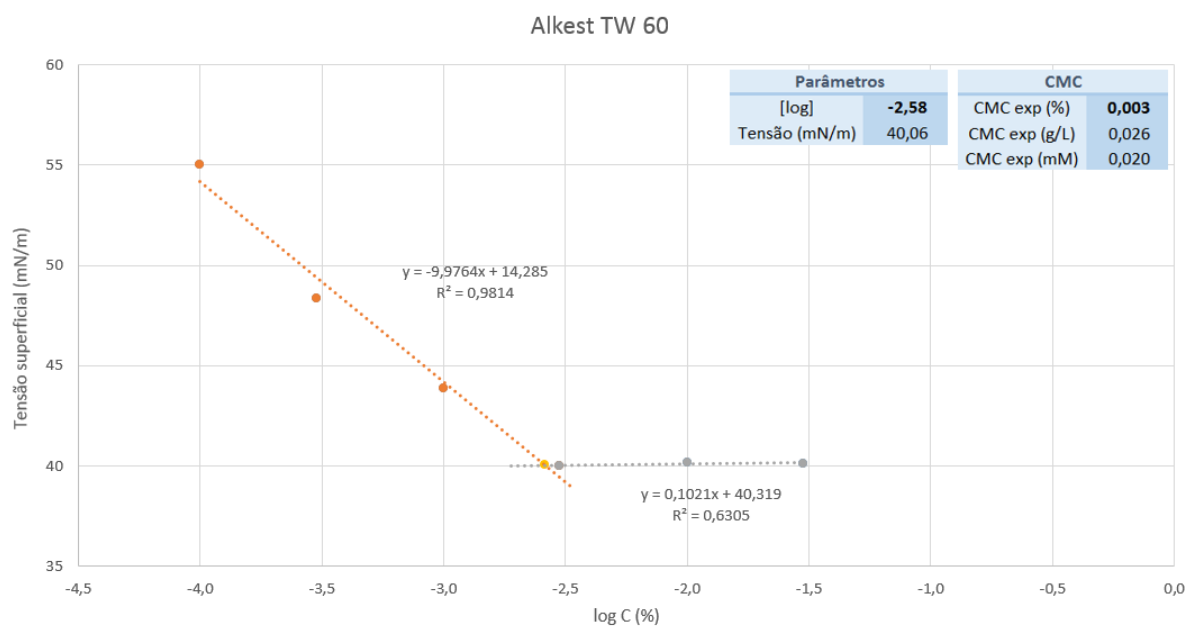


Figura 28 - Gráfico de tensão superficial vs. log da concentração do surfactante Alkest TW 60, obtido através de tensiometria para cálculo da CMC

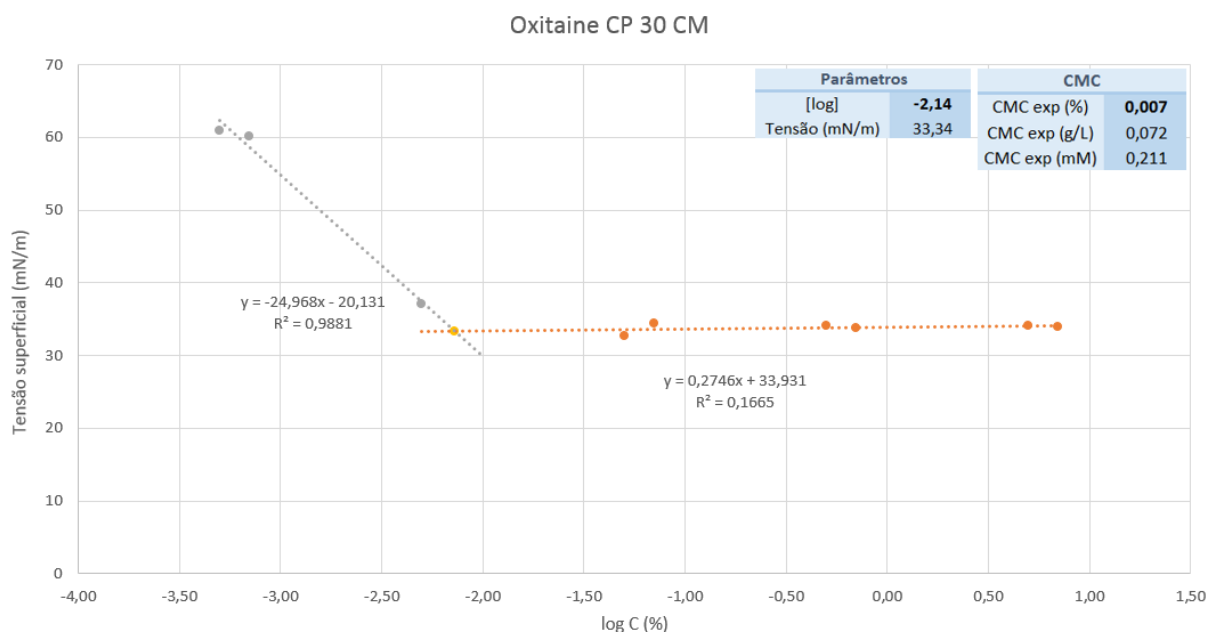


Figura 29 - Gráfico de tensão superficial vs. log da concentração do surfactante Oxitaine CP 30 CM, obtido através de tensiometria para cálculo da CMC

Conforme apresentado por Santos *et al.* (2007), a CMC dos surfactantes 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. A partir desta afirmação, observa-se que é possível determinar a Concentração Micelar Crítica dos surfactantes pelos pontos em que ocorre variação brusca no comportamento, tanto da condutividade como da tensão superficial, das soluções.

Analisando os gráficos construídos para cada surfactante, observa-se que as curvas possuem comportamento análogo em todos eles, marcados por um estágio inicial onde o valor da propriedade (condutividade ou tensão superficial) reduz com o aumento da concentração de surfactante, seguido por um segundo estágio onde a sua variação é praticamente constante, apesar da variação na concentração da solução. A interseção da regressão linear das retas que representam os dois estágios do gráfico determina a CMC do tensoativo.

Ainda através da análise dos gráficos de condutividade e tensão superficial vs. concentração de surfactante, pode-se dizer que nos ensaios de tensiometria ocorre uma variação mais notável no comportamento das curvas, enquanto que na condutimetria esta

variação é mais suave e menos marcada. Por este motivo, nos experimentos de condutimetria os valores de CMC foram determinados em triplicata, para reduzir o erro associado à medição, e os valores finais foram obtidos através do cálculo de sua média.

Os valores finais de CMC determinadas experimentalmente para os surfactantes estudados, em mM e em g/L, encontram-se na Tabela 6. Os valores de CMC teóricos estão apresentados a fim de comparação e foram obtidos através do fabricante dos produtos ou encontrados na literatura.

Tabela 6 – Resultados obtidos para CMC dos surfactantes

Surfactante	CMC teórica (mM)	CMC experimental (mM)	CMC experimental (g/L)
Lavrex 200 BP	-	1,773	0,571
Alkopon CN	-	1,637	0,898
Alkopon NS	3,26	3,273	3,437
Neominox LA	1,70	1,418	0,325
Alkest TW 60	0,02	0,020	0,026
Oxitaine CP 30 CM	0,18	0,211	0,072

4.2 ESTABILIDADE

Como resultado dos testes de estabilidade, três dos surfactantes analisados mostraram-se incompatíveis com as condições testadas, sendo eles o Lavrex 200 BP, Alkopon CN e Alkopon NS. No primeiro e último casos, houve precipitação e separação de fases ainda em temperatura ambiente e na menor salinidade testada (25%). O Alkopon CN, por sua vez, apresentou turvação com o aumento da salinidade e separação de fases na presença de temperatura. As Figuras 30, 31 e 32 mostram os resultados observados para estes três surfactantes.

