



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA – CT
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO - CCEP

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**ESTUDO DA EMBEBIÇÃO EM ROCHA CALCÁRIA: PROPOSTA DE UMA
METODOLOGIA OTIMIZADA**

Aluno: Allan Martins Neves

Orientadora: Prof. Dra. Vanessa Cristina Santanna

NATAL/RN, NOVEMBRO de 2014

ALLAN MARTINS NEVES

**Trabalho de Conclusão do Curso de
Graduação em Engenharia de Petróleo da
Universidade Federal do Rio Grande do Norte.**

ORIENTADORA: Prof. Dra. Vanessa Cristina Santanna

NATAL/RN, NOVEMBRO de 2014

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Vanessa Cristina Santanna

Orientadora – UFRN

Prof. Dr. Marcos Allyson Felipe Rodrigues

Membro – UFRN

Prof. Dr. Lindemberg de Jesus Nogueira Duarte

Membro – UFRN

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Engenheiro de Petróleo pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Aprovado em, _____ de novembro de 2014.

Agradecimentos

A Deus, criador do universo.

À família, por todo o apoio necessário nas minhas vitórias e derrotas do dia a dia, pelo amor e compreensão que sempre tiveram.

Ao meu Pai, por todas as conversas incentivando os meus estudos.

À minha orientadora, professora Dra. Vanessa Cristina Santanna, por toda sua paciência e conhecimentos compartilhados.

Aos meus amigos, pelos agradáveis momentos de descontração, importantes em todas as atividades. Aos meus colegas de curso, pelas divisões de atividades, caronas e conversas durante todos os semestres.

À Petrobras, por todos os incentivos concedidos através do PRH – PB 221.

Enfim, a todos que me ajudaram nessa difícil caminhada.

RESUMO

O investimento em atividades exploratórias no mar brasileiro tem gerado novas descobertas, algumas delas em reservatórios carbonáticos, onde a molhabilidade é favorável ao óleo, diferentemente dos reservatórios areníticos, que em sua maioria são molháveis à água. A molhabilidade influi decisivamente na produção e recuperação do óleo, e conseqüentemente, na economicidade dos projetos. Nos últimos anos diversos pesquisadores vêm estudando os efeitos da molhabilidade e heterogeneidade da rocha na produção e recuperação de óleo. No entanto, ainda persistem muitas lacunas de conhecimento e divergências a respeito do assunto. Um método importante para projetar corretamente melhores recuperações e prever suas performances é a embebição espontânea, que refere-se ao deslocamento da fase não-molhante pela fase molhante, por meios de forças capilares e/ou forças gravitacionais. Como existem condições desfavoráveis como altas tensões interfaciais e altas viscosidades, usa-se os tensoativos para reduzir essas forças e auxiliar na recuperação. Neste trabalho, fez-se um levantamento bibliográfico e verificou-se a influência de vários parâmetros na recuperação do óleo por embebição em rocha calcária. Foram analisados o tipo de tensoativo usado (catiônico, aniônico ou não-iônico), a sua concentração, a saturação inicial de água, as metodologias utilizadas por cada autor e outros aspectos considerados importantes. Foi constatado que os tensoativos não-iônicos obtiveram melhores recuperações em amostras sem saturação de água inicial e em concentrações abaixo da concentração micelar crítica (c.m.c.). Enquanto que os aniônicos obtiveram melhores performances em amostras com saturação de água conata e em concentrações acima da c.m.c. Os tensoativos catiônicos também melhoraram as recuperações em sistemas com saturação de água inicial, mas não com o mesmo destaque dos aniônicos.

Palavras-chave: Molhabilidade, Recuperação avançada, Embebição Espontânea, Tensoativo, Tensão interfacial.

ABSTRACT

Investment in exploration activities in the Brazilian sea has generated new discoveries, some in carbonate reservoirs and most of these are oil-wet, unlike the sandstone reservoir, that most of these are water-wet. The wettability has a decisive influence on production and oil recovery, as a consequence, in project's economy. In recent years many researchers have been studying the effects of wettability and heterogeneity of the rock in the production and oil recovery. However, there are still many knowledge gaps and disagreements on the matter. One important to properly design improved recovery methods and to predict their performances is the spontaneous imbibition, which refers to the process of spontaneous displacement of non-wetting phase by wetting phase through capillary forces and/or gravitational forces. As there are unfavorable conditions such as high viscosity and high interfacial tension, the surfactant is used to reduce these forces and assist in recovery. In this work was made a literature review and verified the influence of various parameters on the oil recovery by imbibition in limestone. It was analyzed the type of surfactant used (cationic, anionic or nonionic), its concentration, initial water saturation, the methodologies used by each author and other aspects considered important. It has been found that nonionic surfactants obtained better recoveries in samples without connate water saturation and at concentrations below of critical micelle concentration (c.m.c). The anionic surfactants had better performances in samples with initial water saturation and above of c.m.c. The cationic surfactants also improved recoveries in systems with initial water saturation, but not with the same influence of anionics.

Keywords: Wettability, Advanced recovery, spontaneous imbibition, surfactant, interfacial tension.

ÍNDICE

Capítulo 1

1. Introdução.....	1
--------------------	---

Capítulo 2

2. Aspectos teóricos.....	3
2.1. Petróleo.....	3
2.2. Rochas Reservatório.....	4
2.2.1. Arenitos.....	4
2.2.2. Rochas Carbonáticas.....	5
2.3. Molhabilidade.....	5
2.4. Embebição.....	7
2.4.1. Embebição em escala de laboratório.....	8
2.5. Métodos Especiais de Recuperação: Métodos Químicos.....	10
2.6. Tensoativos.....	10
2.6.1. Definição.....	10
2.6.2. Classificação.....	11
2.6.2.1. Tensoativos Iônicos.....	11
2.6.2.1.1. Tensoativos Aniônicos.....	12
2.6.2.1.2. Tensoativos Catiônicos.....	12
2.6.2.1.3. Tensoativos Anfóteros.....	13
2.6.2.2. Tensoativos Não iônicos.....	13
2.6.3. Comportamento dos tensoativos em solução.....	13
2.6.4. Ação dos tensoativos na alteração da molhabilidade.....	15

Capítulo 3

3. Metodologia.....	18
---------------------	----

Capítulo 4

4. Resultados e Discussões.....	19
4.1. Artigo de Babadagli e Yaman Boluk (2004)	19
4.1.1. Amostras Utilizadas.....	19
4.1.2. Fluidos.....	19
4.1.3. Metodologia.....	20
4.1.4. Resultados.....	20
4.2. Artigo de Babadagli (2005)	22
4.2.1. Amostras Utilizadas.....	22
4.2.2. Fluidos.....	23
4.2.3. Metodologia.....	24
4.2.4. Resultados.....	24
4.3. Artigo de Artigo de Høgenesen, et al., (2006)	27
4.3.1. Amostras Utilizadas.....	27
4.3.2. Fluidos.....	27
4.3.3. Metodologia.....	28

4.3.4. Resultados.....	28
4.4. Artigo de Babadagli (2006)	31
4.4.1. Amostras Utilizadas.....	31
4.4.2. Fluidos.....	31
4.4.3. Metodologia.....	32
4.4.4. Resultados.....	32
4.5. Artigo de H. Karimaie e O. Torsaeter (2007)	33
4.5.1. Amostras Utilizadas.....	33
4.5.2. Fluidos.....	33
4.5.3. Metodologia.....	34
4.5.4. Resultados.....	34
4.6. Artigo de Hazim H. Al-Attar (2009)	36
4.6.1. Amostras Utilizadas.....	36
4.6.2. Fluidos.....	37
4.6.3. Metodologia.....	37
4.6.4. Resultados.....	38
4.7. Artigo de Pons-Jiménez, et al., (2014)	39
4.7.1. Amostras Utilizadas.....	39
4.7.2. Fluidos.....	40
4.7.3. Metodologia.....	40
4.7.4. Resultados.....	40

Capítulo 5

5. Metodologia otimizada proposta.....	43
6. Conclusões e Recomendações.....	44
5.1 Conclusões.....	44
5.2 Recomendações.....	45
7. Referências Bibliográficas.....	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Desenho esquemático de acumulação de petróleo. Fonte: Thomas et al., 2001.....	4
Figura 2. Ângulo de contato em um sistema rocha/água/óleo. Fonte: Rosa et al., 2006.....	6
Figura 3. Distribuição mais comum dos fluidos nos poros de uma rocha. Fonte: Rosa et al., 2006.....	7
Figura 4. Distribuição dos fluidos nos poros da rocha, em caso dela ser molhada preferencialmente pelo óleo (Rosa et al., 2006)	7
Figura 5. Processo de embebição. Fonte: Rosa et al. (2006)	8
Figura 6. Célula de embebição. Fonte: Adaptado de Babadagli (2005)	9
Figura 7. Representação da molécula de um tensoativo. Fonte: Gomes (2009a).....	11
Figura 8. Classificação dos tensoativos. Fonte: Fernandes (2005)	11
Figura 9. Estrutura geral de um tensoativo catiônico. Fonte: Gurgel(2000)	12
Figura 10. Comportamento do tensoativo em solução.....	14
Figura 11. Comportamento dos tensoativos antes da concentração micelar crítica (Daltin, 2011)	14
Figura 12. Comportamento dos tensoativos antes da concentração micelar crítica (Daltin, 2011)	14
Figura 13. Gráfico da Tensão superficial x concentração do tensoativo, usado para determinação da c.m.c. Fonte: Santanna, 2014.....	15
Figura 14. A diminuição da tensão superficial facilita o espalhamento do fluido na superfície (Daltin, 2011)	16
Figura 15. Adsorção de um tensoativo não iônico em superfície, tornando-a mais hidrofílica (Adaptado de Daltin, 2011)	16
Figura 16. Adsorção de um tensoativo aniônico em superfície, tornando-a mais hidrofílica (Adaptado de Daltin, 2011)	17
Figura 17. Cátions solúveis, originários da dissolução de um sal, facilitando aproximação dos tensoativos aniônicos (Adaptado de Daltin, 2011)	17

Figura 18. Curvas de recuperação ($S_{wi} = 0$). Fonte: Babadagli e Yaman Boluk, 2004...	21
Figura 19. Curvas de recuperação ($S_{wi} > 0$). Fonte: Babadagli e Yaman Boluk, 2004...	21
Figura 20. Embebição espontânea utilizando óleo 1 e o calcário 1, com diferentes fluidos. Fonte: (Adaptado de Babadagli, 2005)	25
Figura 21. Embebição espontânea utilizando óleo 1 e o calcário 2, para diferentes fluidos. Fonte: (Adaptado de Babadagli, 2005)	25
Figura 22. Embebição espontânea utilizando o óleo 2 e o calcário 3, comparando casos $S_{wi}=0$ com $S_{wi}>0$. Fonte: (Adaptado de babadagli, 2005)	26
Figura 23. Tensão interfacial x concentração do tensoativo C12TAB a 40°C (Høgnesen, et al., 2006)	28
Figura 24. Curvas de recuperação para as amostras E5a e E5b. (Høgnesen, et.,al., 2006)	29
Figura 25. Curvas de recuperação para as amostras M5 e M6 (Høgnesen, et al., 2006)	29
Figura 26. Curva de recuperação para a amostra M1 (Høgnesen, et al., 2006)	30
Figura 27. Comparação da recuperação pelo topo e pelos lados da amostra E5a (Høgnesen, et al., 2006)	30
Figura 28. Comparação da recuperação pelo topo e pelos lados da amostra M1 (Høgnesen, et al., 2006)	31
Figura 29. Curvas de recuperação para os testes 1 e 2 (H. Karimaie e Torsaeter, 2007)	35
Figura 30. Curvas de recuperação para os testes 4 e 5 (H. Karimaie e Torsaeter, 2007)	35
Figura 31. Curvas de recuperação para os testes 6, 7, 8 e 9. (H. Karimaie e Torsaeter, 2007)	36

Figura 32. Tensão interfacial x concentração do tensoativo não iônico (Hazim H. Al-Attar, 2009)	37
Figura 33. Curvas de recuperação usando o Tensoativo não iônico. (Hazim H. Al-Attar, 2009)	33
Figura 34. Curvas de recuperação usando solução alcalina. (Hazim H. Al-Attar, 2009)	33

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Tensoativos utilizados no experimento. Fonte: (Babadagli e Yaman Boluk, 2004)	19
Tabela 2. Resumo dos valores de recuperação. Fonte:(Babadagli e Yaman Boluk, 2004).....	22
Tabela 3. Rochas utilizadas no experimento. (Babadagli, 2005)	23
Tabela 4. Fluidos usados no experimento (Babadagli, 2005)	23
Tabela 5. Características dos óleos (Babadagli, 2005)	23
Tabela 6. Fases óleo-Aquosas (Babadagli, 2005)	24
Tabela 7. Detalhes das amostras usadas (Høgnesen, et al., 2006)	27
Tabela 8. Testes realizados, mostrando valores de concentração do tensoativo e tensões interfaciais, assim como as densidades dos fluidos. (Høgnesen, et al., 2006).....	27
Tabela 9. Detalhes das recuperações para cada tensoativo usado. (Babadagli, 2006).....	32
Tabela 10. Informações das amostras em cada processo realizado (H. karimaie e Torsaeter, 2007)	33
Tabela 11. Tensões interfaciais em cada teste realizado (H. karimaie e Torsaeter, 2007)	34
Tabela 12. Detalhes das amostras utilizadas no experimento (Hazim H. Al-Attar, 2009).....	36
Tabela 13. Detalhes dos Fluidos (Hazim H. Al-Attar, 2009)	37
Tabela 14. Comparações das recuperações entre salmoura, tensoativo e solução alcalina. (Hazim H. Al-Attar, 2009)	39
Tabela 15. Detalhes das amostras (Ponz-Jiménezo, et al., 2014)	39

Tabela 16. Resultados das recuperações para os testes 1 e 2 (Ponz-Jiménezo, et al., 2014)	41
Tabela 17. Frações do óleo antes e depois da embebição (Ponz-Jiménezo, et al., 2014)	41
Tabela 18. Energias de interação entre moléculas de Resinas e Alfaltenos na presença do tensoativo (Ponz-Jiménezo, et al., 2014)	42

1. Introdução

Sabe-se que a quantidade de óleo produzido inicialmente devido a energia natural do reservatório é chamada de recuperação primária. No entanto, essa energia não é suficiente para atingir valores de recuperações satisfatórios. Duas linhas gerais são seguidas para minorar os efeitos da energia primária: suplementá-la com energia secundária através da injeção de certos fluidos em poços selecionados, como a injeção de água; e reduzir as resistências viscosas e/ou capilares por meio de métodos especiais, como o aquecimento ou injeção de tensoativos (Rosa et al., 2006).

