



FABIAN CAMILO BONILLA SANABRIA

**AVALIAÇÃO DA INJEÇÃO DE SURFACTANTES
COMO MÉTODO DE RECUPERAÇÃO
AVANÇADA EM RESERVATÓRIOS DE ARENITO**

CAMPINAS
2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

FABIAN CAMILO BONILLA SANABRIA

AVALIAÇÃO DA INJEÇÃO DE SURFACTANTES COMO MÉTODO DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA EM RESERVATÓRIOS DE ARENITO

Orientadora: Profa. Dra. Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo da Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo na área de Reservatórios e Gestão.

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno Fabian Camilo Bonilla Sanabria e orientada pela Profa. Dra. Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno.

A handwritten signature in black ink, reading "R. B. Zanoni", is written over a horizontal line. The signature is cursive and includes a small dot at the end.

Orientadora

CAMPINAS
2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

B642a Bonilla Sanabria, Fabian Camilo, 1988-
Avaliação da injeção de surfactantes como método de recuperação avançada em reservatórios de arenito / Fabian Camilo Bonilla Sanabria. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências.

1. Surfactantes. 2. Recuperação avançada de petróleo. 3. Polímeros. 4. Materiais porosos. 5. Escoamento bifásico. I. Moreno, Rosângela Barros Zanoni Lopes, 1966-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Surfactant flooding evaluation for enhanced oil recovery in sandstone reservoirs

Palavras-chave em inglês:

Surfactants
Enhanced oil recovery
Polymers
Porous materials
Two-phase flow

Área de concentração: Reservatórios e Gestão

Titulação: Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo

Banca examinadora:

Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno [Orientador]
Osvair Vidal Trevisan
Rita de Cássia Comis Wagner

Data de defesa: 18-07-2013

Programa de Pós-Graduação: Ciências e Engenharia de Petróleo



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

AVALIAÇÃO DA INJEÇÃO DE SURFACTANTES COMO MÉTODO DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA EM RESERVATÓRIOS DE ARENITO

Autor: Fabian Camilo Bonilla Sanabria

Orientador: Profa. Dra. Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno

A banca examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta dissertação:

Handwritten signature of Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno in black ink.

Profa. Dra. Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno, Presidente
DEP/FEM/UNICAMP

Handwritten signature of Osvaldo Vidal Trevisan in blue ink.

Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan
DEP/FEM/UNICAMP

Handwritten signature of Rita de Cássia Comis Wagner in black ink.

Dra. Rita de Cássia Comis Wagner
PETROBRAS/RJ

Campinas, 18 de Julho de 2013

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, minha força, meu amigo, meu apoio minha fé, minha esperança.

Ao meu pai e o seu enorme apoio, seu grande exemplo de vida, ele é meu guia, meu amigo e até meu maior torcedor. À minha mãe pelo seu imenso amor, seu carinho, por ser o meu anjo na terra.

Aos meus irmãos Richard, Albita e Tutu, as pessoas que mais acreditam no meu trabalho no mundo. Sinto-me abençoado pela minha família, por sua confiança, por seu amor e por seu apoio.

As minhas sobrinhas Laura Alejandra e María Camila. Sua alegria e seu carinho conseguem mudar tudo.

A ti, meu amor.

Aos meus amigos da vida toda, esses amigos de verdade, esses amigos de sempre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade e por cada uma das coisas que de sua mão foram possíveis nestes dois anos de trabalho.

Aos meus pais, meus irmãos Richard, Albita e Tutu, minhas sobrinhas Laura Alejandra e María Camila, meus cunhados, meus avôs, meus tios, primos e amigos pela colaboração durante todo este processo.

A ti, por cada dia, cada noite... por me aguardar. Todos esses minutos e segundos valem a pena, eu sei.

Aos meus amigos na UNICAMP especialmente à Julie Katerine, Diana e os seus filhos, Aleidys, Julie Ballesteros, Tarcísio, Bibiana, Kelly, Jaime, Orlando pelos bons momentos e ótimo convívio.

À Profa. Dra. Rosângela Barros Zanoni Lopes Moreno pela disposição, dedicação, paciência, apoio, orientação e amizade cedida durante a realização do trabalho.

Aos pesquisadores e aos funcionários do Laboratório de Departamento de Engenharia de Petróleo, Luis Pompeo, Leandro e Wellington pelo suporte e colaboração prestada.

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), a Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM), o Departamento de Engenharia de Petróleo (DEP), o Centro de Estudos de Petróleo (CEPETRO), professores e todos os seus funcionários pela oportunidade de receber educação de alta qualidade.

Ao Prof. Dr. Edvaldo Sabadini e ao Jacks Patrick Priebe pela disposição dos equipamentos do Laboratório de Físico-química de Soluções Poliméricas e Surfactantes no Instituto de Química (IQ) da UNICAMP.

A CAPES pela bolsa de estudos concedida para a realização deste trabalho e à PETROBRAS pelo financiamento do projeto.

“As pessoas que vencem neste mundo são as que procuram as circunstâncias de que precisam e, quando não as encontram, as criam.”

Bernard Shaw

RESUMO

SANABRIA, Fabian Camilo Bonilla. *Avaliação da Injeção de Surfactantes como Método de Recuperação Avançada em Reservatórios de Arenitos*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2013.

Os surfactantes são utilizados para diferentes propósitos na indústria do petróleo. As formulações de recuperação avançada utilizando surfactantes são aplicadas visando incrementar o fator de recuperação em reservatórios de óleo, tanto na etapa de recuperação secundária como na etapa terciária. Através de poços injetores, os volumes requeridos de uma solução aquosa com uma concentração definida de surfactante são introduzidos no reservatório para induzir à geração de um novo banco de óleo móvel por meio da diminuição da tensão interfacial água-óleo. Tensões interfaciais ultra baixas são obtidas e, conseqüentemente, o número capilar e a recuperação de óleo são incrementados.

A eficiência do processo de deslocamento é influenciada por várias características das soluções de surfactantes, incluindo o comportamento de fases, a tensão interfacial, a concentração de eletrólitos em solução (salinidade) e a adsorção à superfície sólida da rocha. Assim sendo, um projeto de injeção de surfactantes deve ser planejado adequadamente para a obtenção do melhor cenário para a implementação da técnica. Este trabalho mostra um processo metodológico para identificar e avaliar formulações de surfactantes a serem aplicadas como método de recuperação química. Três surfactantes aniônicos e dois surfactantes não-iônicos foram selecionados da literatura para a análise experimental: Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), Dodecil Sulfato de Amônio (ADS), Lauriléter Sulfato de Sódio (SLES), Monolaurato de sorbitano (SPAN-20) e o Polisorbato-20 (TWEEN-20). Álcool isopropílico foi utilizado como cosurfactante e poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) foi empregada na solução polimérica usada para deslocar o banco de óleo formado e corroborar com a avaliação das formulações de surfactante.

Inicialmente, utilizando-se tensiometria ótica, foram feitas medições de tensão superficial das soluções de surfactante para identificar a Concentração Micelar Crítica (CMC) característica de cada surfactante. A partir dos resultados de tensão interfacial obtidos e seguindo-se com o processo metodológico, foram selecionadas as formulações a serem analisadas nos Testes de Comportamento de Fases. Estes testes foram conduzidos com diferentes formulações de surfactante e uma mistura de óleo de campo e querosene. As soluções aquosas e o óleo foram colocados em pipetas de 5 ml para a análise do comportamento das formulações de surfactante em uma dada faixa de salinidade.

Entre as formulações analisadas, algumas foram selecionadas para a avaliação da recuperação avançada de óleo através de testes de deslocamento. Estes testes foram conduzidos em amostras de arenito de alta permeabilidade provenientes da formação Botucatu. Uma vez que nesses arenitos, o fenômeno de histerese pode ser negligenciado, é possível conduzir um processo de injeção de água convencional (embebição) seguido de um processo de injeção de óleo (drenagem) visando restaurar as saturações dos fluidos no meio poroso próximas daquelas obtidas no processo da saturação inicial. Finalmente, a eficiência do método de recuperação melhorada é determinada injetando-se um banco de uma formulação de surfactante de tamanho definido. O banco de surfactante é deslocado ao longo do meio poroso utilizando soluções poliméricas e/ou água.

Os resultados sugerem que os surfactantes podem ser utilizados com os requerimentos técnicos para a aplicação como método de recuperação avançada em reservatórios de arenitos.

Palavras-Chave:

Recuperação de óleo, Injeção de Surfactantes, Recuperação Química, Tensão Interfacial.

ABSTRACT

SANABRIA, Fabian Camilo Bonilla. *Surfactant Flooding Evaluation for Enhanced Oil Recovery in Sandstone Reservoirs*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2013.

Surfactants have been used for many purposes in petroleum industry. EOR surfactant formulations are applied for increasing the recovery factor in oil reservoirs as both secondary and tertiary techniques. By injector wells, required volumes are introduced into the reservoir with surfactant formulations for developing a new stabilized oil bank via ultralow interfacial tension between oil and water phases. Ultralow Interfacial tensions are obtained and, consequently, capillary number and oil recovery are increased.

There are several surfactant characteristics involved with the efficiency of the process including phase behavior, IFT (Interfacial Tension), electrolyte concentration and rock solid adsorption. Therefore, it's necessary to design properly the project to obtain the best scenario for implementing the technique. This research work shows an applied methodological process for screening, designing and testing surfactant formulations on reservoir sandstones.

Three commercial anionic surfactants and two commercial non-ionic surfactants were selected from literature for experimental analysis: Sodium dodecyl sulfate (SDS), Ammonium dodecyl sulfate, Sodium laureth sulfate (SLES), Sorbitan Monolaurate (SPAN-20) and Polysorbate-20 (TWEEN-20). Isopropyl alcohol (2-propanol) was also used as co-surfactant for testing the surfactant formulations. Initially, it was performed surface tensions measurements to identify the critical micellar concentration (CMC) characteristic of each surfactant, using a pendant drop tensiometer. After determining interfacial tensions (IFT), some of the tested formulations were selected for conducting phase behavior tests with field oil and kerosene mixture. Phase behavior tests were conducted by adding brine solutions and crude oil in 5 ml pipettes to analyze the performance of the chemical formulations over a range of salinities.

Again, some selected surfactant formulations were tested for enhanced oil recovery using coreflood tests in high permeability Botucatu Formation samples. Since hysteresis phenomena are not significant on these sandstone cores, it's possible to perform a waterflooding followed by another drainage process for returning the porous media saturations close to the initial values. Subsequently, Enhanced Oil recovery is determined by injecting a slug of the surfactant formulation followed by brine, in a new imbibition process.

The results suggest that surfactants can be used according technical requirements for their application in sandstones reservoirs as enhanced oil recovery technique.

Key Words:

Oil Recovery, Surfactant Flooding, Chemical EOR, Interfacial Tension.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xxi
LISTA DE TABELAS	xxv
LISTA DE NOMENCLATURAS.....	xxvii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo	2
1.2 Organização do trabalho	2
2. CONCEITOS E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1 Tensão Interfacial	3
2.2 Molhabilidade	3
2.3 Pressão Capilar	4
2.4 Número Capilar.....	5
2.5 Permeabilidade Relativa	6
2.5.1 Curvas de permeabilidade relativa	6
2.5.2 Obtenção das Curvas de Permeabilidade Relativa	9
2.6 Razão de Mobilidade	11
2.7 Fator de Resistência Residual	11
2.8 Reologia	12
2.9 Surfactantes.....	13
2.10 Propriedades físico-químicas das soluções de surfactantes	16
2.10.1 Concentração Micelar Crítica (CMC)	16
2.10.2 Salinidade	19
2.10.3 Parâmetros de Solubilização.....	23
2.10.4 Adsorção em superfícies sólidas	25
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
3.1 Injeção de Químicos	26

3.2	Injeção de Surfactantes	27
3.3	Revisão dos estudos de laboratório.....	29
3.4	Revisão das Aplicações de Campo	32
4.	METODOLOGIA	36
4.1	Materiais	38
4.1.1	Rocha	38
4.1.2	Fluidos de Injeção.....	38
4.1.3	Equipamentos	39
4.2	Protocolos de Testes	40
4.2.1	Protocolo das Medidas de Concentração Micelar Crítica	40
4.2.2	Protocolo dos Testes de Comportamento de Fase	42
4.2.3	Protocolo dos Testes de Deslocamento	44
5.	ENSAIOS REALIZADOS.....	51
5.1	Reologia.....	51
5.2	Medidas de Concentração Micelar Crítica.....	54
5.3	Testes de Comportamento de Fases.....	56
5.4	Testes de Deslocamento.....	59
5.4.1	Preparação da amostra de rocha e dos fluidos.....	61
5.4.2	1º Embebição – Saturação da amostra com água.....	65
5.4.3	1º Drenagem – Injeção de óleo até a saturação de água irreduzível ou conata.....	66
5.4.4	2º Embebição – Injeção de água até a saturação de óleo residual.....	68
5.4.5	2º Drenagem – Resaturação da amostra com óleo.....	71
5.4.6	1º Injeção de Químicos	73
5.4.7	3º Drenagem – Resaturação da amostra com óleo.....	76
5.4.8	2º Injeção de Químicos	77
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
6.1	Fator de Recuperação e Razão Água-Óleo	79
6.2	Fluxo fracionário de água	85
6.3	Curvas de Permeabilidade Relativa	88

6.4 Fator de Resistência Residual	90
7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES FUTURAS	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
APÊNDICES	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Escala utilizada para o ângulo de contato na determinação da preferência de molhabilidade	4
Figura 2.2. Correlação entre o Número Capilar e a Saturação de Óleo Residual em Reservatórios Molháveis à água.....	6
Figura 2.3. Curva de permeabilidade relativa.	7
Figura 2.4. Área de validade para o Número Capilar e a razão capilar-viscosa.....	8
Figura 2.5. a) Curvas de fluxo dos comportamentos reológicos. b) Curvas de viscosidade típicas para cada comportamento reológico..	12
Figura 2.6. Representação esquemática dos surfactantes.	13
Figura 2.7. Ilustração da mudança das propriedades físicas de um surfactante diante da Concentração Micelar Crítica	17
Figura 2.8. Representação esquemática do Modelo de Young-Laplace.....	19
Figura 2.9. Diagrama de fases para o ambiente Tipo II(-)..	20
Figura 2.10. Diagrama de fases para o ambiente Tipo II(+).	21
Figura 2.11. Diagrama de fases para o ambiente Tipo III.	22
Figura 2.12. Tensão interfacial e Salinidade ótima para o sistema: 4% 63/37 MEAC12OXS/TAA, 48% 90/10 I/H e 48% X% NaCl.	23
Figura 2.13. Tensão interfacial e Parâmetros de Solubilização	24
Figura 2.14. Isoterma de adsorção para um surfactante iônico	25
Figura 3.1. Diagrama esquemático do processo de Injeção de Surfactantes.	28
Figura 3.2. Comparação do fator de recuperação com a tensão interfacial entre o óleo e soluções aquosas com diferentes eletrólitos	29
Figura 3.3. Saturação de Óleo residual como função do Número Capilar.	30
Figura 3.4. Resposta de Produção do Projeto M-1	34
Figura 4.1. Metodologia de avaliação dos surfactantes.....	36
Figura 4.2. Surfactantes selecionados.....	37
Figura 4.3. Aparato experimental do Tensiômetro de gota pendente.....	40
Figura 4.4. Determinação da CMC com as tensões superficiais.	41
Figura 4.5. Pipetas de borosilicato no suporte de acrílico.	42
Figura 4.6. Lâmpada de luz preta.	44
Figura 4.7. Procedimento dos Testes de Deslocamento.	45
Figura 4.8. (a) Porosímetro de gás; (b) Permeabilímetro de gás.	46
Figura 4.9. Densímetros de imersão.	46
Figura 4.10. Reômetro.	47

Figura 4.11. Posições de monitoramento da pressão no testemunho.	48
Figura 4.12. Representação esquemática de aparato experimental usado nos testes de deslocamento.	48
Figura 4.13. Modificação das curvas de permeabilidade relativa depois de uma injeção de surfactantes.	50
Figura 5.1. Curva de Fluxo SDS (a) Tensão (b) Viscosidade	51
Figura 5.2. Curva de Fluxo ADS (a) Tensão (b) Viscosidade.....	52
Figura 5.3. Curva de Fluxo SLES (a) Tensão (b) Viscosidade	52
Figura 5.4. Curva de Fluxo SPAN-20 (a)Tensão (b) Viscosidade	52
Figura 5.5. Curva de Fluxo TWEEN-20 (a) Tensão (b) Viscosidade	53
Figura 5.6. Viscosidade aparente das soluções a 22,9 °C à taxa de cisalhamento de 88,59 s ⁻¹	53
Figura 5.7. Isotermas de Gibbs para a determinação da concentração micelar crítica dos surfactantes.....	55
Figura 5.8. Comparação dos valores obtidos de salinidade ótima e tensão interfacial.	57
Figura 5.9. Parâmetros de solubilização e Tensão interfacial em função da concentração de NaCl da formulação de surfactante selecionado (1,00% wt SDS).	58
Figura 5.10. Parâmetros de solubilização e Tensão interfacial em função da concentração de NaCl da formulação de surfactante selecionado (0,1%wt TWEEN-20 - 2,0 %wt 2-propanol).	59
Figura 5.11. Análise de estabilidade de escoamento do Teste 1.	64
Figura 5.12. Análise de estabilidade de escoamento do Teste 2.	64
Figura 5.13. Análise de estabilidade de escoamento do Teste 3.	64
Figura 5.14. Análise de estabilidade de escoamento do Teste 4.	65
Figura 5.15. Massa injetada e produzida <i>versus</i> Tempo. 1° Drenagem..	66
Figura 5.16. Pressão <i>versus</i> Tempo. 1° Drenagem.....	67
Figura 5.17. Massa injetada e produzida <i>versus</i> Tempo. 2° Embebição.	69
Figura 5.18. Pressão <i>versus</i> Tempo. 2°Embebição..	69
Figura 5.19. Volume <i>versus</i> Tempo. 2°Embebição.....	70
Figura 5.20. Massa injetada e produzida <i>versus</i> Tempo. 2° Drenagem..	71
Figura 5.21. Pressão <i>versus</i> Tempo. 2° Drenagem.....	72
Figura 5.22. Massa injetada e produzida <i>versus</i> Tempo. 1°Injeção de Químicos.....	73
Figura 5.23. Pressão <i>versus</i> Tempo. 1°Injeção de Químicos.	74
Figura 5.24. Pressão <i>versus</i> Tempo. 1°Injeção de Químicos.	75
Figura 5.25. Massa injetada e produzida <i>versus</i> Tempo. 3° Drenagem.	76
Figura 5.26. Pressão <i>versus</i> Tempo. 3° Drenagem.....	76
Figura 5.27. Massa injetada e produzida <i>versus</i> Tempo. 2°Injeção de Químicos.....	77
Figura 5.28. Pressão <i>versus</i> Tempo. 2°Injeção de Químicos.	78
Figura 6.1. FR e RAO <i>versus</i> VPI para o Teste 1.	80
Figura 6.2. FR e RAO <i>versus</i> VPI para o Teste 2.	81
Figura 6.3. FR e RAO <i>versus</i> VPI para o Teste 3.	81

Figura 6.4. FR e RAO <i>versus</i> VPI para o Teste 4.	82
Figura 6.5. FR <i>versus</i> VPI para a etapa da 2º Embebição.....	83
Figura 6.6. FR e RAO <i>versus</i> VPI para a etapa da 1º Injeção de Químicos.	84
Figura 6.7. FR e RAO <i>versus</i> VPI para a etapa da 2º Injeção de Químicos.	85
Figura 6.8. Fluxo fracionário de água <i>versus</i> Saturação de Água. Teste 1.	86
Figura 6.9. Fluxo fracionário de água <i>versus</i> Saturação de Água. Teste 2.	86
Figura 6.10. Fluxo fracionário de água <i>versus</i> Saturação de Água. Teste 3.	87
Figura 6.11. Fluxo fracionário de água <i>versus</i> Saturação de Água. Teste 4.	87
Figura 6.12. Curvas de permeabilidade relativa água-óleo <i>versus</i> Saturação de Água. Teste 1...	88
Figura 6.13. Curvas de permeabilidade relativa água-óleo <i>versus</i> Saturação de Água. Teste 2...	89
Figura 6.14. Curvas de permeabilidade relativa água-óleo <i>versus</i> Saturação de Água. Teste 3...	89
Figura 6.15. Curvas de permeabilidade relativa água-óleo <i>versus</i> Saturação de Água. Teste 4...	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Funções de ajuste para cálculo de derivadas do método de JBN.	10
Tabela 2.2. Estrutura de diferentes tipos de surfactantes aniônicos	14
Tabela 2.3. Estrutura de diferentes tipos de surfactantes catiônicos	15
Tabela 2.4. Estrutura de diferentes tipos de surfactantes não iônicos.	15
Tabela 2.5. Valores típicos das tensões superficiais e interfaciais de diferentes sistemas	16
Tabela 2.6. Métodos de Medição da Tensão Superficial e da Tensão Interfacial na indústria do Petróleo	18
Tabela 3.1. Componentes da(s) formulação(ões) principal(ais) dos Métodos Químicos de Recuperação.	26
Tabela 3.2. Critérios de seleção para um projeto de injeção de surfactantes	28
Tabela 3.3. Características dos Projetos Marathon M-1, Exxon e Conoco.	32
Tabela 3.4. Resultados de Produção do Projeto M-1	34
Tabela 4.1. Aditivos utilizados nas soluções aquosas.	38
Tabela 4.2. Equipamentos utilizados no trabalho experimental.	39
Tabela 5.1. Concentrações Micelares Críticas da literatura para os surfactantes utilizados	54
Tabela 5.2. Resultados dos Testes de Concentração Micelar Crítica.	54
Tabela 5.3. Resultados dos testes de comportamento de fases.	56
Tabela 5.4. Testes de deslocamento realizados.	60
Tabela 5.5. Propriedades físicas dos testemunhos utilizados nos testes de deslocamento.	62
Tabela 5.6. Propriedades físicas dos fluidos injetados nos testes de deslocamento.	62
Tabela 5.7. Propriedades físicas dos fluidos injetados nos testes de deslocamento.	63
Tabela 5.8. Resultados da Análise de Estabilidade.	65
Tabela 5.9. Informações obtidas da 1° Embebição.	65
Tabela 5.10. Informações obtidas da 1° Drenagem.	68
Tabela 5.11. Informações obtidas da 2° Embebição.	70
Tabela 5.12. Informações obtidas da 2° Drenagem.	72
Tabela 5.13. Informações obtidas da 1° Injeção de Químicos.	75
Tabela 5.14. Informações obtidas da 3° Drenagem.	77
Tabela 5.15. Informações obtidas da 2° Injeção de Químicos.	78
Tabela 6.1. Fatores de Recuperação obtidos nos testes de deslocamento.	79
Tabela 6.2. Características do escoamento e Fatores de Recuperação.	83
Tabela 6.3. Comparação dos Fatores de Resistência Residual.	91

LISTA DE NOMENCLATURAS

Letras Latinas

a	Coeficientes de funções de ajuste de histórico de produção do Método JBN.	
A	Área	[m ²]
A_s	Área Superficial	[m ²]
b	Coeficientes de funções de ajuste de histórico de pressões do Método JBN.	
C	Altura da coluna de mercúrio. Permeabilímetro a gás.	[cm]
f_o	Fluxo fracionário de óleo.	
f_{o2}	Fluxo fracionário de óleo na saída da amostra.	
f_w	Fluxo fracionário de água.	
F_c	Forças capilares	[kg·m/s ²]
F_v	Forças viscosas	[N]
g	Aceleração da gravidade.	[m/s ²]
G_s	Energia livre de superfície.	[N·m]
h_w	Altura da coluna de água. Permeabilímetro a gás.	[cm]
I	Injetividade	[cm ³ /min/psi]
I_r	Injetividade Relativa.	
I_0	Injetividade inicial.	
k	Permeabilidade absoluta do meio.	[mD]
k_g	Permeabilidade absoluta medida com o permeabilímetro a gás.	[mD]
k^{ref}	Permeabilidade de referência.	[mD]
k_o	Permeabilidade efetiva ao óleo.	[mD]
k_w	Permeabilidade efetiva à água.	[mD]
k_{ro}	Permeabilidade Relativa ao óleo.	
k_{ro}^*	Permeabilidade Relativa ao óleo normalizada.	
k_{rw}	Permeabilidade Relativa à água.	
k_{ro}^*	Permeabilidade Relativa à água normalizada.	
L	Comprimento da amostra.	[cm]
M	Razão de mobilidade.	
N_C	Número Capilar	
N_p	Volume de óleo produzido acumulado.	[cm ³]
P	Pressão	[N/m ²]
P	Pressão Capilar	[N/m ²]
P_a	Pressão da fase aquosa	[N/m ²]

P_{ol}	Pressão da fase oleica	[N/m ²]
P_o	Parâmetro de solubilização da fase oleica.	
P_w	Parâmetro de solubilização da fase aquosa.	
q	Vazão de injeção.	[cm ³ /min]
q_0	Vazão de injeção inicial.	[cm ³ /min]
Q_g	Vazão de gás. Permeabilímetro a gás.	[cm ³ /min]
r	Raio da amostra.	[cm]
r_c	Raio do capilar	[cm]
R	Tamanho de garganta de poro.	[cm]
R_1, R_2	Raios principais de curvatura da superfície	[cm]
R_m	Maior raio da gota pendente.	[cm]
RR	Fator de Resistência Residual	
s	Comprimento de arco.	[cm]
S_o	Saturação de óleo.	
S_{or}	Saturação de óleo residual.	
S_w	Saturação de água.	
S_{wi}	Saturação de óleo inicial.	
S_{w2}	Saturação de água na saída da amostra.	
\bar{S}_w	Saturação média de água na amostra.	
T	Temperatura	[°C]
U	Velocidade de deslocamento no meio poroso.	[cm/min]
V_o	Volume de óleo na fase microemulsão.	[cm ³]
V_s	Volume de surfactante na fase microemulsão.	[cm ³]
V_w	Volume de água na fase microemulsão.	[cm ³]
VP	Volume poroso	[cm ³]
W	Volume de água injetado acumulado.	[cm ³]
WI	Volume de água injetado em volumes porosos.	
x, z	Coordenadas lineares.	

Letras gregas

β	Fator de forma.	
ΔP	Queda de Pressão ao longo da amostra.	[psi]
ΔP_0	Queda de Pressão inicial ao longo da amostra.	[psi]
$\Delta\rho$	Diferença de massa específica entre dois fluidos.	[g/cm ³]
ε_c	Razão capilar-viscosa.	
ε_g	Razão gravitacional-viscosa.	
η	Viscosidade	[Pa·s]
ϕ	Porosidade	
ψ_{AB}	Energia de interação entre as fases A e B	mN·m
γ	Tensão Superficial.	[mN/m]
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação	[s ⁻¹]

λ	Mobilidade	[mD/Pa·s]
λ_1	Mobilidade da água na 2º Embebição	[mD/Pa·s]
λ_2	Mobilidade da água pós-injeção de químicos	[mD/Pa·s]
λ_D	Mobilidade da fase deslocante	[mD/Pa·s]
λ_d	Mobilidade da fase deslocada	[mD/Pa·s]
σ	Tensão Interfacial água-óleo	[mN/m]
σ_{mo}	Tensão Interfacial microemulsão-óleo	[mN/m]
σ_{mw}	Tensão Interfacial microemulsão-água	[mN/m]
σ_{ws}	Tensão Interfacial água-sólido	[mN/m]
σ_{os}	Tensão Interfacial óleo-sólido	[mN/m]
ρ_o	Massa específica do óleo.	[g/cm ³]
ρ_w	Massa específica da água.	[g/cm ³]
μ_o	Viscosidade do óleo.	[cp]
μ_w	Viscosidade da água.	[cp]
τ	Tensão de cisalhamento	Pa
θ	Coordenada polar.	
θ_c	Ângulo de contato	[rad]

Siglas

1IS	Primeira Injeção de Surfactante
2IS	Segunda Injeção de Surfactante
ADS	Ammonium Dodecyl Sulphate (Dodecil Sulfato de Amónio)
CMC	Concentração Micelar Crítica
FR	Fator de Recuperação
HPAM	Partially Hydrolized Polyacrilamide (Poliacrilamida parcialmente hidrolizada)
RAO	Razão Água Óleo
SDS	Sodium Dodecyl Sulphate (Dodecil Sulfato de Sódio)
SLES	Sodium Laureth Sulphate (Lauriléter Sulfato de Sódio)
VPI	Volumes Porosos Injetados

1. INTRODUÇÃO

A recuperação avançada de óleo (*Enhanced Oil recovery – EOR*) representa um conjunto de técnicas envolvidas no gerenciamento do reservatório que pretendem incrementar o fator de recuperação de óleo após uma etapa de recuperação primária e/ou secundária. A recuperação primária é caracterizada pela energia natural do reservatório e a recuperação secundária representada pela injeção de água ou injeção de gás.

Entre as técnicas empregadas para a recuperação avançada de óleo encontram-se os métodos químicos. Nestes métodos são utilizados compostos químicos entre os quais pode-se citar os polímeros, os surfactantes e algumas substâncias alcalinas, que visam modificar as condições do deslocamento de óleo ao longo do meio poroso e, portanto, aumentar o volume de óleo recuperado durante o processo.

Os surfactantes ou tensoativos são utilizados desde os primeiros anos da indústria do petróleo. Atualmente, os métodos químicos para a recuperação avançada encontram-se revitalizados e a utilização de surfactantes, tanto na etapa secundária como na terciária do gerenciamento do reservatório, representa uma alternativa atrativa para o incremento do fator de recuperação de óleo (Stoll *et al*, 2010).