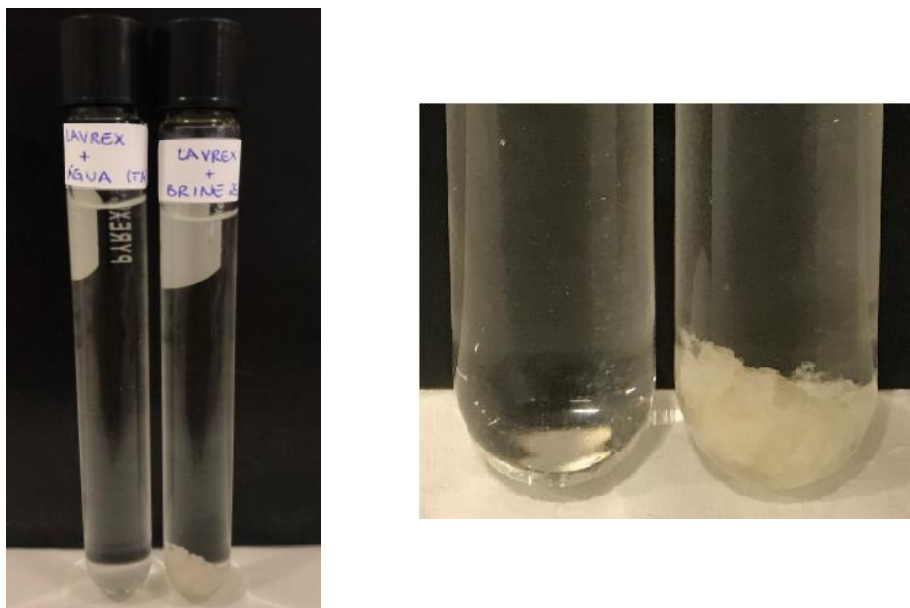


Figura 30 - Teste de estabilidade do surfactante Lavrex 200 BP, com salinidades 0 e 25%, em temperatura ambiente; à direita, detalhe da floculação observada

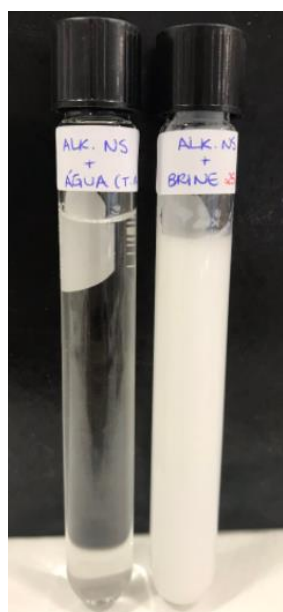


Figura 31 - Teste de estabilidade do surfactante Alkapon NS, com salinidades 0 e 25%, em temperatura ambiente

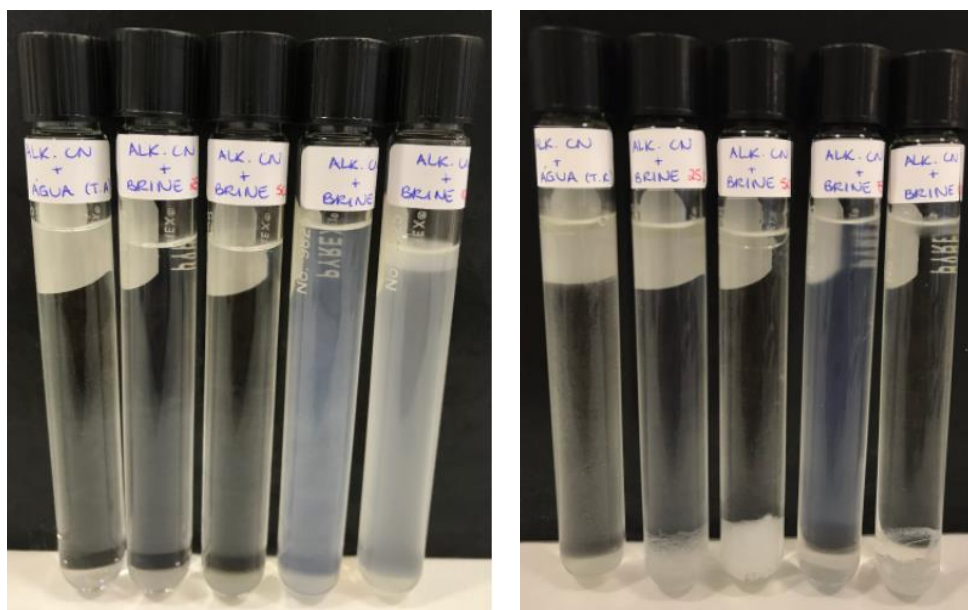


Figura 32 - Teste de estabilidade para o Alkapon CN, com salinidades variando de 0 a 100%, em temperatura ambiente (esquerda) e de reservatório (direita)

Por outro lado, os surfactantes Neominox LA e Oxitaine CP 30 CM, ambos anfóteros, tiveram os melhores resultados. Os dois surfactantes apresentaram soluções límpidas e com completa diluição para todas as condições testadas, permanecendo estáveis na temperatura de reservatório e com as salinidades mais altas. Os resultados dos ensaios para os surfactantes anfóteros encontram-se nas Figuras 33 e 34.

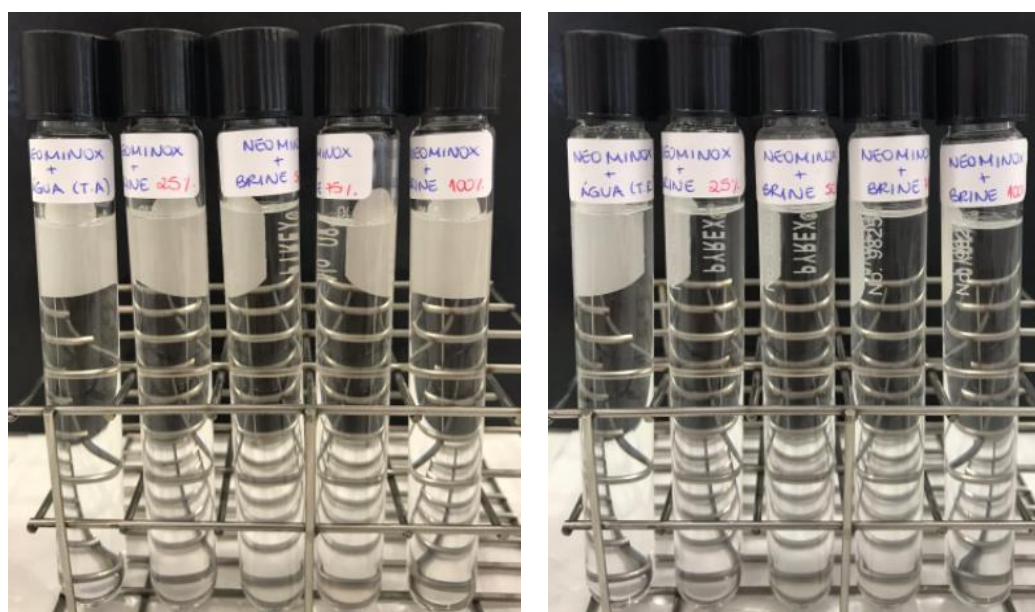


Figura 33 - Teste de estabilidade para o Neominox LA, com salinidades variando de 0 a 100%, em temperatura ambiente (esquerda) e de reservatório (direita)