Um dos mecanismos empregados para melhorar a recuperação de óleo é a injeção de solução de tensoativo, pois são capazes de interagir quimicamente com o fluido injetado e o fluido do reservatório, alterando a molhabilidade, diminuindo as forças interfaciais entre a água e o óleo, ampliando a eficiência de deslocamento e consequentemente aumentando o fator de recuperação (Obregón, 2001; Babadagli, 2005).

Na engenharia de petróleo, a molhabilidade é a tendência da rocha reservatório preferencialmente estar em contato com um determinado fluido em um sistema bifásico ou multifásico. No caso de um sistema rocha/óleo/água, a molhabilidade descreve a preferência da rocha de estar em contato com a água ou o óleo na presença do outro fluido (Agbalaka, 2008). Vários métodos são usados para medir a molhabilidade da rocha, entre eles estão os métodos quantitativos tais como: a medição de ângulos de contato e o teste de embebição Amott-Harvey (Faerstein, 2010).

Este trabalho trata de uma revisão bibliográfica de vários artigos, publicados entre 2004 e 2014, sobre o método de embebição espontânea em rochas calcárias, com o objetivo de propor uma metodologia otimizada para os ensaios de embebição. A metodologia proposta irá indicar os melhores parâmetros para a caracterização do processo e assim obter resultados mais representativos, em escala de laboratório, da recuperação de petróleo com solução de tensoativo. No levantamento bibliográfico foram analisados os valores de recuperação atingidos por cada experimento, as metodologias utilizadas e todos os parâmetros que influenciam na recuperação, como tensões interfaciais e concentrações dos tensoativos.

Esse trabalho está dividido em 6 capítulos. Esta introdução referente ao capítulo 1; o capítulo 2 abrange os aspectos teóricos que fundamentam a compreensão do trabalho; o capítulo 3 relata a metodologia utilizada no trabalho; o capítulo 4 mostra os resultados encontrados na revisão bibliográfica com as devidas discussões; o capítulo 5 apresenta uma metodologia otimizada do processo de embebição em rocha calcária, e o capítulo 6 apresenta as conclusões e recomendações para futuros trabalhos

2. Aspectos teóricos

Neste capítulo, serão discutidos os aspectos teóricos que fundamentam a compreensão do trabalho.

2.1. Petróleo

Petróleo é o nome dado às misturas naturais de hidrocarbonetos que podem ser encontrados no estado sólido líquido ou gasoso, a depender das condições de temperatura e pressão a que estejam submetidas, sendo geralmente encontrado no estado líquido. O petróleo tanto pode aparecer em uma única fase ou se apresentar em mais de uma fase em equilíbrio (Rosa et al., 2006).

As propriedades dos fluidos e das rochas que compõem os reservatórios de petróleo devem ser, de preferência, determinadas experimentalmente em análises de laboratório. Em algumas situações, no entanto, por motivos econômicos ou operacionais, isso não se torna possível (Rosa et al., 2006). Devido a esta dificuldade, geralmente, são utilizadas as propriedades físicas ao invés das químicas para definir as principais características do petróleo, dentre elas a cor, viscosidade, densidade e a pressão no ponto de bolha (Curbelo, 2006).

Para que ocorra o acúmulo do petróleo, são necessárias algumas condições. A rocha geradora contendo material orgânico; temperatura adequada, pressão adequada e tempo para que aconteça a maturação e geração do petróleo; estruturas de migração entre a rocha geradora e a rocha reservatório, capacidade de armazenamento nos seus espaços vazios (poros) e contendo as armadilhas de acumulação (traps); e por fim as rochas selantes ou capeadoras, que têm como principal característica a baixa permeabilidade, formando uma barreira que interpõe a passagem do fluido (Thomas et al., 2001). Na Figura 1, mostra-se um desenho esquemático da acumulação do petróleo.

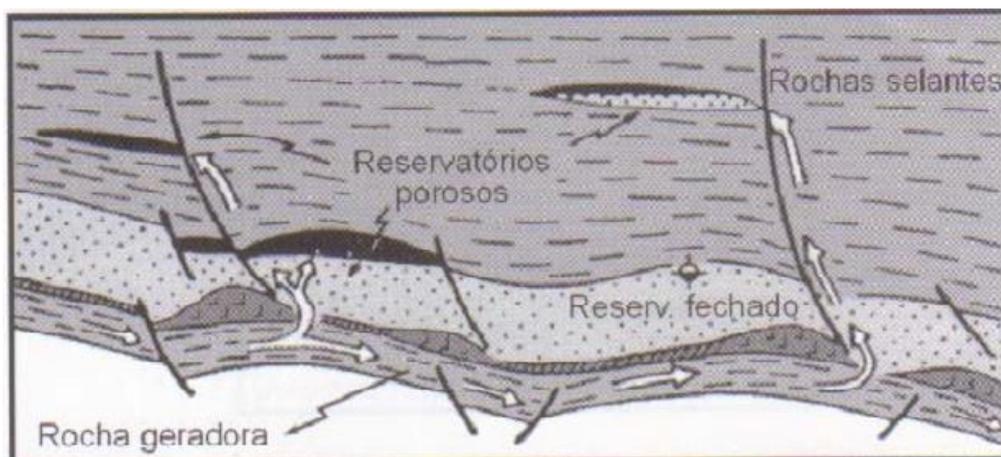


Figura 1. Desenho esquemático de acumulação de petróleo. Fonte: Thomas et al., 2001.

2.2. Rochas reservatório

A maioria dos depósitos comerciais de petróleo ocorre em reservatórios formados por rochas sedimentares clásticas e não clásticas, principalmente em arenitos e calcários. Entretanto, vários outros tipos de rocha podem apresentar porosidade suficiente para serem localmente importante como reservatórios (Rosa et al., 2006).

2.2.1. Arenitos

Os arenitos são as mais frequentes rochas reservatório encontradas no mundo. Eles podem ser espessos, atingindo várias centenas de metros de espessura, e podem apresentar grande continuidade lateral. Sua porosidade pode ser de dois tipos, intergranular e por fraturas. A intergranular é decorrente do espaço vazio remanescente depois que a porosidade inicial foi reduzida pela cimentação, essa porosidade inicial é influenciada principalmente pelo grau de seleção dos grãos de areia. Se estes forem um pouco arredondados e aproximadamente de mesmo tamanho, formarão agregados com porosidade entre 35 a 40 %. Se as dimensões das partículas forem muito variadas, a porosidade será pequena. De maneira geral, a cimentação e as irregularidades de grãos diminuem o valor da porosidade inicial de valores entre 30 e 40 % para 10 e 20 %. A porosidade por fraturas é resultante de alguns processos geológicos subsequentes a convecção dos sedimentos em rocha (Rosa et al., 2006).

2.2.2. Rochas carbonáticas

Rochas carbonáticas são os calcários, as dolomitas e aquelas intermediárias entre os dois. Reservatórios dessas rochas diferem em vários aspectos daqueles dos arenitos. A porosidade é provavelmente localizada, tanto lateral quanto verticalmente, dentro de uma camada. Por outro lado, seus poros podem ser bem maiores que os do arenito, o que lhe concede uma grande permeabilidade. A porosidade de uma rocha carbonatada pode ser primária ou secundária. A primária é aquela que se desenvolveu durante a deposição do material sedimentar; a secundária é oriunda de alguns processos geológicos que acontecem após a deposição dos materiais sedimentares (Rosa et al., 2006).

A classificação das rochas carbonatadas depende dos componentes mineralógicos essenciais que formam a rocha, ocorrendo em diferentes proporções e promovendo a classificação de calcários, onde há o predomínio da calcita (CaCO_3), e dolomitos, onde o predomínio é da dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]. Também, associados e em nível de baixa porcentagem, podem ocorrer outros carbonatos tais como a siderita (FeCO_3), ankerita [$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$], ankerita normal – [$\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$] e Magnesita (MgCO_3) (Souza e Vidal, 2005).

2.3. Molhabilidade

A molhabilidade da rocha contribui decisivamente na produção e recuperação de petróleo por injeção de água e, conseqüentemente, na economicidade dos projetos. Isso ocorre tanto em reservatórios carbonáticos de baixa permeabilidade como em reservatórios carbonáticos estratificados, em reservatórios naturalmente fraturados, e até mesmo em reservatórios areníticos de alta permeabilidade (Faerstein, 2010).

O correto entendimento da molhabilidade é de suma importância para o processo de recuperação de petróleo. No entanto, ela é de difícil determinação, pois o processo de corte de plugues e de preparação dos ensaios em laboratório pode alterar as características de molhabilidade (Allen e Roberts, 1993).

Uma das maneiras de determinação da molhabilidade é o cálculo do ângulo de contato, que por definição é o ângulo (variando entre 0 e 180°) medido no líquido mais denso. Quando esse ângulo de contato é menor que 90°, diz-se que o líquido

mais denso molha preferencialmente o sólido e quando é maior diz-se que o líquido menos denso molha preferencialmente o sólido (Rosa et al., 2006).

A Figura 2 mostra um desenho esquemático de um sistema de equilíbrio de forças na interface óleo/água/sólido. Onde σ_{wo} é a tensão interfacial entre a água e o óleo, σ_{sw} é a tensão interfacial entre o sólido e a água e σ_{so} a tensão entre o sólido e o óleo.

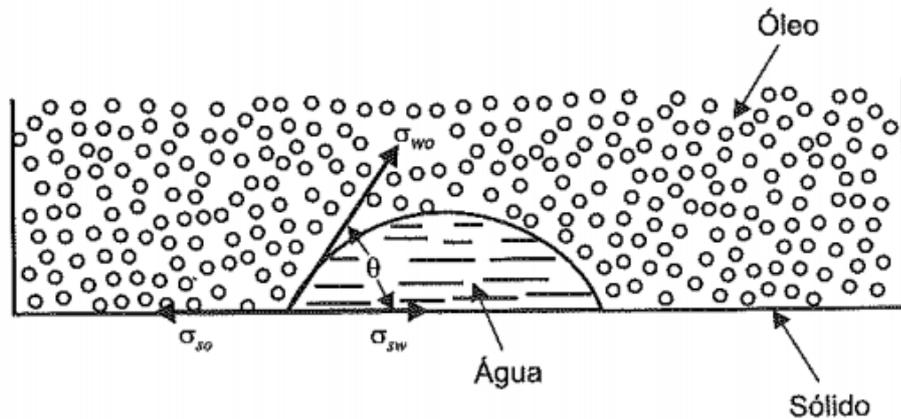


Figura 2. Ângulo de contato em um sistema rocha/água/óleo. Fonte: Rosa et al., 2006.

Percebe-se que nesse caso, o sólido tende a ser molhável pela água (líquido mais denso), pois o ângulo de contato se mostra menor que 90° .

Nos reservatórios de petróleo, observa-se que a rocha, na maioria dos casos, é molhada preferencialmente pela água em presença do óleo, e nunca pelo gás. Assim, a água estaria nas paredes dos poros, isto é, junto aos grãos que compõem a rocha, o gás em uma zona central, já que apresenta a menor tendência de molhabilidade à água, e o óleo em uma zona intermediária entre a água e o gás (Rosa et al., 2006).

Na Figura 3, mostra-se um desenho esquemático da distribuição mais comum dos fluidos nos poros de uma rocha.

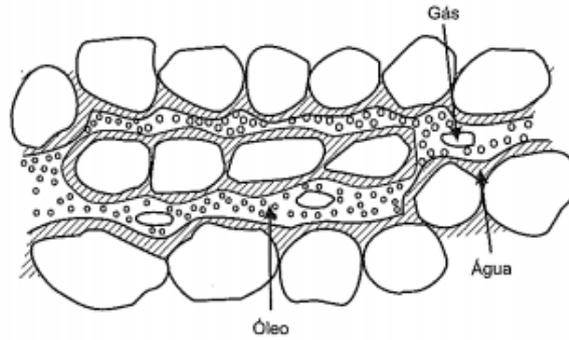


Figura 3. Distribuição mais comum dos fluidos nos poros de uma rocha. Fonte: Rosa et al., 2006.

Apesar da maioria dos reservatórios tenderem a ser molháveis pela água, existem os casos em que a rocha é molhada preferencialmente pelo óleo, caso da maioria das rochas carbonáticas. Nesses casos, a distribuição dos fluidos ficaria da forma mostrada na Figura 4.

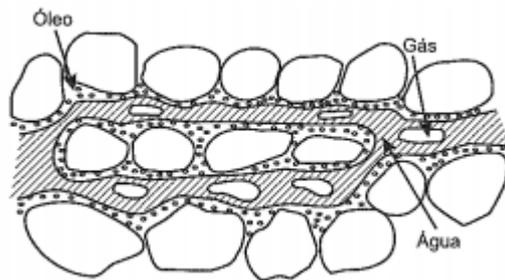


Figura 4. Distribuição dos fluidos nos poros da rocha, em caso dela ser molhada preferencialmente pelo óleo. Fonte: Rosa et al., 2006.

2.4. Embebição

Diz-se que um capilar sofreu um processo de embebição quando houve aumento da saturação do fluido que o molha preferencialmente a um outro fluido. Por outro lado, o capilar sofreu um processo de drenagem quando houve redução da saturação do fluido que o molha (Rosa et al., 2006).

Ao se mergulhar um capilar em um líquido, o líquido subirá ou descerá dentro do capilar, conforme molhe ou não, preferencialmente o capilar. Para exemplificar, na figura 5A tem-se um exemplo de um processo de embebição, já que o capilar, molhado preferencialmente pela água em relação ao ar (percebe-se pela Figura 5B, onde o ângulo de contato da água com o capilar é menor que 90°), teve sua saturação de água aumentada,

ou seja, o capilar estava saturado com ar, e a água ascendeu no seu interior até uma determinada altura.