Através da aplicação dos surfactantes, é possível modificar o comportamento molecular na interface de um sistema de dois fluidos imiscíveis que coexistem no mesmo lugar. Particularmente, esse é o caso das fases óleo e água, presentes desde os poros da rocha reservatório até as redes de distribuição de petróleo. Os surfactantes são úteis como aditivos na preparação dos fluidos de perfuração, completação, estimulação (fraturamento hidráulico ou acidificação) e, adicionalmente, em alguns dos processos de recuperação terciária ou avançada. Por outro lado, alguns surfactantes são empregados no tratamento químico das emulsões durante o transporte de óleo através dos poços, das facilidades de produção e das redes de distribuição.

A presença de uma fase aquosa em contato com uma fase oleica desencadeia fenômenos interfaciais que influenciam o escoamento das fases óleo e água assim como a distribuição dos fluidos no meio poroso. Portanto, os surfactantes apresentam potencial como método de recuperação avançada. Através desses compostos pretende-se mobilizar e produzir o óleo retido no reservatório pelas forças capilares por meio da redução da tensão interfacial água-óleo.

As propriedades especiais dos surfactantes estão relacionadas com sua estrutura molecular e a forma como eles se comportam em solução. Deste modo, a aplicação de um processo de recuperação requer o estudo das formulações de surfactante a serem injetadas, bem como algumas das suas propriedades físico-químicas incluindo a tensão superficial, a concentração micelar crítica, o comportamento de fases e a adsorção nas superfícies sólidas. Algumas variáveis influenciam as propriedades das soluções de surfactantes como a salinidade, a temperatura, a estabilidade química, o conteúdo de íons bivalentes, a presença de cosolventes, entre outras.

A ideia da recuperação avançada de óleo utilizando surfactantes existe desde as primeiras décadas do século XX. Posteriormente, através de estudos de laboratório e de algumas aplicações de campo, diferentes tipos de surfactantes e de co-solventes aplicados em formulações distintas,

bem como várias configurações do processo, têm sido avaliados. Como processos de recuperação ressaltam-se: a injeção alternada de bancos de surfactante e de polímero, a injeção alternada de bancos de alcalino, de surfactante e de polímero (conhecida como *ASP*), e a injeção de bancos de fluidos micelares (microemulsões). No entanto, o desenvolvimento da aplicação destes tipos de processos ao longo da história relacionou-se a algumas questões econômicas como o preço do petróleo em nível mundial e o custo de produção dos químicos em escala industrial.

A seleção efetiva de formulações de surfactantes é um processo relativamente complexo, que envolve a análise das diferentes interações entre os fluidos e entre a rocha e os fluidos.

1.1 Objetivo

Os objetivos deste trabalho resumem-se como:

- Realizar um processo de seleção (*screening*) de algumas soluções de surfactante com características definidas através de medidas de concentração micelar crítica e de testes de comportamento de fases, visando obter formulações que ofereçam baixas tensões interfaciais com um óleo particular.
- Avaliar a recuperação de óleo obtida para a injeção de surfactantes em reservatórios de arenitos, utilizando as formulações de surfactante selecionadas no processo de seleção.

1.2 Organização do trabalho

Este trabalho está dividido em 7 capítulos:

No Capítulo 1 é apresentada a introdução ao tema estudado, além dos objetivos do trabalho.

No Capítulo 2, são apresentados os conceitos mais relevantes relacionados à Injeção de Surfactantes, tais como a tensão interfacial, número capilar, molhabilidade, reologia, permeabilidade relativa, razão de mobilidade, assim como as características físico-químicas dos surfactantes.

No Capítulo 3, apresenta-se a revisão bibliográfica relacionada com o método de recuperação com surfactantes mostrando os resultados experimentais mais interessantes, além de algumas das experiências de campo registradas aplicando o método.

O Capítulo 4 refere-se à metodologia utilizada para a condução dos experimentos, sendo apresentados os protocolos empregados em cada teste.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos tanto para as medições de concentração micelar crítica (CMC), quanto para os testes de comportamento de fases e os testes de deslocamento.

No Capítulo 6, os resultados em relação à recuperação de óleo são discutidos de forma comparativa e, no Capítulo 7, são sumarizadas as conclusões do trabalho.

2. CONCEITOS E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentados alguns conceitos fundamentais associados ao processo de recuperação melhorada com surfactantes. São abordados conceitos como tensão interfacial, pressão capilar, molhabilidade, número capilar, permeabilidade relativa, razão de mobilidade, fator de resistência residual e reologia, bem como as principais características e propriedades dos surfactantes.

2.1 Tensão Interfacial

Define-se a tensão superficial (γ) como a variação da energia livre de superfície do líquido (∂G_s) com a variação da área superficial (∂A_s), sob condições determinadas de temperatura e pressão (Holmberg *et al.*, 2002). Em outras palavras, a tensão superficial representa a quantidade de trabalho requerido para incrementar a área de superfície de um líquido nessas condições.

$$\gamma = \left(\frac{\partial G_s}{\partial A_s} \right) \dots \dots \dots (2.1)$$

A tensão superficial é uma propriedade termodinâmica que se pode medir, sob condições de temperatura e pressão constantes, a partir da energia livre de superfície por unidade de área superficial entre o líquido e o ar, ou da força normal à interface por unidade de comprimento da superfície em equilíbrio (Farn R., 2006).

A tensão interfacial (σ) apresenta-se na interface entre duas fases imiscíveis (A e B) e expressa-se com a relação:

$$\sigma = \gamma_A + \gamma_B - 2\psi_{AB} \dots \dots \dots (2.2)$$

Onde γ_A , γ_B e ψ_{AB} são a tensão superficial da fase A, a tensão superficial da fase B e a energia de interação entre A e B por unidade de área, respectivamente.

A tensão interfacial (σ) também é um indicativo da similitude das moléculas das fases em contato na superfície. Quanto maior for a similitude das moléculas, maior é a energia de interação entre os fluidos (ψ_{AB}) e, portanto, a tensão interfacial (σ) entre os fluidos é mais baixa.

2.2 Molhabilidade

A natureza dos fluidos em contato com a rocha nos reservatórios de petróleo influencia fortemente os processos de deslocamento através do meio poroso (embebição e drenagem). Green e Willhite (1998) definiram a molhabilidade como a tendência de um fluido espalhar-se sobre uma superfície sólida, ou aderir-se à ela, na presença de um segundo fluido.

Geralmente, quando dois fluidos imiscíveis estão em contato com a mesma superfície sólida, existe uma tendência de atração maior para um fluido que para o outro. A fase que “molha” preferencialmente a superfície é denominada fase molhante e, por conseguinte, a outra fase é chamada de não molhante. Uma medida da tendência de molhabilidade da rocha é o ângulo de contato (θ_c) entre a superfície sólida e o fluido mais denso.

Para um sistema água-óleo-rocha, o ângulo de contato entre a superfície sólida e a interface dos fluidos, pode ser relacionado com as energias de superfície a partir de um balanço de forças no ponto de contato entre os fluidos (Equação 2.3).

$$\sigma_{os} - \sigma_{ws} = \sigma_{ow} \cos \theta_c \dots \dots \dots (2.3)$$

Segundo Willhite (1986), a medição do ângulo de contato é uma determinação qualitativa da molhabilidade e geralmente pode ser utilizada uma escala arbitrária para o valor do ângulo de contato entre 0° e 180° . A classificação apresentada por Craig (1971) estabelece que os ângulos de contato menores do que 90° indicam condições de preferência de molhabilidade à fase aquosa, enquanto os ângulos de contato maiores do que 90° são característicos de preferência de molhabilidade à fase oleosa (Figura 2.1).

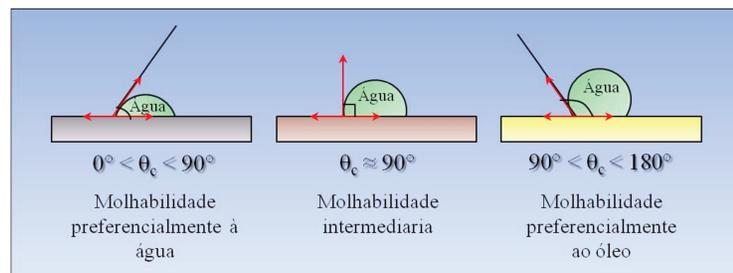


Figura 2.1. Escala utilizada para o ângulo de contato na determinação da preferência de molhabilidade.

2.3 Pressão Capilar

A pressão capilar é um fator muito importante já que controla a distribuição dos fluidos no reservatório como resultado da ação das forças coesivas e das forças adesivas entre os fluidos e a superfície sólida da rocha. A pressão capilar é uma propriedade observável quando dois fluidos imiscíveis estão em contato dentro de um capilar.

A equação de Young Laplace define a pressão capilar entre dois fluidos imiscíveis (água e óleo) em contato dentro um capilar de raio r_c (Equação 2.4) como:

$$P_c = P_{ol} - P_a = \frac{2\sigma_{ow} \cos \theta_c}{r_c} \dots \dots \dots (2.4)$$

Em um capilar reto, os raios de curvatura são iguais em todos os pontos da interface, e o raio do capilar (r_c) pode ser expresso como $r_c = R \cos \theta_c$, onde (θ_c) é o ângulo de contato.

A equação para o cálculo da pressão capilar em qualquer ponto da interface entre o óleo e a água quando os fluidos estiverem confinados pode ser expressa como (Dake, 1978):

$$P_c = P_{ol} - P_a = \sigma_{ow} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \dots \dots \dots (2.5)$$

Onde R_1 e R_2 são os raios principais de curvatura da superfície na posição de medição da pressão capilar.

2.4 Número Capilar

O número capilar é um grupo adimensional que permite relacionar as magnitudes das forças viscosas e capilares na análise do escoamento de fluidos no meio poroso. A equação típica de número capilar é:

$$N_c = \frac{F_v}{F_c} = \frac{U\mu_w}{\sigma_{ow} \cos \theta_c} \dots \dots \dots (2.6)$$

Onde F_v e F_c são as forças viscosas e capilares, respectivamente, U é a velocidade intersticial, μ_w é a viscosidade da fase deslocante, σ_{ow} é a tensão interfacial entre as fases óleo e água, e θ_c é o ângulo de contato. Assumindo que o meio é fortemente molhável à água ($\cos \theta_c = 1$), a Equação 2.6 aproxima-se de:

$$N_c = \frac{F_v}{F_c} = \frac{U\mu_w}{\sigma_{ow}} \dots \dots \dots (2.7)$$

Para o caso de deslocamento imiscível em um reservatório de petróleo, quanto maior o número capilar, maior a predominância das forças viscosas sobre as forças capilares. Segundo Abrams (1975), os processos de injeção de água caracterizam-se por atingir valores do número capilar $N_c \ll 10^{-6}$, deixando no reservatório entre 30% e 50% do óleo recuperável distribuído em forma de pequenas gotas imóveis nos poros da rocha.

A utilização de soluções aquosas de surfactantes como fluido deslocante permite reduzir as forças capilares de forma a incrementar o número capilar em até três ordens de grandeza e, por conseguinte, diminuir o volume de óleo preso nos poros da rocha em relação ao volume residual obtido por um processo de injeção de água convencional.

Abrams (1975) apresentou o comportamento decrescente da saturação de óleo residual com o incremento do Número Capilar (Figura 2.2) para um sistema particular molhável à água.

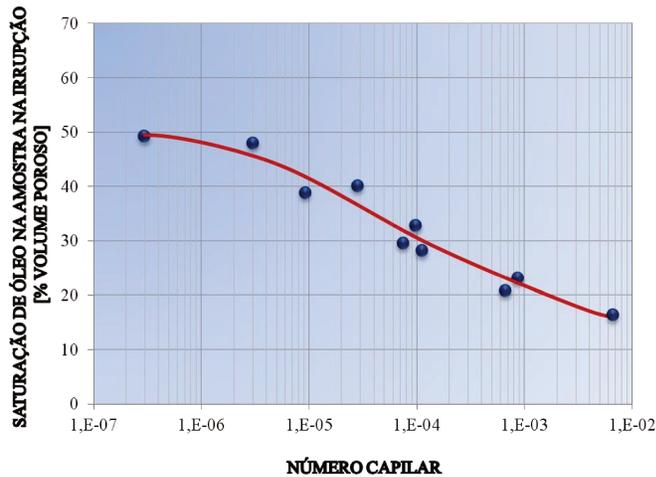


Figura 2.2. Correlação entre o Número Capilar e a Saturação de Óleo Residual em Reservatórios Molháveis à água (adaptado de Abrams, 1975).

2.5 Permeabilidade Relativa

A Lei de Darcy é aplicável para o escoamento em um meio poroso saturado 100% por um mesmo fluido. No entanto, se duas fases diferentes (água e óleo) estiverem escoando simultaneamente através do sistema, as vazões podem ser escritas para um sistema unidimensional na seguinte forma (Dake, 1978):

$$q_l = - \frac{k_l A}{\mu_l} \frac{\partial P}{\partial x} \dots \dots \dots (2.8)$$

Onde k_l é chamada de permeabilidade efetiva ao fluido l , q_l a vazão do fluido através do meio poroso, A a área da seção transversal, μ_l a viscosidade do fluido e $\frac{\partial P}{\partial x}$ o gradiente de pressão na direção x . A permeabilidade depende principalmente da molhabilidade, das saturações dos fluidos, do histórico da saturação, da distribuição do tamanho de poros, entre outros fatores.

De acordo com Willhite (1986), a permeabilidade relativa define-se como a razão entre a permeabilidade efetiva de uma fase e alguma permeabilidade base (Equação 2.9). Geralmente são empregadas como permeabilidade base: a permeabilidade absoluta ao ar, a permeabilidade absoluta à água e a permeabilidade efetiva ao óleo na saturação residual da fase molhante.

$$k_{rl} = \frac{k_l}{k^{ref}} \dots \dots \dots (2.9)$$

2.5.1 Curvas de permeabilidade relativa

As curvas de permeabilidade relativa representam uma ferramenta útil para modelar o escoamento de sistemas multifásicos através de um meio poroso, e calcular a recuperação de

hidrocarbonetos levando-se em conta a distribuição das saturações dos fluidos no reservatório. Na Figura 2.3, apresentam-se as curvas de permeabilidade relativa para o escoamento bifásico de água e óleo e ilustram-se as mudanças de permeabilidade das fases óleo e água à medida que a saturação de água no meio poroso aumenta.

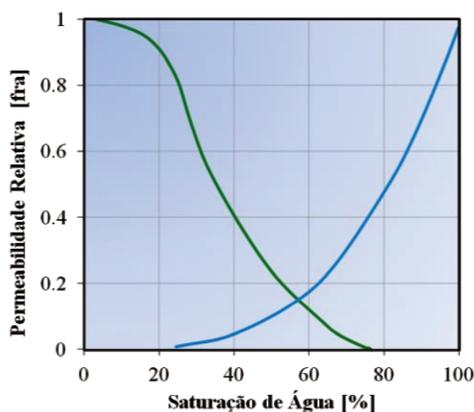


Figura 2.3. Curva de permeabilidade relativa. (Adaptado de Rosa *et al*, 2006)

As curvas de permeabilidade relativa são obtidas através de testes de deslocamento, nos quais é permitido o escoamento de fluidos através de uma amostra de rocha sob condições definidas para observar o comportamento da produção dos fluidos e da pressão na amostra ao longo do tempo de teste.

Os testes de deslocamento são uma ferramenta útil para analisar a eficiência de um processo de recuperação. Segundo Hussain e Cinar (2010), os testes de deslocamento em regime transiente são os mais utilizados já que são conduzidos com maior rapidez e requerem investimentos mínimos. No entanto, na sua aplicação existem algumas limitações como:

- O tratamento de dados é bastante complexo.
- A maioria dos métodos analíticos e semi-analíticos utilizados no tratamento de dados não incluem os efeitos do gradiente de pressão capilar.
- Ainda que os efeitos do gradiente de pressão capilar sejam negligenciáveis com vazões de injeção altas, o tratamento de dados produz alguns erros adicionais.

Dos Santos *et al.* (1997) desenvolveram um sistema de desigualdades em termos de parâmetros adimensionais para definir as condições de estabilidade apropriadas para conduzir um teste de escoamento. Assim, é possível determinar o comprimento mínimo da amostra e a velocidade ótima de deslocamento durante um teste em regime transiente. O sistema de desigualdades é aplicável para avaliar a injeção de água e diferentes métodos de recuperação avançada.

Levando em conta os fenômenos ocorridos durante o deslocamento, os critérios adimensionais foram definidos a partir das suposições descritas a seguir:

- O escoamento bifásico é dominado pelas forças capilares durante o teste, de modo que a queda de pressão é insuficiente para deslocar o óleo residual que permanece imóvel.

Através do número capilar (N_C), a equação 2.10 representa a condição de imobilidade de uma gota de óleo residual saturando o meio poroso depois do deslocamento, sendo R o raio do poro, k a permeabilidade e ϕ a porosidade do meio.

$$N_C < \frac{\sqrt{k\phi}}{R} \dots \dots \dots (2.10)$$

- O efeito do gradiente de pressão capilar é negligenciável comparado com a influência das forças viscosas no escoamento do fluido, isto é, a razão capilar-viscosa (ϵ_c) é muito menor do que um, sendo σ a tensão Interfacial água-óleo, μ_o a viscosidade do óleo, L o comprimento da amostra e U a velocidade de deslocamento no meio poroso.

$$\epsilon_c = \frac{\sigma\sqrt{k\phi}}{\mu_oLU} \ll 1 \dots \dots \dots (2.11)$$

- Não ocorre segregação das fases durante o teste, ou seja, a queda da pressão na amostra devida às forças viscosas excede consideravelmente a diferença entre as pressões hidrostáticas dos fluidos e, assim a razão gravitacional-viscosa (ϵ_g) é muito menor do que um, sendo ρ_w e ρ_o as massas específicas da água e o óleo respectivamente, k_{ro} a permeabilidade relativa ao óleo na saturação de água irreductível, g a aceleração da gravidade e r o raio da amostra.

$$\epsilon_g = \frac{2(\rho_w - \rho_o)grkk_{ro}}{\mu_oLU} \ll 1 \dots \dots \dots (2.12)$$

Utilizando esse sistema de desigualdades é possível definir uma área de validade (Figura 2.4) para a aplicação dos métodos analíticos de tratamento de dados e do Método de Welge como uma região do gráfico de comprimento da amostra (L) versus velocidade de deslocamento (U), obtida a partir dos critérios dados pela razão capilar-viscosa (ϵ_c) ou pela razão gravitacional-viscosa (ϵ_g) e pelo Número Capilar (N_C).

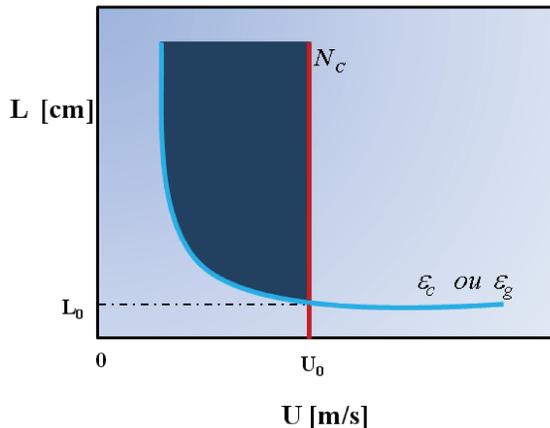


Figura 2.4. Área de validade para a aplicação dos métodos analíticos de tratamento de dados e do Método de Welge. (Adaptado de Dos Santos *et al*, 1997).

2.5.2 Obtenção das Curvas de Permeabilidade Relativa

O método JBN (Johnson *et al*, 1959) é um método analítico que permite calcular permeabilidades relativas água-óleo ou gás-óleo durante qualquer etapa de um teste de deslocamento efetuado em uma amostra porosa, sem considerar os efeitos do gradiente da pressão capilar. Diversas modificações têm sido publicadas em vários trabalhos posteriores como Jones e Rozelle (1978) e Toth *et al* (2002).

Estes métodos são similares entre si, sendo a única diferença a forma de determinação dos gradientes dos dados obtidos. O método JBN é aplicado utilizando métodos numéricos (Splines polinomiais de ordem n) ou ajustes de curvas propostos por diferentes autores como Collins (1976) e Miller (1983). O método JR (Jones e Rozelle, 1978) usa uma aproximação gráfica para determinar os gradientes e o método de Toth *et al* (2002) propõe uma aproximação utilizando funções matemáticas.

A seguir são descritas as bases teóricas do método JBN utilizado neste trabalho para a obtenção das curvas de permeabilidade relativa de um teste de deslocamento em regime transiente para um processo de embebição, no qual uma amostra de rocha saturada com a fase não molhante e a fase molhante na saturação residual, é submetida à injeção da fase molhante para modelar o processo de recuperação. No caso das amostras com preferência de molhabilidade à água (como no caso dos arenitos), a fase molhante é a água e a fase não molhante é o óleo.

O método JBN baseia-se na Teoria de Deslocamento de Buckley-Leverett e nas modificações apresentadas por Welge:

$$WI = \frac{1}{df_w/dS_w} \dots \dots \dots (2.13)$$

$$\frac{f_w}{1 - f_w} = \frac{1 - f_o}{f_o} = \frac{k_{rw} \mu_o}{k_{ro} \mu_w} \dots \dots \dots (2.14)$$

$$f_{o2} = \frac{d\bar{S}_w}{dWI} = \frac{dN_p}{dW} \dots \dots \dots (2.15)$$

$$\bar{S}_w = S_{w2} + WI * f_{o2} \dots \dots \dots (2.16)$$

Onde WI representa os volumes porosos injetados, W o volume acumulado de água injetada, N_p o volume acumulado de óleo produzido, f_w e f_o o fluxo fracionário de água e o fluxo fracionário de óleo, k_{rw} e k_{ro} o a permeabilidade relativa à água e ao óleo respectivamente, S_w a saturação de água, \bar{S}_w a saturação média de água no meio poroso e μ_o e μ_w as viscosidades dos fluidos água e óleo, respectivamente. O subscrito 2 indica que a variável é avaliada na saída da amostra.

Johnson *et al* (1959) definiram a injetividade relativa (I_r) como a razão entre a injetividade em um tempo qualquer do deslocamento (I_j) e a injetividade inicial (I_0), como mostra-se na expressão:

$$I_{rj} = \frac{I_j}{I_0} = \frac{q_j/\Delta P_j}{q_0/\Delta P_0} \dots \dots \dots (2.17)$$

Onde q representa a vazão de injeção e ΔP a queda de pressão ao longo da amostra. O subscrito j indica que as propriedades são avaliadas em qualquer tempo e o subscrito 0 que são avaliadas no início de escoamento.

Além disso, Johnson *et al* (1959) mostraram que utilizando o conceito de injetividade relativa é possível encontrar uma relação entre o fluxo fracionário de óleo e a permeabilidade relativa ao óleo assim:

$$\frac{f_o}{k_{ro}^*} = \left(\frac{d\left(\frac{1}{WI_r}\right)}{d\left(\frac{1}{W}\right)} \right) \dots \dots \dots (2.18)$$

Levando-se em conta que permeabilidade relativa ao óleo (k_{ro}^*) na Equação 2.18 é uma permeabilidade normalizada à permeabilidade efetiva ao óleo, a permeabilidade relativa ao óleo k_{ro} pode ser calculada. Finalmente, a permeabilidade relativa à água k_{rw} é obtida utilizando a Equação 2.14.

O cálculo das derivadas $\frac{d(1/WI_r)}{d(1/W)}$ e $\frac{d\bar{s}_w}{dWI}$ é requerido no Método JBN. Como foi mencionado anteriormente, existem diferentes aproximações utilizadas para esse propósito como métodos numéricos (Splines polinomiais de ordem n) e ajustes de curvas. Segundo Hussain e Cinar (2010), ajustes de curvas como os propostos por Collins (1976) ou por Miller (1983), ou ajustes de funções matemáticas como as propostas por Toth *et al.* (2002) oferecem aproximações adequadas e conduzem a erros mínimos no processo.

Os conjuntos de dados de produção de fluidos e pressão são ajustados às funções. Então, os valores das derivadas são obtidos por derivação analítica das funções ajustadas. Na Tabela 2.1 são apresentadas algumas funções de ajuste propostas para o cálculo das derivadas durante a aplicação do método JBN.

Tabela 2.1. Funções de ajuste para cálculo de derivadas do método de JBN.

Autor (es)	Função de Ajuste	
	Ajuste do histórico de produção	Ajuste do histórico de pressão
Collins (1976)	$N_{pj} = a_0 + a_1 \ln W_j$	
Miller (1983)	$N_{pj} = a_0 + a_1 + a_2 (\ln W_j)^2$	$\left(\frac{1}{WI_r}\right)_j = b_0 + b_1 \ln\left(\frac{1}{W}\right)_j + b_2 \left(\ln\left(\frac{1}{W}\right)_j\right)^2$
Toth <i>et al.</i> (2002)	$\frac{W_j}{N_{pj}} = a_0 + a_1 W_j$	$\Delta P = b_1 W_j^{b_2}$

No Apêndice I, apresenta-se um fluxograma mostrando os passos da aplicação do método utilizado para a obtenção das curvas de permeabilidade relativa em função da saturação de água, usando os dados obtidos de testes de deslocamento em regime transiente na etapa de embebição.

2.6 Razão de Mobilidade

A mobilidade de uma fase refere-se à razão entre a permeabilidade efetiva dessa fase no meio poroso e sua viscosidade (Sheng, 2011).

$$\lambda_l = \frac{k_l}{\mu_l} \dots \dots \dots (2.19)$$

A razão de mobilidade (M) é o parâmetro mais utilizado no controle de mobilidade. É descrita pela razão entre a mobilidade da fase deslocante (λ_D) e a mobilidade da fase deslocada (λ_d) (Green e Willhite, 1998).

$$M = \lambda_D / \lambda_d \dots \dots \dots (2.20)$$

De acordo com Craig (1971), as razões de mobilidade menores do que 1 ($M \leq 1$) são favoráveis e as maiores do que 1 ($M > 1$) são desfavoráveis para o deslocamento. Para melhorar a eficiência de varrido, a razão de mobilidade deveria ser reduzida a valores menores ou iguais a 1 ($M \leq 1$).

Segundo Dake (1978), essa redução da razão de mobilidade pode ser obtida:

- Incrementando a viscosidade da fase deslocante μ_D a partir de substâncias químicas.
- Reduzindo a viscosidade da fase deslocada μ_d através de métodos térmicos tais como injeção de vapor e combustão *in situ*.

2.7 Fator de Resistência Residual

O fator de resistência residual (RR) é usado para descrever a redução da permeabilidade efetiva à água e é definido como a relação entre a mobilidade da água antes e depois da injeção de um químico no meio poroso (Zampieri, 2012).

$$RR = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{k_{w1} \mu_{w2}}{k_{w2} \mu_{w1}} \dots \dots \dots (2.21)$$

Onde λ_1 é a mobilidade da água na 2ª Embebição, λ_2 é a mobilidade da água pós-injeção de químicos, k_{w1} é a permeabilidade efetiva à água na 2ª Embebição, k_{w2} é a permeabilidade efetiva à água pós-injeção de químicos, μ_{w1} é a viscosidade da água na 2ª Embebição e μ_{w2} é a viscosidade da água pós-injeção de químicos.

De acordo com Zampieri (2012), experimentalmente, o fator de resistência residual (RR) também pode ser determinado assim:

$$RR = \frac{(\Delta P/q)_1}{(\Delta P/q)_2} \dots \dots \dots (2.22)$$

onde ΔP é a diferença de pressão, após atingir o regime permanente e q é a vazão de escoamento. O índice $_1$ representa a 2ª Embebição e o índice $_2$ representa a etapa de injeção de água pós-injeção de químicos.

2.8 Reologia

Através da reologia é possível analisar a deformação de um corpo gerada pela aplicação de alguma força. Fundamentalmente, define-se o módulo de deformação característico de um material como a variação da tensão de cisalhamento (força imposta em uma direção determinada) com a taxa de cisalhamento (taxa de deformação resultante).

$$G = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} \dots \dots \dots (2.23)$$

De acordo com o Modelo de Newton, o valor da tensão de cisalhamento (τ) aplicada no material é proporcional ao gradiente de velocidade gerado ao longo das partes (lâminas) do fluido. Então, a viscosidade (μ) representa a constante de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidade gerado (representado pela taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), como mostra-se na Equação 2.24.

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \dots \dots \dots (2.24)$$

Sendo a viscosidade dinâmica (μ) uma propriedade característica do material e independente da taxa de cisalhamento.

Os fluidos seguindo o Modelo de Newton são conhecidos como Fluidos Newtonianos. No entanto, para algumas características dos sistemas em escoamento, o Modelo de Newton não consegue descrever adequadamente o comportamento reológico, já que este pode ser diferente para um dado material, dependendo da taxa de cisalhamento aplicada em regime de escoamento laminar.

Assim, diferentes modelos foram publicados visando facilitar a análise das curvas de fluxo de sistemas que apresentam não linearidade na resposta.

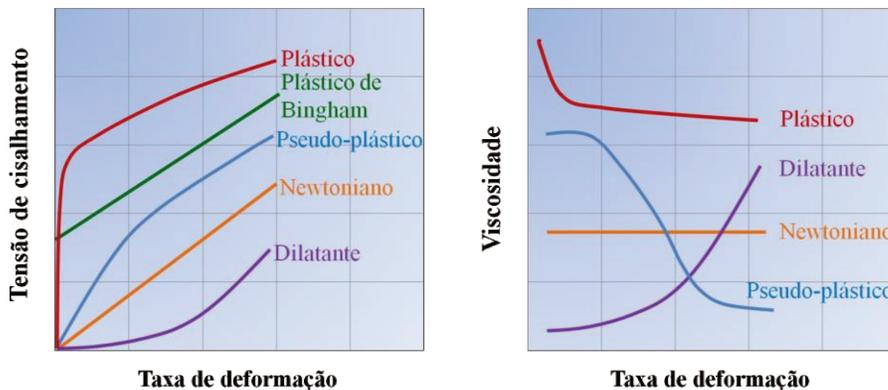


Figura 2.5. a) Curvas de fluxo dos comportamentos reológicos. b) Curvas de viscosidade típicas para cada comportamento reológico. (Adaptado de Machado, 2002).