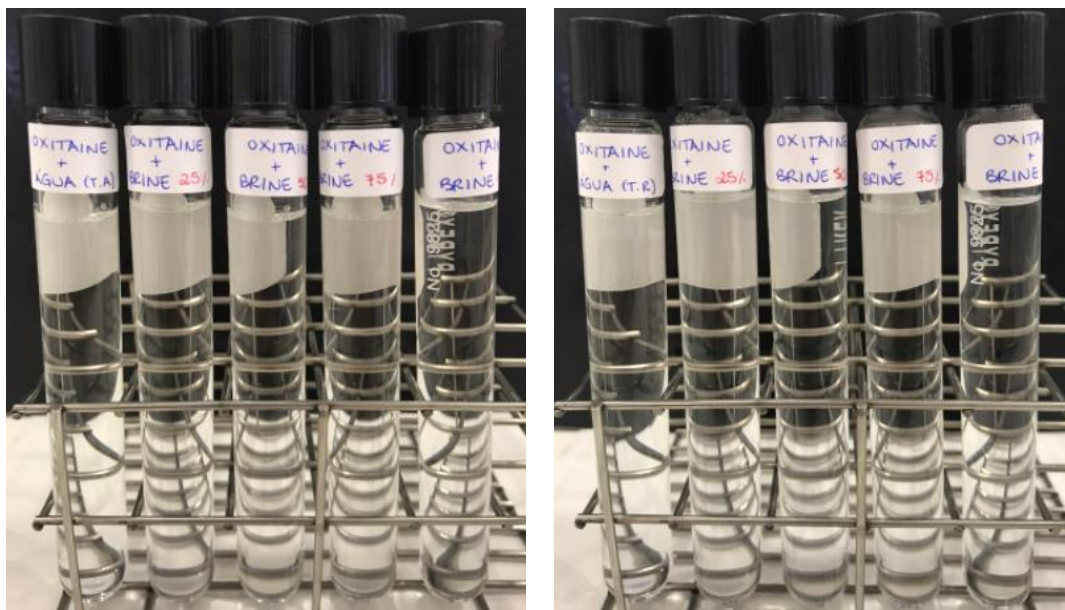


Figura 34 - Teste de estabilidade para o Oxitaine CP 30 CM, com salinidades variando de 0 a 100%, em temperatura ambiente (esquerda) e de reservatório (direita)

Por fim, houve precipitação do Alkest TW 60 com o aumento da salinidade, porém na temperatura de 80 °C foi notada maior estabilidade e homogeneidade das soluções. Observa-se assim a necessidade de aquecimento destas soluções durante o seu preparo para que ocorra total solubilização. A Figura 35 mostra fotos tiradas dos tubos de ensaio com as soluções estudadas para este surfactante.

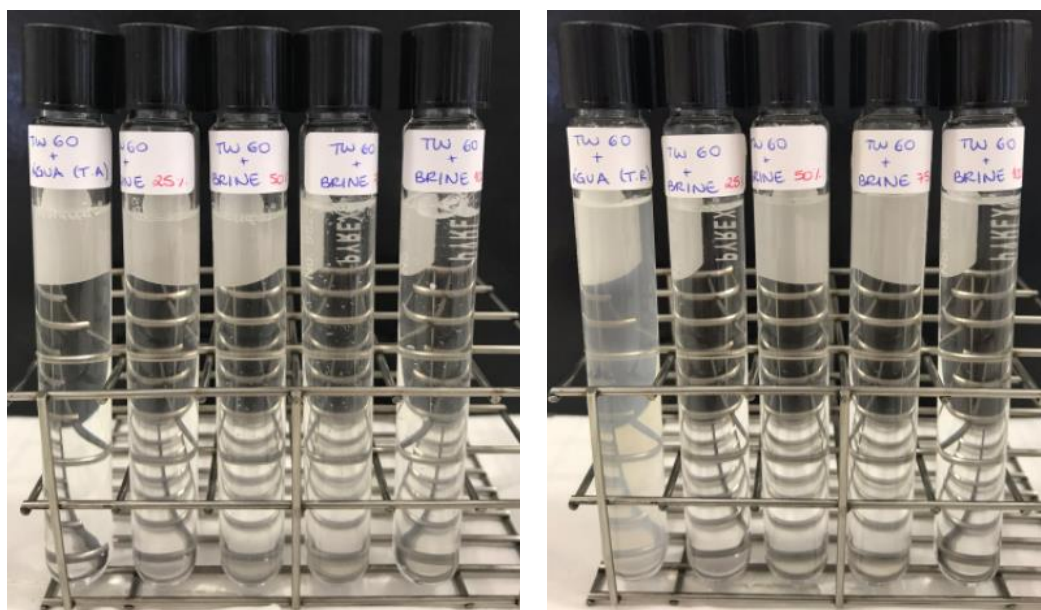


Figura 35 - Teste de estabilidade para o Alkest TW 60, com salinidades variando de 0 a 100%, em temperatura ambiente (esquerda) e de reservatório (direita)

4.3 TRIAGEM DE SALINIDADE

As Figuras 36, 37 e 38 mostram a triagem de salinidade para os três surfactantes estudados (Neominox LA, Oxitaine CP 30 CM e Alkest TW 60), com concentração de surfactante igual a 20 vezes a sua CMC e volume das fases na proporção 1/1.

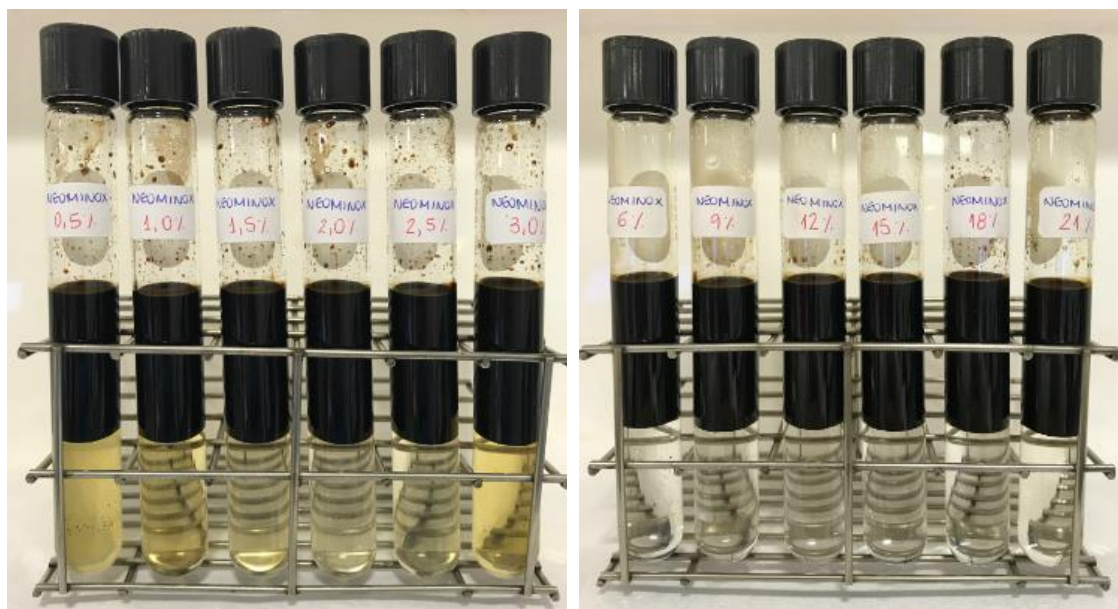


Figura 36 - Triagem de salinidade realizado para o Neominox LA, com concentração de surfactante igual a 20 vezes a CMC e volume das fases na proporção 1/1



Figura 37 - Triagem de salinidade realizado para o Oxitaine CP 30 CM, com concentração de surfactante 20 vezes a CMC e volume das fases na proporção 1/1