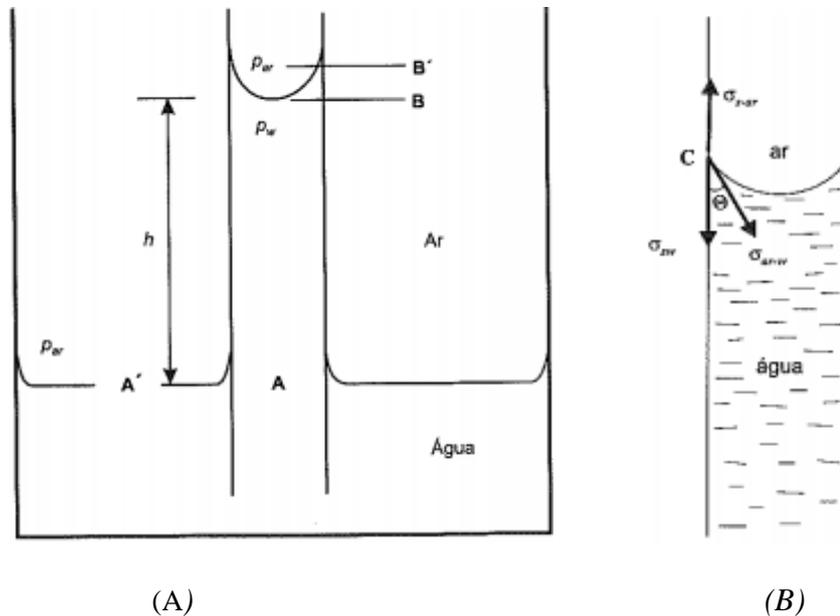


Figura 5. Processo de embebição. Fonte: Rosa et al., 2006.

Os conceitos de embebição aplicam-se também a um meio poroso real, durante a vida produtiva dos reservatórios de petróleo, na grande maioria dos casos, injeta-se água com o objetivo de aumentar a sua recuperação final de óleo. Nesses casos, se a água molha preferencialmente a rocha, ocorrem processos de embebição, já que a água tenderá a preencher os capilares (Rosa et al., 2006).

O papel de embebição foi reconhecido em numerosos tipos de processos de recuperação, incluindo injeção de água em reservatórios heterogêneos, recuperação térmica por injeção de vapor através da embebição de água condensada, e injeção alternada de água e gás (Morrow e Mason, 2001).

2.4.1. Embebição em escala de laboratório

A embebição espontânea em escala de laboratório é um importante auxílio para a recuperação do petróleo. A análise dos parâmetros que influenciam a absorção capilar

espontânea usando diferentes fluidos para a embebição é crucial para projetar corretamente melhores métodos de recuperação e prever as suas performances.

Dois dos atributos positivos são a identificação da características do reservatório e as condições que afetam a embebição. A análise adequada desses fatores ajudam a prever e melhorar a recuperação. A Figura 6 mostra um esquema geral de uma célula de embebição.

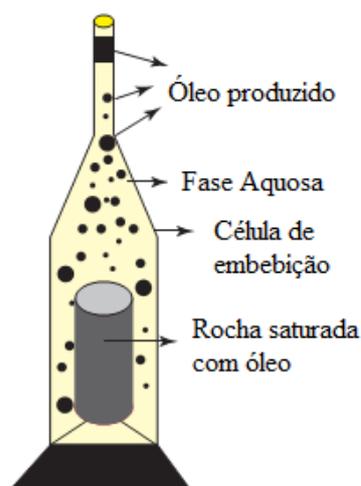


Figura 6. Célula de embebição. Fonte: Adaptado de Babadagli, 2005.

Em um sistema óleo/água, como mostrado na Figura 6, se a rocha for molhada preferencialmente pela água, ela tem uma tendência natural para penetrar (embeber) na matriz e as forças de gravidade reforçam a embebição capilar. O óleo então é deslocado pela água. Já em um sistema em que a rocha seja molhada preferencialmente pelo óleo, as forças capilares se opõem à penetração de água para dentro da matriz e o deslocamento só é possível se a força motriz (gravidade) vence a resistência definida em termos de "pressão capilar limite". Isso só é possível para a matriz de elementos de um determinado tamanho (grandes blocos). Segue-se que dificilmente o óleo é expulso pela água em um reservatório que seja molhado pelo óleo (Al-Lawati e Saleh, 1996).

Pela dificuldade de recuperação por injeção de água em reservatórios molhados preferencialmente por óleo, os métodos adicionais, tais como a injeção de tensoativos, capazes de alterar a molhabilidade da matriz, devem ser considerados para aumentar a eficácia do processo de embebição capilar (Babadagli, 2001; Adibhatla e Mohanty, 2008).

Durante o processo de produção do petróleo, o fluxo de fluidos no meio poroso é determinado por forças capilares, forças gravitacionais e forças viscosas. Em experiências de embebição estática, as forças viscosas contribuem de forma menos significativa em comparação com a gravidade e as forças capilares, sendo por diversas vezes negligenciadas (Morrow, 2001).

2.5. Métodos Especiais de Recuperação: Métodos Químicos

Estão agrupados como métodos químicos alguns processos em que se pressupõe uma interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório. Dentre eles estão a injeção de solução de polímeros, injeção de solução de tensoativos, injeção de microemulsão e a injeção de solução salina (Thomas, 2001).

A injeção de tensoativos é um dos processos em que moléculas anfifílicas são injetadas para reduzir a tensão interfacial entre os fluidos no meio poroso. Na verdade, ao se adicionar um tensoativo à água de injeção, está sendo realizado um deslocamento miscível com água, pois as tensões interfaciais são reduzidas devido à afinidade do tensoativo pela água e pelo óleo, promovendo a miscibilidade entre as mesmas e aumentando a eficiência de deslocamento (Lange, 1999).

2.6. Tensoativos

2.6.1. Definição

Tensoativos são caracterizados por serem uma molécula anfifílica. Uma extremidade dessa molécula é atraída pela água (extremidade hidrofílica) e a outra é atraída pelo óleo (extremidade oleofílica). É essa natureza atrativa dupla dos tensoativos que os capacita a solubilizar o óleo e a água (Rosa et al., 2006).

Na Figura 7, tem-se a representação da estrutura de uma molécula de tensoativo.

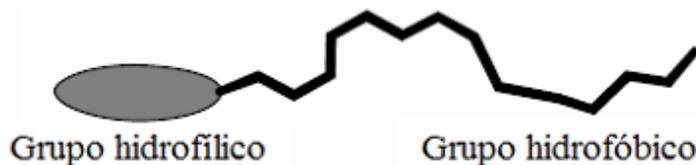


Figura 7. Representação da molécula de um tensoativo. Fonte: Gomes, 2009a.

Cada parte da estrutura do tensoativo tem diferente solubilidade nos diversos solventes e tende a orientar a interface entre as duas fases, o grupo hidrofílico fica voltado para a parte polar (aquosa) e o grupo hidrofóbico para a parte apolar (oleosa), formando um filme interfacial cujas propriedades mecânicas estão ligadas às propriedades tensoativas. A estabilidade deste filme depende da natureza dos grupos hidrofílicos que formam o tensoativo. Estes tensoativos são responsáveis pela adsorção de moléculas tensoativas nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido de um dado sistema (Silva, 2011).

2.6.2. Classificação

Os tensoativos podem ser classificados em dois grupos de acordo com a natureza da porção hidrofílica em iônico e não iônicos (Fernandes, 2005). Na Figura 8 tem-se a representação esquemática dos tipos de tensoativos.

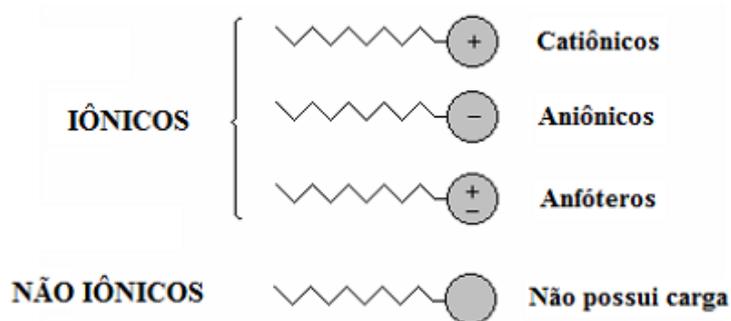


Figura 8. Classificação dos tensoativos. Fonte: Fernandes, 2005.

2.6.2.1. Tensoativos Iônicos

Os tensoativos iônicos são classificados de acordo com a estrutura do grupo hidrofílico em que o meio aquoso se dissocia em íons (ânions ou cátions). Através do fenômeno da adsorção estes tensoativos produzem um efeito antiestático, as cargas que

podem ser negativas (aniônico) ou positivas (catiônico), não conseguindo a neutralidade. Dessa forma, as cargas dos tensoativos iônicos tendem a se repelirem na superfície, e constituem um mecanismo de estabilidade em sistemas dispersos (Bezerra, 2012).

2.6.2.1.1. Tensoativos Aniônicos

Os tensoativos aniônicos apresentam em sua constituição carga negativa, característica dos ânions e constituem a parte ativa em água (Borsato, 2004). Além da carga negativa já presente na parte polar da molécula, essa região possui átomos de oxigênio (de alta eletronegatividade) que atraem elétrons dos carbonos e hidrogênios vizinhos, aumentando ainda mais a polaridade negativa dessa região. Portanto, por apresentar dois efeitos que, somados, concentram cargas, a parte polar desse tipo de tensoativo apresenta alta polaridade e alta capacidade de atração de moléculas de água. Isso faz com que os tensoativos aniônicos sejam muito solúveis em água (Daltin, 2011).

2.6.2.1.2. Tensoativos Catiônicos

Os tensoativos catiônicos possuem, em solução aquosa, um ou vários grupos ionizáveis que produzem íons carregados positivamente na superfície ativa. Embora se tenha conhecimento de muitos tensoativos catiônicos, os sais quaternários de amônio são os mais conhecidos. No entanto, o nitrogênio, por ser mais eletronegativo que o carbono, atrai parcialmente os elétrons envolvidos nessa ligação. Como elétrons apresentam carga negativa, esse efeito neutraliza parcialmente a carga positiva do tensoativo, reduzindo a polaridade da região polar do tensoativo. (Daltin, 2011). A Figura 9 mostra uma estrutura geral de um tensoativo catiônico.

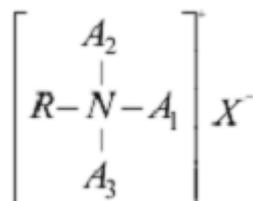


Figura 9. Estrutura geral de um tensoativo catiônico. Fonte: Gurgel, 2000.

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

2.6.2.1.3. Tensoativos Anfóteros

Esses tensoativos apresentam uma molécula de caráter duplamente iônico que tem suas características aniônicas ou catiônicas influenciadas pelo pH do meio. Geralmente, para valores de pH inferiores a 4, tais tensoativos atuam como catiônicos; para valores entre 4 e 9, atuam como não-iônicos; e para valores de pH entre 9 e 10, eles funcionam como tensoativos aniônicos (Gomes, 2009a).

2.6.2.2. Tensoativos Não-iônicos

Os tensoativos não-iônicos não apresentam carga verdadeira em sua parte polar, são constituídos por substâncias cujas moléculas, em solução aquosa, não se ionizam. Seus poderes hidrófilos provêm da presença de grupos polares do tipo éter (R-O-R), álcool (R-OH), carbonila (R-CO-R) ou mesmo amina (R-NH-R). Exemplos comuns deste tipo de tensoativo são o nonilfenol etoxilados, os álcoois graxos etoxilados e o propileno glicol etoxilado (Lange, 1999).

2.6.3. Comportamento dos tensoativos em solução

Por apresentarem uma parte polar, ligada a uma parte apolar, os tensoativos tendem a ser mais estáveis nas superfícies, sejam elas entre líquidos (óleo-água, onde adquirem maior estabilidade), líquido-sólido ou líquido ar (Daltin, 2011). A figura 10 mostra o comportamento inicial do tensoativo em solução.

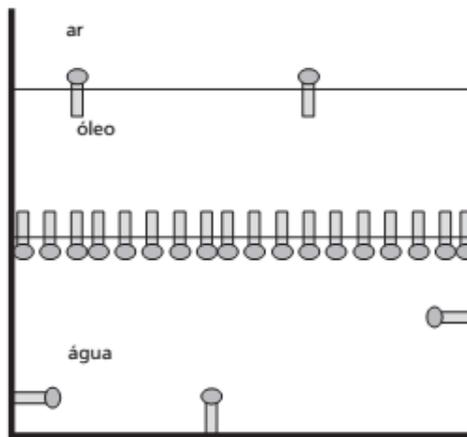


Figura 10. Comportamento do tensoativo em solução (Daltin, 2011).

Quando aumenta-se a concentração do tensoativo em solução, suas moléculas tendem a ocupar toda a área das superfícies, até um momento que não encontram mais espaço. A partir desse momento, as moléculas em solução são mais estáveis quando se conectam entre si, iniciando o processo de formação de micelas. A concentração em que começa a formação das micelas é chamada de concentração micelar crítica (c.m.c) (Daltin, 2011). As figuras 11 e 12, mostram o comportamento dos tensoativos com o aumento da concentração.

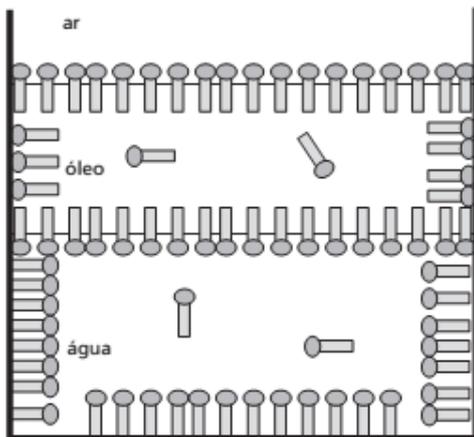


Figura 11. Comportamento dos tensoativos antes da concentração micelar crítica (Daltin, 2011).

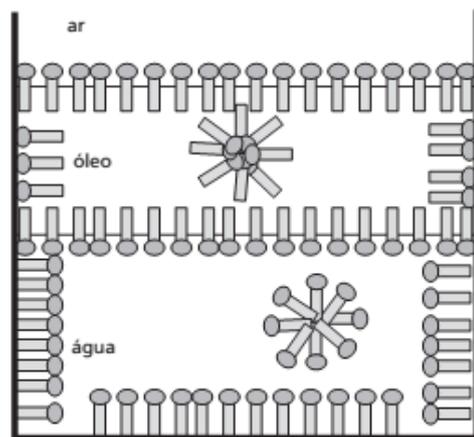


Figura 12. Comportamento dos tensoativos após à concentração micelar crítica (Daltin, 2011).