Existem materiais que sofrem afinamento (redução da viscosidade aparente) com o aumento da taxa de cisalhamento (*shear thinning*) e, por outro lado, estão os materiais que sofrem aumento da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento, conhecidos como dilatantes (*shear thickening*).

Os materiais que afinam por cisalhamento (*shear thinning*) podem ser plásticos ou pseudo-plásticos. Os materiais plásticos requerem a aplicação de uma tensão limite para escoar, conhecida como tensão de escoamento inicial mínima. Contudo, os materiais pseudo-plásticos apresentam uma redução da viscosidade aparente quase instantânea com o aumento da taxa de cisalhamento.

Sorbie (1991) classificou a água e o óleo (sob condições normais de pressão e temperatura) como fluidos Newtonianos, enquanto soluções poliméricas quase sempre apresentam comportamento de fluidos não Newtonianos para concentrações suficientemente altas de polímeros.

2.9 Surfactantes

Os surfactantes representam uma classe de moléculas anfifílicas especiais conhecidas como agentes de superfície ativa ou tensoativos, têm caráter ambivalente, pois uma parte da molécula é contida por um grupo polar ou iônico que possui grande afinidade com a fase aquosa (parte hidrofílica) e a outra parte é geralmente formada por uma cadeia hidrocarbônica que possui pouca afinidade com a fase aquosa (parte hidrofóbica). Na maioria das vezes, essa cadeia hidrocarbônica está ligada através de radicais alquila e tem entre 8 e 18 átomos de carbono, podendo ter estrutura ramificada ou linear.

As propriedades incomuns das soluções com diferentes tipos de surfactantes são resultado das fortes interações da parte hidrofílica com a fase aquosa. A classificação mais comum dos surfactantes é feita a partir da carga do grupo polar da cabeça da molécula como: Aniônicos, Catiônicos, Não-Iônicos e Zwitteriônicos.

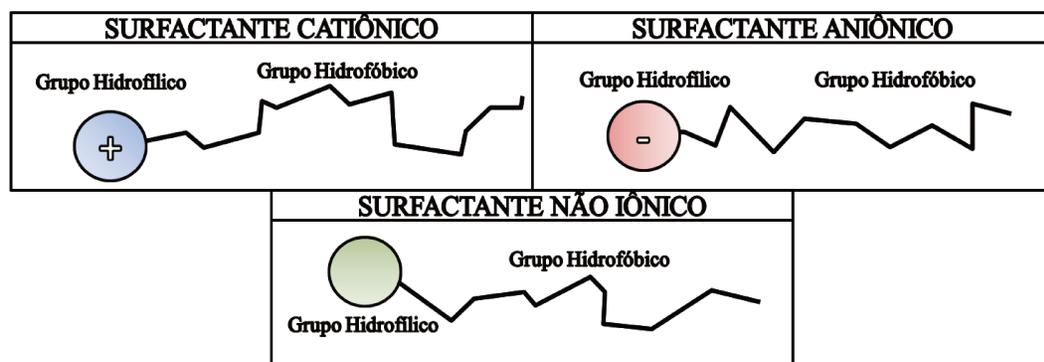


Figura 2.6. Representação esquemática dos surfactantes.

Os surfactantes aniônicos são utilizados em maior escala, já que o seu processo de obtenção é simples e tem baixo custo. Os grupos polares comuns encontrados na cabeça da molécula de um surfactante aniônico são: carboxilatos (como o íon formiato HCOO^- ou o íon acetato CH_3COO^-), sulfato ($-\text{SO}_4^{2-}$), sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) e fosfato ($-\text{PO}_4^{3-}$), enquanto a parte apolar da molécula está composta por grupos alquilo ou alquilo-arilo. Os contra-íons mais utilizados para essas moléculas de surfactante são o sódio (Na^+), potássio (K^+), amônio (NH_4^+), cálcio (Ca^{2+}) e vários tipos de alquil-aminas protonadas (Holmberg *et al*, 2002).

Na Tabela 2.2 apresentam-se os nomes e as representações esquemáticas de alguns tipos de surfactantes aniônicos.

Tabela 2.2. Estrutura de diferentes tipos de surfactantes aniônicos (Adaptado de Holmberg *et al*, 2002).

Tipos	Estrutura
Alquil sulfatos	
Alquil éter sulfatos	
Alquil éter carboxilatos	
Alquil fosfato	
Alquil éter fosfato	
Alquil benzeno sulfonato	

A grande maioria dos surfactantes catiônicos é composta por íons de amina ou produtos de amônio quaternários. Alguns deles apresentam sensibilidade a valores de pH altos. Também existem surfactantes gerados a partir de íons fosfônio, sulfônio e sulfoxônio.

Na Tabela 2.3 apresentam-se os nomes e as representações esquemáticas de alguns tipos de surfactantes catiônicos.

Os surfactantes não iônicos geralmente contêm um grupo polar formado a partir de algum poliéter ou polihidroxilo, sendo o mais comum um tipo de poliéter composto por unidades de oxietileno. O processo industrial conhecido como etoxilação consiste na adição do óxido de etileno, usualmente em condições alcalinas, a alguns alcoóis, ácidos graxos, fenóis e aminas para a obtenção de agentes de superfície ativa.

Tabela 2.3. Estrutura de diferentes tipos de surfactantes catiônicos (Adaptado de Holmberg *et al*, 2002).

Tipos	Estrutura
Aminas graxas	
Diaminas graxas	
Alquil amônios quaternários	
Dialquil amônios quaternários	

Os surfactantes não iônicos mais importantes são aqueles produzidos da etoxilação de álcoois, devido a sua forte capacidade detergente e sua habilidade para estabilizar diferentes tipos de emulsões.

Na Tabela 2.4 apresentam-se os nomes e as representações esquemáticas de alguns tipos de surfactantes não iônicos.

Tabela 2.4. Estrutura de diferentes tipos de surfactantes não iônicos. (Adaptado de Holmberg *et al*, 2002).

Tipos	Estrutura
Álcoois graxos polietoxilados	
Ácidos graxos polietoxilados	
Amidas graxas polietoxiladas	
Aminas graxas polietoxiladas	
Alquil fenol etoxilado	

2.10 Propriedades físico-químicas das soluções de surfactantes

No processo de recuperação melhorada de hidrocarbonetos com agentes de superfície ativa, o sistema gerado no reservatório é composto tipicamente por uma mistura dos componentes: óleo, salmoura, surfactante e um cosurfactante. O comportamento da formulação principal é característico das condições do sistema e dos fluidos saturando o reservatório. A seguir são descritas as principais propriedades dos sistemas que contém surfactantes.

2.10.1 Concentração Micelar Crítica (CMC)

Os surfactantes são capazes de diminuir a tensão interfacial entre duas fases imiscíveis porque conseguem reduzir a energia necessária para expandir a superfície da interface. A eficiência da redução é característica de cada surfactante, das propriedades das fases e das condições do sistema. Na Tabela 2.5, apresenta-se de forma quantitativa, o efeito esperado dos surfactantes na redução da tensão interfacial.

Tabela 2.5. Valores típicos das tensões superficiais e interfaciais de diferentes sistemas (adaptado de Holmberg *et al.*, 2002)

Sistema	Tensão Interfacial (mN/m)
Ar-Água	72 – 73
Ar-Solução Aquosa NaOH 10%	78
Ar- Solução Aquosa com surfactante	40 – 50
Hidrocarboneto Alifático-Água	28 – 30
Hidrocarboneto Aromático-Água	20 – 30

As moléculas de surfactante adsorvidas pela interface orientam-se de modo que a sua parte hidrofílica fica voltada para o interior da fase polar e a cadeia hidrocarbônica (parte hidrofóbica) para a fase apolar formando monocamadas.

Existe uma condição limite quando se incrementa a concentração de surfactante, a partir da qual, devido a efeitos termodinâmicos, não é possível obter uma maior redução da energia livre de superfície com o aumento da quantidade de moléculas de surfactante na interface. Geralmente, esse limite é atingido quando o fenômeno de formação das micelas em solução começa espontaneamente.

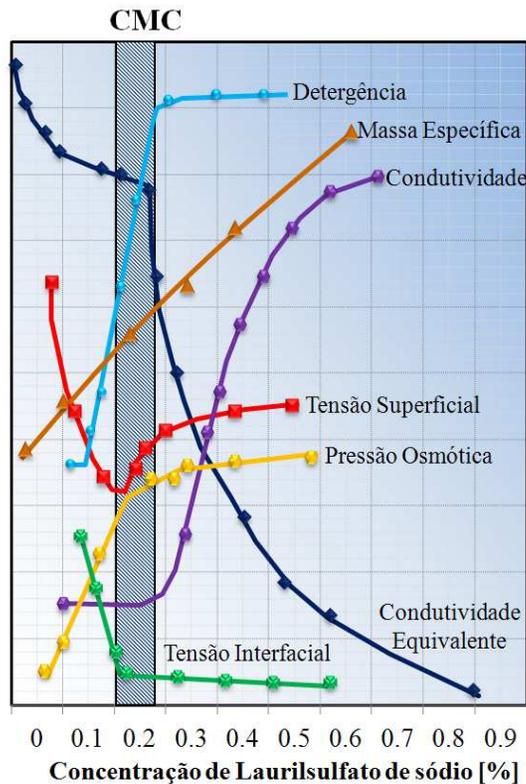


Figura 2.7. Ilustração da mudança das propriedades físicas de um surfactante diante da Concentração Micelar Crítica (adaptado de Preston, 1948).

A concentração de surfactante no começo do fenômeno de formação das micelas é considerada um ponto de referência, a partir da qual é observada uma drástica mudança nas propriedades físico-químicas do surfactante. Essa concentração de referência é conhecida como: Concentração Micelar Crítica (Critical Micellar Concentration – CMC). A concentração micelar crítica é particular para cada surfactante e é função da temperatura, da natureza do surfactante e das impurezas presentes na mistura.

A partir de um grande número de observações experimentais, Preston (1948) representou graficamente a concentração micelar crítica (CMC) do laurilsulfato de sódio (surfactante aniônico) como uma pequena faixa de concentração, na qual, a maioria das propriedades físico-químicas apresenta uma mudança abrupta.

Assim, pode-se obter a concentração micelar crítica de um surfactante qualquer utilizando aquelas propriedades físico-químicas que apresentam uma mudança característica na concentração micelar crítica (CMC). Segundo Schramm (2000), alguns métodos comuns para a medição da concentração micelar crítica são:

- Espectroscopia UV/visível.
- Espectroscopia de infravermelho.
- Espectroscopia de Fluorescência.

- Espectroscopia NMR.
- Técnicas de dispersão.
- Medição de Condutividade Elétrica.
- Calorimetria.
- Medição da Tensão Superficial.

A medição da tensão superficial variando a concentração de surfactante é o método clássico para determinar a concentração micelar crítica característica de um surfactante em condições adequadas de temperatura (Schramm, 2000).

Existem vários métodos disponíveis para medir a tensão superficial ou a tensão interfacial das soluções de surfactante. Na Tabela 2.6 são apresentados alguns métodos para a medição das tensões superficiais e das tensões interfaciais descritos na literatura especializada da indústria do petróleo, incluindo algumas das suas vantagens e limitações relacionadas com a capacidade de medição do equipamento.

Tabela 2.6. Métodos de Medição da Tensão Superficial e da Tensão Interfacial na indústria do Petróleo (Adaptado de Schramm, 2000).

Método	Valores Estáticos	Valores Dinâmicos	Tensão Superficial (γ)	Tensão Interfacial (σ)	Ângulo de Contato (θ_c)
Placa de Wilhelmy	Sim	Aprox.	Sim	Não	Sim (Requerido valor de γ)
Anel du Nouy	Sim	Não	Sim	Não	Não (Líquidos puros)
Gota Pendente (<i>Pendant drop</i>)	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
Gota Sésil (<i>Sessile drop</i>)	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
<i>Spinning drop</i>	Sim	Aprox.	Sim	Sim	Não
Dispersão de luz laser	Sim	Sim	Sim	Aprox.	Não

A seguir é descrito o método da gota pendente empregado neste trabalho experimental.

O método da gota pendente é baseado na deformação de uma gota por causa da sua tensão interfacial (Schramm, 2000). Uma gota é dispensada da agulha utilizando uma seringa graduada a partir de 0.01 ml e imagens da gota são registradas por meio de uma câmera ultrarrápida que tira até 10000 fotos por minuto. As fotos registradas da gota são processadas ajustando a forma da gota através da Equação de Young-Laplace na sua forma tridimensional.

$$\begin{aligned}
 dx/ds &= \cos \theta \\
 dz/ds &= \sin \theta \quad \dots \dots \dots (2.25) \\
 d\theta/ds &= 2 + \beta Z - \sin \theta/x
 \end{aligned}$$

Onde x e z são as direções principais do sistema coordenado, s é o comprimento do arco e θ é a inclinação da reta tangente à curva no ponto (x, Z) . Na Figura 2.8 é apresentado o eixo coordenado utilizado na equação de Young-Laplace.

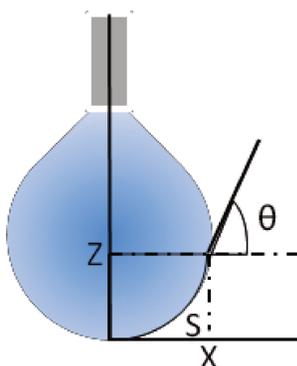


Figura 2.8. Representação esquemática do Modelo de Young-Laplace. (Adaptado de Cabezas *et al*, 2005)

O fator de forma (β) é obtido a partir do ajuste da imagem tridimensional à equação de Young-Laplace (Equação 2.25), e para calcular a tensão superficial utiliza-se a Equação 2.26 deduzida de um balanço de forças na gota.

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g R_0^2}{\beta} \dots \dots \dots (2.26)$$

Assim, é obtido o valor da tensão superficial média para cada concentração de surfactante empregada e o desvio padrão entre as medidas significativas (Tensões superficiais calculadas para as imagens das gotas seguindo a forma do modelo de Young-Laplace) das imagens registradas.

A medição da tensão interfacial é feita para várias concentrações do surfactante em estudo, abaixo e acima da CMC teórica. Finalmente, a CMC do surfactante é obtida de uma análise gráfica da variação da tensão superficial com a concentração do surfactante.

2.10.2 Salinidade

Durante o uso de surfactantes como método de recuperação avançada de óleo, o sistema deve manter-se quimicamente estável, gerar a redução da tensão interfacial, manter uma baixa taxa de adsorção à rocha, formando soluções aquosas pouco túrbidas nessas condições de temperatura e pressão.

A instabilidade gerada na mistura é o resultado da redução da solubilidade do surfactante na salmoura devida à alta concentração de eletrólitos. O comportamento de fases dos sistemas surfactante-óleo-água é analisado graficamente através de diagramas ternários de pseudo-componentes, sendo o surfactante representado no topo, o óleo no ápice direito e a salmoura no

ápice esquerdo. Esse tipo de diagramas é muito importante porque o efeito da concentração de eletrólitos na tensão interfacial é particular para cada sistema óleo-salmoura-surfactante.

Quando a salinidade é baixa, a solubilidade do surfactante é maior na fase aquosa (Ambiente Tipo II (-)). Esse tipo de ambiente caracteriza-se pela existência de no máximo duas fases e por linhas de amarração (*tie lines*) com derivada negativa, como se mostra na Figura 2.9. As fases formadas são óleo essencialmente puro em excesso e uma microemulsão que contém salmoura, surfactante e uma pequena quantidade de óleo solubilizado.

Para sistemas de alta salinidade, o ambiente característico é chamado de Ambiente Tipo II (+). Nesse caso também são formadas no máximo duas fases, porém as linhas de amarração caracterizam-se pela derivada positiva. Nesse tipo de ambiente são formadas as seguintes fases: uma salmoura de alta salinidade e uma microemulsão que contém óleo, surfactante e uma pequena quantidade de salmoura.

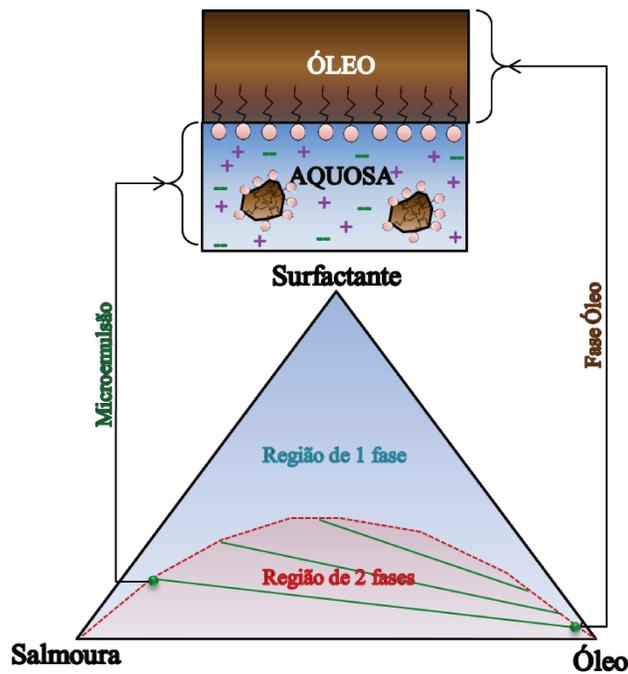


Figura 2.9. Diagrama de fases para o ambiente Tipo II(-). (adaptado de Lake, 1989).

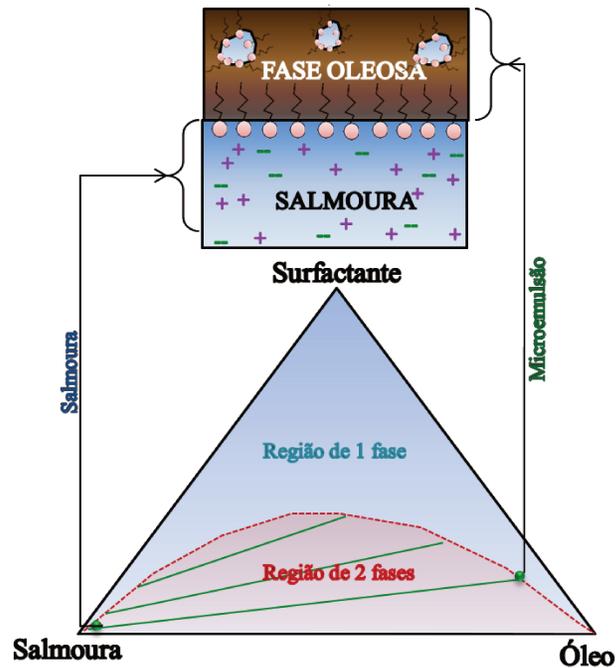


Figura 2.10. Diagrama de fases para o ambiente Tipo II(+) (adaptado de Lake, 1989).

Nos sistemas de salinidade intermediária (Ambiente Tipo III), mostrados na Figura 2.11, podem existir três fases em equilíbrio. Estes sistemas caracterizam-se pela geração de tensões interfaciais mais baixas, sendo a condição ótima para o processo de injeção de surfactantes. Os diagramas ternários para os pseudocomponentes evidenciam uma região de uma fase na parte superior, duas regiões de duas fases e uma região de três fases na parte inferior (região de baixas concentrações de surfactante) formando um triângulo.

Considerando as três fases possíveis no sistema, existem dois tipos de interfaces: a interface entre a fase aquosa (salmoura) e a fase de microemulsão e a interface entre a fase oleosa e a fase de microemulsão. A tensão da interface óleo-microemulsão (σ_{mo}) decresce de forma apreciável em função da salinidade, visto que a solubilidade do surfactante na fase oleosa aumenta nessa direção. Consequentemente, o efeito contrário ocorre com a tensão da interface água-microemulsão (σ_{mw}), ou seja, a solubilidade dos surfactantes será maior quando a concentração de eletrólitos dissolvidos é menor e promove uma tensão interfacial menor.

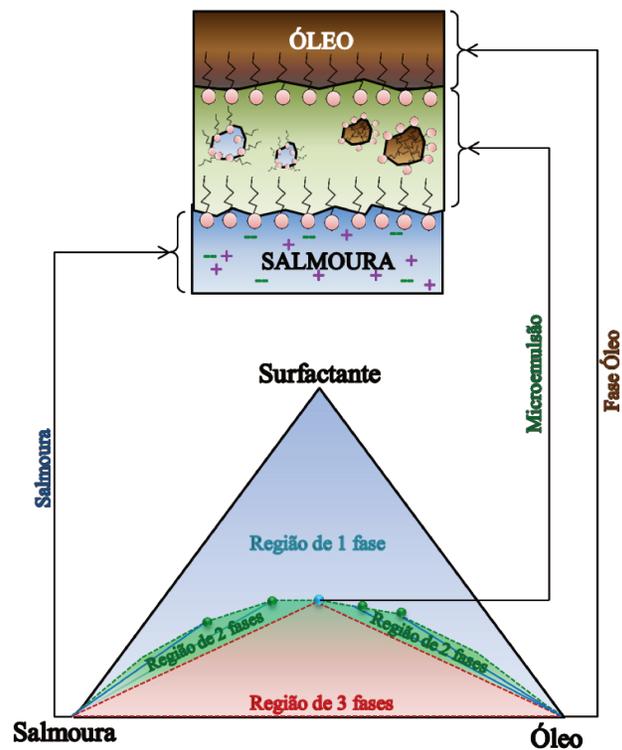


Figura 2.11. Diagrama de fases para o ambiente Tipo III. (adaptado de Lake, 1989).

Nas curvas da Figura 2.12, apresenta-se o efeito da variação da salinidade para o sistema constituído de uma mistura de surfactantes com 63% de dodecil o-xileno sulfonato de monoetanolamina (MEAC12OXS) e 37% de 2-metil-2-butanol (TAA) e uma fase oleica composta por 90% de Isopar-M (I) e 10% de Nafta pesada aromática (H).

O valor de salinidade no qual $(\sigma_{mo})=(\sigma_{mw})$ é chamado de **Salinidade Ótima**. Tipicamente, a sensibilidade dos aparelhos de medida da tensão interfacial não permite fazer uma medição representativa da propriedade nesse tipo de sistema (Green e Willhite, 1998). Sendo assim, usualmente a salinidade ótima é determinada através do cálculo dos parâmetros de solubilização (vide próximo item).

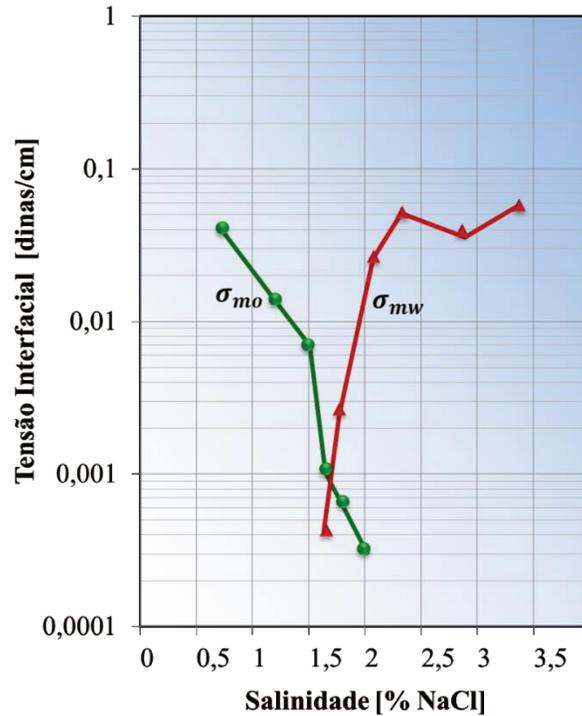


Figura 2.12. Tensão interfacial e Salinidade ótima (adaptado de Green e Willhite, 1998) para o sistema: 4% 63/37 MEAC12OXS/TAA, 48% 90/10 I/H e 48% X% NaCl.

2.10.3 Parâmetros de Solubilização

Healy e Reed (1974) definiram os parâmetros de solubilização do óleo (P_o) e da água (P_w) como a razão entre o volume de cada fase (óleo (V_o) e água (V_w), respectivamente) e o volume de surfactante contido na fase de microemulsão (V_s), sem incluir o volume de co-surfactante.

$$P_o = \frac{V_o}{V_s} \dots \dots \dots (2.27)$$

$$P_w = \frac{V_w}{V_s} \dots \dots \dots (2.28)$$

Através de testes de comportamento de fase é possível obter valores dos parâmetros de solubilização (P_o, P_w) e assim, valores aproximados da tensão interfacial.

O objetivo é preparar soluções de surfactante com concentrações diferentes e misturá-las com o óleo em recipientes de vidro a uma razão volumétrica de 1:1, com o fim de observar o comportamento da mistura em uma faixa de salinidade, ou concentração de algum tipo de eletrólito, em uma temperatura definida. A variação da salinidade modifica o comportamento interfacial e a fase microemulsão é observada desde o Ambiente tipo II(-), que é característico de salinidades baixas, até o Ambiente tipo II(+), próprio de salinidades altas, passando pelo Ambiente tipo III que é um ambiente de transição no qual geralmente encontra-se a Salinidade Ótima.

Os volumes das fases são medidos constantemente, observando-se também a aparência das fases e o tempo de estabilização. A partir dos volumes medidos são determinados os volumes de surfactante e de óleo na microemulsão (V_o e V_w) e, posteriormente os parâmetros de solubilização (P_o e P_w). As tensões interfaciais podem ser calculadas utilizando-se as equações de Chun-Huh (Huh, 1979):

$$\sigma_{mo} = \frac{0,3}{P_o^2} \dots \dots \dots (2.29)$$

$$\sigma_{mw} = \frac{0,3}{P_w^2} \dots \dots \dots (2.30)$$

Usualmente, os valores da salinidade ótima obtidos a partir da análise dos parâmetros de solubilização das fases ($V_o/V_s = V_w/V_s$) e da medição da tensão interfacial ($\sigma_{mo})=(\sigma_{ma})$ são muito próximos para a maioria dos surfactantes, como se mostra na Figura 2.13 (Green e Willhite, 1998). Assim, é possível determinar a salinidade ótima através de medições dos parâmetros de solubilidade sem medir as tensões interfaciais.

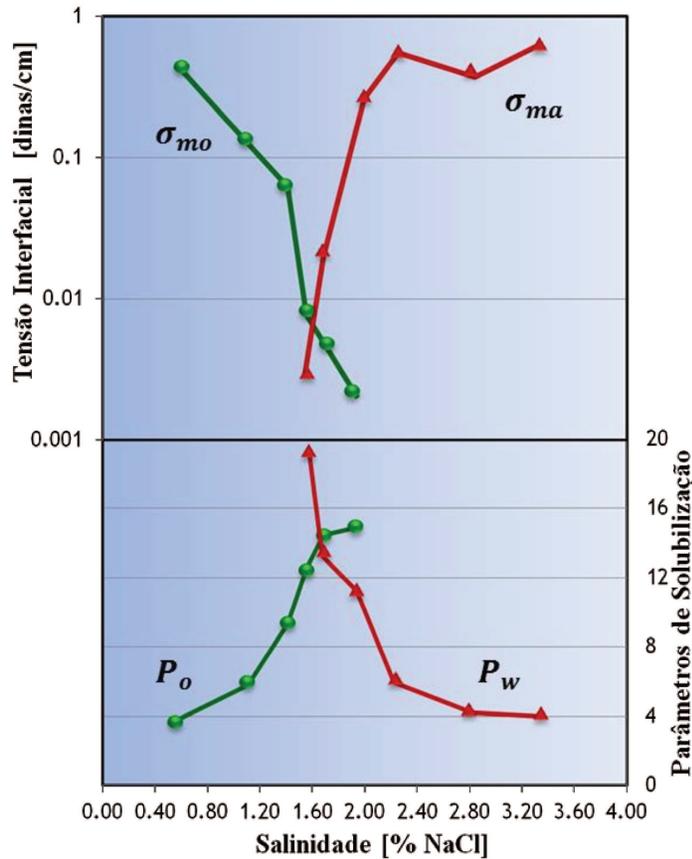


Figura 2.13. Tensão interfacial e Parâmetros de Solubilização (adaptado de Green e Willhite, 1998).

2.10.4 Adsorção em superfícies sólidas

O fenômeno de adsorção das moléculas de surfactante na superfície sólida da rocha afeta a redução da tensão interfacial, a reologia da solução de surfactante e, portanto, a eficiência do processo de injeção de surfactantes. Esse fenômeno inevitável ocorre de forma quase instantânea e, dependendo da sua severidade, pode tornar um projeto economicamente inviável.

O fenômeno de adsorção é resultado das atrações eletrostáticas entre o sólido (adsorvente) e o surfactante (adsorvato) por meio de mecanismos como troca iônica, emparelhamento de íons e ligação hidrofóbica. Estas atrações podem resultar de interações eletrostáticas, interações de Van der Waals e pontes de hidrogênio.

As superfícies da maioria dos minerais, à exceção de algumas argilas, caracterizam-se por sua carga negativa em dadas condições de temperatura e pH.

Uma isoterma de absorção típica para um surfactante iônico em contato com uma superfície com carga positiva é mostrada na Figura 2.14. Nesse gráfico pode-se identificar 4 regiões com comportamentos diferentes. Na região 1, o surfactante adsorve principalmente por troca iônica sem interações com outras moléculas de surfactante. Na região 2, ocorre um aumento na adsorção com a neutralização da superfície e a inclinação acentuada é um indicativo do início de interações hidrofóbicas. Na região 3, a inclinação da curva é menor que na região 2 devido à repulsão eletrostática entre os grupos polares dos surfactantes. A transição entre as regiões 3 e 4 ocorre próxima ou na CMC. Portanto, a região 4 corresponde ao platô de adsorção, devido à formação de micelas em solução ser, termodinamicamente, mais favorável que a associação na interface. Esta região é caracterizada por ter uma inclinação próxima do zero.