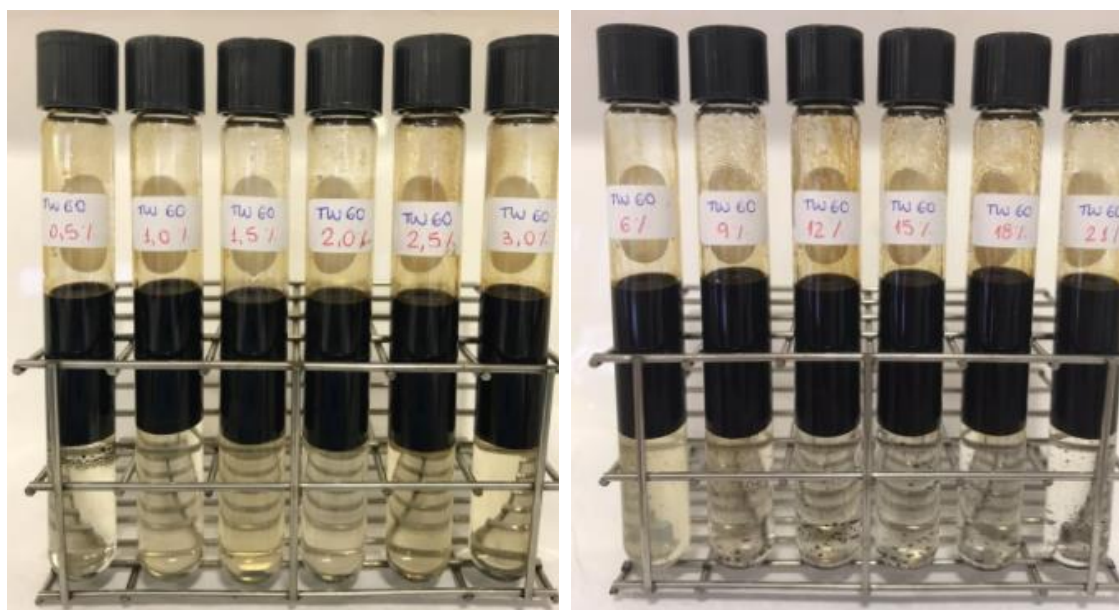


Figura 38 - Triagem de salinidade realizado para o Alkest TW 60, com concentração de surfactante igual a 20 vezes a CMC e volume das fases na proporção 1/1

Os testes realizados no intervalo de salinidades entre 5.000 ppm e 30.000 ppm indicaram que estes valores estão abaixo da salinidade ótima dos surfactantes, uma vez que o comportamento de fases não mostrou fase intermediária nem evidências de formação de microemulsões.

Para o intervalo de salinidades entre 60.000 ppm e 210.000 ppm, por sua vez, considerando tanto a fase intermediária como o deslocamento da interface, obteve-se uma melhor visualização do comportamento de fases e consequente entendimento da sensibilidade das soluções de surfactantes à concentração de eletrólitos.

A quantificação do volume deslocado nas interfaces permite a determinação do tipo de emulsão (óleo em água ou água em óleo) e o cálculo do volume de cada fase contida na emulsão, conforme indicado nas Tabelas 7, 8 e 9. Estas análises resultaram em salinidades ótimas entre:

- 60.000 ppm e 120.000 ppm, para o Neominox LA;
- 25.000 ppm e 150.000 ppm, para o Oxitaine CM 30 CM;
- 90.000 ppm e 210.000 ppm, para o Alkest TW 60.

Tabela 7 - Resultados iniciais da triagem de salinidade para o Oxitaine CP 30 CM

Salinidade (ppm)	h_w (cm)	h_{w+o+me} (cm)	Tipo de emulsão
5.000	3,6	7,2	-
10.000	3,6	7,2	-
15.000	3,6	7,1	-
20.000	3,7	7,2	Óleo em água
25.000	3,8	7,1	Óleo em água
30.000	3,8	7,1	Óleo em água
60.000	3,8	7,1	Óleo em água
90.000	3,8	7,2	Óleo em água
120.000	3,8	7,2	Óleo em água
150.000	3,8	7,1	Óleo em água
180.000	3,7	7,2	Óleo em água
210.000	3,7	7,2	Óleo em água

Tabela 8 - Resultados iniciais da triagem de salinidade para o Neominox LA

Salinidade (ppm)	h_w (cm)	h_{w+o+me} (cm)	Tipo de emulsão
5.000	3,6	7,0	-
10.000	3,6	7,0	-
15.000	3,6	7,0	-
20.000	3,6	7,1	-
25.000	3,6	7,0	-
30.000	3,6	7,1	-
60.000	3,7	7,2	Óleo em água
90.000	3,7	7,1	Óleo em água
120.000	3,7	7,1	Óleo em água
150.000	3,6	7,2	-
180.000	3,6	7,2	-
210.000	3,6	7,1	-

Tabela 9 - Resultados iniciais da triagem de salinidade para o Alkest TW 60

Salinidade (ppm)	h_w (cm)	h_{w+o+me} (cm)	Tipo de emulsão
5.000	3,6	7,2	-
10.000	3,6	7,2	-
15.000	3,6	7,1	-
20.000	3,6	7,1	-
25.000	3,6	7,0	-
30.000	3,6	7,1	-
60.000	3,6	7,0	-
90.000	3,7	7,1	Óleo em água
120.000	3,7	7,0	Óleo em água
150.000	3,7	7,1	Óleo em água
180.000	3,7	7,2	Óleo em água
210.000	3,7	7,1	Óleo em água

Com base nos resultados encontrados e devido à dificuldade de visualização da fase intermediária (Winsor III), os testes foram repetidos para refinar os resultados. A segunda etapa da triagem de salinidade foi realizada para o mesmo intervalo de salinidade (60.000 ppm a 210.000 ppm), mas aumentando a concentração de surfactante para 2,0% v/v, e usando os volumes de fases aquosa e oleosa na proporção 2/1, como apresentado nas Figuras 39 e 40.

Mais uma vez, testes de estabilidade foram realizados previamente para avaliar a compatibilidade dos surfactantes com os novos parâmetros aplicados. Neste cenário, os tensoativos Oxitaine CP 30 CM e Neominox LA permaneceram estáveis, porém o Alkest TW 60 mostrou-se com concentração excessivamente acima da sua CMC, resultando em instabilidade (Figura 41). Por este motivo, foi considerado para este surfactante a salinidade ótima média dos resultados do primeiro teste, isto é, 150.000 ppm.

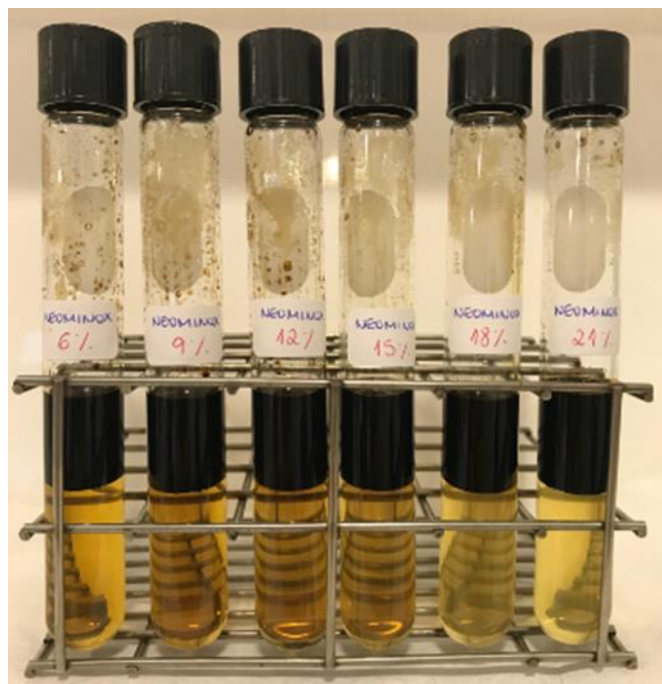


Figura 39 - Triagem de salinidade realizado para o Neominox LA, utilizando concentração de surfactante 2,0% v/v e volumes das fases na proporção 2/1

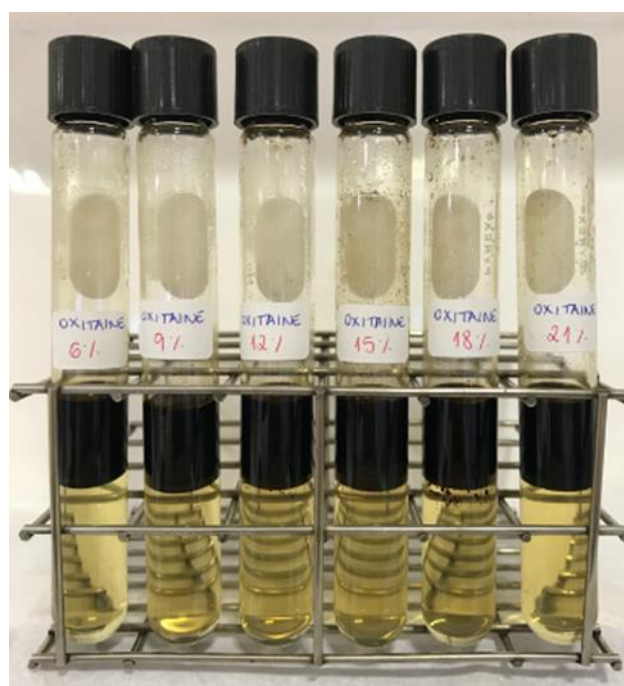


Figura 40 - Triagem de salinidade realizado para o Oxitaine CP 30 CM, utilizando concentração de surfactante 2,0% v/v e volumes das fases na proporção 2/1