A concentração micelar crítica é a mais importante propriedade físico-química de um tensoativo, pois representa a barreira entre concentrações em que as moléculas têm

comportamento diferente, sendo de fundamental importante seu conhecimento para que se possa entender as aplicações possíveis de cada tensoativo (Daltin, 2011).

A c.m.c. pode ser determinada através do gráfico da concentração de tensoativo em função da tensão superficial, onde obtêm-se duas retas e a intersecção corresponde à c.m.c. A Figura 13 mostra de forma geral esse método.

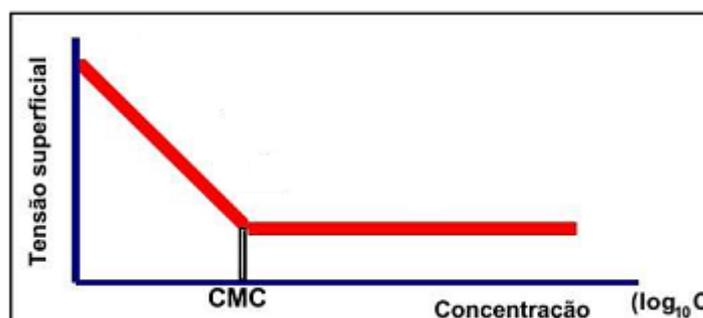


Figura 13. Gráfico da Tensão superficial x concentração do tensoativo, usado para determinação da c.m.c. Fonte: Santanna, 2014.

2.6.4. Ação dos tensoativos na alteração da molhabilidade

Os tensoativos podem atuar na alteração da molhabilidade de uma superfície principalmente por dois efeitos: diminuição da tensão superficial da água, e adsorção na superfície do sólido (Daltin, 2011).

Quando um tensoativo é dissolvido em água e migra para as superfícies (sejam elas água-ar ou água-sólido), ocorre uma separação parcial das moléculas de água da superfície entre si. Agora, as moléculas de água têm novos vizinhos pelos quais não têm tanta atração. As forças de atração são reduzidas entre essas moléculas da superfície. A tensão superficial é reduzida quanto mais moléculas de tensoativo estiverem localizadas na superfície (até atingir o máximo de moléculas, quando chega na c.m.c.), separando as moléculas de água e “perfurando” a superfície líquida. (Daltin, 2011). A figura 14 mostra o aumento a molhabilidade da água ao sólido, com a diminuição da tensão superficial.

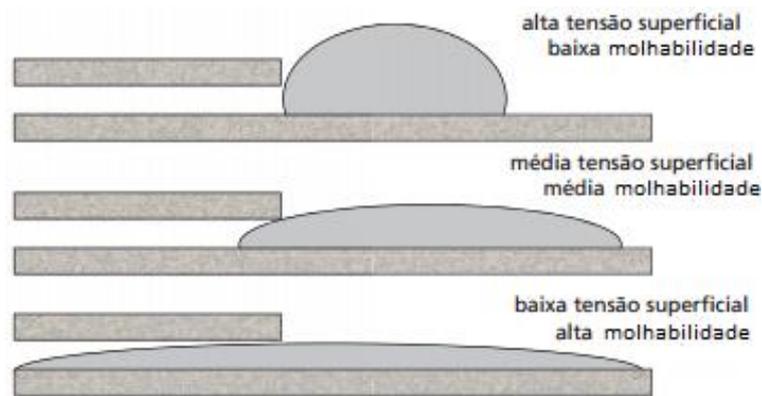


Figura 14. A diminuição da tensão superficial facilita o espalhamento do fluido na superfície (Daltin, 2011).

A adsorção dos tensoativos nas superfícies sólidas podem ocorrer principalmente por dois mecanismos: atração (ou repulsão) eletrostática, onde superfícies eletricamente carregadas interagem com a parte polar do tensoativo (caso dos iônicos) ou por repulsão hidrofóbica, onde ocorre repelência da parte hidrofóbica do tensoativo pela solução aquosa (caso dos não iônicos), tornando a superfície mais hidrofílica, dependendo da sua organização em solução (Daltin, 2011). A figura 15, mostra um esquema geral da adsorção de um tensoativo não iônico em superfície.

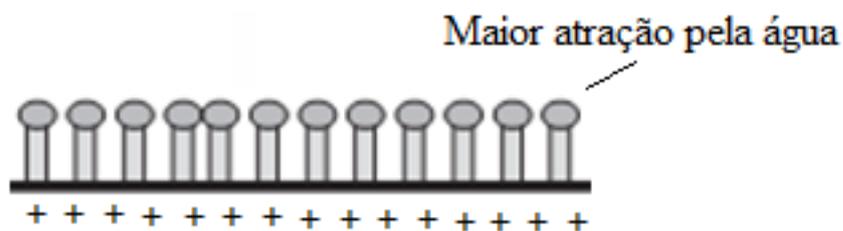


Figura 15. Adsorção de um tensoativo não iônico em superfície, tornando-a mais hidrofílica (Adaptado de Daltin, 2011).

Observa-se que por não apresentarem carga verdadeira na parte polar, os tensoativos não iônicos podem ficar mais compactados em superfície, por cargas semelhantes não se repelirem entre si (Daltin, 2011). A figura 16, mostra um esquema geral da adsorção de um tensoativo não iônico em superfície.

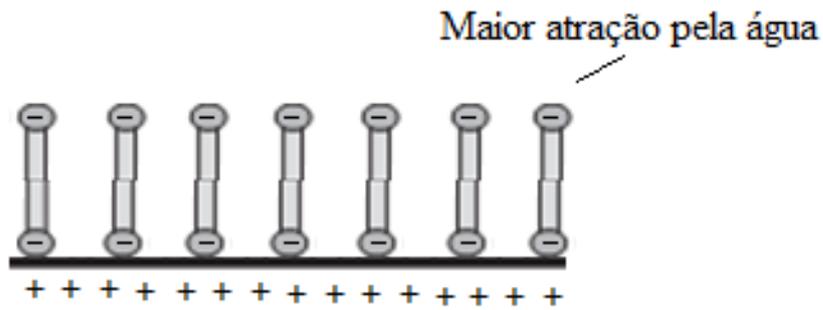


Figura 16. Adsorção de um tensoativo aniônico em superfície, tornando-a mais hidrofílica (Adaptado de Daltin, 2011).

Observa-se que para tornar a superfície com maior atração pela água, os tensoativos aniônicos necessitam formar uma bicamada de tensoativo (chamada de admicelas) (Daltin, 2011), o que pode indicar que os tensoativos aniônicos precisam ser usados em maiores concentrações para uma possível alteração de molhabilidade da superfície.

Por apresentarem carga na parte polar, os tensoativos iônicos tendem a sofrer uma leve repulsão entre si, o que impede a aproximação das moléculas, íons solúveis, originários da dissociação de um sal, tornam essa aproximação mais fácil, aumentando o empacotamento (Daltin, 2011). A figura 17 mostra um exemplo de cátions da dissolução de um sal, ajudando moléculas de um tensoativo aniônico a ficarem mais próximas.

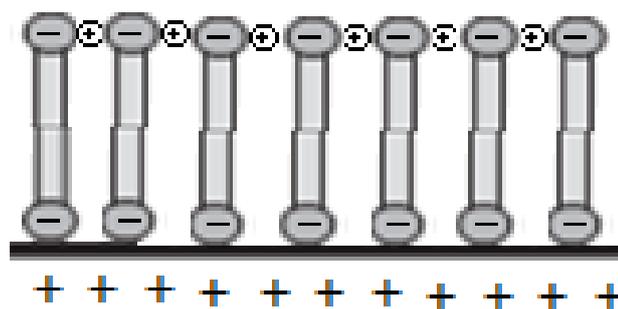


Figura 17. Cátions solúveis, originários da dissolução de um sal, facilitando aproximação dos tensoativos aniônicos (Adaptado de Daltin, 2011).

2. Metodologia

A metodologia adotada no presente trabalho caracteriza-se por um levantamento bibliográfico sobre o uso de tensoativos em processos de embebição espontânea em rocha calcária, mecanismo muito importante na recuperação de petróleo nesse tipo de rocha reservatório. Analisou-se os experimentos de artigos lançados desde 2004, até os mais atuais. Fez-se uma análise dos parâmetros que mais influenciam a recuperação do óleo no processo de embebição espontânea, com foco no tipo de tensoativo utilizado, na sua concentração, o valor da tensão interfacial, na saturação de água conata e a metodologia utilizada por cada autor. Ao final, se propôs uma metodologia otimizada do processo.

4.0. Resultados e Discussões

Neste capítulo, apresenta-se os resultados obtidos nos artigos analisados, iniciando do mais antigo (2004) e finalizando no mais recente (2014), mostrando os fluidos usados nos experimentos, as características das amostras e as metodologias utilizadas.

4.1. Artigo de Babadagli e Yaman Boluk (2004)

4.1.1. Amostras utilizadas

As amostras usadas foram plugues de calcário, com porosidades entre 20 a 30 % e permeabilidades entre 3 e 5 mD.

4.1.2. Fluidos

A Tabela 1 mostra os tensoativos usados no experimento, denominados de S1 a S5, com seus respectivos tipos, concentrações e tensões interfaciais.

Tabela 1. Tensoativos utilizados no experimento. Fonte: Babadagli e Yaman Boluk, 2004.

Tensoativos (concentração)/tipo	TI (dyn/cm)	CMC
S1 (0.01%) / A	7.1	Abaixo
S1 (0.1%) / A	1.25	Acima
S2 (0.1%) / C	0.5	Acima
S3 (0.1%) / A-N Mistura	1.1	Abaixo
S3 (0.5%) / A-N Mistura	0.35	Acima
S4 (0.1%) / N	5	Abaixo
S5 (0.2%) / N	1.75	Abaixo

A=Aniônico; C=Catiônico ; N=Não iônico

O óleo usado no processo é leve, com viscosidade igual a 17 cp.

4.1.3. Metodologia

Experimentos de embebição espontânea foram realizados tanto em plugues saturados 100 % com óleo, como contendo água conata ($S_w > 0$). Para os casos em que havia água conata, as amostras secas foram totalmente saturadas com água salgada (3 % de NaCl) e a solução salina foi drenada por óleo a uma velocidade de injeção constante de 1 cm³/min. Em todas as experiências, o mesmo tipo de óleo foi utilizado e as experiências foram conduzidas em temperatura ambiente. As amostras saturadas de óleo (com ou sem água inicial) foram imersas em uma célula de embebição graduada. A recuperação por embebição capilar foi monitorada com o tempo. Cada amostra de rocha foi usada apenas uma vez para evitar qualquer possível mudança na molhabilidade devido ao processo de limpeza.

4.1.4. Resultados

Tem-se os casos sem saturação inicial de água (Figura 18) e com saturação inicial de água (Figura 19). Observa-se que na condição $S_{wi} = 0$, os tensoativos não-iônicos obtiveram melhores recuperações, que foram os casos do S4 e S5, com recuperação de 30,6 % e 29 % respectivamente. Já nos casos com $S_{wi} > 0$, os tensoativos aniônicos se destacaram, principalmente S1, chegando a uma recuperação de 19 %. Os outros tensoativos tiveram recuperações menores até dos que a salmoura obteve.

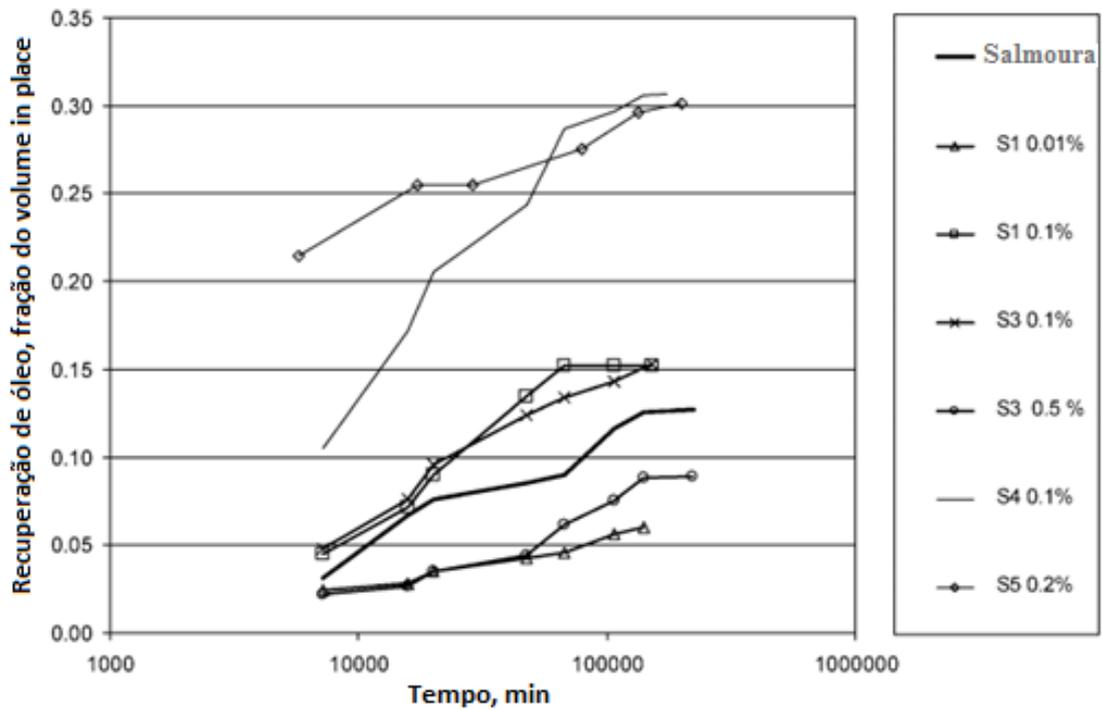


Figura 18. Curvas de recuperação ($S_{wi} = 0$). Fonte: Babadagli e Yaman Boluk, 2004.