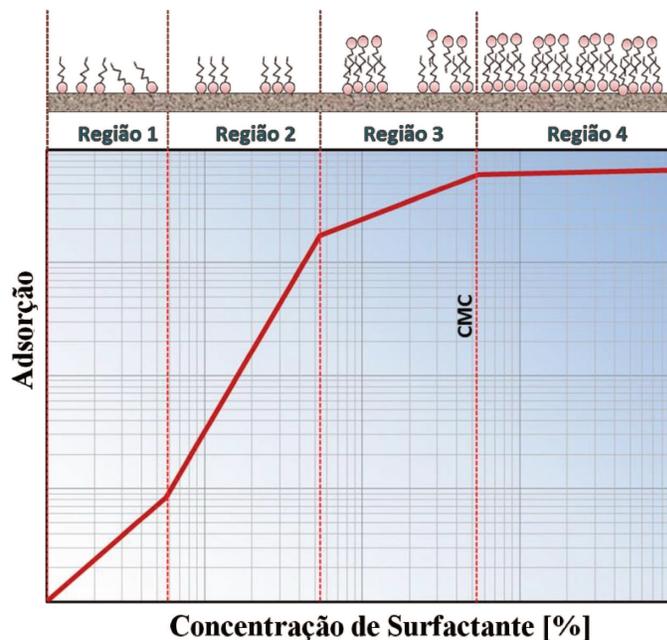


Figura 2.14. Isoterma de adsorção para um surfactante iônico (Adaptado de Curbelo, 2006).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada a revisão bibliográfica dos principais avanços e aplicações no estudo da injeção de surfactantes como método de recuperação melhorada.

3.1 Injeção de Químicos

Através da injeção de químicos é possível melhorar a eficiência microscópica de deslocamento ou a eficiência macroscópica, ou as duas. Os surfactantes podem melhorar a eficiência microscópica de deslocamento reduzindo as forças capilares e alterando o ângulo de contato. As substâncias alcalinas reagem com alguns ácidos orgânicos do óleo para gerar surfactantes *in situ* para minimizar o uso de surfactantes sintéticos e obter a redução das forças capilares desejada. Os polímeros são adicionados à água de injeção para obter razões de mobilidade favoráveis na frente de deslocamento e assim, melhorar a eficiência macroscópica de deslocamento.

Existem variações dos processos químicos utilizados para recuperação avançada de óleo, de acordo com a composição química e o volume utilizado da formulação principal utilizada. Os sistemas químicos podem conter os componentes: surfactante, cosurfactante (o qual pode ser um álcool ou algum outro surfactante), água, hidrocarboneto, substância alcalina e eletrólitos (Green e Willhite, 1998). Em alguns casos o polímero é adicionado na formulação para incrementar a viscosidade. Na Tabela 3.1, mostram-se as variações dos métodos químicos de recuperação.

Tabela 3.1. Componentes da(s) formulação(ões) principal(ais) dos Métodos Químicos de Recuperação.

Método	Componentes da(s) formulação(ões) principal(ais)					
	Polímero	Surfactante	Alcalina	Óleo	Água	Eletrólitos
Injeção de Polímeros	X				X	X
Injeção de Surfactantes (SP)		X			X	X
Injeção de Alcalinos (AP)			X		X	X
Injeção de Micelares (Microemulsões)		X		X	X	X
Injeção de Bancos de Alcalinos e Surfactante (ASP)		X (Banco 2)	X (Banco 1)		X	X

Na maioria de processos químicos envolvendo o uso de soluções de surfactantes e soluções alcalinas (geralmente de baixa viscosidade), a injeção da formulação química é feita em bancos, seguida pela injeção de uma solução polimérica para manter o controle da mobilidade. Segundo Green e Willhite (1998), geralmente a concentração dessa solução polimérica varia entre 200 ppm e 2.500 ppm, sendo a poli(acrilamida) e os biopolímeros, os mais utilizados de acordo com os casos reportados.

Usualmente, a injeção de químicos é iniciada na etapa terciária da recuperação de óleo no reservatório, ou seja, após da injeção de água. No entanto, tem sido reportados projetos com uso dos métodos químicos na etapa secundária, quando os valores de saturação de óleo ainda eram consideravelmente altos (Al-dasani; Bai, 2011).

Na seção a seguir, será descrito o método de injeção de surfactantes estudado neste trabalho.

3.2 Injeção de Surfactantes

No método de injeção de surfactantes, um volume determinado de solução aquosa com uma concentração definida de surfactante é injetado na formação produtora, através de um poço, pretendendo-se atingir e manter valores ultrabaixos de tensão interfacial, visando à criação de um banco de óleo móvel.

O processo inicia-se com a injeção de um fluido de pré-fluxo composto por uma salmoura (em alguns casos, com inibidores de adsorção), para ajustar o pH e preparar o meio poroso para o contato com o banco de surfactante. Posteriormente, o banco da formulação principal de surfactante é injetado para promover a tensão interfacial ultrabaixa entre a água e o óleo. Assim, as gotas de óleo presas na fase aquosa coalescem favorecendo a formação de um banco de óleo móvel.

Uma vez injetado o volume do banco da formulação principal, o(s) fluido(s) de deslocamento é(são) admitido(s) no reservatório (Figura 3.1), deslocando o banco da solução de surfactante através do volume poroso disponível e mobilizando o banco de óleo gerado até o poço produtor.

Como mencionado anteriormente, um banco de solução polimérica é utilizado para o deslocamento da formulação principal seguido da injeção contínua de água.

De acordo com resultados experimentais, a injeção de surfactantes ou de micelares (microemulsões) é principalmente um processo de deslocamento imiscível. A recuperação acumulada para um volume poroso injetado depende principalmente da velocidade de escoamento, como ocorre nos métodos convencionais de deslocamento imiscível (Green e Willhite, 1998). Contudo, o deslocamento miscível pode ocorrer rapidamente nas etapas iniciais do processo durante a formação da fase microemulsão.

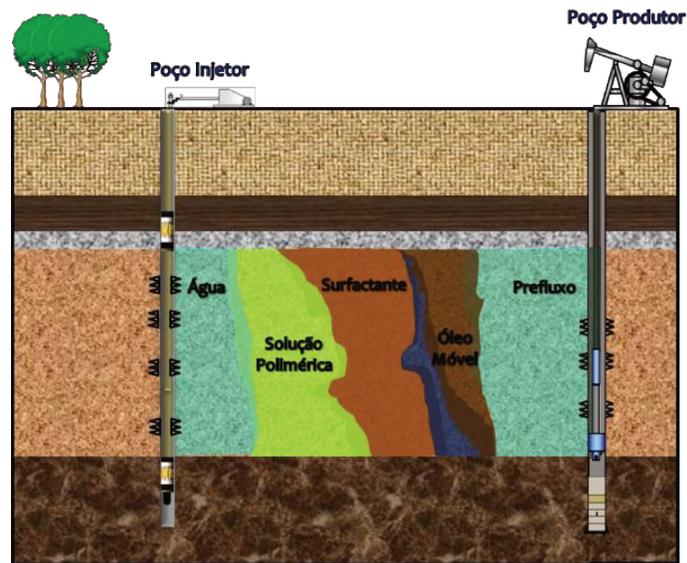


Figura 3.1. Diagrama esquemático do processo de Injeção de Surfactantes.

Em geral, a aplicabilidade do método de injeção de surfactante está sujeita a estudos de laboratório realizados particularmente para cada reservatório, pois as condições são diferentes na maioria dos casos e, por conseguinte, as respostas ao método de recuperação diferem umas das outras.

No entanto, sabe-se que o método é recomendado para reservatórios preferencialmente de arenitos, com conteúdo mínimo de argila e anidrita, contendo óleos leves ou óleos médios, e salmouras com concentrações de íons bivalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) menores do que 5.000 ppm (Jimenez, 2009).

Vários autores como Taber *et al* (1997) e Pope (2007) apresentaram faixas para as propriedades do óleo e do reservatório (Tabela 3.2), a serem levadas em conta para o possível sucesso da aplicação da injeção de surfactantes. Os critérios para a aplicação do método de injeção de surfactantes foram formulados a partir da análise da informação dos projetos reportados ao redor do mundo.

Tabela 3.2. Critérios de seleção para um projeto de injeção de surfactantes (Adaptado de Pope, 2007) (Taber *et al*, 1997).

Propriedade	
API do óleo	> 20 API
Viscosidade do óleo no reservatório	< 200 cp
Saturação de óleo no início da injeção	> 25%
Tipo de Formação	Arenitos
Permeabilidade	> 10 mD
Profundidade	< 9.000 ft
Temperatura	< 150 °C

3.3 Revisão dos estudos de laboratório

Inicialmente, em um estudo sobre os fatores que influenciam a recuperação de óleo utilizando a injeção de água, Ureh e Fahmy (1927) sugeriram o uso de surfactantes para recuperação avançada (EOR), mostrando o incremento obtido na recuperação de óleo para baixas tensões interfaciais com a adição de diferentes tipos de eletrólitos à água de injeção (Figura 3.2). Eles atribuíram os incrementos na recuperação de óleo a possíveis mudanças na preferência de molhabilidade. No entanto, na época, a produção de surfactantes caracterizava-se por um processo de alto custo que não representava benefício econômico levando-se em conta o volume de óleo incremental obtido com o processo.

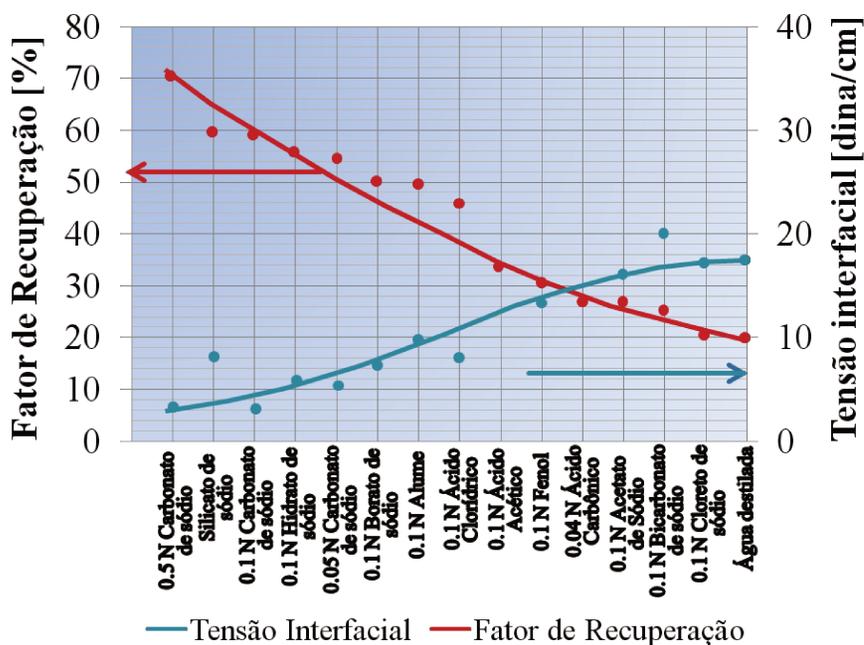


Figura 3.2. Comparação do fator de recuperação com a tensão interfacial entre o óleo e soluções aquosas com diferentes eletrólitos (Adaptado de Ureh e Fahmy, 1927).

Paralelamente ao estudo de Ureh and Fahmy, Atkinson (1927) patenteou o conceito da recuperação melhorada gerando surfactantes *in situ* a partir da injeção de compostos alcalinos no reservatório (*Alkaline Flooding*). Embora os compostos alcalinos fossem uma opção mais econômica do que o uso de surfactantes sintéticos, o processo não representou uma alternativa viável para sua aplicação naquele período.

Durante os 30 anos seguintes, a importância dos métodos químicos foi reduzida. Contudo, os estudos publicados da recuperação química nesse período discutiram aspectos tais como: (1) Eficiência dos surfactantes na recuperação de óleo (2) Alteração da molhabilidade para a

recuperação de óleo (3) Adsorção dos surfactantes (4) Influência de diferentes fatores da injeção de surfactantes na recuperação de óleo (Hill *et al*, 1973).

Na década de 1960, os surfactantes começaram a ser produzidos por sulfonação direta dos grupos aromáticos nas refinarias (sulfonatos de petróleo) ou através da síntese orgânica dos alquil/aryl sulfonatos (Hirasaki; Miller; Puerto, 2011). Assim, o baixo custo, a disponibilidade da matéria prima e suas propriedades particulares tornaram atrativo o estudo dos surfactantes para processos de recuperação melhorada (EOR).

O uso de sistemas aquosos para a recuperação de óleo utilizando sulfonatos de petróleo como surfactantes e alcoóis como co-surfactantes foi estudado por vários grupos de pesquisa na década de 1970 como: Hill *et al* (1973), Foster (1973) e Cayias *et al* (1977). Eles encontraram que essas formulações permitiam obter tensões interfaciais ultrabaixas na faixa requerida para a recuperação de óleo. Adicionalmente, determinaram a sensibilidade da tensão interfacial com variáveis como a salinidade, a composição do óleo e a temperatura.

Além disso, outros autores desenvolveram estudos sistemáticos analisando o deslocamento de óleo para reconhecer a influência do número capilar na quantidade de óleo residual depois de processos de injeção de água e injeção de sistemas aquosos com sulfonatos de petróleo como surfactantes e alcoóis como co-surfactantes (Hirasaki; Miller; Puerto, 2011).

Na Figura 3.3 apresentam-se alguns dos resultados desses estudos nos quais é possível identificar a correlação entre o incremento do número capilar e a quantidade de óleo residual após um processo de embebição (Saturação de óleo residual) em um sistema molhado preferencialmente pela água.

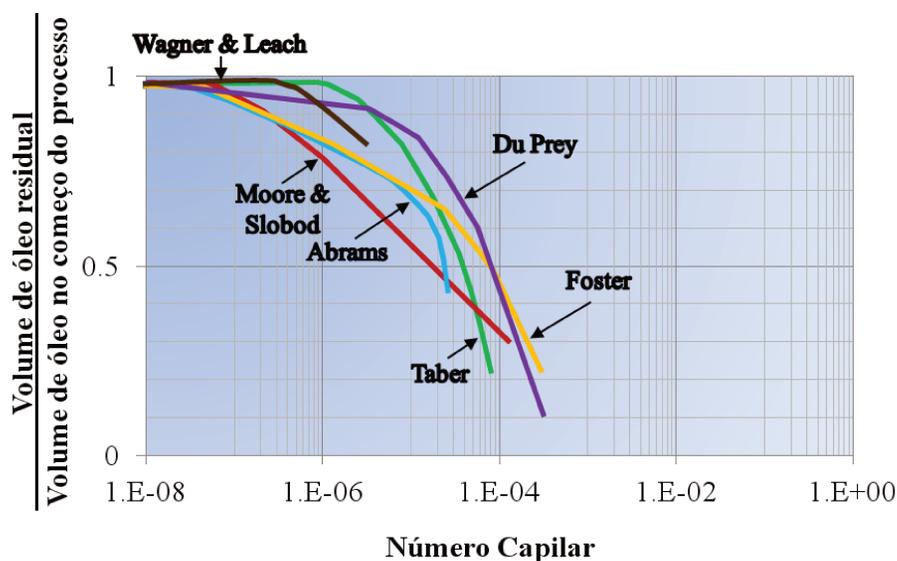


Figura 3.3. Saturação de Óleo residual como função do Número Capilar. (Adaptado de Green e Willhite, 1998).

Na mesma época, Healy, Reed e Carperter (1975) desenvolveram um dos estudos mais importantes na recuperação química de hidrocarbonetos, mostrando a relação entre a tensão

interfacial e o comportamento de fase das microemulsões. Esses autores definiram o conceito de Salinidade Ótima e mostraram a variação da solubilidade da água e do óleo e da tensão interfacial como função da salinidade para surfactantes aniônicos, permitindo relacionar o conceito de parâmetros de solubilização (P_o, P_w) com a tensão interfacial (σ_{mo}, σ_{mw}). Posteriormente, foram desenvolvidas algumas correlações para essas variáveis sendo as correlações de Chun-Huh (1979) as mais utilizadas nos estudos experimentais.

Continuando com os estudos de comportamento de fase conduzidos pelos autores Healy, Reed e Carperter (1975), Nelson e Pope (1978) mostraram que o volume da fase microemulsão é dependente do volume de óleo, água e microemulsão e guarda proporcionalidade direta com a concentração de surfactante.

Salter (1977) estudou o efeito dos alcoóis como cosurfactantes e mostrou que o efeito adverso do uso de alcoóis é o incremento no valor da tensão interfacial na salinidade ótima. Por outro lado, Abe *et al* (1986) mostraram que o uso de cosurfactante para a formação da fase microemulsão pode ser dispensado variando-se a concentração de surfactante, em sistemas aquosos com sulfonatos de petróleo. Além disso, testaram o comportamento de fases de outros tipos de sulfonatos de petróleo e misturas deles para eliminar o requerimento do cosurfactante na formulação.

Salager *et al* (1979) estudaram o comportamento de fases de misturas de surfactantes de diferentes tipos. Eles estabeleceram uma regra de mistura, útil para calcular o valor da salinidade ótima da mistura, a partir dos valores da salinidade ótima de cada químico na mistura em uma concentração de surfactante específica.

Adams e Schievelbein (1987) conduziram testes de deslocamento em carbonatos utilizando sulfonatos de petróleo, sulfonatos sintéticos e misturas deles. Os resultados mostraram que é possível utilizar surfactantes aniônicos como os alquil sulfatos ou os alquil sulfatos etoxilados misturados com sulfonatos do petróleo para deslocar o óleo (Hirasaki; Miller; Puerto, 2011).

Misturas entre alquil sulfatos propoxilados de cadeias ramificadas e sulfonatos de olefina (*Internal Olefin Sulfonates - IOS*) foram usadas em testes de laboratório com óleos do Estado de Texas (USA) em ambientes de baixa salinidade e baixa temperatura. Levitt *et al* (2009) utilizaram misturas desses surfactantes utilizando cosurfactantes, enquanto Liu *et al* (2010) conduziram os testes com a formulação principal sem cosurfactante.

Wu *et al* (2010) apresentaram um estudo do comportamento de fases e da aplicação dos alquil alcoóis propoxilados de cadeia ramificada para a recuperação de petróleo utilizando óleos do Golfo de México.

Zhao *et al* (2008), Barnes *et al* (2008) e Puerto *et al* (2012) apresentaram alguns resultados dos seus trabalhos relacionados ao comportamento de fase dos sulfonatos de olefina (*Internal Olefin Sulfonates - IOS*) em altas temperaturas (Hirasaki; Miller; Puerto, 2011).

Iglauer *et al* (2010) identificaram o potencial de novos tipos de surfactante para recuperação avançada de petróleo. Os surfactantes propostos nesse estudo são dos tipos: Ésteres do ácido succínico, alquil sulfatos propoxilados e dietanolamida de ácido graxo de coco.

Assim, uma ampla variedade de surfactantes está disponível para ser aplicada em projetos de recuperação melhorada, inclusive para condições complexas de aplicação do método como altas temperaturas e salinidades.

3.4 Revisão das Aplicações de Campo

O sucesso de um processo de injeção de surfactantes é altamente dependente de um conjunto de variáveis que requerem um estudo multidisciplinar. Os processos químicos têm sido avaliados através de testes de campo de pequena escala, no entanto, sua aplicação comercial tem sido limitada.

As primeiras tentativas da injeção de surfactantes como método para incrementar a recuperação de óleo em campo foram registradas no início do século XX com a adição de pequenas quantidades de surfactante à água de injeção. Desses projetos obtiveram-se volumes de óleo recuperado consideráveis, porém devido ao alto custo de obtenção e comercialização dos surfactantes na época, a técnica não representava uma alternativa viável comparada com a injeção de água.

Como consequência dos elevados preços do petróleo registrados na década de 1970, a atividade relacionada com as técnicas de recuperação melhorada de hidrocarbonetos registrou um incremento e, particularmente, a ideia do uso dos surfactantes para recuperação melhorada de hidrocarbonetos foi retomada pelas empresas operadoras. Na literatura encontram-se referenciados alguns dos projetos de grande escala que utilizaram algum sistema químico para a recuperação de petróleo. No entanto, a maioria dos projetos na escala de campo não foi referenciada e os resultados permaneceram de uso interno das empresas relacionadas.

Green e Willhite (1988) apresentaram os resultados de três projetos desenvolvidos entre a década de 1970 e 1980: O projeto M-1 Maraflood (Marathon Oil Co.), o projeto Big Muddy (Conoco Inc.), e o projeto Loudon (Exxon). As principais características dos projetos são mostradas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Características dos Projetos Marathon M-1, Exxon e Conoco.

Projeto	M-1 Maraflood	Big Muddy	Loudon Field
Reservatório	Robinson	Wall Creek	Weller Sand
Área do Padrão [acres]	407	90	0.71
Malha de Injeção	<i>5 spot</i>	<i>5 spot</i>	<i>5 spot invertido</i>
Espaçamento [acres]	2.5-5.0	10	-
Permeabilidade [mD]	103	56	65 a 189
Porosidade [%]	18.9	≈20	19.5
Espessura média, ft	27.8	65	15.6
Profundidade, [ft]	<1.000	3100	1.400 a 1.600
Temperatura, [°F]	78	115	78

Projeto	M-1 Maraflood	Big Muddy	Loudon Field
Viscosidade do óleo, [cp]	5 a 6	5	5
Densidade API do óleo	36	-	-
Tipo de Injeção	Terciária	Terciária	Terciária
Saturação de óleo no início da injeção, [%]	40	32	24.1
Tipo do surfactante	Sulfonato	Mistura de sulfonatos	Sulfonato
Concentração de Surfactante ativo, [%]	10	3	2.3
pH	6.5 a 7.5		5.2
Volume injetado da solução [% VP]	10	10.2	30
Salinidade [mg/l]	16.575	-	104.000
Ca²⁺, [mg/l]	166	-	2.840
Mg²⁺, [mg/l]	118	-	1.210

A companhia operadora Marathon Oil Co. desenvolveu um teste em escala comercial, conhecido como Projeto “M-1 Maraflood®”, no qual realizou-se uma injeção de químicos para a recuperação terciária de petróleo no reservatório de arenitos chamado de Robinson (Crawford County, Illinois, USA) (Green e Willhite, 1998).

O principal alvo do projeto foi estabelecer o efeito do espaçamento do padrão no comportamento do deslocamento, através da injeção de uma microemulsão composta por sulfonatos de petróleo, óleo e água compatível com o reservatório. O projeto foi iniciado em 1977 com a injeção de bancos de 0.1 VP para padrões *5-spot* com espaçamentos de 2.5 acres e 5 acres. Na Figura 3.3 mostra-se a resposta de produção do projeto, e na Tabela 3.4 são mostrados os resultados finais após 10 anos do início da injeção.

Os volumes recuperados foram significativamente menores do que os volumes calculados na etapa de planejamento, portanto, o projeto foi considerado não viável economicamente. O resultado foi atribuído à baixa eficiência volumétrica de varrido e a efeitos adversos da salinidade e do conteúdo de íons bivalentes da salmoura do reservatório.

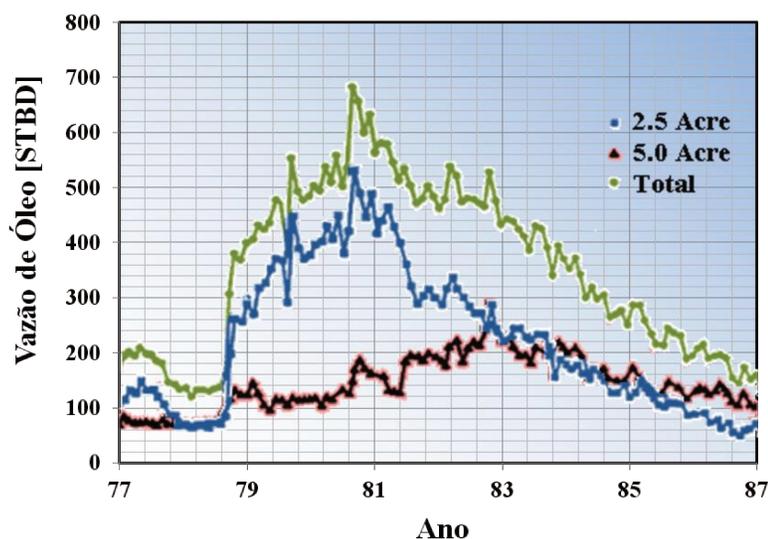


Figura 3.4. Resposta de Produção do Projeto M-1 (Adaptado de Green e Willhite, 1998).

Tabela 3.4. Resultados de Produção do Projeto M-1 (Adaptado de Green e Willhite, 1998).

Espaçamento [acres]	Óleo recuperado [bbls]	Incremento da Produção [%]
2.5	807.000	22.3%
5	590.000	19.4%

A companhia Conoco Inc., proprietária do reservatório Wall Creek (Casper, Wyoming, USA) testou, em escala comercial, o processo da injeção de químicos utilizando os surfactantes na solução principal em um processo terciário de recuperação (Green e Willhite, 1998).

O surfactante formulado para esse projeto foi um sistema composto por sulfonatos de petróleo e álcool isobutílico como cosurfactante. As principais características do reservatório e do projeto são mostradas na Tabela 3.3. A produção de óleo incremental obtida foi aproximadamente um quarto da produção esperada e o resultado foi atribuído às condições da completção dos poços e à presença de um sistema de fraturas naturais. A avaliação econômica determinou que os preços do óleo no final da década de 1980 tiveram efeitos negativos no sucesso do projeto (Guilliland e Conley, 1976).

O reservatório Weller Sand, produzido do campo Loudon (Fayette County, Illinois, USA), foi submetido a testes de campo em 1981 injetando-se uma formulação de sulfonatos (Green e Willhite, 1998).

Nesse projeto foi desenvolvida uma formulação com surfactantes de maior tolerância à salinidade, tendo sido injetado um volume equivalente a 0.3 VP em padrões de 5-spot invertido com diferentes espaçamentos (Bragg *et al*, 1982).

O campo Daqing (Heilongjiang, China) foi submetido a vários testes de campo usando injeção de químicos, particularmente, injeção de surfactantes e injeção de alcalino-surfactantes-polímeros (ASP). Os resultados dessas aplicações mostram valores na produção de óleo incremental de até 20% (Chang *et al.*, 2006).

O campo Salem (Marion County Illinois) é um dos mais importantes sucessos no nível técnico da aplicação de injeção de químicos. Em 1981, as companhias Texaco Inc. e Mobil Oil Corp. conseguiram desenvolver e aplicar com sucesso um sistema químico capaz de tolerar uma salmoura de formação com 70.000 ppm de sólidos dissolvidos e 3.700 ppm de íons bivalentes. O projeto foi desenvolvido em uma área de 60 acres, produzindo 592.000 barris de óleo, o que representou 54% do óleo remanescente após da injeção de água (DeBons, 2002).

RSI Company Inc. conduziu testes de laboratório para aplicar surfactantes sintéticos no Campo Oklahoma City (Oklahoma,USA). Os resultados do teste de campo foram satisfatórios já que foi possível reduzir a saturação de óleo residual e, assim, o projeto foi expandido para toda a área do reservatório (DeBons, 2002).

O campo *Gleen Pool* localizado em Tulsa (Oklahoma,USA) foi submetido à injeção de surfactantes em padrões *5 spot* com espaçamentos de 20 acres em um reservatório de arenito de baixa permeabilidade (*Gleen Pool Sand*). Em Outubro de 1992, 10 anos após o início do projeto, tinham sido produzidos 1.14 milhões barris de óleo, que representou 30% do óleo remanescente após da injeção de água (Bae, 1995).

4. METODOLOGIA

A avaliação da injeção de surfactantes, como de qualquer método químico de recuperação avançada de petróleo, deve ser conduzida de maneira particular para um dado sistema rocha/água/óleo. Assim sendo, é preciso estabelecer as características das interações entre os fluidos e as interações rocha-fluido para definir os melhores cenários de aplicação do método. Essas interações estão relacionadas principalmente com as características físico-químicas das soluções de surfactantes que foram descritas no Capítulo 2.

A metodologia para a realização do trabalho foi dividida em quatro etapas principais, levando-se em conta a disponibilidade de materiais e equipamentos, como mostra-se na Figura 4.1, em ordem cronológica: 1) Seleção dos surfactantes a serem avaliados; 2) Medidas de Concentração Micelar Crítica; 3) Testes de Comportamento de Fases; 4) Testes de deslocamento.

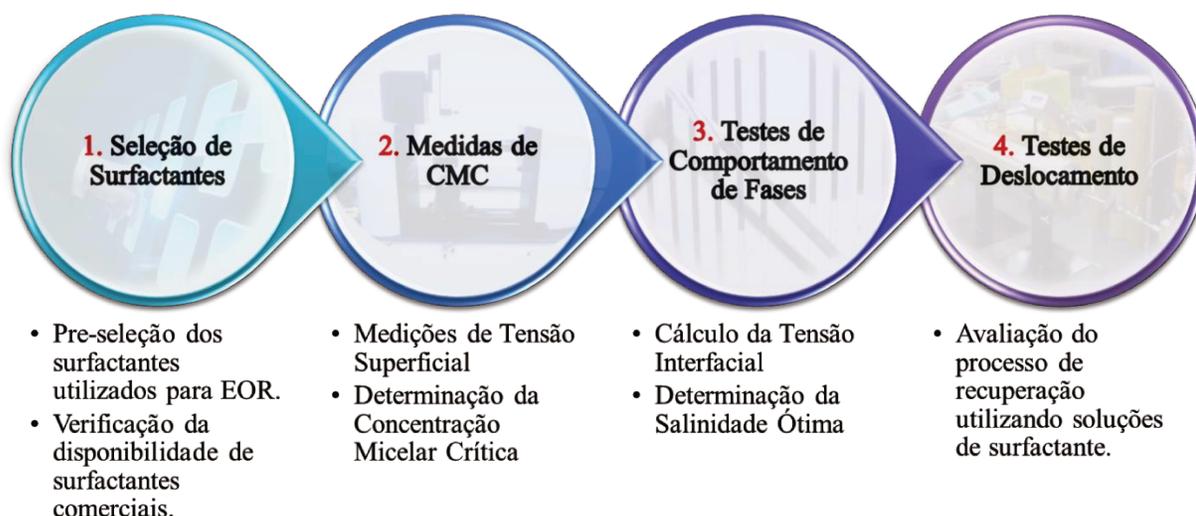


Figura 4.1. Metodologia de avaliação dos surfactantes.