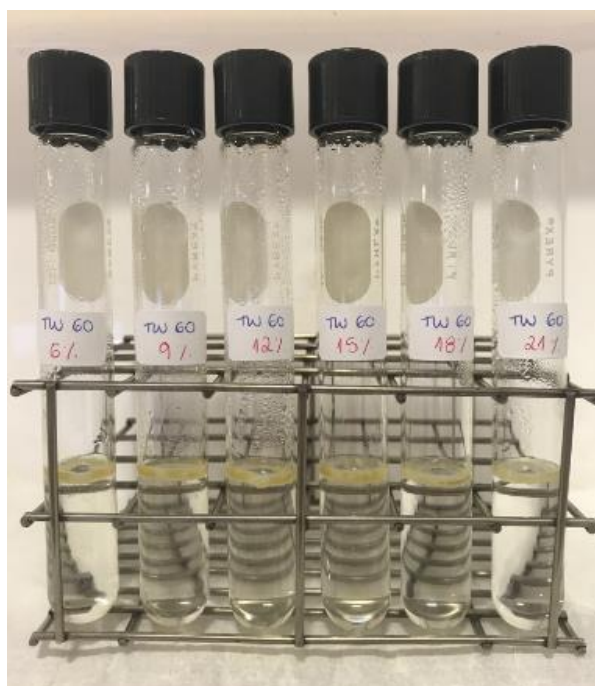


Figura 41 – Teste de estabilidade para o surfactante Alkest TW 60, com concentração igual a 2,0% v/v

Como resultado da segunda etapa de testes, a visualização tornou-se mais clara com o uso da nova metodologia, refinando o valor encontrado para salinidade ótima dos surfactantes para 60.000 ppm, para o Neominox LA, e 150.000 ppm, para o Oxitaine CP 30 CM. Estes resultados estão apresentados nas Tabelas 10 e 11.

Tabela 10 - Resultados da triagem de salinidade para o Neominox LA, com concentração de surfactante 2,0% v/v e volumes das fases na proporção 2/1

Salinidade (ppm)	h_w (cm)	h_{w+o+me} (cm)	Tipo de emulsão
60.000	3,7	5,4	Óleo em água
90.000	3,6	5,4	-
120.000	3,5	5,5	Água em óleo
150.000	3,5	5,4	Água em óleo
180.000	3,4	5,4	Água em óleo
210.000	3,4	5,4	Água em óleo

Tabela 11 - Resultados da triagem de salinidade para o Oxitaine CP 30 CM, com concentração de surfactante 2,0% v/v e volumes das fases na proporção 2/1

Salinidade (ppm)	h_w (cm)	h_{w+o+me} (cm)	Tipo de emulsão
60.000	3,6	5,5	-
90.000	3,6	5,4	-
120.000	3,7	5,5	Óleo em água
150.000	3,7	5,5	Óleo em água
180.000	3,6	5,5	-
210.000	3,6	5,5	-

Sumarizando, as seguintes salinidades ótimas foram encontradas para os surfactantes analisados:

- Neominox LA: 6,0% ou 60.000 ppm;
- Oxitaine CP 30 CM: 15,0% ou 150.000 ppm.

4.4 TENSÃO INTERFACIAL

Os testes de tensão interfacial foram feitos, inicialmente, entre o óleo e salmouras com 60.000 ppm e 150.000 ppm de salinidade, para que houvesse um valor base para comparação (sem a presença de surfactantes), conforme mostrado nas Figuras 42 e 43. Estes valores foram usados como “branco” na análise dos dados. Os resultados obtidos para estes dois casos foram:

- 7,45 mN/m, para 60.000 ppm de salinidade;
- 5,08 mN/m, para 150.000 de salinidade.

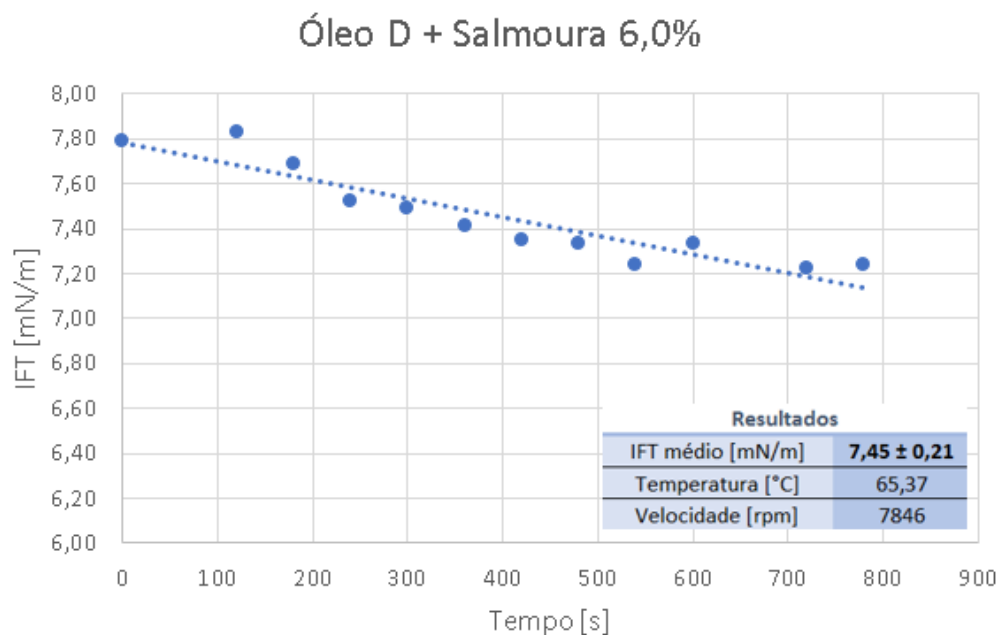


Figura 42 - Gráfico de tensão interfacial vs. tempo, para salmoura com 60.000 ppm de salinidade e sem adição de surfactante

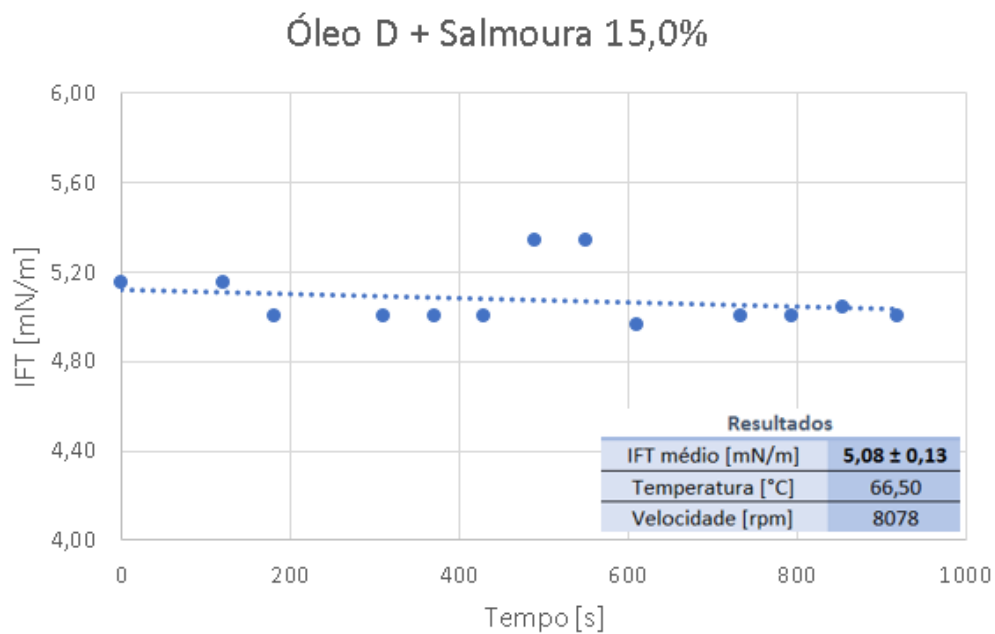


Figura 43 - Gráfico de tensão interfacial vs. tempo, para salmoura com 150.000 ppm de salinidade e sem adição de surfactante

Em continuação, os testes foram feitos adicionando os surfactantes à salmoura, na concentração de 20 vezes as suas respectivas CMCs. Os resultados obtidos para os testes realizados no tensiômetro de gota giratória foram satisfatórios em termos de redução da tensão interfacial óleo-água, visto que os valores, quando comparados com os valores base, mostraram redução de uma ordem de grandeza.