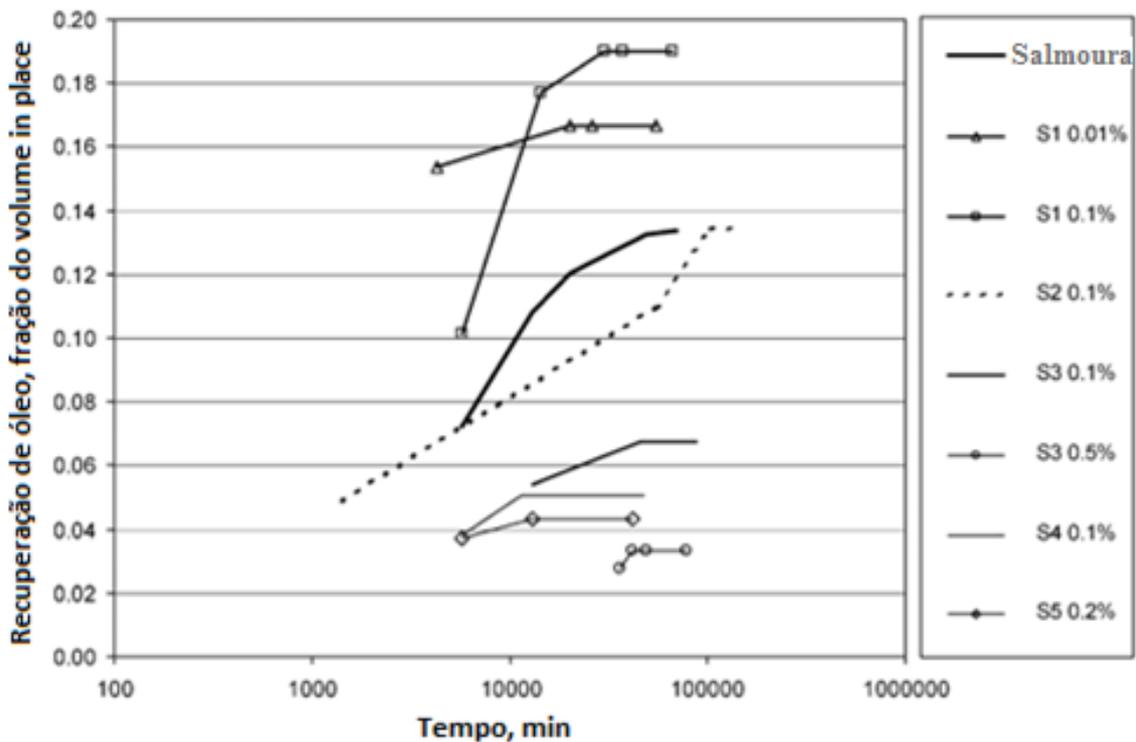


Figura 19. Curvas de recuperação ($S_{wi} > 0$). Fonte: Babadagli e Yaman Boluk, 2004.

A Tabela 2, mostra o resumo da performance dos tensoativos, comparando os casos com $S_{wi} = 0$ com o $S_{wi} > 0$.

Tabela 2. Resumo dos valores de recuperação. Fonte: Babadagli e Yaman Boluk, 2004.

Tensoativo (concentração)/tipo	TI(tensão interfacial) (Dina/cm)	c.m.c.	Rec (%)	
			Swi > 0	Swi = 0
S1 (0,01 %) / A	7,1	Abaixo	16,6	6
S1 (0,1 %) / A	1,25	Acima	19	15,2
S2 (0,1 %) / C	0,5	Acima	13,4	-
S3 (0,1 %) / A-N	1,1	Abaixo	6,7	15,2
S3 (0,5 %) / A-N	0,35	Acima	3,3	8,8
S1 (0,1 %) / N	5	Abaixo	5	30,6
S1 (0,2 %) / N	1,75	Abaixo	4,3	29
Salmoura	14		13,5	13,5

A: aniônico / C: Catiônico / N: Não iônico / N-A: Mistura N com A

Percebe-se que os tensoativos não-iônicos obtiveram as melhores recuperações para os casos em que a saturação de água conata era nula, e em concentrações abaixo da c.m.c. O oposto aconteceu com os aniônicos e com os catiônicos, que melhoraram suas recuperações nos casos $S_{wi} > 0$, e em concentrações acima da c.m.c., com maior destaque para os aniônicos. Uma possível explicação para os resultados obtidos, é o fato dos tensoativos não iônicos ao adsorverem uma camada na superfície da rocha, já podem torna-la mais hidrofílica (requerendo menores concentrações), no caso dos aniônicos, a adsorção só torna a superfície mais hidrofílica quando uma bicamada é formada na superfície (requerendo uma maior concentração). Nos casos $S_{wi} > 0$, a presença dos íons da dissociação da salmoura (água conata), pode ter ajudado na compactação das moléculas dos tensoativos iônicos, enquanto que atrapalhou a adsorção dos tensoativos não iônicos.

4.2. Artigo de Babadagli (2005)

4.2.1. Amostras utilizadas

A Tabela 3, apresenta as amostras usadas no experimento, com as respectivas permeabilidades, porosidades e dimensões. Observa-se que o calcário 1 foi retirado da superfície, enquanto que os calcários 2 e 3, de uma formação produtora.

Tabela 3. Rochas utilizadas no experimento. Fonte: Babadagli, 2005.

Amostras	Características	K(mD)	ϕ (%)	Comprimento(cm)	Diâmetro(cm)
Calcário 1	Retirado da superfície	17	19	5	2.5
Calcário 2	Retirado de uma zona produtora	7	16	7.5	2.5
Calcário 3	Retirado de uma zona produtora	10	28	7.5	2.5

4.2.2. Fluidos

A Tabela 4 mostra os tipos de fluidos usados. Apresenta-se a concentração da salmoura, o tipo de tensoativo e a sua concentração micelar crítica (c.m.c.).

Tabela 4. Fluidos usados no experimento. Fonte: Babadagli, 2005.

Fluidos	Tipo	c.m.c.(%)
Salmoura	3% NaCl	
Tensoativo 1	Não iônico (TRITON X100)	2.2%
Tensoativo 2	Aniônico (Diol)	0.05%

A Tabela 5 indica os óleos utilizados, com suas respectivas viscosidades e massas específicas.

Tabela 5. Características dos óleos. Fonte: Babadagli, 2005.

Óleo	Viscosidade(cP)	Densidade(g/mL)
Óleo 1	6	0.81
Óleo 2	19	0.83

A Tabela 6 mostra os pares de fluidos e seus valores de c.m.c., concentração e tensão interfacial.

Tabela 6. Fases óleo-Aquosas. Fonte: Babadagli, 2005.

Fase óleo-aquosa	c.m.c. (%)	Concentração de tensoativo e TI(Tensão interfacial) correspondente aos pares dos fluidos.
Óleo 1 - Tensoativo 1	2.2	Abaixo c.m.c. (1%, 11 dina/cm)
Óleo 2 - Tensoativo 2	0.05	Abaixo c.m.c. (0.01%, 7 dina/cm) Acima c.m.c. (0.1%, 1 dina/cm)

4.2.3. Metodologia

Os plugues foram secos por um dia em estufa (a 80 °C) e totalmente saturados com óleo, sob vácuo, durante 24 horas à temperatura ambiente. Para as amostras com saturação inicial de água, o mesmo procedimento foi repetido com uma solução salina. Em seguida, a salmoura foi deslocada por óleo até não ser recuperada.

Depois de resinar e saturar os plugues, eles foram imersos em uma célula de embebição cheia com a fase aquosa (solução salina ou tensoativos) em posição vertical e expostos à embebição capilar à temperatura ambiente. A recuperação de óleo foi monitorada em função do tempo. A precisão foi de aproximadamente $\pm 0,1 \text{ cm}^3$.

4.2.4. Resultados

Inicialmente, na Figura 20, tem-se o calcário 1, retirado da superfície, sendo saturado com o óleo 1 (6 cP). Na embebição, foram feitos experimentos com a salmoura de tensão interfacial (TI) de 25 dina/cm, o tensoativo não-iônico com duas diferentes concentrações, uma com tensão interfacial de 11 dina/cm e a outra com 7 dina/cm. Observa-se que o tensoativo de maior concentração, ou seja, de menor TI, resultou em uma maior recuperação, chegando em torno de 10 %, enquanto a salmoura recuperou próximo de 4,5 %.

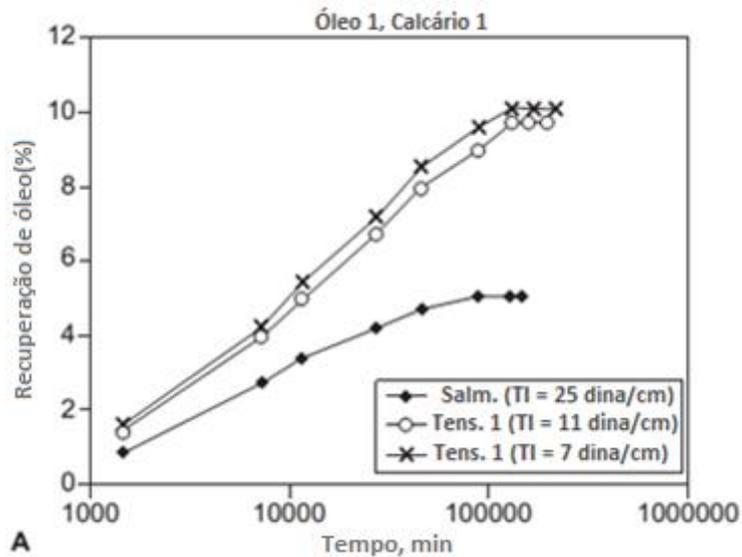


Figura 20. Embebição espontânea utilizando o óleo 1 e o calcário 1, com diferentes fluidos. Fonte: Adaptado de Babadagli, 2005.

A Figura 21, mostra que com a mudança da origem do calcário (retirado de uma zona produtora), obteve-se os melhores resultados. Novamente, o tensoativo não iônico resultou em uma recuperação mais rápida e melhor, em torno de 40 %, enquanto a salmoura recuperou por volta de 32 %.

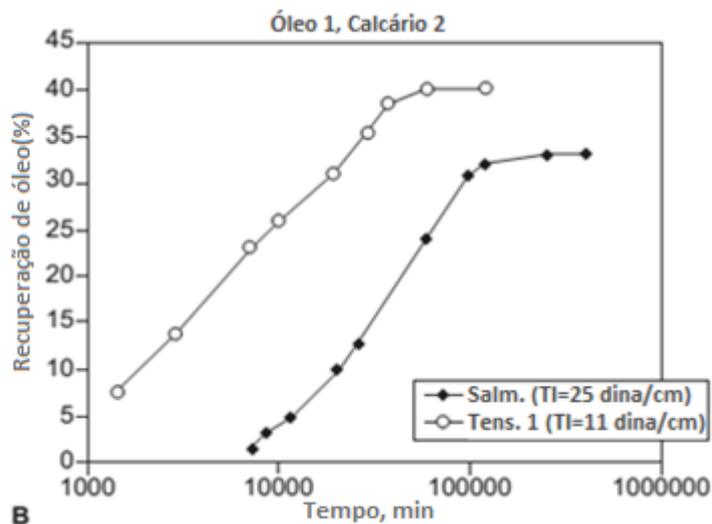


Figura 21. Embebição espontânea utilizando o óleo 1 e o calcário 2, para diferentes fluidos. Fonte: Adaptado de Babadagli, 2005.

Na Figura 22, foram feitos vários experimento com o tensoativo aniônico, comparando os casos $S_{wi} = 0$ e $S_{wi} > 0$. Percebe-se que para os casos $S_{wi} > 0$ obteve-se melhores recuperações, atingindo a máxima recuperação com uma concentração de 0.1 %, acima da c.m.c.

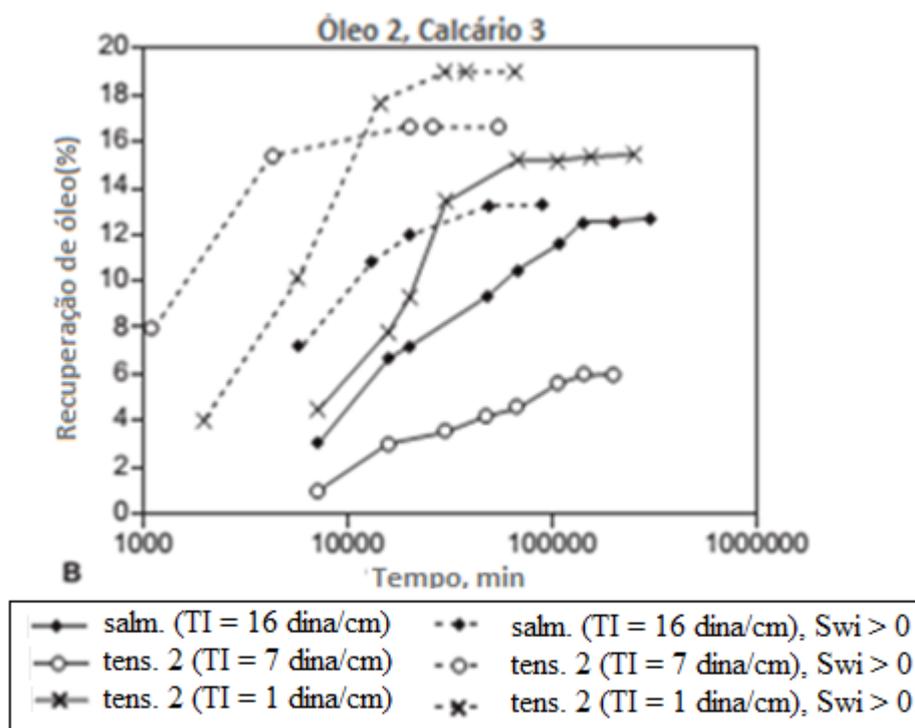


Figura 22. Embebição espontânea utilizando o óleo 2 e o calcário 3, para diferentes fluidos. Fonte: Adaptado de Babadagli, 2005.

Observa-se que a origem da rocha influenciou bastante na recuperação. A amostra retirada de uma zona produtora obteve os maiores valores de recuperação (como mostrado na Figura 21), isso pode ser atribuído às características de molhabilidade e adsorção. O tensoativo aniônico se destacou bem mais no caso $S_{wi} > 0$ do que quando não tinha saturação de água inicial e isso pode ser explicado pela alta solubilidade desse tipo de tensoativo em água. Os casos com menores tensões interfaciais obtiveram maiores recuperações.