Na primeira etapa do trabalho foi desenvolvida uma revisão bibliográfica extensa onde foram identificados e pré-selecionados diferentes tipos de surfactantes utilizados para recuperação avançada de petróleo.

Desse processo seletivo foram escolhidos cinco surfactantes que permitissem desenvolver um estudo experimental comparativo e que estivessem disponíveis no mercado de produtos químicos brasileiros, sendo três surfactantes aniônicos e dois surfactantes não iônicos. Na Figura 4.2 são apresentadas as estruturas químicas dos surfactantes selecionados.

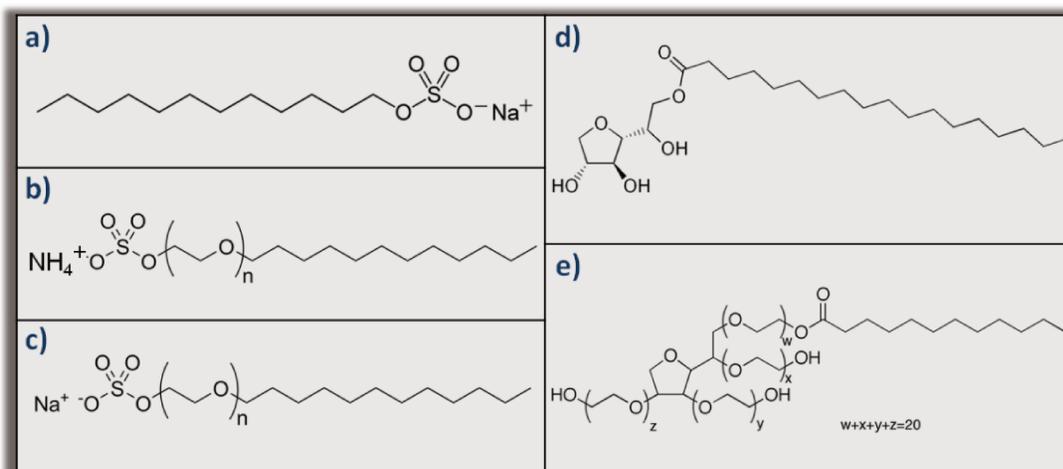


Figura 4.2. Surfactantes selecionados. a) Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) b) Dodecil Sulfato de Amônia (ADS) c) Lauriléter Sulfato de Sódio (SLES) d) Monolaurato de sorbitan (SPAN-20) e) Monooleato de polioxietileno sorbitano (Polisorbato-20, TWEEN-20). (Adaptado de Schramm, 2000).

A concentração micelar crítica dos surfactantes foi determinada na segunda etapa medindo a tensão superficial de um número determinado de soluções de cada surfactante com concentrações variando em faixas definidas. As medidas de CMC foram feitas utilizando-se tensiometria ótica através de um Tensiômetro de gota pendente.

Na terceira etapa, os testes de comportamento de fase foram conduzidos variando-se a concentração de surfactante e de cosurfactante da formulação. Observou-se o comportamento das fases geradas em uma faixa de salinidade, ou de concentração de algum tipo de eletrólito, em uma temperatura definida, e determinaram-se os valores das tensões interfaciais e das salinidades ótimas.

Então, foram comparadas tanto as salinidades ótimas obtidas com as formulações empregadas em cada um dos cinco surfactantes quanto as tensões interfaciais nesse valor de salinidade. Assim, foram definidas as melhores formulações a serem avaliadas através dos testes de deslocamento.

De acordo com os resultados dos testes de comportamento de fase, as melhores formulações foram selecionadas para realizar os testes de deslocamento variando-se principalmente a concentração do banco de solução polimérica injetada e o tamanho dos bancos de surfactante e de polímero.

Os testes de deslocamento foram realizados visando possibilitar a análise comparativa entre as respostas obtidas para a recuperação de óleo através da injeção de água, a injeção de bancos de surfactante e água (*Surfactant Flooding*), e a injeção de bancos de surfactante, polímero e água (*Surfactant-Polymer Flooding*).

A seguir são apresentados de forma detalhada os materiais e equipamentos utilizados, assim como os protocolos empregados para a realização dos testes.

4.1 Materiais

Neste item são abordados os materiais e o aparato experimental utilizados para realizar os testes de concentração micelar crítica, os testes de comportamento de fases e os testes de deslocamento.

4.1.1 Rocha

Para a realização dos testes de deslocamento, amostras de aproximadamente 1 polegada de diâmetro e 30 cm de comprimento foram cortadas de um mesmo bloco de rocha proveniente do afloramento da Formação Botucatu localizado em Ribeirão Claro na Bacia do Paraná. Segundo, Gesicki (2007), a litologia dessa formação corresponde a arenitos de alta permeabilidade com estratificações cruzadas de grande porte, de coloração rosa avermelhada. Foram escolhidas amostras com aspecto homogêneo para manter semelhança entre os testes.

4.1.2 Fluidos de Injeção

- Óleo:

Como óleo do teste, foi utilizado óleo desidratado proveniente de um campo na Bacia de Campos misturado com querosene (30% em volume). Para selecionar a razão volumétrica da fase oleosa, realizou-se um estudo reológico da mistura variando-se a razão volumétrica óleo-querosene sob condições de laboratório. A viscosidade da mistura desejada variou entre cerca de 50 cp e 100 cp e a massa específica variou entre 0.89 g/cm³ e 0.91 g/cm³ nas condições de laboratório ($T = 22.9^\circ\text{C}$).

- Soluções aquosas:

As soluções aquosas foram preparadas utilizando-se água destilada (densidade de 0.986 g/cm³ a $T = 22.9^\circ\text{C}$) e os aditivos descritos na Tabela 4.1. As propriedades das soluções aquosas utilizadas são fortemente dependentes da concentração do(s) aditivo(s) utilizado(s) e, portanto, tais propriedades são descritas no Capítulo 5.

Tabela 4.1. Aditivos utilizados nas soluções aquosas.

Tipo	Nome	Fórmula Química	Fornecedor	Matéria Ativa
Sal	Cloreto de Sódio	NaCl	Chemco	99%
Surfactante	SDS	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃ Na	LabSynth	90%
	ADS	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃ NH ₄	Sigma Aldrich	30%
Surfactante	SLES	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ (OCH ₂ CH ₂) _n OSO ₃ Na	LabSynth	26.8%
	SPAN-20	C ₁₈ H ₃₄ O ₆	Sigma Aldrich	99%

Tipo	Nome	Fórmula Química	Fornecedor	Matéria Ativa
	TWEEN-20	$C_{58}H_{114}O_{26}$	LabSynth	99%
Cosurfactante	i-propanol	C_3H_8O	CQ Ltda.	99%
Polímero	HPAM	$(C_3H_5NO)_n$	SNF Floefer	99%

4.1.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados nesta pesquisa encontram-se citados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Equipamentos utilizados no trabalho experimental.

Equipamento	Modelo	Fabricante
Tensiômetro de gota pendente	Theta	Attension - Biolin Scientific
Reômetro	Haake Mars	Thermo Scientific
Densímetro de Imersão		Incoterm
Micropipeta de Volume Ajustável	I1-V200	GO PET II
Lâmpada de Luz Preta		OuroLux
Estufa com circulação e renovação de ar	MA-035	Marconi
Estufa	315 SE	FANEM
Balanças	PM4000	Mettler Toledo
Balança de Precisão	XB220A	Precisa
Porosímetro a gás		Core Laboratories.
Permeabilímetro a gás		Core Laboratories.
<i>Coreholder</i>	Série FCH	Core Laboratories
Bomba de vácuo	SK49PN4167	GE Motors
Vacuômetro	Vacustat	Edwards
Bomba de deslocamento positivo	260D Syringe	Teledyne
Transdutores de Pressão	DP 215-58	Validyne
Indicadores de Pressão	CD23	Validyne
Software de Aquisição de Dados	Aqdados	Lynx

A grande maioria dos equipamentos está disponível no Laboratório de Reologia e Fluidos de Perfuração e de Petrofísica e no Laboratório de Escoamento em Meios Porosos do Departamento de Engenharia de Petróleo da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). No entanto, o tensiômetro da gota pendente, utilizado nas medidas de Concentração Micelar Crítica (CMC), encontra-se no Laboratório de Físico-Química de Soluções Poliméricas e Surfactantes do Instituto de Química da UNICAMP. A estufa com circulação e renovação de ar, utilizada nos Testes de Comportamento de Fases, foi disponibilizada pelo Laboratório de Métodos Miscíveis de Recuperação (LMMR) do Centro de Estudos do Petróleo (CEPETRO).

4.2 Protocolos de Testes

Os protocolos são um conjunto das etapas e passos necessários para conduzir um teste determinado. Nesta seção são apresentados os procedimentos utilizados para as Medidas de Concentração Micelar Crítica, Testes de comportamento de fases e Testes de deslocamento.

4.2.1 Protocolo das Medidas de Concentração Micelar Crítica

Como foi mencionado anteriormente, uma das formas de obter o valor da Concentração Micelar Crítica (CMC) é medir a tensão superficial de soluções de surfactante em uma ampla faixa de concentração de surfactante e observar o seu comportamento. Esse protocolo de testes foi empregado para a medição da tensão superficial utilizando o Tensiômetro da gota pendente (Figura 4.3).

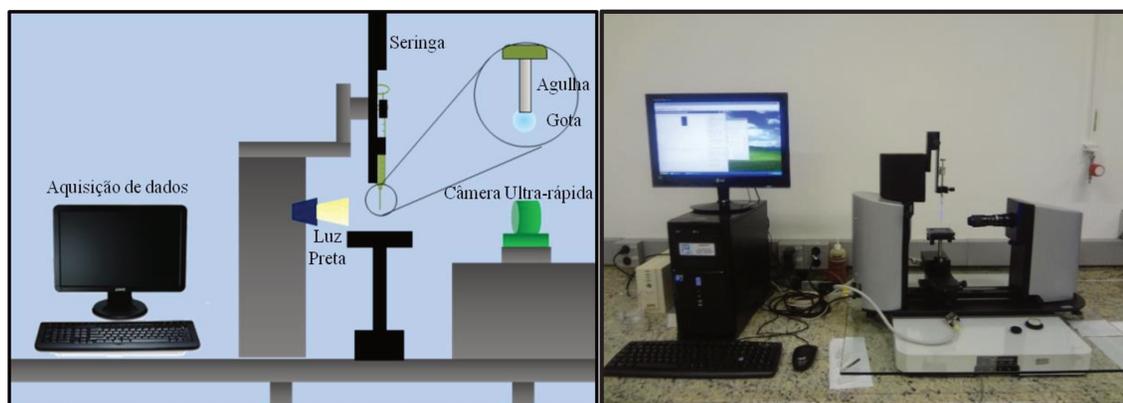


Figura 4.3. Aparato experimental do Tensiômetro de gota pendente.

No caso dos surfactantes comerciais, uma concentração micelar crítica obtida da literatura pode ser utilizada como referência para estabelecer a faixa de concentrações nas quais a tensão superficial vai ser medida. Deve-se garantir que a curva de tensão interfacial em função da concentração permita estabelecer as tendências de variação de tensão que possibilitem definir a CMC. Assim sendo, é preciso medir a tensão superficial, no mínimo, para 20 concentrações (10 acima e 10 abaixo da CMC teórica).

O protocolo para a determinação da CMC consiste de duas etapas: uma etapa de preparação e uma etapa de medição. Na etapa de preparação do teste, é conduzida uma série de passos incluindo:

(1) Definição da faixa de concentrações de surfactante para o teste baseado no valor da concentração micelar crítica teórica, caso essa última seja conhecida. (2) Preparação das soluções de surfactante por diluição (Vide planilha no Apêndice II). (3) Calibração do tensiômetro com água deionizada (Milli-Q), observando-se que o valor da tensão superficial obtida seja de $72 \text{ mN/m} \pm 2 \text{ mN/m}$. (4) Ajuste da resolução da câmara para a obtenção de imagens nítidas do contorno da gota. (5) Registro da temperatura da sala.

Os passos realizados para a medição da tensão superficial de uma solução de surfactante de concentração definida são descritos a seguir:

(1) Limpeza da agulha utilizando a solução de surfactante. (2) Enchimento da seringa com aproximadamente 1 ml de solução. (3) Posicionamento da seringa na unidade móvel do tensiômetro. (4) Dosagem de uma gota de solução até a obtenção da forma da gota desejada. (5) Seleção do número de imagens requerida e da velocidade de captura no *software* do equipamento. (6) Captura das imagens da gota. (7) Ajuste do diâmetro da agulha utilizada. (8) Cálculo da tensão superficial de cada imagem registrada pelo *software*. O programa fornece o valor da tensão superficial média e do volume de gota médio calculados com seus respectivos desvios padrão. (9) Descarte da gota utilizada e repetição desde o passo (4) visando a medição da tensão superficial em triplicatas.

Os passos descritos anteriormente são repetidos para cada uma das soluções do surfactante variando-se a concentração. É recomendável começar com as soluções de menor concentração e incrementar a concentração no decorrer do teste.

Com os resultados obtidos, é produzido um gráfico de tensão superficial vs. logaritmo da concentração do surfactante. A tensão superficial pode ser ajustada utilizando-se duas linhas retas como mostra-se na Figura 4.4. Uma das linhas modela o comportamento da tensão antes da concentração micelar crítica (CMC), enquanto a outra linha modela os dados obtidos acima da CMC. A CMC é obtida graficamente a partir do ponto de interseção das retas de ajuste.

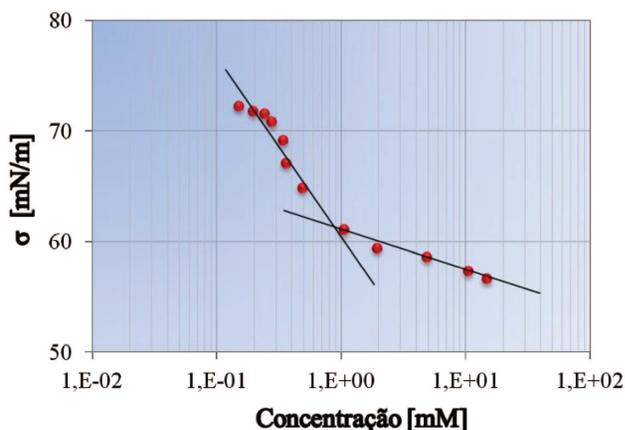


Figura 4.4. Determinação da CMC com as tensões superficiais. (Adaptado de Fischer e Wu, 2008).

4.2.2 Protocolo dos Testes de Comportamento de Fase

Nos testes de comportamento de fases, é avaliada a interação entre a fase oleica e a fase aquosa para estabelecer a formulação ótima que oferece a menor tensão interfacial água-óleo σ_{ow} entre as formulações avaliadas. As fases são misturadas em pipetas volumétricas de borosilicato, fechadas na ponta, com capacidade de 5 ml e graduadas a cada 0.1 ml. A salinidade da formulação é variada entre 0 e 90.000 ppm de NaCl utilizando-se dez pipetas de borosilicato colocadas em suportes de acrílico (Figura 4.5). As pipetas são deixadas em uma estufa à temperatura constante e os volumes e as características das fases são medidos no decorrer do experimento.

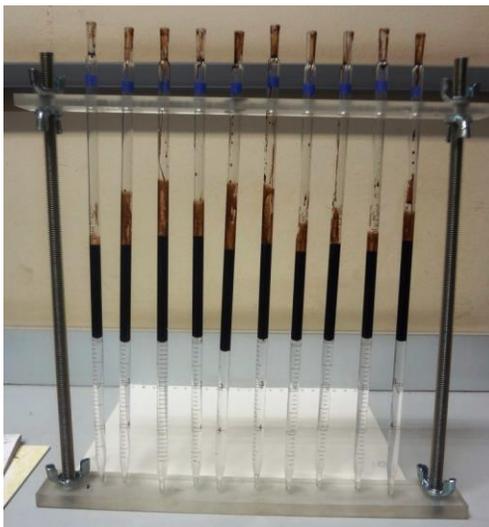


Figura 4.5. Pipetas de borosilicato no suporte de acrílico.

A seguir são descritas as etapas do teste para uma concentração de surfactante.

- **Preparação das Soluções Padrão**

As formulações de surfactante são preparadas diluindo-se soluções padrão ou soluções estoque de cloreto de sódio e soluções padrão da formulação de surfactante na concentração requerida.

Durante a preparação da formulação de surfactante padrão, as massas requeridas de surfactante, co-surfactante e água destilada são medidas na balança eletrônica de precisão e, posteriormente, esses reagentes são misturados em recipientes de vidro utilizando-se agitadores magnéticos. A quantidade calculada dos químicos adicionados foi baseada na matéria ativa do aditivo. A salmoura padrão é preparada da mesma forma em uma concentração suficiente para ser diluída em cada pipeta dependendo da concentração requerida.

- **Dosagem dos fluidos nas pipetas.**

A razão volumétrica da fase oleica à fase aquosa empregada em todas as pipetas é de 1:1. Portanto, 2 ml de solução aquosa (formulação de surfactante) são combinados com 2 ml da fase oleosa (óleo), usando-se uma Micropipeta de volume variável (10 μL a 100 μL). As soluções padrão da salmoura e do surfactante são misturadas com água destilada nas pipetas de acordo com os volumes requeridos. No Apêndice II, apresenta-se uma planilha desenvolvida para o cálculo dos volumes adicionados na preparação das formulações da fase aquosa.

Segundo Flaaten *et al.* (2009), a ordem da dosagem dos componentes da mistura de fluidos nas pipetas deve ser considerada, já que as concentrações das soluções padrão normalmente são várias vezes maiores do que as concentrações finais desejadas e, por conseguinte, é necessário prevenir efeitos adversos quando os fluidos entrarem em contato, tais como a formação de géis ou precipitados. Assim sendo, a ordem de adição dos componentes nas pipetas é:

1. Solução padrão de eletrólito (Cloreto de Sódio).
2. Água destilada.
3. Solução Padrão de surfactante.
4. Óleo

Depois de dosar os fluidos, as pipetas são agitadas vigorosamente durante três minutos para homogeneizar a mistura. Supõe-se que a agitação seja suficiente quando a mistura mostra-se uniforme.

- **Medições e observações**

As pipetas são colocadas em uma estufa a uma temperatura constante durante vários dias para permitir que o equilíbrio seja atingido. Os níveis dos fluidos nas pipetas são registrados periodicamente e a tendência no comportamento de fases é observada com o tempo. Também é importante observar a aparência das fases para determinar incompatibilidades entre os fluidos. No Apêndice II, encontra-se uma planilha de registro dos dados utilizada nos testes de comportamento de fases.

É frequente a utilização lâmpadas de luz preta (Figura 4.6) para registrar de maneira mais precisa os volumes das fases quando o óleo estudado é um óleo de campo, como no caso desta pesquisa.

Finalmente, os volumes das fases em equilíbrio são utilizados para calcular os parâmetros de solubilização. Como foi descrito anteriormente, os parâmetros de solubilização (P_o e P_w), calculados em função da salinidade (concentração de NaCl), permitem estimar as tensões interfaciais óleo-microemulsão e microemulsão-água, bem como a Salinidade Ótima para formulação de surfactante em contato com o óleo do teste.



Figura 4.6. Lâmpada de luz preta.

4.2.3 Protocolo dos Testes de Deslocamento

Um teste de deslocamento é conduzido em várias etapas, nas quais uma amostra de rocha é submetida a processos contínuos de drenagem e embebição forçados pela injeção de um fluido ou outro.

Na Figura 4.7, pode-se observar em ordem cronológica as diferentes etapas dos testes de deslocamento empregadas nesta pesquisa, começando com uma etapa de preparação onde as propriedades petrofísicas da amostra são medidas e o aparato experimental é preparado para a injeção dos fluidos.

A amostra de rocha é saturada 100% com salmoura de formação e a sua permeabilidade absoluta é medida durante a primeira embebição. Na primeira drenagem injeta-se óleo até a saturação de água irreduzível, medindo-se a permeabilidade efetiva ao óleo nessa saturação. A recuperação de óleo obtida através da injeção de água é calculada para a segunda embebição. Adicionalmente, as curvas de permeabilidade relativa água-óleo são geradas, utilizando-se métodos analíticos de tratamento dos dados obtidos na segunda embebição.

Durante a segunda drenagem, a amostra é restaurada até condições próximas das condições iniciais determinadas após a primeira drenagem. O processo drenagem é realizado injetando-se óleo até a saturação de água irreduzível. Então, na etapa final é avaliada a recuperação de óleo injetando-se o(s) volume(s) do(s) banco(s) de químico(s) definido(s). O banco de químicos injetado é deslocado através do meio poroso, injetando-se água até a saturação de óleo residual.

Finalmente, a recuperação de óleo obtida na etapa de injeção de químicos é comparada com aquela obtida para a injeção de água da segunda embebição.

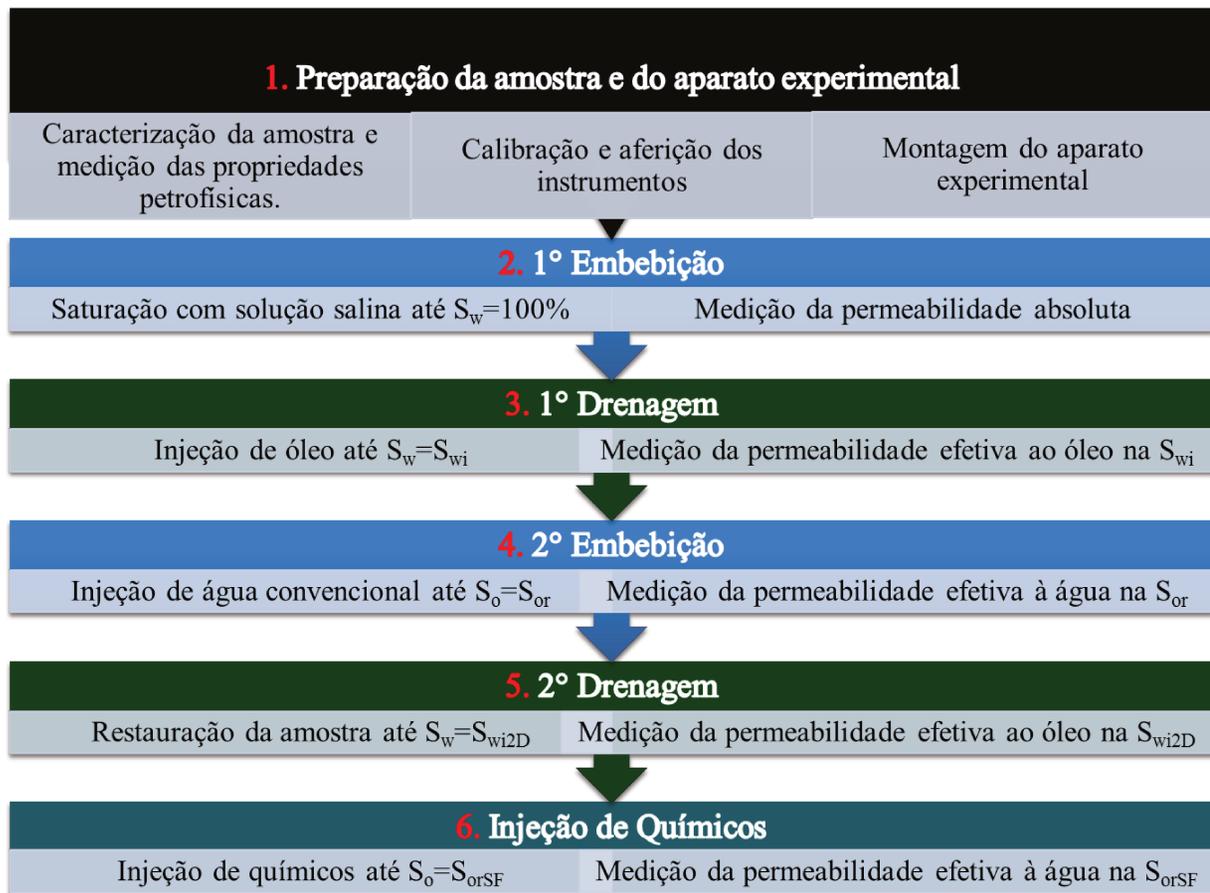


Figura 4.7. Procedimento dos Testes de Deslocamento.

As etapas dos testes de deslocamento são descritas detalhadamente nas seções abaixo.

- **Preparação da amostra de rocha e dos fluidos.**

A preparação das amostras de rocha envolve os passos a seguir:

(1) Secagem da amostra na estufa a 100°C. (2) Medição das dimensões (comprimento e diâmetro) e da massa da amostra seca. (3) Posicionamento e confinamento da amostra no porta-testemunho (*coreholder*). (4) Medição do volume de sólidos da rocha para a determinação da porosidade com o Porosímetro a gás (Figura 4.8a) (5) Medição dos parâmetros: C (altura da coluna de mercúrio), h_w (altura da coluna de água) e Q_g (vazão de escoamento), para o cálculo da permeabilidade ao gás utilizando o Permeabilímetro a gás (Figura 4.8b). (6) Determinação da permeabilidade ao gás utilizando-se a Equação 4.1., a qual é uma adaptação da Lei de Darcy fornecida pelo fabricante do permeabilímetro a gás. (7) Correção da permeabilidade calculada a partir da Equação 4.1 em relação ao escorregamento de gás, utilizando a Equação 4.2 proposta pelo fabricante.

$$k_g = \frac{C Q_g h_w L}{200 A} \dots \dots \dots (4.1)$$

$$k = 0,68 (k_g)^{1,06} \dots \dots \dots (4.2)$$

Da mesma forma, a preparação e a caracterização dos fluidos de injeção incluem os seguintes passos:

- (1) Preparação dos fluidos utilizados no experimento (Óleo, Solução Salina, Solução de Surfactante e Solução Polimérica)
- (2) Medição da viscosidade dos fluidos a serem injetados usando o Reômetro Haake Mars (Figura 4.10).
- (3) Medição da densidade dos fluidos utilizando os Densímetros de imersão mostrados na Figura 4.9.
- (4) Armazenamento dos fluidos nas respectivas garrafas utilizadas na injeção.

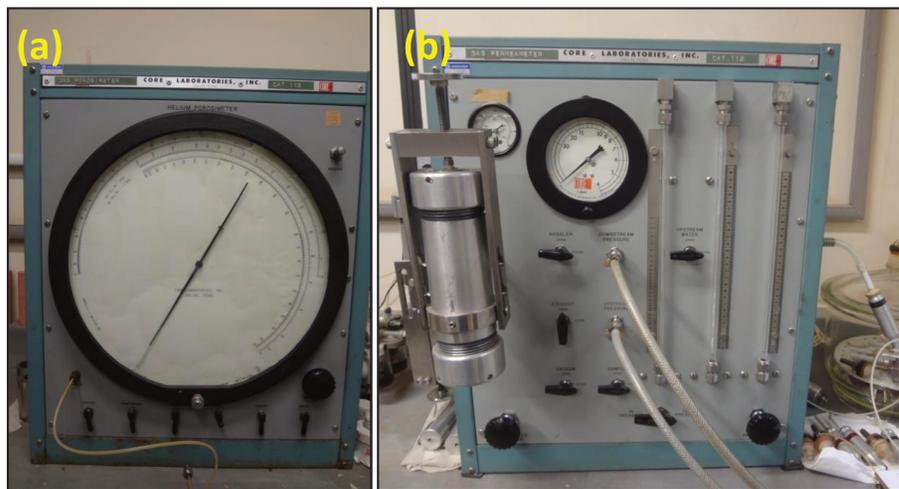


Figura 4.8. (a) Porosímetro de gás; (b) Permeabilímetro de gás.



Figura 4.9. Densímetros de imersão.



Figura 4.10. Reômetro.

- **1° Embebição – Saturação da amostra com água.**

Nessa etapa, a amostra confinada no *coreholder* é submetida a vácuo até obter-se 0,1 mBar no leitor do vacuômetro. Então, a solução salina é admitida até saturar completamente a amostra. Por fim, a permeabilidade absoluta (k) é determinada de acordo com a Lei de Darcy, variando-se a pressão de injeção e, por conseguinte, a vazão de escoamento de água no meio poroso.

Os passos conduzidos nessa etapa são:

(1) Preenchimento da garrafa de acrílico com solução salina; (2) Imposição de vácuo na amostra, através da bomba de vácuo até obtenção de 0,1 mBar no leitor do vacuômetro; (3) Uma vez obtido esse valor de pressão, a amostra é deixada sob vácuo durante 3 horas; (4) Abertura da válvula para permitir a entrada da solução salina no *coreholder*; (5) Fechamento da válvula após a saturação completa (100%) da amostra com água; (6) Desligamento da bomba de vácuo; (7) A amostra é deixada entrar em equilíbrio durante pelo menos 12 horas; (8) Escoamento de solução salina para a determinação da permeabilidade absoluta aplicando-se a Lei de Darcy.