Durante estes testes também foi possível observar que com a presença de surfactantes em solução, é preciso rotações menores para que ocorra alongamento da gota. Os valores de rotação sem surfactante ficaram entre 7.000 rpm e 8.000 rpm, enquanto com surfactantes foi usado como rotação 3.000 rpm.

Os resultados para os testes com surfactantes estão apresentados nas Figuras 44, 45 e 46. Os valores obtidos de tensão interfacial foram:

- 0,46 mN/m, para o Neominox LA;
- 0,34 mN/m para o Oxitaine CP 30 CM;
- 0,53 mN/m para o Alkest TW 60.

Todos os ensaios foram realizados em temperatura entre 65 °C e 70 °C, pois acima disso a leitura se tornou muito instável, com dificuldade para detecção da interface e medição da tensão.

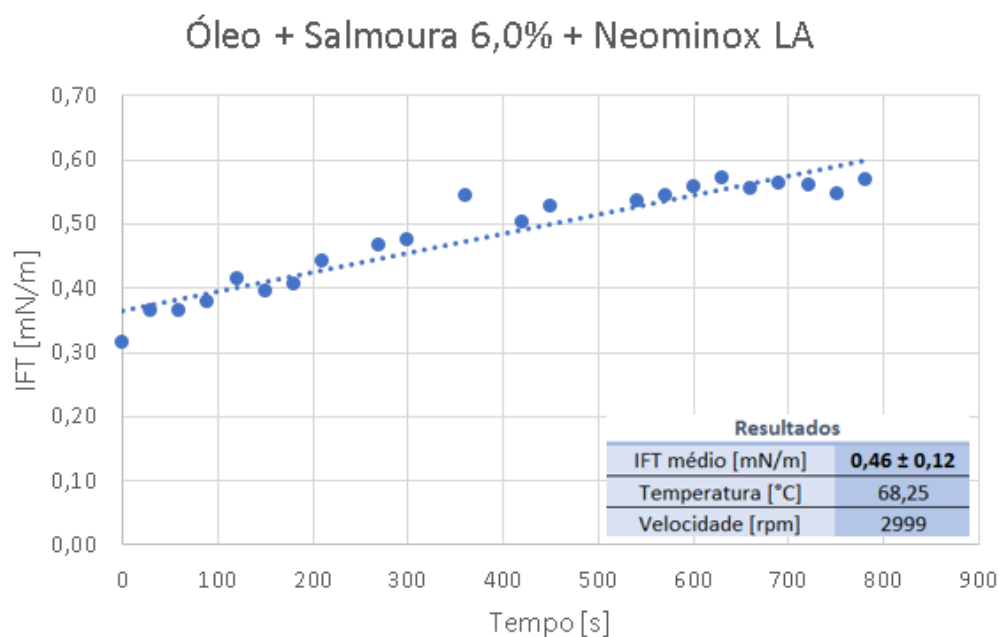


Figura 44 - Gráfico de tensão interfacial vs. tempo, para salmoura com 60.000 ppm de salinidade e com adição de Neominox LA

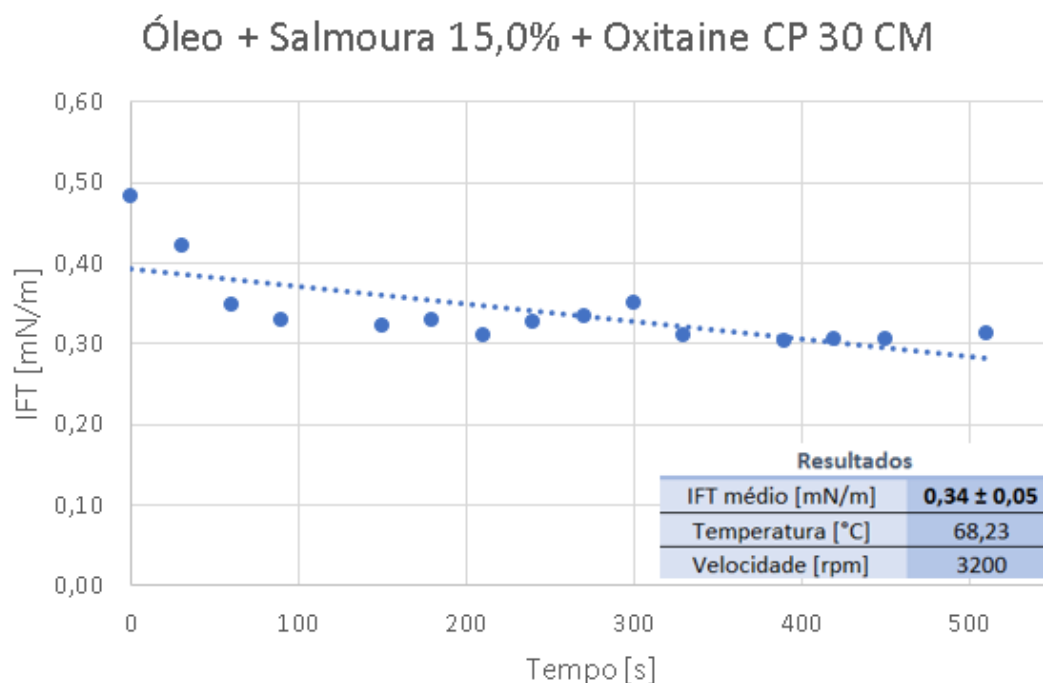


Figura 45 - Gráfico de tensão interfacial vs. tempo, para salmoura com 150.000 ppm de salinidade e com adição de Oxitaine CP 30 CM

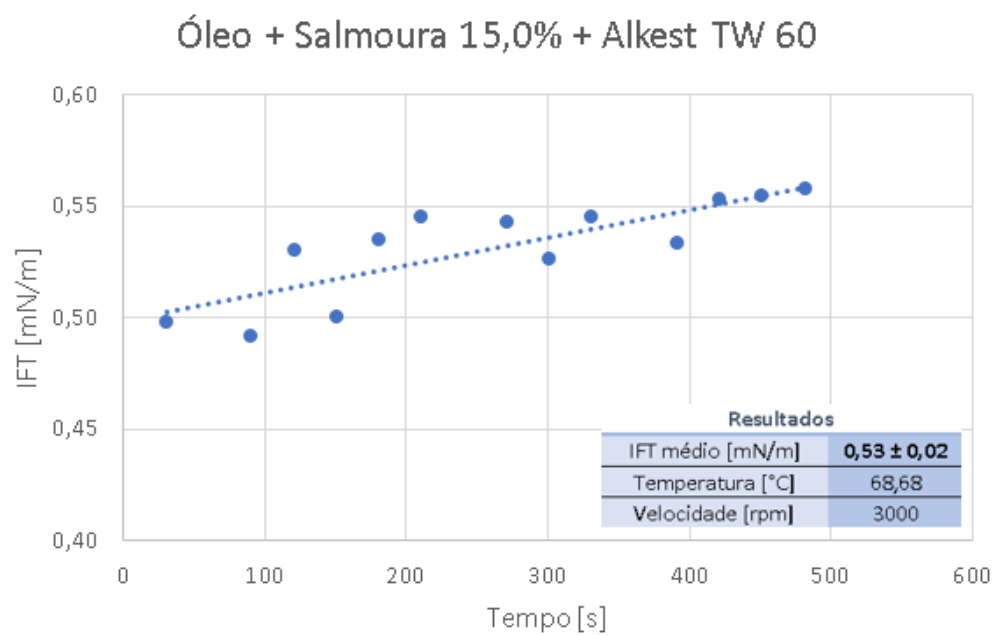


Figura 46 – Gráfico de tensão interfacial vs. tempo, para salmoura com 150.000 ppm de salinidade e com adição de Alkest TW 60

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram analisados seis diferentes tipos de surfactantes, cuja classificação variou entre aniônicos, não iônicos e anfóteros. De acordo com as análises realizadas, concluiu-se que os surfactantes anfóteros apresentaram melhor comportamento diante das condições de reservatório as quais foram submetidos, isto é, alta temperatura (até 80 °C) e alta salinidade (até aproximadamente 226.000 ppm).