4.3. Artigo de Høgnesen et al. (2006)

4.3.1. Amostras utilizadas

As amostras utilizadas foram de calcário retirado da superfície. A Tabela 7 indica as nomenclaturas, dimensões, porosidades, volumes porosos e permeabilidades de cada amostra.

Tabela 7. Detalhes das amostras usadas. Fonte: Høgnesen et al., 2006.

amostra	comprimento (cm)	diâmetro (cm)	ϕ	volume poroso (cm ³)	permeabilidade (mD)
E5a	5.86	3.495	0.48	27.25	1-3
E5b	2.62	3.495	0.48	12.19	1-3
M3	5.06	3.50	0.47	22.66	1-3
M5	4.52	3.50	0.47	20.38	1-3
M1	5.53	3.50	0.48	25.25	1-3

4.3.2. Fluidos

Usou-se um óleo bruto diluído com 40 % de heptano, apresentando massa específica de 0,805 g/cm³ e viscosidade de 2,5 cP, medidas na temperatura de 20°C.

O tensoativo usado no experimento foi o brometo de dodeciltrimetilamônio, de composição C₁₂H₂₅N(CH₃)Br, conhecido como C12TAB, um tensoativo catiônico. Sua c.m.c. é de 0,2 % em peso. Cada teste realizado, com a devida concentração de tensoativo utilizada e seus respectivos valores de tensão interfacial, está mostrado na Tabela 8.

Tabela 8. Testes realizados, mostrando valores de concentração do tensoativo e tensões interfaciais, assim como as densidades dos fluidos. Fonte: Høgnesen et al., 2006.

teste	amostra	ρ_o (g/cm ³)	ρ_w (g/cm ³)	concen. tens. (wt %)	TI (mN/m)
1	E5a	0.808	1.04	3.5	1.10
2	E5b	0.808	1.04	3.5	1.10
3	M3	0.808	1.02	1.0	0.63
4	M5	0.808	1.02	1.0	0.63
5	M1	0.808	1.01	0.6	0.40

A Figura 23 mostra o gráfico da tensão interfacial versus a concentração do tensoativo, analisada para escolher as devidas concentrações utilizadas no experimento.

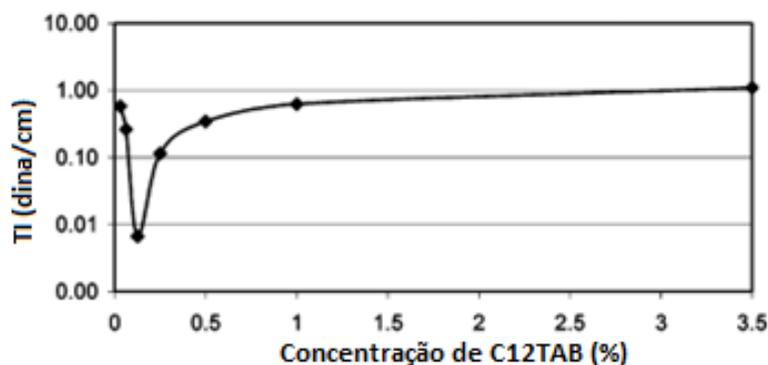


Figura 23. Tensão interfacial x concentração do tensoativo C12TAB a 40 °C. Fonte: Høgenesen et al., 2006.

4.3.3. Metodologia

Inicialmente, os plugues foram secados a 90 °C. Depois, foram saturados com óleo a uma temperatura de 50 °C por 5 dias. O procedimento de embebição foi feito a 40 °C, e o óleo produzido foi retirado da célula de embebição por seringas através de orifícios na parte superior da célula.

4.3.4. Resultados

Primeiramente, utilizou-se o tensoativo com concentração de 3,5% e TI de 1,1 mN/m. Pela Figura 24, percebe-se uma ótima recuperação de ambas amostras, para a E5b a recuperação foi de aproximadamente 90% e para a E5a 70%.

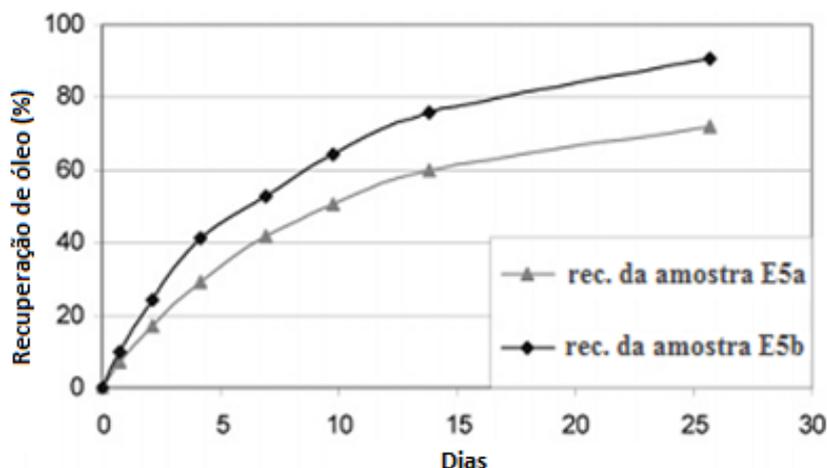


Figura 24. Curvas de recuperação para as amostras E5a e E5b. Fonte: Høgnesen et al., 2006.

Agora utilizando no experimento o tensoativo com uma concentração menor, de 1% e uma tensão de 0,63 mN/m. Mostra-se na Figura 25, que as recuperações foram menores que no primeiro caso, tendo resultados semelhantes nas duas amostras testadas. O plugue M3 resultou numa recuperação de aproximadamente 55% em quase 30 dias, enquanto o M5 com uma recuperação de 52 % em aproximadamente 42 dias.

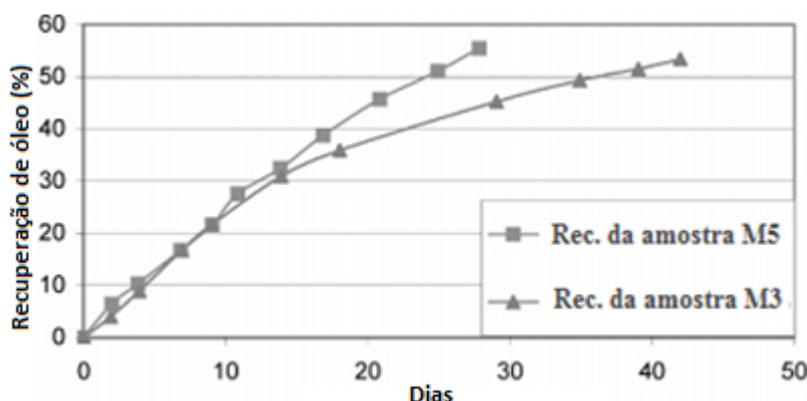


Figura 25. Curvas de recuperação para as amostras M5 e M6. Fonte: Høgnesen et al., 2006.

Para o próximo caso, usou-se uma concentração ainda menor de tensoativo 0,6 %, e uma TI de 0,40 mN/m. Mostra-se na Figura 26 que esse valor muito baixo de concentração do tensoativo foi prejudicial à recuperação, mesmo que com uma tensão interfacial menor. A amostra M1 teve uma recuperação cerca de 10,5 %, em quase 70

dias. Com esse valor de tensão, as forças de gravidade dominaram totalmente o mecanismo de fluxo do fluido, fazendo com que a recuperação fosse muito lenta.

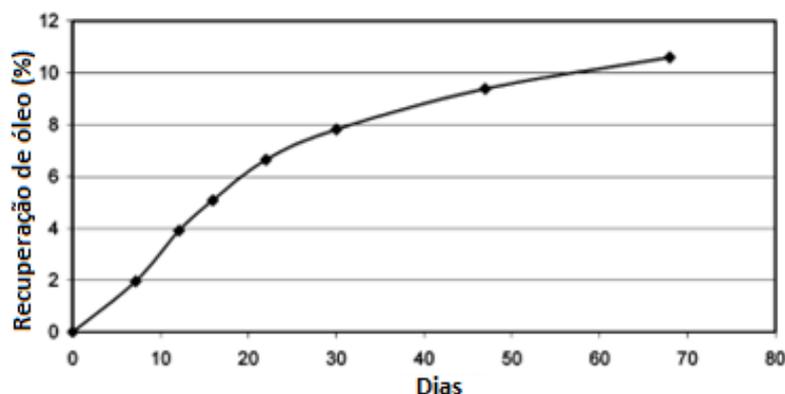


Figura 26. Curva de recuperação para a amostra M1. Fonte: Høgnesen et al., 2006.

Analisando as Figuras 27 e 28, percebe-se que quanto mais diminuiu-se a concentração do tensoativo, mais as forças de gravidade foram determinantes no fluxo do fluido. Inicialmente, na Figura 27, no caso da amostra E5a, quando a concentração foi de 3.5%, as forças capilares dominaram o processo, havendo um pico de recuperação em 1 dia nas outras superfícies da amostra, e no final as forças de gravidade dominaram, quando a produção passou a ser na superfície e no topo da amostra.

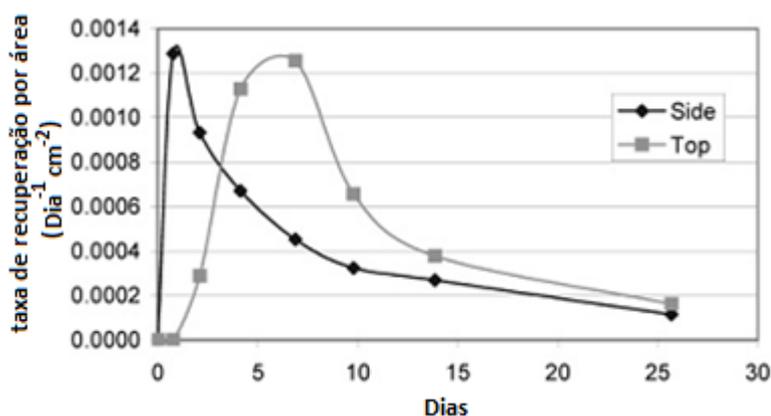


Figura 27. Comparação da recuperação pelo topo e pelos lados da amostra E5a. Fonte: Høgnesen et al., 2006.

Na Figura 28, no caso da amostra M1, com um valor bem menor de concentração 0,6%, a produção se deu quase que totalmente pelo topo, sendo o fluxo dominado por forças de gravidade.

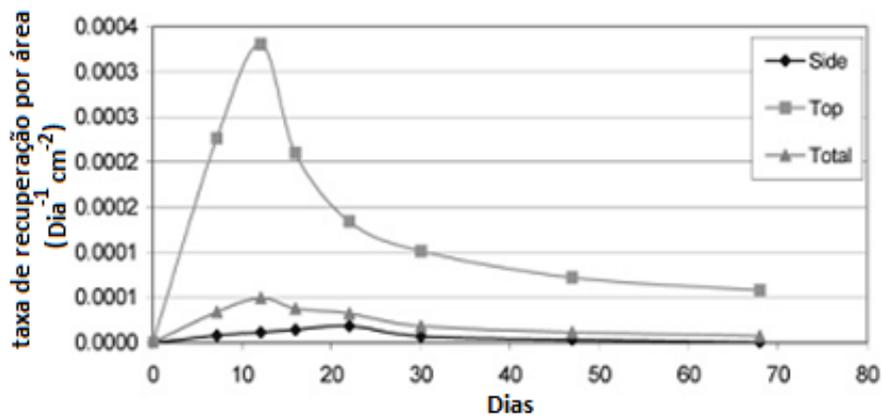


Figura 28. Comparação da recuperação pelo topo e pelos lados da amostra M1. Fonte: Høgnesen et al., 2006.

De maneira geral, percebe-se que a concentração do tensoativo influenciou decisivamente nos valores de recuperação, sendo o melhor resultado para o maior valor de concentração testado (3,5%), valor bem acima da c.m.c. O baixo valor de viscosidade do óleo (2,5 cP) pode ter sido um dos motivos para o alto valor da recuperação, em torno de 90%. Observa-se que no melhor resultado de recuperação, o processo é dominado por forças capilares, obtendo recuperações por todas as superfícies da amostra, como pode ser visto no caso da amostra E5a, na Figura 27. No caso do pior resultado de recuperação, percebe-se que as forças gravitacionais dominam o processo, e a recuperação se dá por sua maioria pela superfície de topo da amostra (Figura 28).

4.4. Artigo de Babadagli (2006)

4.4.1. Amostras Utilizadas

Os plugues utilizados foram amostras limpas de calcário, selecionadas de um mesmo núcleo não-fraturado de uma formação produtora de petróleo. Suas porosidades situam-se no intervalo entre 27 e 30 %, e suas permeabilidades no intervalo entre 2 e 4 mD.

4.4.2. Fluidos

- Usou-se óleo bruto com viscosidade de 18 cp (a 20 °C).
- Salmoura com 3% de NaCl.

- Usou-se tensoativos não-iônicos (N), aniônicos (A) e catiônicos (C) em várias concentrações e tensões interfaciais diferentes.

4.4.3. Metodologia

Para a limpeza, foi aplicado tolueno e etanol. Todas as amostras foram expostas ao mesmo procedimento de limpeza e utilizadas apenas uma vez para evitar possível mudança de molhabilidade devido ao processo.

Os experimentos de embebição espontânea foram realizados com amostras 100 % saturadas de óleo ($S_{wi} = 0$). Amostras saturadas com óleo foram imersas em uma célula de embebição. A recuperação foi monitorada com o tempo.

4.4.4. Resultados

Na Tabela 9, percebe-se que para o caso com saturação inicial de água nula, os tensoativos que resultaram em maiores recuperações foram os não-iônicos, com concentrações abaixo da c.m.c. Os tensoativos que resultaram em maiores recuperações foram o S5, não-iônico, de concentração 0,2 % e $TI = 2$ dina/cm, atingindo cerca de 29 % e o S10, também não-iônico, de concentração 0,01 e $TI = 7$ dina/cm. Os demais tensoativos tiveram desempenho semelhante ao da salmoura.

Tabela 9. Detalhes das recuperações para cada tensoativo usado. Fonte: Babadagli, 2006.