Posteriormente, deve-se preparar o aparato experimental do teste de deslocamento para o começo da injeção seguindo os passos:

(1) Seleção dos diafragmas a serem utilizados nos transdutores de pressão em cada posição de monitoramento, de acordo com os níveis de pressão esperados; (2) Calibração e aferição dos transdutores de pressão, de acordo com a faixa de pressão, mínima e máxima, suportada por cada diafragma; (3) Posicionamento do *coreholder* na bancada de teste; (4) Conexão das linhas de produção e de injeção, união entre as garrafas dos fluidos e a bomba; (5) Posicionamento dos transdutores no *coreholder*; (6) Ajuste do sistema de aquisição de dados no programa “Aqdados” para a coleta de dados de massa dos fluidos produzidos e das pressões na entrada e ao longo do testemunho nas posições mostradas na Figura 4.11; (7) Medição dos volumes mortos do aparato experimental.

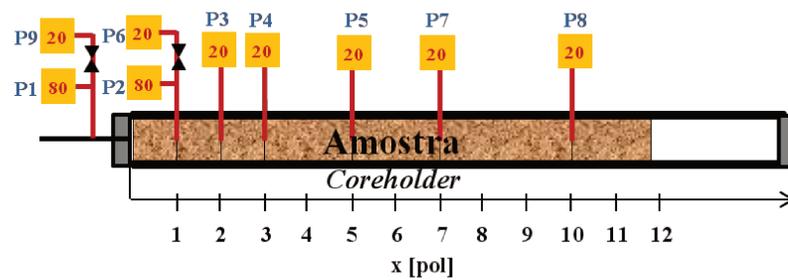


Figura 4.11. Posições de monitoramento da pressão no testemunho.

Na Figura 4.12, mostra-se uma representação esquemática do aparato experimental utilizado nestes tipos de testes.

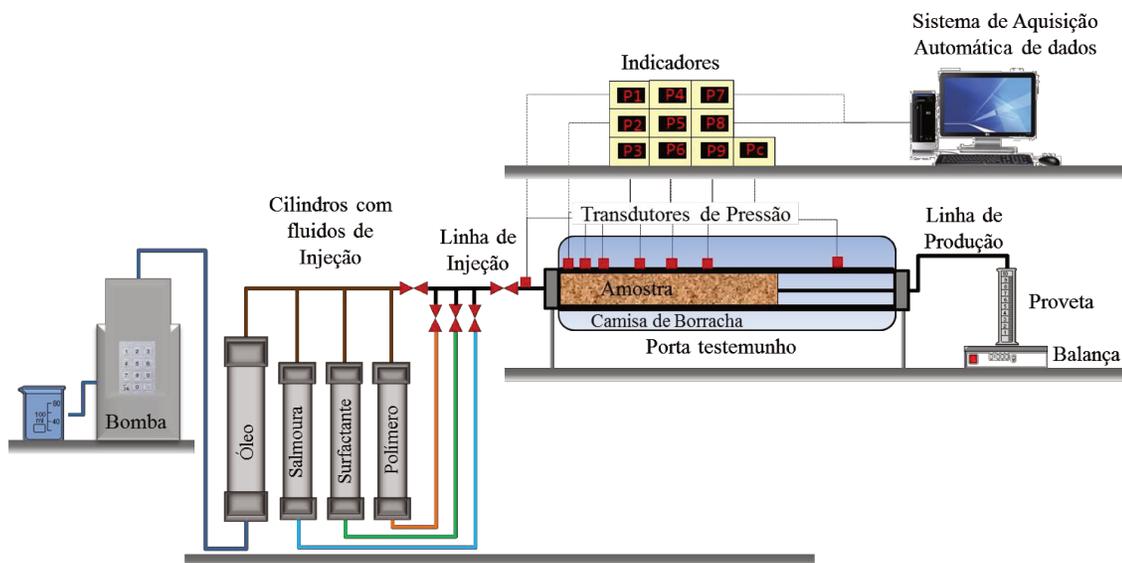


Figura 4.12. Representação esquemática de aparato experimental usado nos testes de deslocamento.

- **1° Drenagem – Injeção de óleo até a saturação de água irreduzível ou conata.**

Durante este processo, o óleo é injetado até que a produção de água seja nula e, conseqüentemente não haja mais água móvel nos poros da amostra. Na saturação de água irreduzível ou conata, é medida a permeabilidade efetiva ao óleo. Os passos seguidos nesta etapa do experimento são:

- (1) Medição das massas das provetas a serem utilizadas;
- (2) Ajuste da vazão de injeção planejada para o teste na bomba de injeção;
- (3) Inicialização do *software* do sistema de aquisição de dados;
- (4) Abertura da válvula para permitir a entrada de óleo no *coreholder*;
- (5) Início da injeção de óleo na amostra com aquisição automática das pressões e da massa dos fluidos produzidos;
- (6) Registro manual, durante a injeção, do volume produzido total, do volume de

contato, da massa de fluidos produzidos e da pressão dos indicadores. (7) Fechamento da válvula de óleo uma vez que a produção de água seja nula (Saturação de água irreduzível S_{wi}); (8) Determinação da permeabilidade efetiva ao óleo na saturação de água irreduzível (S_{wi}).

- **2° Embebição – Injeção de água até a saturação de óleo residual.**

O método de injeção de água é simulado nesta etapa do teste. Uma solução salina de concentração conhecida é injetada na amostra até que a produção de óleo seja nula, atingindo-se a Saturação de óleo residual S_{or} . Para isso, são realizados os passos abaixo:

(1) Medição das massas das provetas a serem utilizadas; (2) Abertura da linha de solução salina simultaneamente ao fechamento da válvula da linha de óleo para permitir a entrada de solução salina no *coreholder*; (3) Início da injeção de água na amostra com aquisição automática das pressões e da massa dos fluidos produzidos; (4) Registro manual durante a injeção do volume produzido total, do volume de contato, da massa de fluidos produzidos e da pressão dos indicadores. (5) Fechamento da válvula da solução salina uma vez que a produção de óleo seja nula (Saturação de óleo residual S_{or}); (6) Determinação da permeabilidade efetiva à água na saturação de óleo residual (S_{or}).

O fator de recuperação para a injeção convencional de água pode ser calculado a partir dos resultados desta etapa, assim como as curvas de permeabilidade relativa água-óleo e as curvas de fluxo fracionário características do processo.

- **2° Drenagem – Ressaturação da amostra com óleo.**

O objetivo desta etapa nos testes de deslocamento é restaurar as condições o mais próximo possível às condições da 1° drenagem. Uma vez que o trabalho experimental é desenvolvido utilizando arenitos de alta permeabilidade, espera-se que apresentem um comportamento de histerese baixo ou moderado. Os passos são descritos a seguir:

(1) Medição das massas das provetas a serem utilizadas; (2) Abertura da linha de óleo simultaneamente ao fechamento da válvula da linha de solução salina para permitir a entrada de óleo no *coreholder*; (3) Início da injeção de óleo na amostra com aquisição automática das pressões e da massa de fluidos produzidos; (4) Registro manual durante a injeção do volume produzido total, do volume de contato, da massa de fluidos produzidos e da pressão dos indicadores; (5) Fechamento da válvula de óleo uma vez a produção de água seja nula (Saturação de água conata $S_{wi 2D}$); (6) Determinação da permeabilidade efetiva ao óleo na saturação de água conata na 2° drenagem ($S_{wi 2D}$).

- **Injeção de Químicos (Surfactante/Polímero).**

O método de injeção de surfactantes pode ser avaliado nesta etapa do teste. Um volume definido da formulação de surfactante de concentração conhecida é injetado na amostra seguido por um volume definido de uma solução polimérica e, finalmente, os bancos são deslocados por solução salina até chegar à saturação de óleo residual. O procedimento inclui os passos:

(1) Medição das massas das provetas a serem utilizadas; (2) Abertura da linha de formulação de surfactante simultaneamente ao fechamento da válvula da linha de óleo para permitir a entrada de formulação de surfactante no *coreholder* (3) Injeção do volume do banco de surfactante na amostra; (4) Abertura da linha de solução polimérica simultaneamente ao fechamento da válvula da linha de formulação de surfactante para permitir a entrada de solução polimérica no *coreholder*; (5) Injeção do volume do banco de polímero na amostra; (6) Abertura da linha de solução salina simultaneamente ao fechamento da válvula da linha de solução polimérica para permitir a entrada de solução salina no *coreholder*; (7) Início da injeção de água na amostra; (8) Os dados são coletados automaticamente pelo *software* de aquisição de dados bem como registrados manualmente durante todo o processo de injeção de fluidos na amostra; (9) Fechamento da válvula da solução salina ao atingir produção de óleo nula (Saturação de óleo residual $S_{or SF}$); (6) Determinação da permeabilidade efetiva à água na saturação de óleo residual, obtida para o método de recuperação avançada ($S_{or SF}$).

O fator de recuperação para a injeção de surfactante ou de surfactante-polímero pode ser calculado a partir dos resultados desta etapa, assim como é possível fazer uma análise comparativa entre as respostas obtidas para a recuperação com injeção convencional de água e a injeção de surfactante ou surfactante-polímero.

Adicionalmente, é possível obter uma estimativa das curvas de permeabilidade relativa e de fluxo fracionário características do processo. Essas curvas representam uma estimativa do efeito global do processo de injeção de químicos na permeabilidade relativa ao óleo e na permeabilidade relativa à água (Figura 4.13) e permitem inferir a preferência de molhabilidade do meio poroso, através da forma das curvas de permeabilidade relativa e do ponto de interseção entre elas.

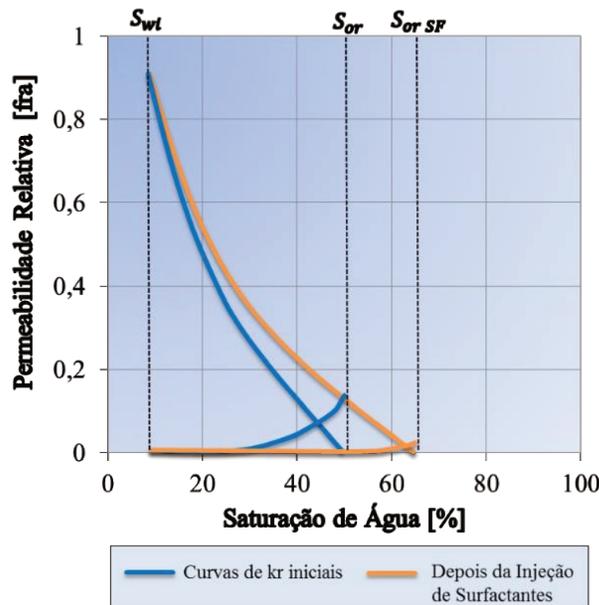


Figura 4.13. Modificação das curvas de permeabilidade relativa depois de uma injeção de surfactantes. (Adaptado de Degré *et al*, 2011).

5. ENSAIOS REALIZADOS

Neste capítulo são apresentados os testes realizados durante a aplicação da metodologia bem como os resultados obtidos.

5.1 Reologia

Inicialmente, foi avaliado o comportamento reológico dos cinco surfactantes (SDS, ADS, SLES, SPAN-20, TWEEN-20) a serem empregados na metodologia proposta. Assim, utilizando uma geometria de cilindros coaxiais no Reômetro *Haake Mars*, foram conduzidos testes de reologia para obter as curvas de fluxo de cada um dos surfactantes variando a concentração do químico (Figuras 5.1. a 5.5).

As curvas de fluxo para as soluções de diferentes concentrações de surfactante mostram as dificuldades de medida do reômetro a baixas taxas de cisalhamento (menores do que 10 s^{-1}), como pode-se observar nos gráficos das Figuras 5.1 a 5.5. Portanto, essas medidas em baixas taxas de cisalhamento foram desconsideradas para a análise do comportamento reológico dos fluidos.

De acordo com esses resultados, aparentemente as soluções dos surfactantes aniônicos SDS, ADS, SLES e do surfactante não iônico TWEEN-20, com concentrações inferiores a 10%wt, exibem um comportamento Newtoniano. No caso do surfactante não iônico SPAN-20, as curvas de fluxo foram obtidas até a concentração de 5%wt do surfactante, pois a concentrações acima dos 5%wt, a solução apresentou baixa solubilidade do surfactante nas condições de temperatura da sala. Além disso, pode-se observar nas curvas de fluxo, que a viscosidade diminuiu continuamente e nunca atingiu um valor constante nessa faixa de taxa de cisalhamento, evidenciando uma resposta não linear caracterizada por um comportamento viscoelástico.

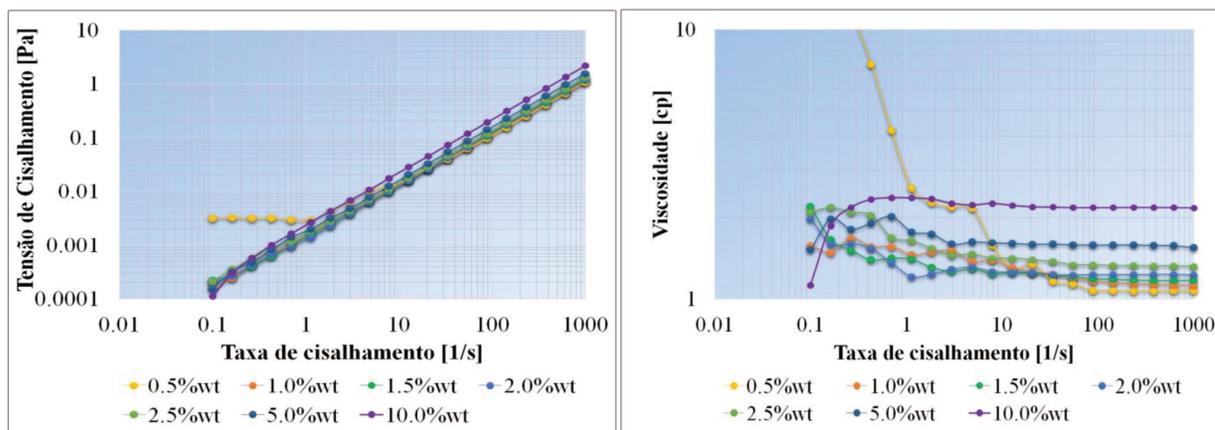


Figura 5.1. Curva de Fluxo SDS (a) Tensão (b) Viscosidade

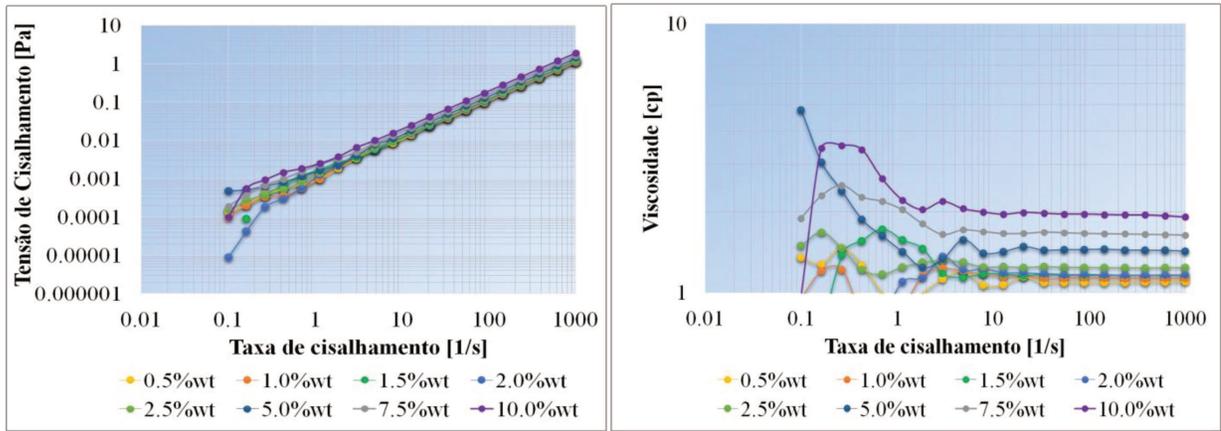


Figura 5.2. Curva de Fluxo ADS (a) Tensão (b) Viscosidade

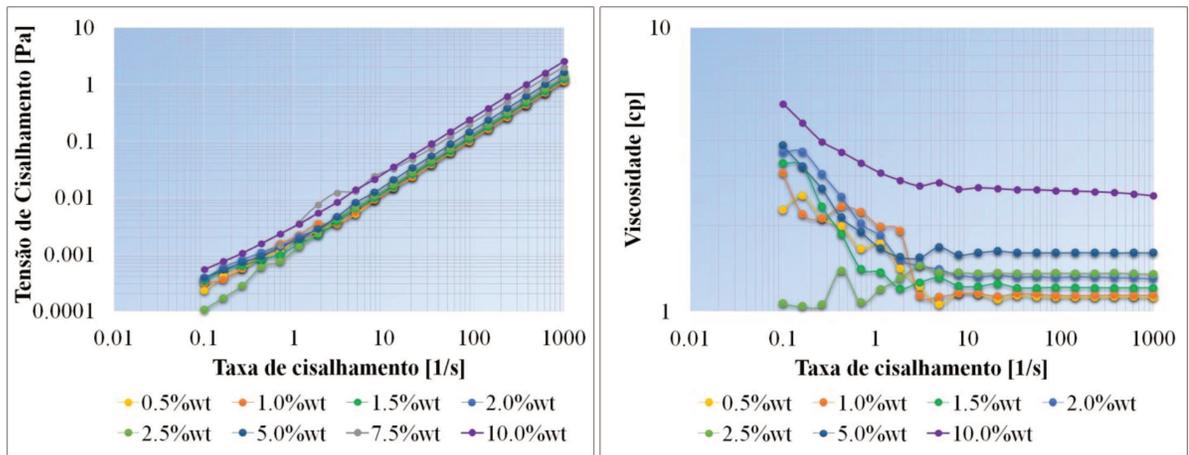


Figura 5.3. Curva de Fluxo SLES (a) Tensão (b) Viscosidade

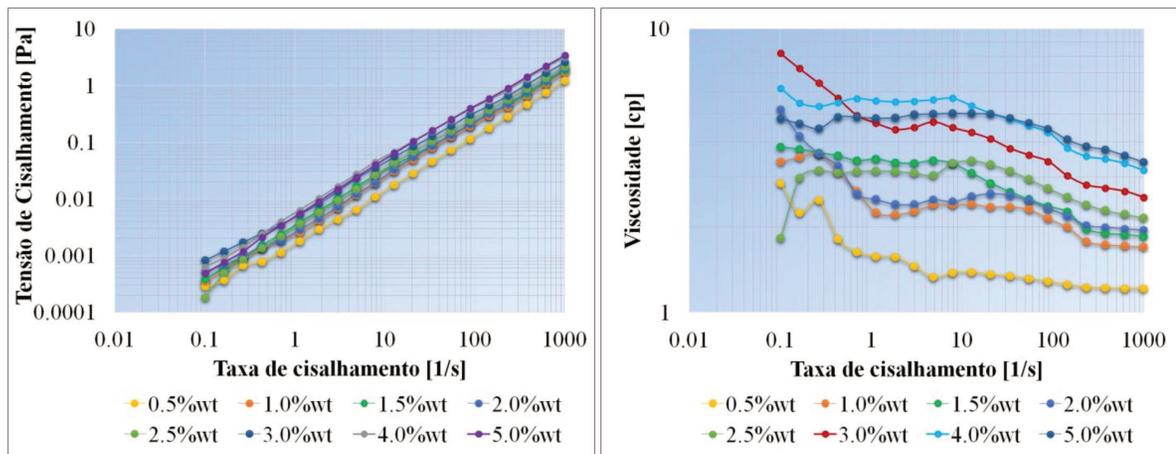


Figura 5.4. Curva de Fluxo SPAN-20 (a) Tensão (b) Viscosidade

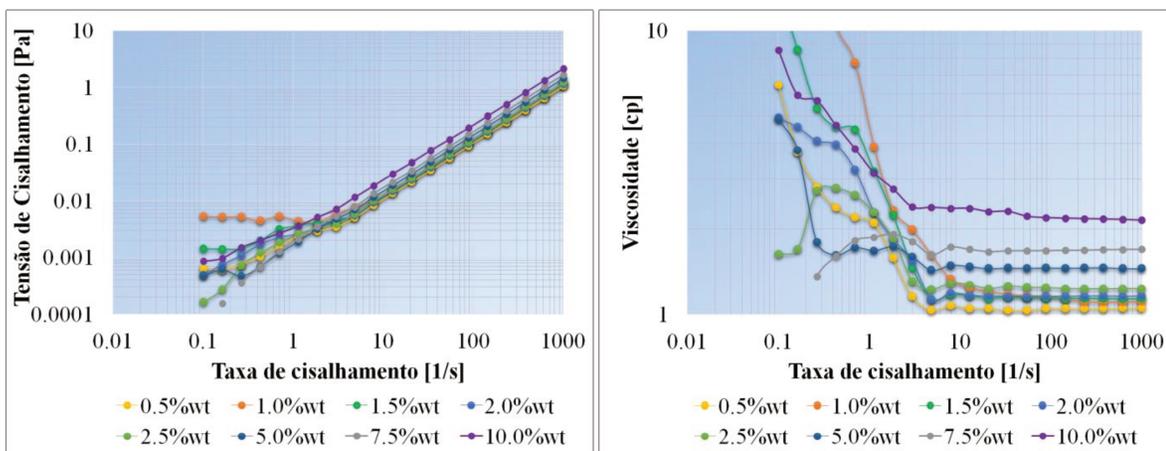


Figura 5.5. Curva de Fluxo TWEEN-20 (a) Tensão (b) Viscosidade

Na Figura 5.6, apresentam-se as curvas de viscosidade aparente das soluções de surfactante para a taxa de cisalhamento de $88,59 \text{ s}^{-1}$. Os dados obtidos da viscosidade aparente das soluções incrementam-se continuamente de forma exponencial nessa faixa de concentração, entretanto o comportamento do SPAN-20 diferiu bastante dos demais.

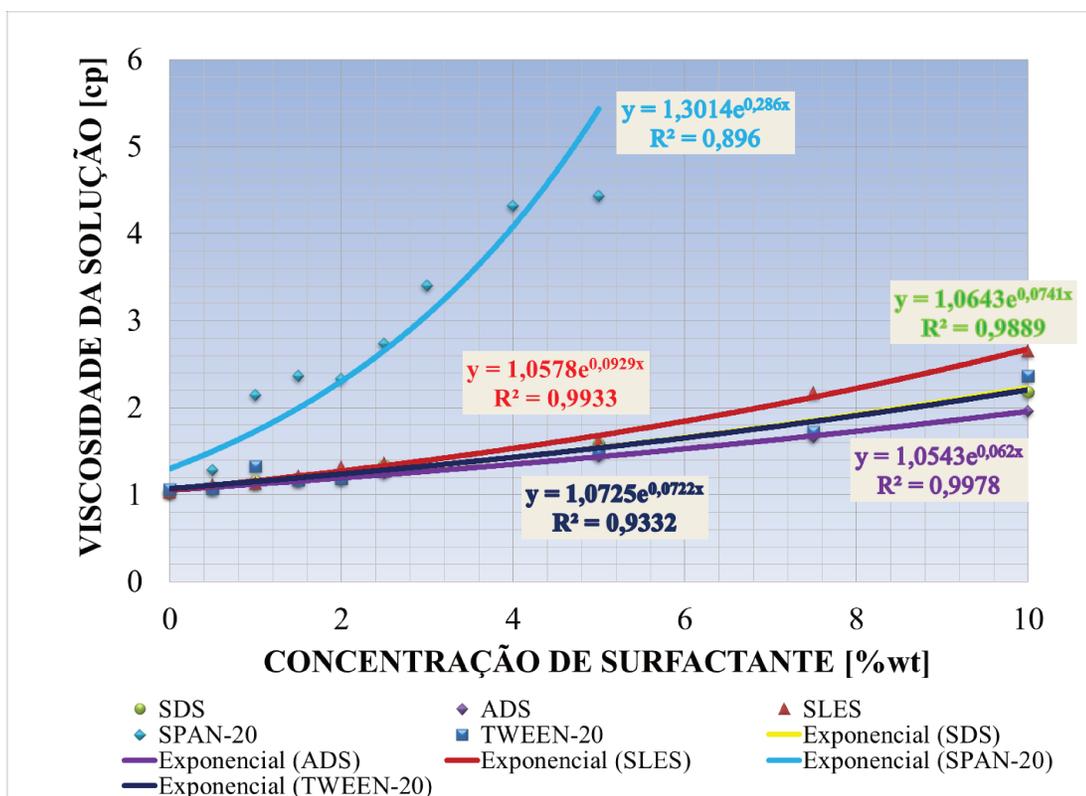


Figura 5.6. Viscosidade aparente das soluções a $22,9 \text{ }^\circ\text{C}$ à taxa de cisalhamento de $88,59 \text{ s}^{-1}$.

¹ O valor da taxa de cisalhamento selecionada para apresentar o valor da viscosidade aparente da solução em função da concentração de surfactante foi $88,59 \text{ s}^{-1}$, sendo a primeira taxa na qual os resultados não apresentaram influência da precisão do reômetro nessa geometria de fluxo.

5.2 Medidas de Concentração Micelar Crítica

A concentração micelar crítica de cada surfactante foi determinada utilizando o protocolo de teste descrito na seção 4.3.1. Na Tabela 5, são apresentadas as concentrações micelares críticas obtidas da literatura para os surfactantes selecionados e a massa molecular fornecida pelo fabricante.

Tabela 5.1. Concentrações Micelares Críticas da literatura para os surfactantes utilizados (Holmberg *et al.*, 2002).

Surfactante	Tipo	Massa Molecular [g/mol]	CMC [M]	CMC [% wt]
SDS	Aniônico	288,37	8,30E-03	0,239
ADS	Aniônico	283,43	6,25E-03	0,177
SLES	Aniônico	272,38	1,02E-03	0,028
SPAN-20	Não iônico	346,47	2,10E-05	0,001
TWEEN-20	Não iônico	1227,54	8,04E-05	0,010

A partir desses valores da literatura foram definidas as faixas de concentração de surfactante utilizadas para cada químico e os valores nos quais a tensão superficial foi medida. Na Figura 5.7 mostram-se as Isotermas de Gibbs empregadas para calcular o valor da Concentração Micelar Crítica de cada surfactante e na Tabela 5.2 apresentam-se os resultados obtidos.

Tabela 5.2. Resultados dos Testes de Concentração Micelar Crítica.

Surfactante	CMC [% wt]	γ_{CMC} [mN/m]	Temperatura [°C]
SDS	0,1	34,8	24
ADS	0,15	29,8	22
SLES	0,047	37,0	21
SPAN-20	0,0044	29,10	22
TWEEN-20	0,012	39,9	22

As concentrações micelares críticas dos surfactantes não iônicos foram as mais baixas entre os surfactantes avaliados, sendo o SPAN-20 o surfactante com a menor CMC (0,0044 %wt). Esse resultado é conforme ao esperado, pois a repulsão eletrostática entre os grupos polares das moléculas de surfactante no caso dos surfactantes aniônicos afeta a disposição das moléculas na superfície do líquido e, portanto, a quantidade requerida de surfactante para saturar a superfície e atingir a concentração micelar crítica.

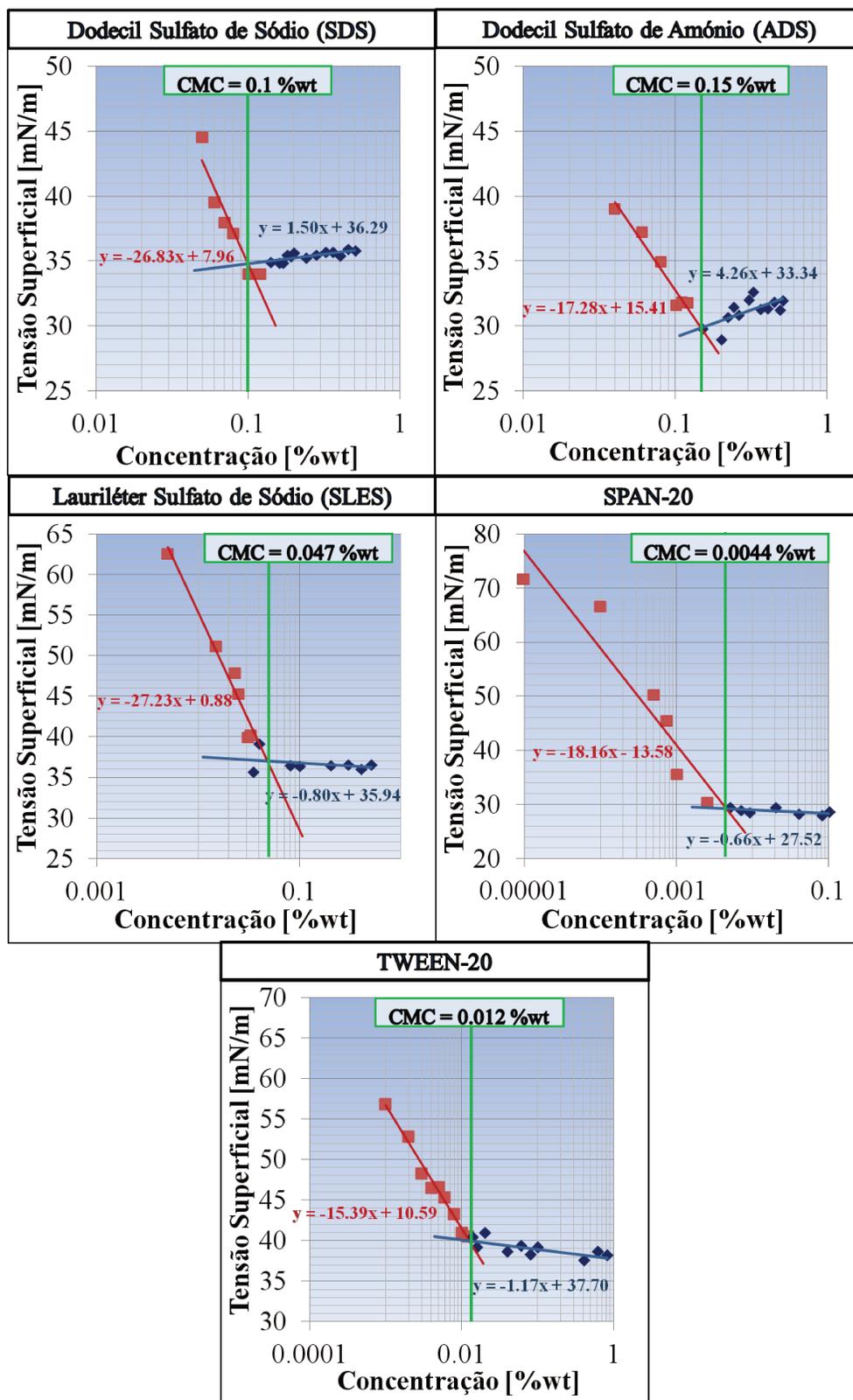


Figura 5.7. Isotermas de Gibbs para a determinação da concentração micelar crítica dos surfactantes.