Após determinação inicial dos valores de Concentração Micelar Crítica de todos os surfactantes, valores padrão de 20 vezes a CMC foram tomados como base para os experimentos subsequentes, o que é compatível com as concentrações usadas nas aplicações em campo. Este valor só foi alterado na segunda etapa dos testes feitos para a triagem de salinidade, para melhorar a visualização do comportamento de fases.

Nos testes de estabilidade, os surfactantes anfóteros estudados, Neominox LA e Oxitaine CP 30 CM, se mostraram estáveis nas condições apresentadas de temperatura e salinidade, nas diferentes concentrações utilizadas. Ambos tiveram diluição completa e todas as salinidades analisadas, e mesmo em alta temperatura não apresentaram nenhum tipo de floculação, turvação ou separação de fases. Nos demais, em pelo menos algum ponto das variações de concentração, salinidade ou temperatura foi verificado instabilidade.

Para a triagem de salinidade, a avaliação dos experimentos realizados mostrou que a metodologia mais eficiente para o estudo de comportamento de fases de sistemas óleo-água na presença de eletrólitos e surfactantes depende da solubilidade do surfactante. Em alguns casos, é necessário aumentar a concentração de surfactante para 1,0% ou 2,0%, de acordo com as suas propriedades. Neste estudo também se fez necessário aumentar a razão entre os volumes de água e óleo para 2/1.

Observou-se que, apesar das concentrações de surfactante aplicadas em campo estejam por volta de 10-20 vezes a sua CMC, a visualização de microemulsões em laboratório é

difícil nessas condições, especialmente para surfactantes com valores de CMC muito baixos.

Novamente, os surfactantes anfóteros Neominox LA e Oxitaine CP 30 CM apresentaram os menores valores de tensão interfacial óleo-água nos testes no tensiômetro de gota giratória, reduzindo os valores de 7,45 mN/m e 5,08 mN/m para 0,46 mN/m e 0,34 mN/m, respectivamente.

Estes resultados estão de acordo com o esperado a partir do estudo da literatura, uma vez que surfactantes anfóteros apresentam caráter iônico duplo, pois possuem tanto cargas positivas quanto negativas, e, dependendo de condições como o pH do meio, podem se comportar como surfactantes catiônicos ou aniônicos. Por este motivo, juntamente com a sua tolerância à salinidade e à temperatura, esta é considerada a classe de surfactantes mais eficiente para as aplicações em EOR.

Testes como os apresentados, de comportamento de fases e tensão interfacial, devem ser mais profundamente estudados, inclusive com a combinação de surfactantes e co-surfactantes, visto que não há referências suficientes a esse respeito na literatura. A maior parte dos estudos encontrados fazem uso de condições de reservatórios *onshore* e são aplicados a reservatórios areníticos, porém os reservatórios carbonáticos com alta salinidade e temperatura dos campos *offshore* do Pré-Sal tornam as análises mais complexas e desafiadoras.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros, propostas a partir das conclusões observadas na realização deste trabalho, estão listadas abaixo:

- Realização dos ensaios descritos nesta dissertação utilizando salmoura e óleo do mesmo campo, para melhor entendimento da aplicação dos surfactantes em situações reais, bem como avaliar a faixa de salinidade aplicada e o pH da salmoura, visto que este fator influencia no comportamento dos surfactantes anfóteros;

- Continuação do estudo através de ensaios com rochas, tais como testes de ângulo de contato e de adsorção, através de experimentos estáticos e de *coreflood*, neste último caso obtendo resultados de escoamento no meio poroso;
- Repetição dos testes feitos usando outros surfactantes, como álcoois, como co-surfactantes. Estudos apontam que neste cenário é possível diminuir o fenômeno da adsorção devido ao fato de que co-solventes ocupam grande quantidade dos sítios ativos das rochas;
- Estudos que abordem a confecção de diagramas ternários dos sistemas salmoura-óleo-surfactantes;
- Simulações computacionais usando softwares de reservatórios para prever o aumento da produção que pode ser obtido com a aplicação de soluções de surfactantes;
- Realização de caracterizações mais detalhadas dos surfactantes para melhor entendimento dos mecanismos envolvidos no aumento do fator de recuperação nos reservatórios de petróleo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFOLABI, F. (2015). Cost-Effective Chemical Enhanced Oil Recovery. *International Journal of Petroleum and Petrochemical Engineering (IJPPE)*, Volume 1, Issue 2, p. 1-11.
- AGBALAKA, C.C.; DANDEKAR, A.Y.; PATIL, S.L.; KHATANIAR, S.; HEMSATH, J. (2008) *The effect of wettability on oil recovery: A review*. SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition. Australia.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP. (2000). Portaria N° 009 de 21 de Janeiro de 2000.
- ANDERSON, W. G. (1986). Wettability Literature Survey – Part 1: Rock/Oil/Brine interaction and the Effects of Core Handling on Wettability. *Journal of Petroleum Technology*, p. 1125-1144.
- AZAD, M. S. & SULTAN, A. S. (2014). *Extending the Applicability of Chemical EOR in High Salinity, High Temperature & Fractured Carbonate Reservoir Through Viscoelastic Surfactants*. SPE Saudi Arabia Section Annual Technical Symposium and Exhibition, Al-Khobar, Saudi Arabia.
- BARRUFET, M. A. (2001). *Introduction to Enhanced Oil Recovery (EOR) Methods*. Disponível em <http://docslide.us/documents/eor545697fcb1af9f02548b45ec.html>. Acesso em setembro/2016.
- CARCOANA, A. (1992). *Applied Enhanced Oil Recovery*. Prentice Hall.
- CHANG, H. K.; ASSINE, M. L.; CORRÊA, F. S.; TINEN, J. T.; VIDAL, A. C.; KOIKE, L. (2008). *Sistemas Petrolíferos e Modelos de Acumulação de Hidrocarbonetos na Bacia de Santos*. Revista Brasileira de Geociências.
- COTIA, D. M. R. (2012). *Análise da recuperação avançada de óleo através da injeção de CO2 alternando com água sob incerteza geológica*. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- CURBELO, F. D. S. (2006). *Recuperação Avançada de petróleo utilizando tensoativos*. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Áreas de concentração: Processos de separação e Tecnologia de tensoativos.
- DAKE, L. P. (1978). *Fundamentals of Reservoir Engineering*. Elsevier, 443 p.
- DALTIN, D. (2011). *Tensoativos: química, propriedades e aplicações*. São Paulo: Blucher.
- DONALDSON, E. C.; ALAM, W. (2008). *Wettability*. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 361p.
- ELSEVIER. (2016). *Enhanced Oil Recovery—Do You Have the Right EOR Strategy?* R&D Solutions for Oil & Gas – Exploration and Production.
- ESTRELLA, G. O. (2008). Pré-Sal: conhecimento, estratégia e oportunidades. In: Fórum Nacional/INAE. PASTORE, A. C. (2009). *Teatro mágico da cultura, crise global e oportunidades do brasil*. Rio de Janeiro: Editora José Olympio.
- FACANHA, J. M. F.; SOHRABI, M.; DREXLER, S. G.; COUTO, P. (2016). *Experimental Investigation of Wettability for Brazilian Pre-Salt Carbonates*. Rio Oil and Gas: Expo and Conference. Rio de Janeiro.
- GREEN, D. W. e WILLHITE, G. P. (1998). *Enhanced Oil Recovery*. First Edition, Richardson: SPE.
- HAMAUDA, A. A. & GOMARI, K. A. R. (2006). *Influence of Temperature on Wettability Alteration of Carbonate Reservoirs*. SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, SPE 99848, Tulsa, OK, USA.
- HAN, M.; ALSOFI, A.; FUSENI, A.; ZHOU, X.; HASSAN, S. (2013). *Development of Chemical EOR Formulations for a High Temperature and High Salinity Reservoir*. International Petroleum Technology Conference, IPTC 17084, Beijing, China.
- HØGNESEN, E. J.; STRAND, S.; AUSTAD, T. (2005). *Waterflooding of Preferential Oil-Wet Carbonates: Oil Recovery Related to Reservoir Temperature and Brine Composition*. SPE Europec/EAGE Annual Conference. Madrid, Spain.