Tensoativo	Tipo	concentração(%)	Nome do tensoativo	TI(dyn/cm)	CMC	Rec(%)
S5	N	0.2	IGEPAL	1.75	Abaixo	29
S5	N	1	IGEPAL	1.25	Acima	10
S7	N	1	TRITON X100	1.5	Acima	14.5
S8	A	0.1	Sal de sódio sulfonado	3	Acima	10
S9	N	0.1	Etolixado	3.8	Abaixo	14
S10	N	0.01	Nonilfenol etoxilado	7	Abaixo	23
S10	N	0.1	Nonilfenol etoxilado	0.2	Acima	12.5
S11	C	0.5	C12TAB	2.2	Abaixo	17
S11	C	1	C12TAB	1.85	Acima	11
S12	A	0.07	NIAPROOF	3	Abaixo	6
S12	A	0.1	NIAPROOF	2.5	Abaixo	7
Salmoura		NaCl(3%)		14		13

É interessante destacar que as concentrações abaixo da c.m.c., mesmo que em tensões interfaciais maiores, resultaram em maiores recuperações, comparados aos acima

da c.m.c., como mostra os casos do S5, S10 e S11 (Tabela 9). Novamente, percebe-se que os tensoativos não-iônicos se destacaram na recuperação nos casos de $S_{wi} = 0$.

4.5. Artigo de Karimaie e Torsaeter (2007)

4.5.1. Amostras usadas

As amostras usadas foram plugues de calcário. A Tabela 10 mostra detalhes de cada amostra usada nos vários processos realizados.

Tabela 10. Informações das amostras em cada processo realizado. Fonte: Karimaie e Torsaeter, 2007.

Teste	k(mD)	ϕ (%)	L(cm)	Diâmetro (cm)	Volume poroso (cm ³)
1	10	21,0	13,0	6,62	94,48
2	10	21,0	13,0	6,62	94,48
3	1	16,0	38,0	6,62	191,8
4	10	16,0	5,0	3,81	14,01
5	10	16,0	5,0	3,81	14,01
6	0,5	17,3	4,5	3,81	8,86
7	0,5	19,6	5,36	3,81	11,98
8	0,5	14,4	4,91	3,81	8,05
9	0,5	20,0	4,96	3,81	11,3

4.5.2. Fluidos

- Salmoura com 3% de KCl.
- A solução de tensoativo para obter a diminuição da tensão interfacial tinha como composição: n-decano, solução salina (3,7% NaCl), dodecilsulfato de sódio e álcool iso-amílico: Tensoativo Aniônico Misturado com um Não iônico.

O valor de tensão interfacial para a salmoura foi de 35 mN/m, e para o tensoativo 0,035 mN/m. O valor em cada teste é dado na Tabela 11.

Tabela 11. Tensões interfaciais em cada teste realizado. Fonte: Karimaie e Torsaeter, 2007.

Teste	Tensão interfacial(TI) (mN/m)
1	0,057
2	35,0
3	0,057
4	0,057
5	35,0
6	0,057
7	0,057
8	0,057
9	0,057

4.5.3. Metodologia

A limpeza das amostras foram feitas usando metanol e tolueno. As amostras foram secas a 120 °C durante 48 h, em seguida, saturadas com óleo e deixadas em repouso por 2 dias. Por fim, as amostras saturadas foram colocadas em uma célula de embebição e as recuperações foram medidas com o tempo. Todo o processo ocorreu na pressão atmosférica.

4.5.4. Resultados

Nas Figuras 29 e 30, percebe-se que os testes 1 e 4, de menores tensões interfaciais, obtiveram recuperações bem maiores que a da salmoura. No teste 1, a recuperação foi de aproximadamente 50 %, e o teste 4 próximo a 40 %. A salmoura em ambos os testes recuperou próximo a 18 %.

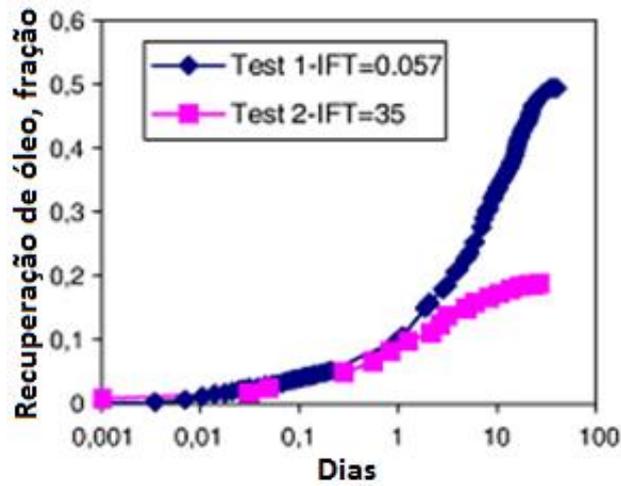


Figura 29. Curvas de recuperação para os testes 1 e 2. Fonte: Karimaie e Torsaeter, 2007.

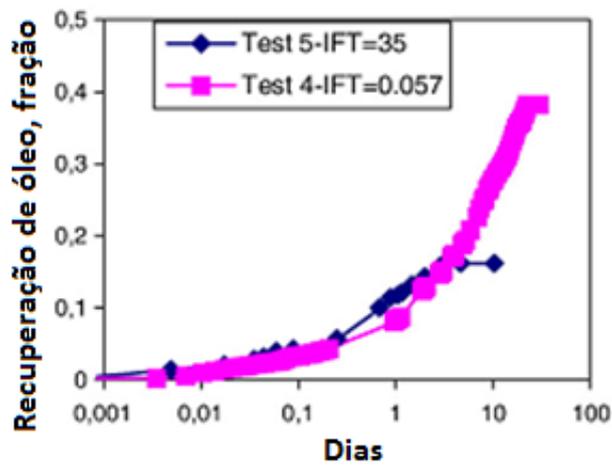


Figura 30. Curvas de recuperação para os testes 4 e 5. Fonte: Karimaie e Torsaeter, 2007.

Na Figura 31, observa-se que os testes 6, 7, 8 e 9, todos com o mesmo valor de tensão interfacial, tiveram resultados semelhantes de recuperação, todos próximos a 50 %.

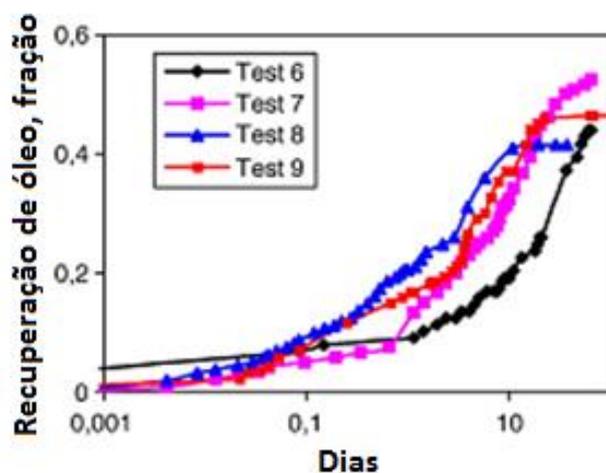


Figura 31. Curvas de recuperação para os testes 6, 7, 8 e 9. Fonte: Karimaie e Torsaeter, 2007.

Neste artigo, percebe-se que o tensoativo Aniônico/Não iônico foi eficiente na recuperação do processo de embebição. Todos os testes com o valor de tensão de 0,057 mN/m, resultaram em recuperações próximas a 50 %, enquanto que a salmoura recuperou em torno de 18 %.

4.6. Artigo de Al-Attar (2009)

4.6.1. Amostras usadas

Foram utilizadas amostras de calcário de um reservatório de petróleo nos Emirados Árabes. As dimensões das amostras e valores de porosidade, permeabilidade, saturação inicial de água são dados na Tabela 12.

Tabela 12. Detalhes das amostras utilizadas no experimento. Fonte: Al-Attar, 2009.

Amostra	L (cm)	Diâmetro (cm)	Volume poroso (cm ³)	Φ (%)	k (mD)	S _{wi} (%)
1	4,330	2,520	8,530	39,54	372,40	17,0
2	5,542	2,520	5,703	21,00	31,64	23,4
3	4,800	2,520	5,683	23,75	10,76	10,1
4	4,850	2,520	3,685	15,24	0,77	12,6
5	4,850	2,520	3,474	11,38	0,47	7,8
6	4,650	2,520	2,290	9,90	0,03	14,4

4.6.2. Fluidos

Foram utilizados como fluidos uma solução de salmoura, uma solução alcalina e um tensoativo não-iônico. As características dos fluidos são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13. Detalhes dos Fluidos. Fonte: Al-Attar, 2009.

Fluidos	Concentração	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade(cP)	TI(din/cm)
Salmoura	5.5%	0.996	1.15	33.75
Tensoativo	0.5%	1.012	2.00	0.8348
Solução alcalina	4%	1.042	2.15	3.1289
Óleo	-	0.832	3.81	-

A Figura 32 mostra o gráfico da tensão interfacial versus concentração de tensoativo.

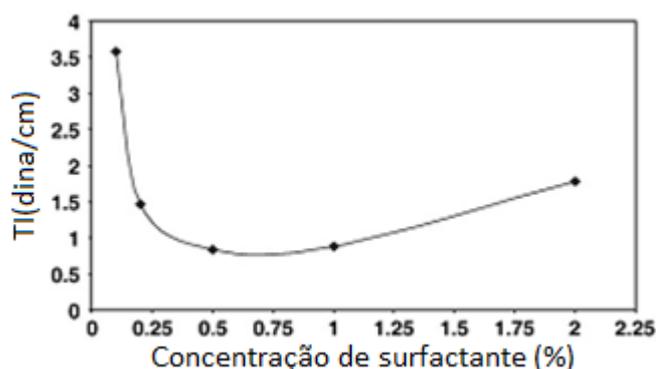


Figura 32. Tensão interfacial x concentração do tensoativo não-iônico. Fonte: Al-Attar, 2009.

4.6.3. Metodologia

As amostras foram limpas com tolueno e metanol, e depois secas em estufa. Em seguida, o óleo foi injetado em cada amostra, que antes já tinham sido 100% saturadas com NaCl 5,5%, até atingir saturação de água inicial (S_{wi}). Por fim, as amostras foram imersas em óleo por duas semanas à temperatura ambiente, para depois serem colocadas em uma célula de embebição (com tensoativo, salmoura ou solução alcalina), para realizarem o processo de embebição espontânea. A recuperação foi monitorada com o tempo.

4.6.4. Resultados

Primeiro, fez-se o experimento com o tensoativo não-iônico. Pela Figura 34, percebe-se que as recuperações não foram altas, a maior obteve-se com a amostra 1, que chegou a aproximadamente 16 %. Nas outras amostras, obtiveram-se recuperações abaixo dos 9 %.

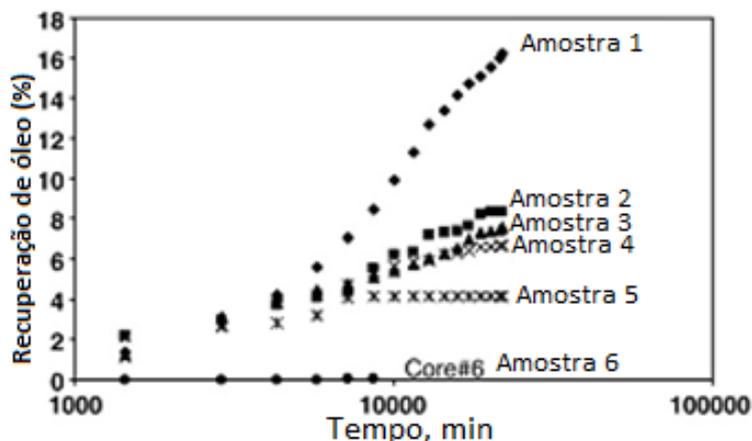


Figura 34. Curvas de recuperação usando o tensoativo não-iônico. Fonte: Al-Attar, 2009.

Na Figura 35, tem-se as recuperações usando a solução alcalina. As recuperações obtidas foram baixas, chegando no máximo próximo a 5 %.

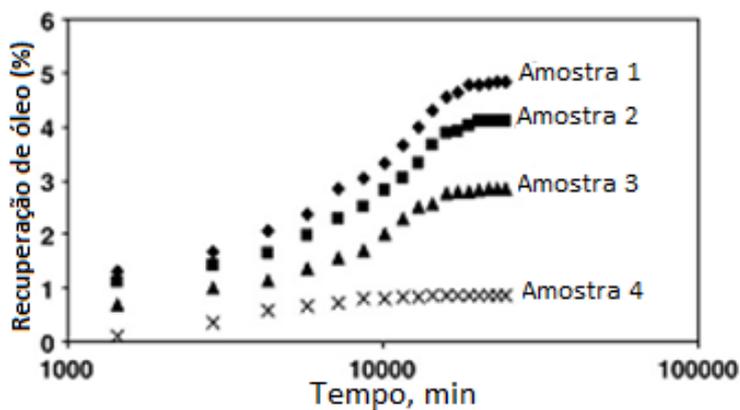


Figura 35. Curvas de recuperação usando solução alcalina. Fonte: Al-Attar, 2009.

O processo usando salmoura teve recuperações insignificantes. As comparações dos resultados para a salmoura, o tensoativo e a solução alcalina são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14. Comparações das recuperações entre salmoura, tensoativo e solução alcalina.

Fonte: Al-Attar, 2009.

Amostras	Salmoura	Tensoativo	Solução alcalina
1	vestígios	16.240	4.832
2	0	8.340	4.111
3	0	7.580	3.820
4	0	6.670	2.874
5	0	4.190	vestígios
6	0	vestígios	vestígios

De maneira geral, mais uma vez percebe-se que os tensoativos não-iônicos não apresentam altas recuperações na presença de saturação de água inicial. A salmoura não conseguiu recuperar praticamente nada, em nenhuma das amostras, o que prova a forte molhabilidade da rocha calcária ao óleo. Também observa-se que as recuperações foram diretamente proporcionais às permeabilidades e inversamente proporcionais à tensão interfacial.

4.7. Artigo de Pons-Jiménezo et al. (2014)

4.7.1. Amostras usadas

Usou-se nos experimentos amostras de calcário. As dimensões, permeabilidades e porosidades estão mostradas na Tabela 15.

Tabela 15. Detalhes das amostras. Fonte: Pons-Jiménezo et al., 2014.