O alquil éter sulfato (SLES) apresentou um menor valor de CMC comparado com os outros surfactantes aniônicos avaliados: SDS e ADS. No entanto, a tensão superficial na CMC (γ_{CMC}) do lauril éter sulfato de sódio (SLES) é maior comparada com os alquil sulfatos (ADS e SDS), como se mostra na Tabela 5.2.

5.3 Testes de Comportamento de Fases.

A concentração micelar crítica obtida na segunda etapa da metodologia desenvolvida, foi empregada como o ponto de partida para conduzir os testes de comportamento de fases.

Com os resultados destes testes, pretendeu-se determinar a formulação (concentração de surfactante e cosurfactante) que gerasse uma tensão interfacial ultrabaixa com o óleo a ser empregado nos testes de deslocamento. Assim, um total de 11 formulações foi avaliado no trabalho experimental. Dessas formulações foram selecionadas as duas melhores: a melhor dos surfactantes aniônicos e a melhor dos surfactantes não iônicos.

Na Tabela 5.3 apresentam-se as formulações selecionadas junto com os valores de salinidade ótima, bem como os parâmetros de solubilização (P_o, P_w) e as tensões interfaciais (calculadas a partir das Equações 2.27 e 2.28) na salinidade ótima.

Tabela 5.3. Resultados dos testes de comportamento de fases.

Surfactante	Cosurfactante	Surfactante [% wt]	Cosurfactante [% wt]	Salinidade Ótima [% wt]	P_o, P_w [ml/ml]	IFT [mN/m]
SDS	2-propanol	0,50	0,00	5,0	6,8	6,5E-03
	2-propanol	1,00	0,00	1,3	9,0	3,7E-03
	2-propanol	0,50	2,00	4,0	8,8	3,9E-03
ADS	2-propanol	0,50	0,00	6,9	6,4	7,3E-03
	2-propanol	1,00	0,00	5,0	7,1	6,0E-03
SLES	2-propanol	0,05	0,00	-	-	-
	2-propanol	0,10	2,00	-	-	-
SPAN-20	2-propanol	0,05	0,00	5,5	5,0	1,2E-02
	2-propanol	0,10	2,00	6,0	4,0	1,9E-02
TWEEN-20	2-propanol	0,05	0,00	5,9	5,2	1,1E-02
	2-propanol	0,10	2,00	4,9	6,6	6,9E-03

De acordo com os resultados apresentados na tabela acima, podem-se citar algumas anotações:

- Comparando a tensão interfacial obtida na salinidade ótima com cada formulação de surfactante, a redução gerada pelos surfactantes aniônicos (SDS e ADS) foi maior quase em uma ordem de grandeza.
- Segundo os resultados, a redução da tensão interfacial foi maior para concentrações maiores de surfactante, excetuando o caso do surfactante não iônico (SPAN-20), o qual apresentou um valor menor da tensão interfacial na salinidade ótima empregando a formulação menos concentrada.
- As formulações com o surfactante aniônico SLES não exibiram a presença da terceira fase, portanto, não foi possível calcular o valor da salinidade ótima assim como estabelecer o comportamento de fases do sistema.
- Os valores da tensão interfacial e a salinidade ótima são comparados no gráfico da figura abaixo.

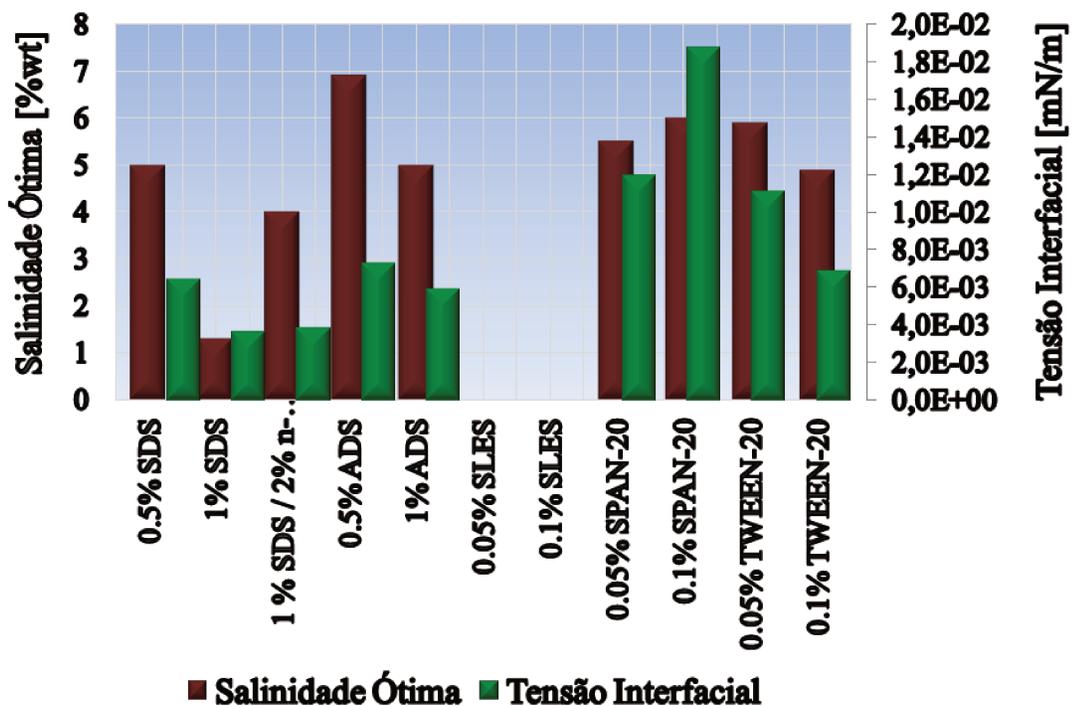


Figura 5.8. Comparação dos valores obtidos de salinidade ótima e tensão interfacial.

- A formulação de 1,00%wt (10.000 ppm) de dodecil sulfato de sódio (SDS) proporcionou o menor valor da tensão interfacial dos testes de comportamento de fases para os surfactantes aniônicos, e portanto, foi selecionada para conduzir os testes de deslocamento com a mistura de óleo de campo e querosene (40%vol). Os gráficos dos

parâmetros de solubilização e das tensões interfaciais da formulação 1,00%wt de Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) são apresentados na Figura 5.9.

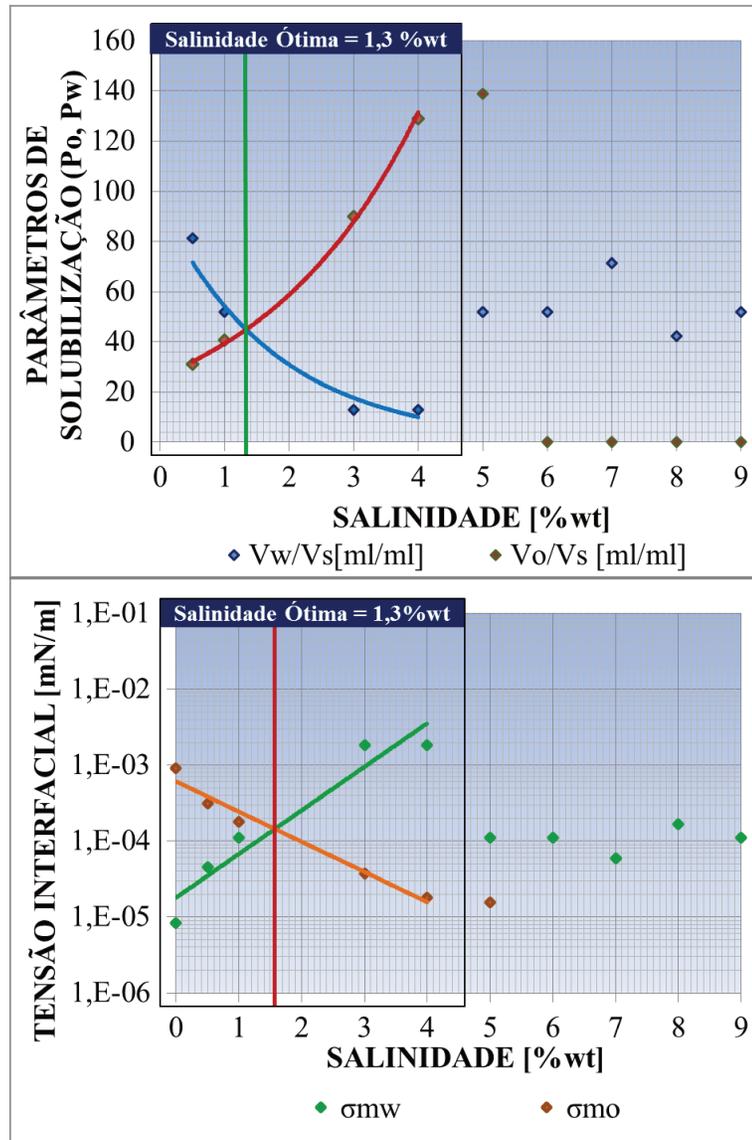


Figura 5.9. Parâmetros de solubilização e de Tensão interfacial em função da concentração de NaCl da formulação de surfactante selecionado (1,00% wt SDS).

- A salinidade ótima para a formulação selecionada foi 13.000 ppm (1,30%wt). Uma vez que se trata de um valor baixo, pode ser uma condição limitante na aplicação do método em reservatórios de alta salinidade.
- Adicionalmente, de acordo com a tensão superficial calculada, foi selecionada a melhor formulação dos surfactantes não-iônicos: 0,10%wt de Polisorbato-20 (TWEEN-20) e 2,00 %wt de 2-propanol como cosurfactante. A salinidade ótima para esta formulação

selecionada foi 49.000 ppm (4,90%wt). Na Figura 5.10, apresentam-se o gráfico dos parâmetros de solubilização e o gráfico das tensões interfaciais calculadas para esta formulação.

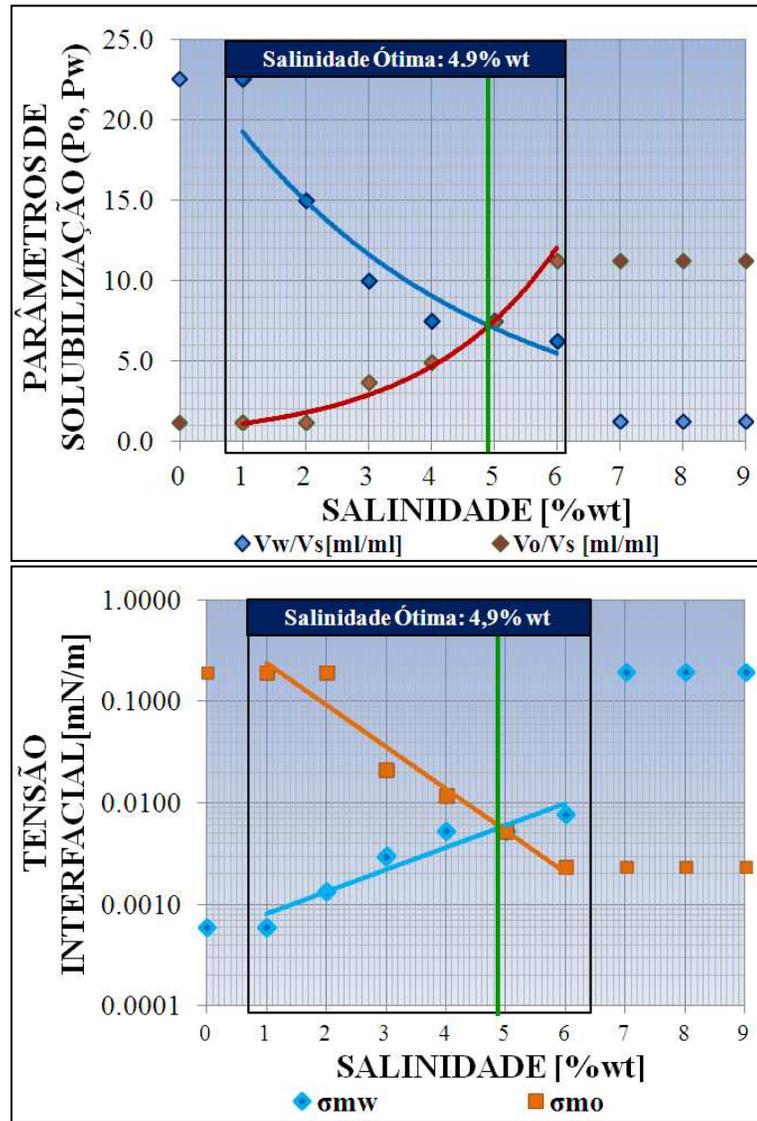


Figura 5.10. Parâmetros de solubilização e Tensão interfacial em função da concentração de NaCl da formulação de surfactante selecionado (0,1%wt TWEEN-20 - 2,0 %wt 2-propanol).

5.4 Testes de Deslocamento.

Utilizando a formulação selecionada, foram conduzidos testes de deslocamento. As características dos quatro testes realizados são apresentadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Testes de deslocamento realizados.

Características do Teste		Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
Amostra		12I/A	12I/B	12I/C	12I/D
Vazão de Injeção		1 [ml/min]	0,8 [ml/min]	0,8 [ml/min]	0,8 [ml/min]
1° Embebição		Solução NaCl (50.000 ppm)			
1° Drenagem	Fluido	MRL-K 1	MRL-K 2	MRL-K 3	MRL-K 4
	VPI	4	3,5	3,8	4,0
2° Embebição	Fluido	Solução NaCl (50.000 ppm)			
	VPI	9,4	7,6	3,8	4,0
2° Drenagem	Fluido		MRL-K 2	MRL-K 3	MRL-K 4
	VPI		3,5	3,8	4,0
1° Injeção de Químicos	Surfactante		Solução SDS (10.000 ppm)	Solução SDS (10.000 ppm)	Solução TWEEN-20 (1.000 ppm) / 2-propanol (20.000 ppm)
	VPI Banco S1		0,5	0,5	0,5
	Polímero		-----	Solução HPAM (300 ppm)	Solução HPAM (400 ppm)
	VPI Banco P1		-----	0,5	0,5
	Deslocamento		Solução NaCl (50.000 ppm)	Solução NaCl (50.000 ppm)	Solução NaCl (50.000 ppm)
	VPI Desloc.		6,5	2,8	3,0
3° Drenagem	Fluido			MRL-K 3	MRL-K 4
	VPI			3,8	4,0
2° Injeção de Químicos	Surfactante 2			Solução SDS (5.000 ppm)	Solução TWEEN-20 (1.000 ppm) / 2-propanol (20.000 ppm)
	VPI Banco S2			0,25	0,25
	Polímero 2			Solução HPAM (300 ppm)	Solução HPAM (400 ppm)
	VPI Banco P2			0,25	0,25
	Deslocamento 2			Solução NaCl (50.000 ppm)	Solução NaCl (50.000 ppm)
	VPI Desloc. 2			3,3	3,5

O Teste 1 foi conduzido na amostra de arenito 12I/A, utilizando uma salmoura de 50.000 ppm de Cloreto de sódio (NaCl) e uma mistura de óleo de campo e querosene (40%vol) com viscosidade de 22,8 cp. A sequência do teste incluiu a injeção de aproximadamente 4 volumes porosos (392,5 minutos) na 1º drenagem, seguido da injeção de 9,4 volumes porosos de água (921,67 minutos). O protocolo de teste foi interrompido na 2º drenagem uma vez que inesperadamente foi injetada água destilada (fluido de alimentação da bomba) na amostra, quando todo o volume de óleo armazenado na garrafa tinha sido utilizado nas duas etapas anteriores.

No Teste 2, conduzido na amostra de arenito 12I/B, utilizaram-se a formulação de surfactante aniônico escolhida (1,0%wt SDS) e a salmoura de 50.000 ppm de Cloreto de sódio (NaCl). Porém, nesse caso, injetou-se uma mistura de óleo de campo e querosene (30%vol) com viscosidade de 50,7 cp a 22,9 °C. A amostra 100% saturada com solução salina foi submetida à injeção de óleo durante 419,8 minutos (3,5 volumes porosos). Então, a 2º embebição foi conduzida, sendo injetados cerca de 7,6 volumes porosos durante 909,2 minutos. Posteriormente, a amostra foi ressaturada com óleo durante 429 minutos (3,6 volumes porosos), seguida da injeção da formulação de surfactante (1,0%wt SDS) durante 48,1 minutos (aproximadamente 0,5 volume poroso) e, para o deslocamento desta formulação, foram injetados 6,5 volumes porosos de salmoura de 50.000 ppm de cloreto de sódio.

No Teste 3, injetaram-se os mesmos fluidos utilizados no Teste 2, sendo a viscosidade da mistura de óleo de 53,2 cp a 22,0°C. Adicionalmente à solução salina, como fluido de deslocamento, usou-se uma solução polimérica de HPAM a uma concentração de 300 ppm. Neste teste, em cada etapa da sequência do protocolo, injetaram-se 3,8 volumes porosos, como se mostra na Tabela 5.4. Na etapa da 1º injeção de químicos foram injetados um banco de surfactante e um banco de polímero de 50% do volume poroso da amostra, enquanto que na 2º injeção de químicos, o tamanho dos bancos foi de 25% do volume poroso.

Na amostra de arenito 12I/D, empregada no Teste 4, utilizaram-se a formulação de surfactante não iônico escolhida (0,1%wt TWEEN-20 – 2,0%wt de 2-propanol), uma salmoura de 50.000 ppm de Cloreto de sódio (NaCl), uma solução polimérica de HPAM a uma concentração de 400 ppm e uma mistura de óleo de campo e querosene (30%vol) com viscosidade de 51,6 cp a 23,0 °C. Em cada etapa da sequência do teste injetaram-se aproximadamente 4 volumes porosos, como mostra-se na Tabela 5.4. Da mesma forma que no Teste 3, o tamanho dos bancos na 1º injeção de químicos foi de 50% do volume poroso da amostra e na 2º injeção de químicos, os bancos foram de 25% do volume poroso.

5.4.1 Preparação da amostra de rocha e dos fluidos.

Como descrito no Capítulo 4, a primeira etapa do protocolo de testes inclui a caracterização da amostra de rocha utilizada em cada teste. Os resultados da medição das características físicas e das propriedades petrofísicas dos testemunhos utilizados são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Propriedades físicas das amostras utilizadas nos testes de deslocamento.

Propriedade	Unidade	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
Comprimento da amostra	cm	32.17	30.10	31.00	33.75
Diâmetro da amostra	mm	37.55	37.22	37.15	37.32
Massa da amostra seca	g	643.54	598.96	613.30	669.15
Área da seção transversal	cm ²	11.07	10.88	10.84	10.94
Volume total da amostra	cm ³	356.2	327.4	336.0	369.1
Volume Poroso	cm ³	98.0	96.0	99.0	109.0
Porosidade	fra	0.28	0.29	0.29	0.30
Permeabilidade medida com o gás (k_g)	mD	5965	6808	6727	7073
Permeabilidade absoluta (k)	mD	4515	5194	5128	5408

Adicionalmente, nessa etapa caracterizaram-se os fluidos a serem injetados no meio poroso, medindo-se sua massa específica e determinando-se sua viscosidade. A Tabela 5.6 mostra os resultados dessas medições para os testes de deslocamento.

Tabela 5.6. Propriedades físicas dos fluidos injetados nos testes de deslocamento.

Fluido	Teste	Concentração	Massa Específica [g/cm³]	Viscosidade [cp]
Óleo	Teste 1	(40% vol querosene)	0,88	22,8
	Teste 2	(30% vol querosene)	0,89	50,7
	Teste 3	(30% vol querosene)	0,91	52,2
	Teste 4	(30% vol querosene)	0,89	51,6
Solução Salina	Teste 1	50.000 ppm	1,02	0,99
	Teste 2	50.000 ppm	1,01	1,01
	Teste 3	50.000 ppm	1,02	0,99
	Teste 4	50.000 ppm	1,01	1,13
Solução de Surfactante	Teste 2	(1,0%wt SDS)	1,02	1,09
	Teste 3	(1,0%wt SDS)	1,02	1,12
	Teste 4	(0,1%wt TWEEN-20 /2,0wt 2-propanol)	1,01	1,22
Solução Polimérica	Teste 3	300 ppm	1,02	1,41
	Teste 4	400 ppm	1,03	1,86

As vazões de injeção utilizadas foram selecionadas dentro dos intervalos de estabilidade calculados utilizando o critério de Dos Santos *et al.* (1997) para cada teste. Os parâmetros utilizados para o cálculo das variáveis adimensionais são apresentados na tabela abaixo.

Tabela 5.7. Propriedades físicas dos fluidos e da rocha utilizados nos testes de deslocamento.

		Água				Surfactante		
Teste		1	2	3	4	2	3	4
Tensão Interfacial	mN/m	30	30	30	30	3,70E-03	3,70E-03	6,90E-03
Porosidade	%	0,28	0,29	0,29	0,30	0,29	0,29	0,30
Permeabilidade	mD	4515	5194	5408	5128	5194	5408	5128
Massa Específica Óleo	g/cm ³	0,88	0,89	0,91	0,89	0,89	0,91	0,89
Massa Específica Fluido	g/cm ³	1,019	1,012	1,02	1,01	1,025	1,022	1,01
Raio do poro	µm	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Diâmetro da amostra	cm	3,755	3,722	3,715	3,732	3,722	3,715	3,732
Viscosidade Óleo	cp	22,8	50,7	52,2	51,6	50,7	52,2	51,6
ε_c	fra	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
ε_g	fra	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
$k_{ro}(S_{wi})$	fra	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9

Através de uma análise de sensibilidade dos diferentes parâmetros na forma e na amplitude da área de validade definida pelos parâmetros de Dos Santos *et al.* (1997), estabeleceu-se que no caso de efetuar o deslocamento com surfactantes uma vez que a tensão interfacial água-óleo é menor, o limite inferior da área de validade (definido pela razão capilar-viscosa (ε_c) ou pela razão gravitacional-viscosa (ε_g)) encontra-se deslocado à esquerda e, portanto, a área de validade tem maior amplitude para um valor dado de comprimento da amostra.

Desse modo, a análise de estabilidade de escoamento foi conduzida para o deslocamento de óleo utilizando-se uma salmoura como fluido de injeção em um teste de deslocamento, já que representa o cenário mais crítico em termos de estabilidade do escoamento.

Nas Figuras 5.11 a 5.14 apresentam-se os gráficos de comprimento da amostra *versus* a velocidade de escoamento para cada teste realizado.

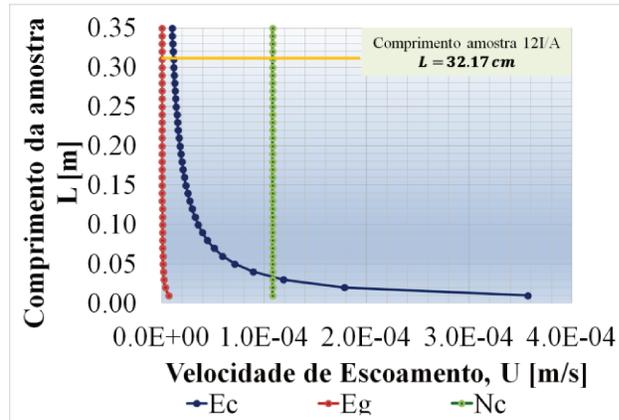


Figura 5.11. Análise de estabilidade de escoamento do Teste 1.

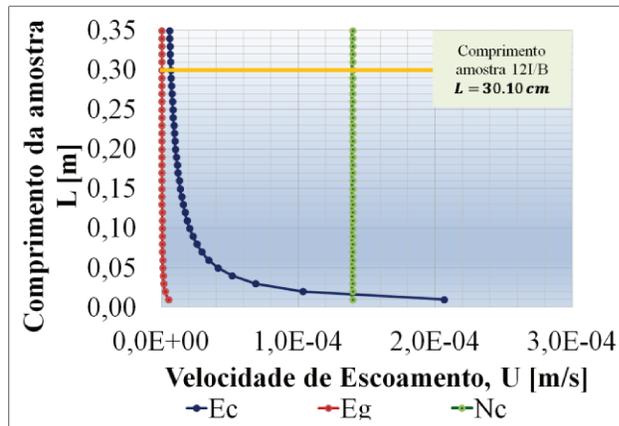


Figura 5.12. Análise de estabilidade de escoamento do Teste 2.

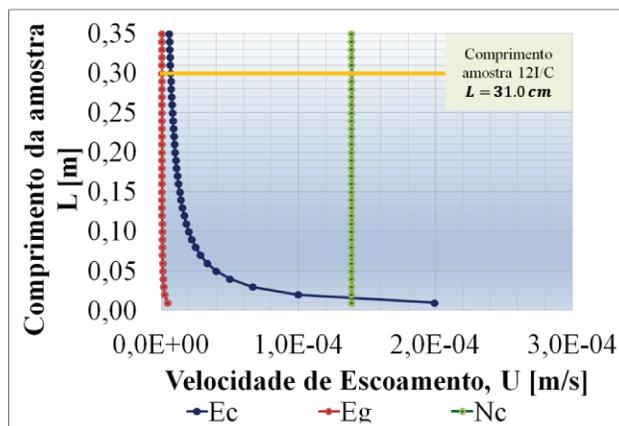


Figura 5.13. Análise de estabilidade de escoamento do Teste 3.

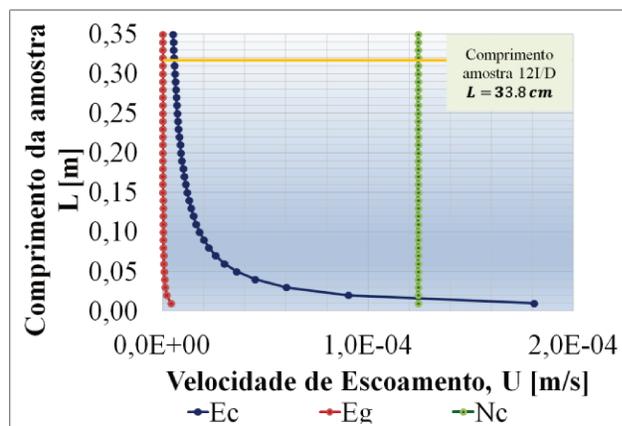


Figura 5.14. Análise de estabilidade de escoamento do Teste 4.

Na Tabela 5.8 apresentam-se os resultados obtidos da análise para os limites da área de validade para o deslocamento com água, assim como as vazões selecionadas para cada teste.

Tabela 5.8. Resultados da Análise de Estabilidade.

Teste	Vazão de Escoamento (ml/min)		
	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Selecionado
Teste 1	0,89	8,68	1,0
Teste 2	0,41	8,35	0,8
Teste 3	0,40	8,74	0,8
Teste 4	0,38	8,17	0,8

5.4.2 1° Embebição – Saturação da amostra com água.

Na etapa da 1° Embebição, após saturar 100% o meio poroso com a solução salina, pôde-se calcular a permeabilidade absoluta (k) característica das amostras de rocha utilizadas (Tabela 5.9) em cada teste.

Tabela 5.9. Informações obtidas da 1° Embebição.

Parâmetro	Unidade	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
Vazão (q)	cm ³ /s	0.12	0.15	0.11	0.08
Queda de Pressão (ΔP)	atm	0.081	0.072	0.064	0.039
Permeabilidade absoluta (k)	mD	4115	5518	5258	5695

De acordo com os resultados, as velocidades de escoamento para pequenos diferenciais de pressão são consideravelmente altas, pois as amostras utilizadas nos testes caracterizam-se pela sua alta permeabilidade.

5.4.3 1º Drenagem – Injeção de óleo até a saturação de água irreduzível ou conata.

Nesta etapa deu-se início à injeção de óleo monitorando-se os volumes das fases produzidas, bem como à aquisição automática das pressões ao longo da amostra (medidas através dos transdutores) e da massa dos fluidos produzidos na saída do *coreholder*.

As curvas das massas dos fluidos produzidos e injetados na 1º drenagem de cada teste são apresentadas nas Figuras 5.14 a 5.16. É possível observar uma mudança no coeficiente angular da curva de massa dos fluidos produzidos, pois, após da irrupção de óleo, a produção de água reduz-se com o tempo até o fim da etapa (Saturação de água irreduzível). Uma vez finalizada a produção de água, as curvas de massa de fluidos injetados e de massa de fluidos produzidos com o tempo mostram a mesma inclinação.