- HOWE, A. M.; CLARKE, A.; MITCHELL, J.; STANILAND, J.; HAWKES, L. A. (2015). *Visualising Surfactant EOR in Core Plugs and Micromodels*. SPE Enhanced Oil Recovery Conference, SPE 174643, Kuala Lumpur, Malaysia.
- HUH, C. (1979). *Interfacial tension and solubilizing ability of a microemulsion phase that coexists with oil and brine*. J. Coll. Int. Sci. 71, 408–428.
- IDOGUN, A. K.; IYAGBA, E. T.; UKWOTIJE-IKWUT, R. P.; ASEMINASO, A. (2016). *A Review Study of Oil Displacement Mechanisms and Challenges of Nanoparticle Enhanced Oil Recovery*. SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition. Lagos, Nigeria.
- JONES, C. M.; CHAVES, H. A. F. (2011). *Assessment of Yet-To-Find Oil in the Brazilian Pre-Salt Region*. SPE 143911. Brasil Offshore Conference and Exhibition, Macaé, Brasil.
- KRONBERG, B.; HOLMBERG, K.; LINDMAN, B. (2014). *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers*, 1st Edition, Wiley.
- KRUSS. (2018). *Critical micelle concentration (CMC) and surfactant concentration*. Disponível em <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/cmc/>. Acesso em Agosto/2018.
- LEVITT, D. B. (2006). *Experimental Evaluation of High Performance EOR Surfactants for a Dolomite Oil Reservoir*. Master of Science in Engineering. The University of Texas at Austin, USA.
- LIMA, C. M. (2013). *Estudo da dispersão de nanodiamantes sobre nanotubos de carbono verticalmente alinhados como emissores de elétrons*. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, INPE, São José dos Campos.
- LUCIA, F. J. (1999). *Carbonate Reservoir Characterization*. Springer, New York, 226.
- MAGOON, L. B.; BEAUMONT, E. A. (1999). Exploring for Oil and Gas Traps, Treatise of Petroleum Geology. *Handbook of Petroleum Geology*. Tulsa, American Association of Petroleum Geologists, p. 3.1-3.34.

- MANRIQUE, E. J.; MUCI, V. E.; GURFINKEL, M. E. (2007). EOR Field Experiences in Carbonate Reservoirs in the United States. SPE 100063. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, p. 667-686.
- MESTRE, C. S. L. (2011). *Avaliação de tensioactivos de alto peso molecular para sua aplicação na Indústria do Petróleo*. Dissertação de Mestrado. Engenharia Química, Instituto Superior Técnico – Universidade Técnica de Lisboa.
- MIMANNE, G.; SENNOUR, R.; BENGHALEM, A.; TALEB, S.; BENHABIB, K. (2012). Use of the Geomaterial for the Elimination of Surfactant Dodecylbenzene Sulfonic Acid from Aqueous Solution. *Journal of Materials and Environmental Science*, v. 3, n. 4.
- MYERS, D. (1999). *Surfaces, Interfaces, And Colloids*. New York: Wiley- VCH.
- PAPATERRA, G. E. Z. (2010). *Pré-sal: Conceituação Geológica sobre uma Nova Fronteira Exploratória no Brasil*. Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- PINTO, M. F. (2013). *Wettability Alteration in Carbonates by Surfactants: The Effects of Interfacial Tension on this Process and Reflex in Porous Media Behavior*. Offshore Technology Conference Brasil. OTC 24470. Rio de Janeiro, Brasil.
- PONTE, F. C.; ASMUS, H. E. (1978). *Geological framework of the Brazilian continental margin*. *Geologische Rundschau*, v. 67.
- RICCOMINI, C.; SANTANNA L. G.; TASSINARI, C. C. G. (2012). *Pré-sal: Geologia e exploração*. São Paulo: Revista USP.
- RIVAS, H.; GUTIERREZ, X. (1999). *Los Surfactantes: Comportamiento y Algunas de sus Aplicaciones en la Industria Petrolera*. *Acta Científica Venezolana*, Venezuela, v. 50, n. 1, p. 54-65.
- ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. (2006). *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência.
- ROSEN, M. J. (1978). *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 1ª Ed., New York: Interscience Publication.

- SALAGER, J. L.; ANTÓN, R. E.; SABATINI, D. A.; HARWELL, J. H.; ACOSTA, E. J.; TOLOSA, L. I. (2005). Enhancing Solubilization in Microemulsions - State of the Art and Current Trends. *Journal of Surfactants and Detergents*, V 8, No 1.
- SALAS, M. K. S. (2014). *Estudo da Injeção de Água na Recuperação Melhorada de Petróleo: Efeito da Salinidade e Surfactante*. Dissertação de Mestrado. Engenharia Mecânica, PUC-Rio, Rio de Janeiro.
- SANABRIA, F. C. B. (2013). *Avaliação da Injeção de Surfactantes como Método de Recuperação Avançada em Reservatórios de Arenito*. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geosciências. Universidade Estadual de Campinas.
- SANTOS, F. K. G.; ALVES, J. V. A.; DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; DUTRA JR, T. V.; NETO, E. L. B. (2007). *Determinação da Concentração Micelar Crítica de Tensoativos Obtidos a Partir de Óleos Vegetais para Uso na Recuperação Avançada de Petróleo*. 4º PDPETRO, Campinas, São Paulo.
- SCHRAMM, L. L. (2000). *Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry*, Cambridge University Press, New York.
- SHENG J. J. (2011). *Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice*. Elsevier.
- SOMASUNDARAN, P.; ZHANG, L. (2006). Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 52, p. 198–212.
- SPITERI, E. J. (2005). *Relative permeability hysteresis: A new model and impact on reservoir simulation*. Master's thesis, Stanford University.
- SUNIGA, P. T.; FORTENBERRY, R.; DELSHAD, M. (2016). *Observations of Microemulsion Viscosity for Surfactant EOR Processes*. SPE Improved Oil Recovery Conference. SPE 179669. Tulsa, Oklahoma, USA.
- TAIOLI, F.; MOTTA DE TOLEDO, M. C.; FAIRCHILD, T. R.; TEIXEIRA, W. (2009). *Decifrando a Terra*. 2ª Ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional.

- TAREK, A. (2010). *Reservoir Engineering Handbook*. 4th ed. Gulf Professional Publishing. Elsevier.
- WANG, D.; BUTLER, R.; LIU, H. (2011). *Surfactant formulation study for Bakken shale imbibition*. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, USA.
- WINSOR, P. A. (1954). *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*. Butterworth Scientific Publications.
- XAVIER, J. A. (2011). *Effect of Varying Surfactant Concentration on Interfacial Tension in Tertiary Recovery of Crude Oil*. Dissertação de Mestrado. Master of Engineering. Petroleum Engineering. Dalhousie University, Nova Scotia.