Amostras	Diâmetro (cm)	L (cm)	k(mD)	Φ (%)
S-1	3,81	6,94	184	19,9
S-2	3,82	6,92	184	19,3
S-3	3,80	6,80	183	19,5
S-4	3,81	6,86	184	19,6
L-1	8,89	8,0	65,5	20,1
L-2	8,88	8,1	65,5	19,4

4.7.2. Fluidos

- O tensoativo utilizado foi o cloreto de dodeciltrimetilamônio, conhecido como C12TAB, um tensoativo catiônico.
- O óleo utilizado apresentava massa específica de $0,963 \text{ g/cm}^3$ e grau API igual a 15. Sendo considerado um óleo pesado.
- A salmoura apresentava 2% de NaCl.

4.7.3. Metodologia

As amostras L-1 e L-2 foram saturadas com óleo durante 1 dia, à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e sob uma pressão de 145 psi. As amostras S1, S2, S2 e S4 foram saturadas com óleo à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ e a pressão atmosférica.

Após arrefecidas até à temperatura ambiente, as amostras S foram colocadas em células graduadas de embebição espontânea, à uma temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Já as amostras L foram colocadas em um reator, à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de 145 psi. Para os dois grupos de amostras, foram feitos processos de embebição espontânea tanto com solução salina, quanto com solução de tensoativo a várias concentrações. Todos os sistemas foram mantidos à temperatura experimental (90 ou $150 \text{ }^\circ\text{C}$), durante 11 dias, e a recuperação de óleo foi monitorizada com o tempo.

Também foram feitas análises do óleo antes e depois do processo de embebição, para verificar efeitos da molhabilidade das amostras.

4.7.4. Resultados

Na Tabela 16, mostra-se os resultados das recuperações para as amostras S e L. Percebe-se que a salmoura recuperou 8,9 % para o teste 1 e 36 % para o teste 2. Com o incremento do tensoativo, as recuperações melhoraram de acordo com o aumento da concentração, atingindo o pico em uma concentração de 0,5 %, acima da c.m.c. obtendo 35.1 % para o teste 1 e 44 % para o teste 2.

Tabela 16. Resultados das recuperações para os testes 1 e 2. Fonte: Pons-Jiménez et al., 2014.

Teste	Amostra	C12TAB (%)	c.m.c	Rec (%)
Teste 1: Célula padrão, 90 °C e pressão atm.	S-1	0	-	8,9
	S-2	0,01	Abaixo	20,4
	S-3	0,05	Abaixo	31,5
	S-4	0,50	Acima	35,1
Teste 2: Reator, 150 °C e 145 psi.	L-1	0	-	36,0
	L-2	0.50	Acima	44,0

Na Tabela 17, tem-se a análise das frações do petróleo antes e depois do processo de embebição. É possível perceber que houve uma mudança na composição original do óleo, chegando a diminuir 6,8% da fração de resinas e 5,7% da fração dos asfaltenos. Isso indica que nesse caso, o tensoativo teve uma fraca alteração na molhabilidade da rocha, pois as frações de resinas e asfaltenos foram fortemente adsorvidas pelo calcário, sendo esses componentes os responsáveis pela molhabilidade da rocha ao óleo.

Tabela 17. Frações do óleo antes e depois da embebição. Fonte: Pons-Jiménez et al., 2014.

Análise	Fração de óleo	Estágio do óleo	
		Antes da Embebição	Depois da recuperação com C12TAB(0.5%)
SARA(%)	Saturados	20.65	31.00
	Aromáticos	21.02	23.18
	Resinas	35.48	28.65
	Asfaltenos(apartir de n-C7)	22.85	17.17

Apesar de não ter sido efetivo na alteração da molhabilidade da rocha, o tensoativo agiu desagregando as moléculas pesadas do óleo (resinas e asfaltenos), diminuindo suas energias de interação, e conseqüentemente, diminuindo a viscosidade do óleo.

Já que uma das maneiras de calcular a viscosidade do fluido é através da equação de Arrhenius:

$$\eta = Ae^{E_{visc}/RT} \quad (1)$$

Onde: η é a viscosidade, A é o Fator de colisão ou de frequência, E_{visc} é a energia de ativação para o fluxo viscoso, que é proporcional à energia de interação, R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

Então quanto menor a energia de interação das moléculas, menor será a viscosidade.

A Tabela 18 mostra os valores das energias de interação das moléculas agregadas. Percebe-se que houve uma diminuição nas energias das moléculas de dois asfaltenos (Asph:Asph) e nas moléculas de duas resinas (Res:Res) de -250.81 e -285.90 para -125.64 e -60.20 Kcal/mol-1 com a presença do tensoativo.

Tabela 18. Energias de interação entre moléculas de resinas e asfaltenos na presença do tensoativo. Fonte: Pons-Jiménezo et al., 2014.

Supramolécula	Energia de interação(Kcal/mol)
Asf:Asf	-250.81
Res:Res	-285.90
Asf:C12TAB:Asf	-125.64
Res:C12TAB:Res	-60.20

Neste artigo, percebe-se que a concentração do tensoativo foi diretamente proporcional à recuperação, atingindo a maior recuperação na maior concentração usada: 0,5 %, acima da c.m.c. Foi possível perceber também a influência da pressão e temperatura na recuperação. Nos experimentos usando o reator para embebição, com uma temperatura de 150 °C e pressão de 145 psi, atingiu uma recuperação maior do que a do experimento que fez a embebição à 90° e pressão atmosférica. Foi interessante a análise que verificou a não alteração da molhabilidade por meio do tensoativo, e sim pela desagregação das moléculas do óleo, assim conseguindo diminuir a viscosidade do mesmo.

5. Metodologia otimizada do processo de embebição em rocha calcária

Neste capítulo, será proposto uma metodologia otimizada do processo de embebição, através de constatações no levantamento bibliográfico realizado.

- Selecionar plugues de calcário, calcular suas porosidades, permeabilidades e pesá-los.
- Se o plugue for retirado de uma formação produtora, fazer processo de limpeza com tolueno e metanol.
- Secar os plugues na temperatura de 80°C por 24 horas.
- Saturar os plugues com óleo, sem saturação de água inicial ($S_{wi} = 0$) e com saturação de água inicial ($S_{wi} > 0$).
- O Processo de saturação deve ser feito à temperatura de 50 °C por 48 h.
- Pesquisar os plugues depois de saturados e calcular volume de óleo in place.
- Realizar o processo de limpeza para retirada de excesso de óleo, também com tolueno e metanol.
- Colocar os plugues saturados com óleo ($S_{wi} = 0$) em célula de embebição graduada à temperatura ambiente e utilizar salmoura (NaCl a 3 %) e solução de tensoativo não-iônico com concentrações abaixo da c.m.c.
- Colocar os plugues saturados com óleo e salmoura ($S_{wi} > 0$) em célula de embebição graduada à temperatura ambiente e utilizar salmoura (NaCl a 3 %) e solução de tensoativo aniônico com concentrações acima da c.m.c.
- Monitorar a recuperação por um período de 30 dias.

6. Conclusões e Recomendações

Neste capítulo, apresenta-se as principais conclusões obtidas para o processo de embebição espontânea em rocha calcária.

6.1. Conclusões

- O estudo da embebição em rocha calcária, com a aplicação de tensoativos para melhorar a recuperação ainda é um assunto em desenvolvimento, que continua sendo explorado pelos pesquisadores.
- As metodologias empregadas pelos artigos na preparação das amostras antes do processo de embebição em geral foram semelhantes, apresentando um processo de secagem, saturação de óleo (com ou sem água inicial), e posterior teste de embebição em células graduadas, à temperatura ambiente e pressões atmosféricas.
- Os principais parâmetros de influência foram o tipo de tensoativo, a sua concentração, a tensão interfacial dos fluidos e a saturação de água conata (S_{wi}).
- Os resultados das experiências mostraram que os processos de embebição feitos com salmouras não obtiveram valores de recuperações satisfatórios, o que indica a forte molhabilidade da rocha calcária ao óleo.
- Para os casos que não tinham saturação inicial de água ($S_{wi} = 0$) na amostra, os tensoativos não-iônicos, em concentrações abaixo da c.m.c apresentaram os melhores resultados.
- Nos casos em que a amostra apresentava saturação inicial de água ($S_{wi} > 0$), os tensoativos não iônicos diminuíram bastante seu rendimento, enquanto os aniônicos obtiveram as melhores recuperações em concentrações acima da c.m.c.
- Os catiônicos também melhoraram seu rendimento nos casos ($S_{wi} > 0$), mas não com o mesmo destaque dos aniônicos.
- A permeabilidade influenciou de forma direta na recuperação, podendo ser observado de melhor forma no artigo de Al-Attar (2009), onde tinha-se valores bem distantes de permeabilidade e as recuperações foram diretamente proporcionais a ela.

6.2. Recomendações

Realizar medidas de ângulo de contato em conjunto com o processo de embebição, analisando o efeito dos tensoativos nas mesmas concentrações usadas no processo de embebição, na alteração da molhabilidade dos plugues.

Se o plugue for saturado apenas com óleo, aplicar tensoativos não iônicos em concentrações abaixo da c.m.c. e analisar os resultados.

Se o plugue apresentar saturação inicial de água, aplicar tensoativo aniônico em concentrações acima da c.m.c. e analisar os resultados.

7. Referências Bibliográficas

AGBALAKA, C. et al. *The Effect of Wettability on Oil Recovery: A Review*, SPE 114496, 2008.

ADIBHATLA, B., Sun, X., MOHANTY, K., 2005. *Numerical studies of oil production from initially oil-wet fractured blocks by surfactant brine imbibition*. Paper SPE 97687 Presented at the SPE International Improved Oil Recovery Conference in Asia Pacific, Kuala Lumpur, 5–6 December.

AL-ATTAR, H. H - *Experimental study of spontaneous capillary imbibition in selected carbonate core samples*, 2009.

AL-LAWATI, S., Saleh, S., 1996. *Oil recovery in fractured oil reservoirs by low IFT imbibition process*. Paper SPE 36688 Presented at the 1996 SPE Annual Technical Conference & Exhibition, Denver, CO, Oct. 6–9.

ALLEN, T. O.; ROBERTS, A. P.. *Production operations. Well completions, workover, and stimulation*. 4^a ed. Oklahoma: Tulsa, 1993.

BABADAGLI, T., 2001. *Scaling of capillary co-current and counter-current capillary imbibition for surfactant and polymer injection in naturally fractured reservoir*. SPEJ 465 Dec.

BABADAGLI, T. *Dynamics of Capillary Imbibition When Surfactant, Polymer, and Hot Water are Used as Aqueous Phase for Oil Recovery*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 246, n.1, p. 203–213, fev. 2002.

BABADAGLI T., YAMAN BOLUK - *Oil recovery performances of surfactant solutions by capillary imbibition*, 2004.

BABADAGLI, T. - *Analysis of Oil Recovery by Spontaneous Imbibition of Surfactant Solution*, 2005.

BABADAGLI, T - *Evaluation of the critical parameters in oil recovery from fractured chalks by surfactant injection*, 2006.

BEZERRA, J. M. M. *Síntese de Tensoativo para a Extração de Metal Pesado*. 2012. 53 f. Monografia (1) - Curso de Bacharelado Em Ciência E Tecnologia, Departamento de

Ciências Exatas, Tecnológicas E Humanas - Dceth, Universidade Federal Rural Do Semi-Árido, Angicos/RN, 2012.

CAVALCANTI, V.M.M.; Freire, G.S.S. *Distribuição dos depósitos de bioclasticos da Plataforma Continental do Ceará*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, Araxá, MG, 2004.

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

DALTIN, D., *Tensoativos: Química, Propriedades e aplicações*, 2011.

FAERSTEIN, M.. *Impactos da molhabilidade da rocha na produção e recuperação de petróleo*. 2010. 190f. Dissertação (Mestrado em engenharia civil) – COOPE. Programa de Pós-graduação em engenharia civil. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 2010.

FARAOUQ-ALI, S. M.; Stahl, C. D. *Increased oil recovery by improved waterflooding*. *Earth and Mineral Sciences*, V.39, No. 4, pp. 25-28, 1970.

FERNANDES, M. R. *Desenvolvimento de um Novo Combustível Microemulsionado Base -Diesel*. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Tecnologia de Tensoativos, Natal/RN, 2005.

GOMES, D. A. A. *Aplicação de Microemulsões na Solubilização de Frações Pesadas de Petróleo*. 80 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2009 a.

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

HOGNESEN, A. J.; STANDNES, D.C.; AUSTAD, T. *Scaling Spontaneous Imbibition of Aqueous Surfactant Solution into Preferential Oil-Wet Carbonates*. *Energy & Fuels*, v. 18, n.6, p.1665-1675, 2004.

HØGNESEN, et al - *Capillary and Gravity Dominated Flow Regimes in Displacement of Oil from an Oil-Wet Chalk Using Cationic Surfactant*, 2006.

KARIMAIE, H, O. TORSÆTER - *Effect of injection rate, initial water saturation and gravity on water injection in slightly water-wet fractured porous media*, 2007.

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

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

MORROW, N. R.; MASON, G. *Recovery of oil by spontaneous imbibitions*. Journal of Colloid & Interface Science, v.6, n. 4, p. 321–337, 2001.

PONS-JIMÉNEZ M., et al., *Theoretical and experimental insights on the true impact of C12TAC cationic surfactant in enhanced oil recovery for heavy oil carbonate reservoirs*, 2014.

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

SANTANNA, V.C., Slides de aula da disciplina Fenômenos de superfície aplicados aos fluidos de perfuração, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SANTOS, F. K. G. *Avaliação do comportamento de fluidos micelares na recuperação avançada de petróleo*. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SILVA, I. A. et al. *Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não- iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo*. 2012.

SOUSA, J. F. D., VIDAL, F. W. H.. *Rochas e minerais industriais do ceará. Rochas carbonáticas*. Centro de Tecnologia. P. 46-66. Rio de Janeiro/RJ, 2005.

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

TREIBER, L.E., Archer, D.L., Owens. W. W. Laboratory Evaluation of the Wettability of Fifty Oil Producing Reservoirs. *Earth and Mineral Sciences*, V. 39, No. 4, pp. 25-28, 1971.

ZHOU, X.; Morrow, N. R.; Shouxiang, M. *Interrelationship of wettability, initial water saturation, aging time and oil recovery by spontaneous imbibition and waterflooding*. Society of Petroleum Engineers, v. 5, n. 2 p.199-207, 2000.