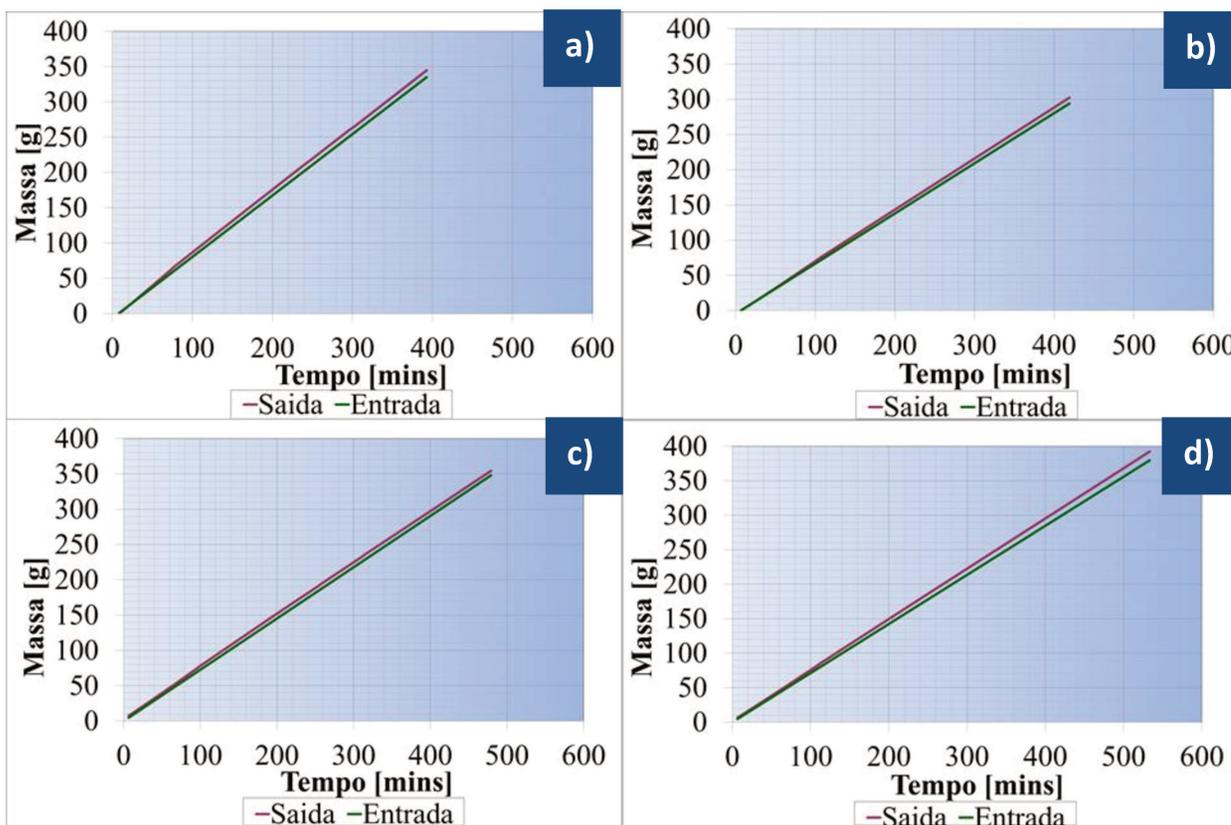


Figura 5.15. Massa injetada e produzida *versus* Tempo. 1º Drenagem. a) Teste 1. b) Teste 2. c) Teste 3. d) Teste 4.

Os históricos de pressão ao longo da amostra durante esta etapa são mostrados na Figura 5.16. Surgiram dificuldades na leitura de alguns dos transdutores durante os testes: o transdutor da posição P3 no Teste 1, o transdutor da posição P6 no Teste 2 e o transdutor da posição P5 no Teste 3. Então, essas medidas foram desconsideradas na apresentação de resultados.

Durante a 1º Drenagem no Teste 1, passados 266,66 minutos desde o início da injeção de óleo (Figura 5.16a), houve problemas na leitura da balança de medição da massa dos fluidos produzidos, sendo necessário trocar a balança e reiniciar o *software* de aquisição de dados (Aqdados). No entanto, a injeção de óleo continuou até 289.42 minutos e no dia seguinte foi reiniciada durante 103.03 minutos visando a estabilização das condições para o começo da 2ª Embebição. A etapa da 1º Drenagem dos testes 2, 3 e 4 foi conduzida continuamente como mostra-se nos gráficos da Figura 5.16, respectivamente.

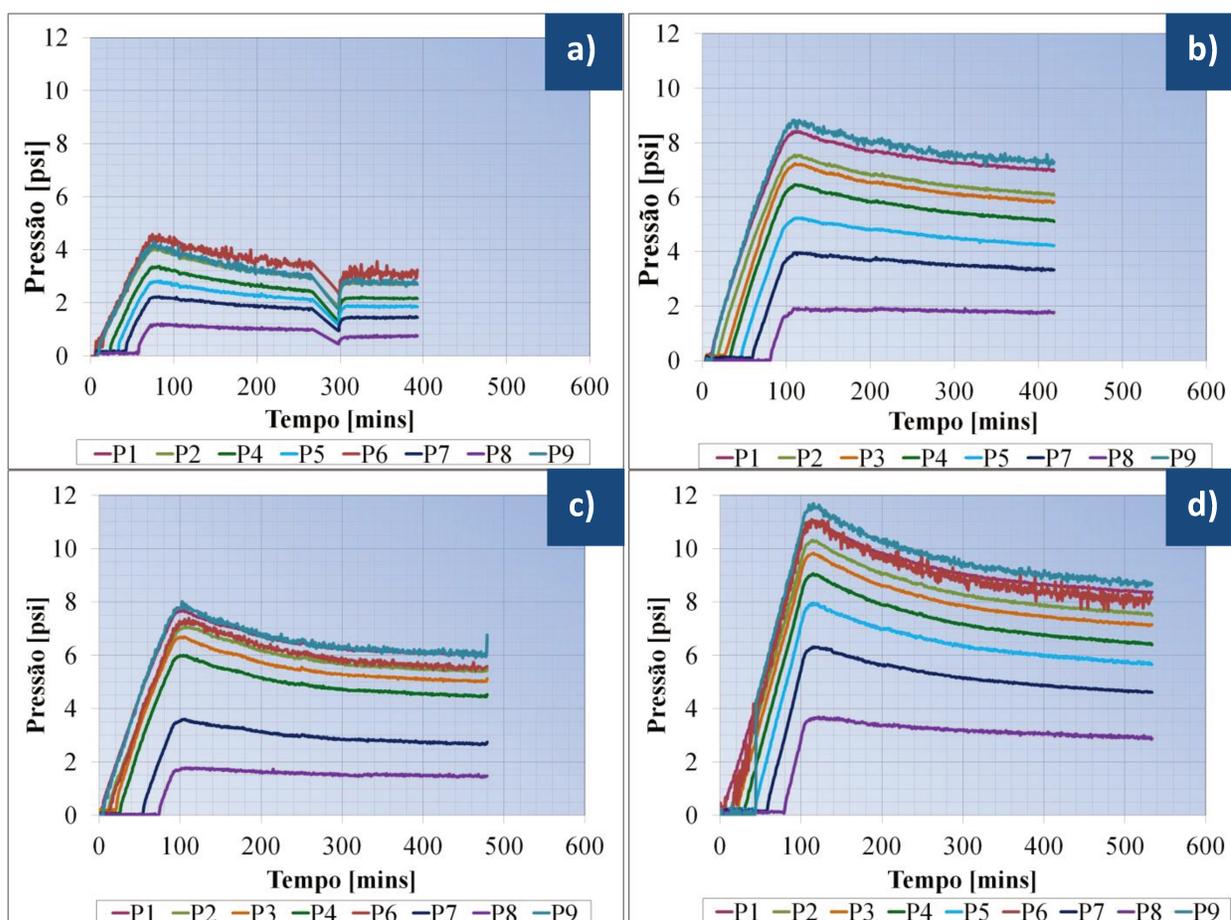


Figura 5.16. Pressão *versus* Tempo. 1º Drenagem. a) Teste 1. b) Teste 2. c) Teste 3. d) Teste 4.

As pressões registradas no Teste 1 são menores em consequência da permeabilidade da amostra e da viscosidade do óleo utilizado. Por outro lado, no teste 4, apresentou-se a maior queda de pressão entre os experimentos devido também à viscosidade do óleo utilizado (Tabela 5.6).

Sendo a viscosidade dos óleos utilizados no Teste 2 e no Teste 3 muito próxima, pode-se explicar a diferença entre as pressões ao se observar o valor da permeabilidade das amostras desses testes (Tabela 5.9). Sendo a amostra 12I/C (Teste 3) mais permeável, registrou-se valores de pressão menores comparados com os valores registrados no Teste 2.

Ao final da 1° drenagem calculam-se as saturações de água e de óleo do meio poroso como resultado do processo, bem como a permeabilidade efetiva ao óleo nas condições residuais (Tabela 5.10). A amostra com maior permeabilidade efetiva ao óleo é a amostra 12I/C (Teste 3).

Tabela 5.10. Informações obtidas da 1° Drenagem.

Parâmetro	Unidade	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
Volume de óleo injetado	cm ³	376	336	384	428
Volume de água produzido	cm ³	75,5	85,5	78,9	87,8
Volume de água residual na amostra	cm ³	33,1	23,0	32,6	33,7
Saturação de água residual na amostra	fra.	0,30	0,2584	0,29	0,28
Saturação de óleo na amostra	fra.	0,70	0,74	0,71	0,72
Tempo de Irrupção	min	73,8	106,5	107,4	114,0
Permeabilidade Efetiva ao óleo na Swi	mD	3761	3914	4805	5196
Permeabilidade Relativa ao óleo na Swi	fra.	0,91	0,71	0,91	0,91

5.4.4 2° Embebição – Injeção de água até a saturação de óleo residual.

Uma vez terminado o processo de drenagem, inicia-se a injeção de água, admitindo a entrada da solução salina na amostra. Da mesma forma que na 1° drenagem, os dados de pressão e de massa dos fluidos produzidos foram coletados automaticamente, e os volumes dos fluidos produzidos foram registrados manualmente.

Nos gráficos abaixo (Figura 5.17) são apresentados os dados obtidos da massa dos fluidos produzidos durante o processo. Contrário ao acontecido na drenagem, é possível observar que a massa entrando nas amostras é sempre maior do que a massa saindo, devido principalmente à diferença da massa específica dos fluidos. A partir do instante no qual a produção de óleo torna-se nula, as curvas apresentam a mesma inclinação.

Nos gráficos da Figura 5.18 podem-se observar os históricos de pressão registrados durante a 2° embebição. Como resultado da diferença de viscosidades entre o óleo e a solução salina, a pressão em todas as posições é reduzida rapidamente após o início da injeção da solução salina, pois a resistência ao escoamento para deslocar a água injetada é menor do que aquela oferecida pelo óleo que estava no espaço poroso que foi lavado.

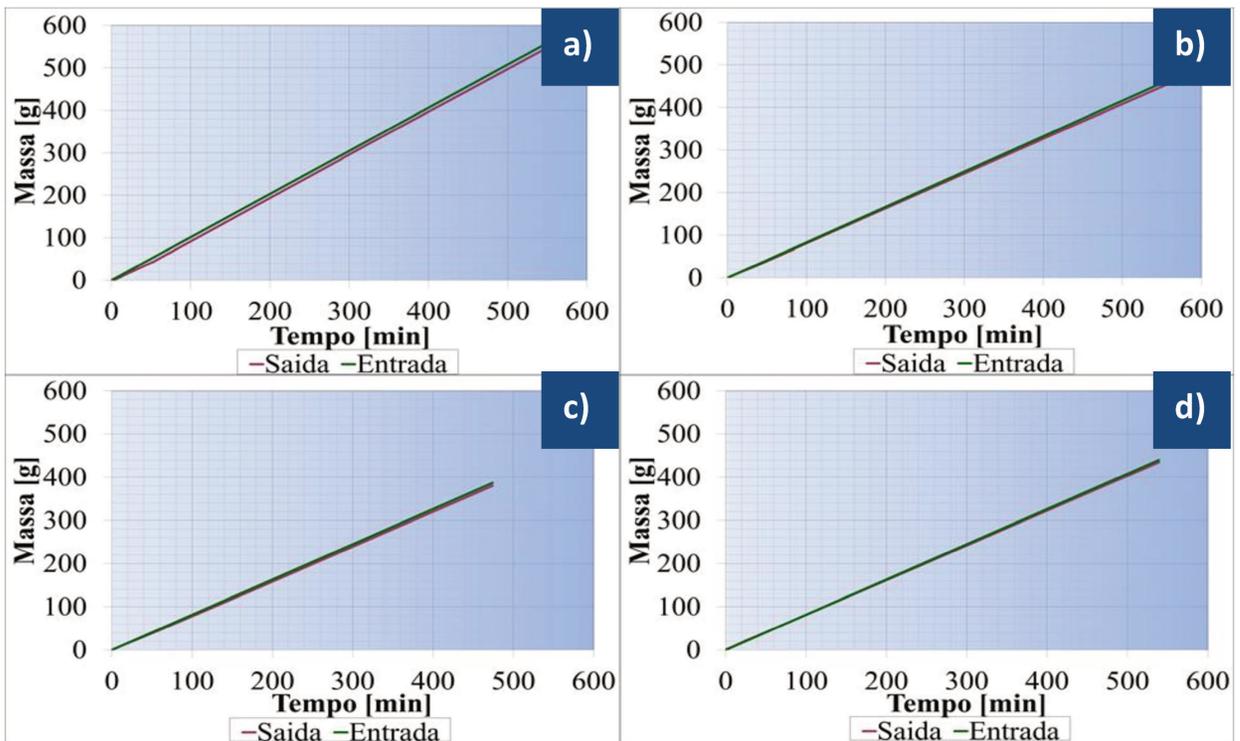


Figura 5.17. Massa injetada e produzida *versus* Tempo. 2^o Embebição. a) Teste 1. b) Teste 2. c) Teste 3. d) Teste 4.

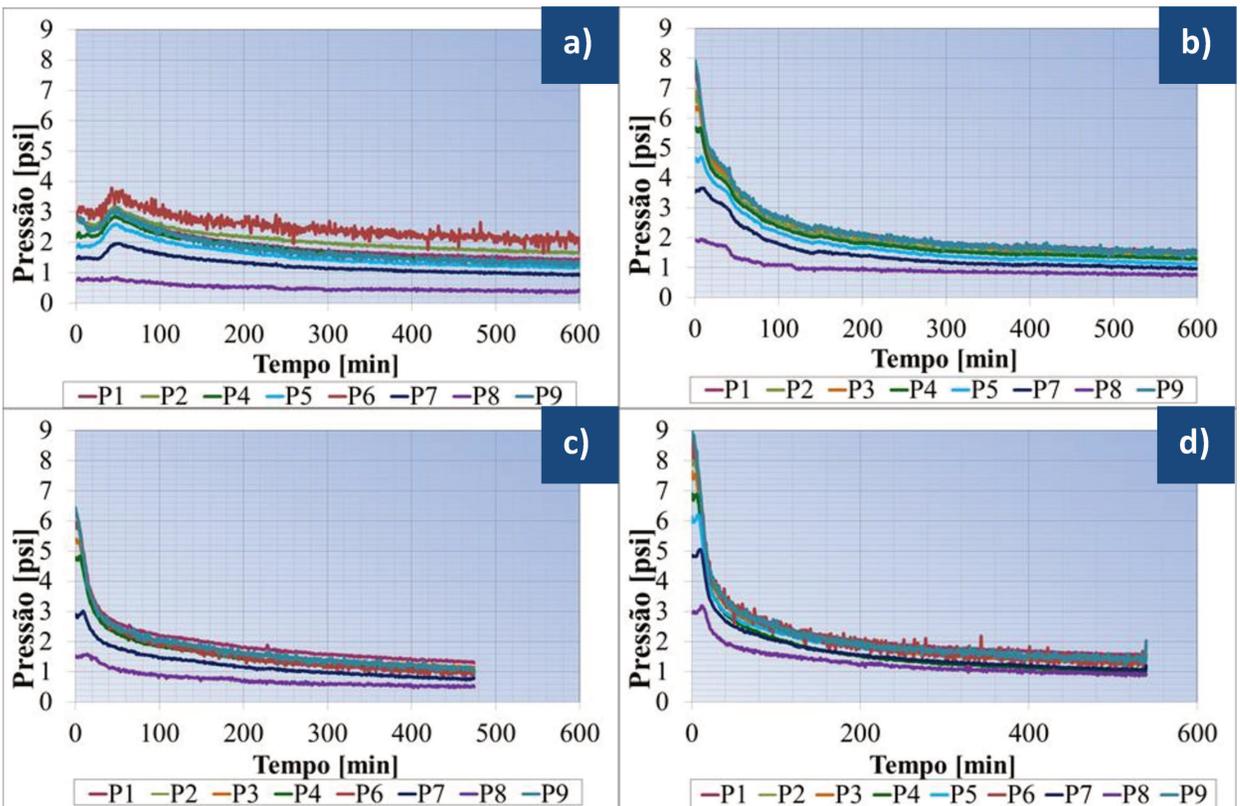


Figura 5.18. Pressão *versus* Tempo. 2^o Embebição. a) Teste 1. b) Teste 2. c) Teste 3. d) Teste 4.

Os volumes dos fluidos produzidos registrados manualmente durante a 2ª Embebição são apresentados na Figura 5.19.

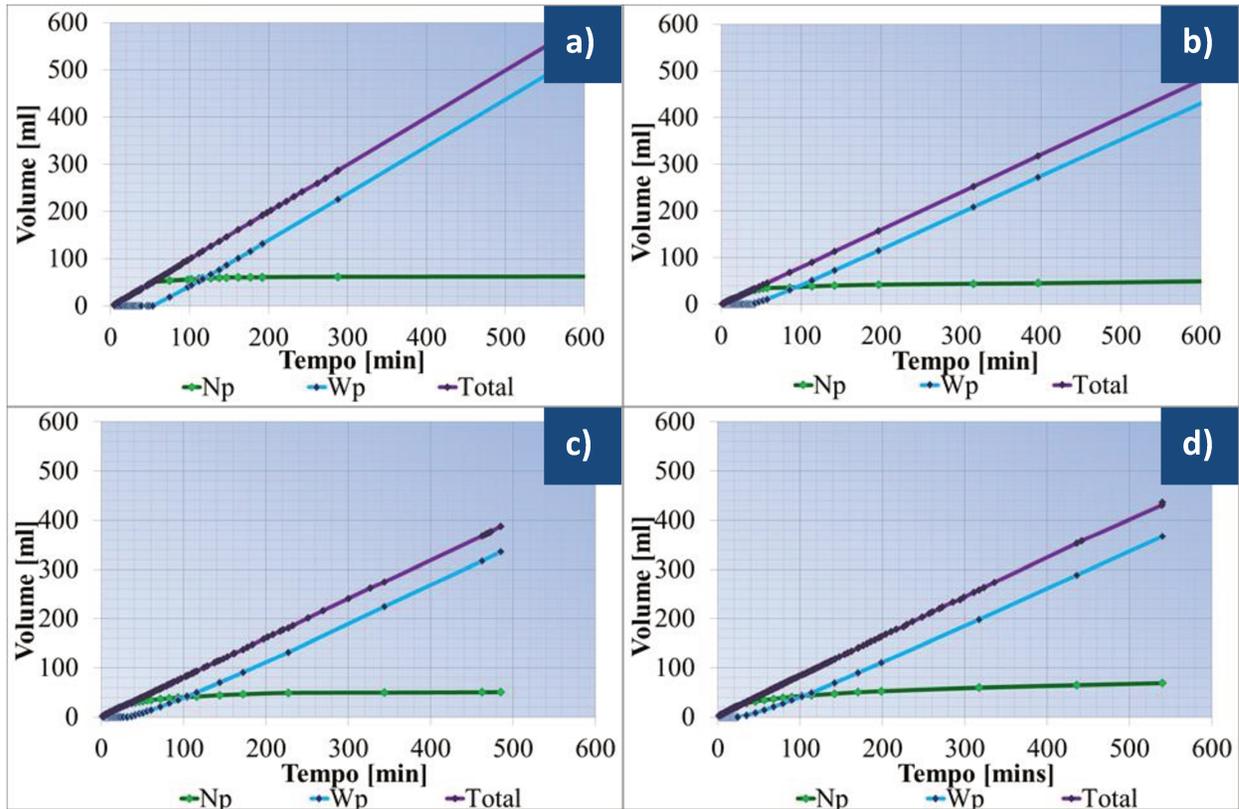


Figura 5.19. Volume versus Tempo. 2ª Embebição. a) Teste 1. b) Teste 2. c) Teste 3. d) Teste 4.

Os volumes dos fluidos injetados, produzidos e residuais na amostra, bem como a permeabilidade efetiva à água na saturação de óleo residual e o fator de recuperação para a segunda embebição, são apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11. Informações obtidas da 2ª Embebição.

Parâmetro	Unidade	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
Volume de água injetada	cm ³	921,7	727,4	388	436,5
Volume de óleo produzido	cm ³	62,7	55,6	50,3	68,9
Volume de óleo residual na amostra	cm ³	12,8	29,9	28,6	18,9
Saturação de óleo residual na amostra	fra.	0,12	0,28	0,26	0,16
Saturação de água na amostra	fra.	0,88	0,72	0,74	0,84
Tempo de Irrupção	min	53,1	42,37	31,60	24,00
Permeabilidade Efetiva à água na Sor	mD	277	251	497	432

Parâmetro	Unidade	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
Permeabilidade Relativa à água na Sor	fra.	0,067	0,045	0,095	0,082
Fator de Recuperação	%	83,1	69,1	63,8	78,5

Os resultados do fator de recuperação obtido com a injeção de água na 2ª embebição evidenciam uma alta recuperação de óleo como consequência da alta permeabilidade das amostras.

5.4.5 2º Drenagem – Ressaturação da amostra com óleo.

Visando a restauração da amostra a condições próximas às condições iniciais de distribuição dos fluidos, iniciou-se a segunda drenagem, injetando óleo até a produção de água nula. Na Figura 5.20 apresentam-se os gráficos da massa dos fluidos injetados e produzidos, nos Testes 2, 3 e 4, lembrando que o Teste 1 foi interrompido pelas dificuldades mencionadas anteriormente.

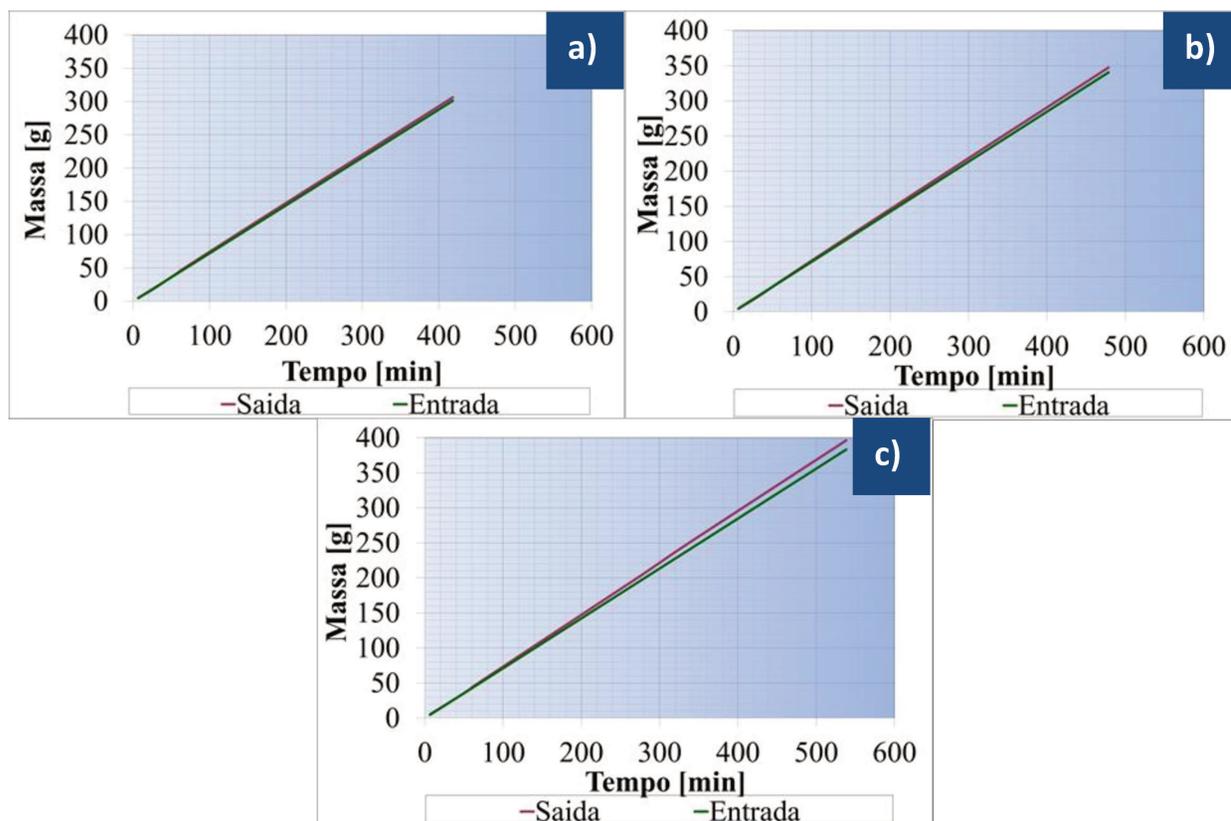


Figura 5.20. Massa injetada e produzida versus Tempo. 2º Drenagem. a) Teste 2. b) Teste 3. c) Teste 4.

Os históricos de pressão obtidos durante essa etapa do teste mostram-se na Figura 5.21.

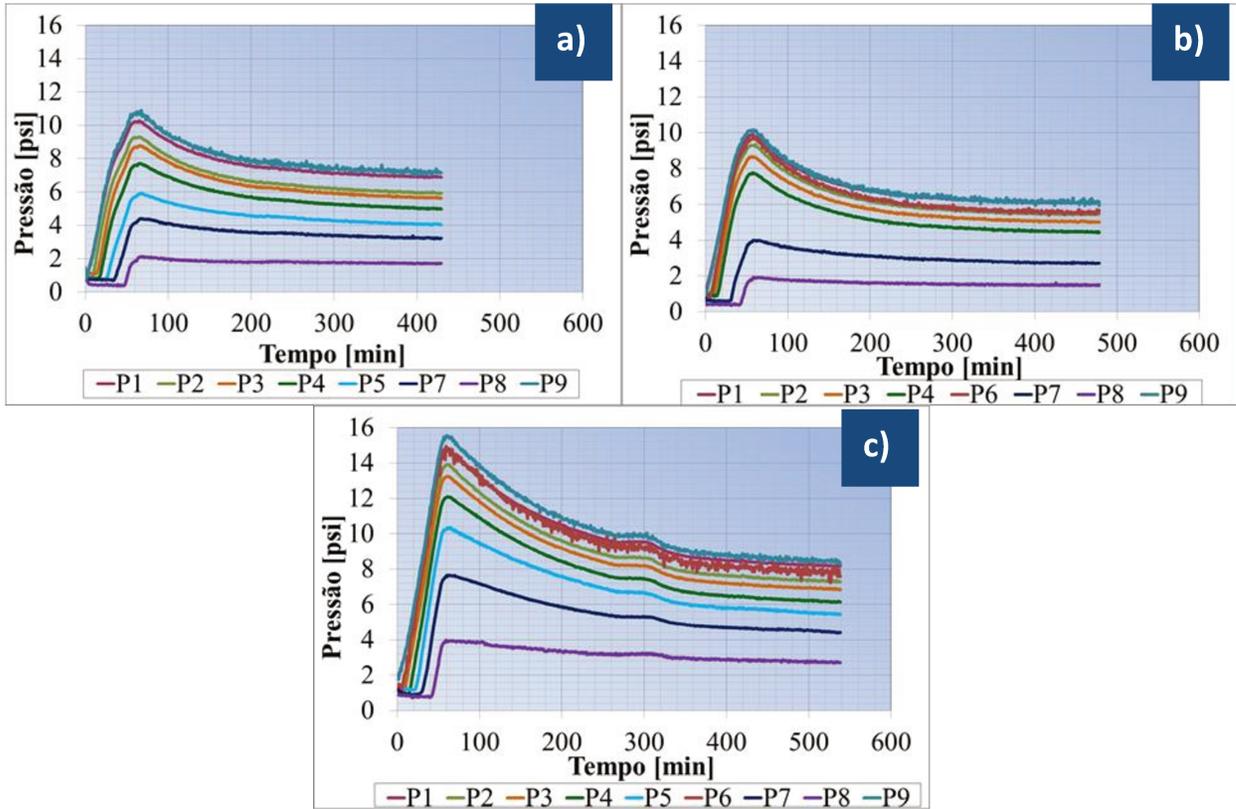


Figura 5.21. Pressão *versus* Tempo. 2° Drenagem. a) Teste 2. b) Teste 3. c) Teste 4.

Da mesma forma que para a 1° drenagem, os parâmetros resultantes da 2° injeção de óleo foram sumarizados na tabela abaixo.

Tabela 5.12. Informações obtidas da 2° Drenagem.

Parâmetro	Unidade	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
Volume de óleo injetado	cm ³	-	343,4	386	432,4
Volume de água produzido	cm ³	-	49,9	50,0	64,1
Volume de água residual na amostra	cm ³	-	27,7	28,9	31,5
Saturação de água residual na amostra	fra.	-	0,26	0,30	0,32
Saturação de óleo na amostra	fra.	-	0,74	0,70	0,68
Tempo de Irrupção	min	-	62,2	58,10	61,1
Permeabilidade Efetiva ao óleo na Swi	mD	-	3920	4708	5212
Permeabilidade Relativa ao óleo na Swi	fra.	-	0,71	0,90	0,92

Comparando os parâmetros obtidos na primeira e segunda drenagem, pode-se observar que o tempo de irrupção de óleo foi reduzido de 106,5 para 62,2 minutos no Teste 2, de 107,4 para 58,10 minutos no Teste 3, e de 114,0 para 61,1 minutos no Teste 4. No entanto, os valores das saturações de água na amostra após os processos foram muito próximos, de acordo com o esperado.

5.4.6 1º Injeção de Químicos

Após a 2º drenagem, os bancos com as formulações de surfactante selecionadas foram injetados nos Testes 2, 3 e 4, seguindo o protocolo de testes. A variação das massas injetadas e produzidas é mostrada na Figura 5.22.

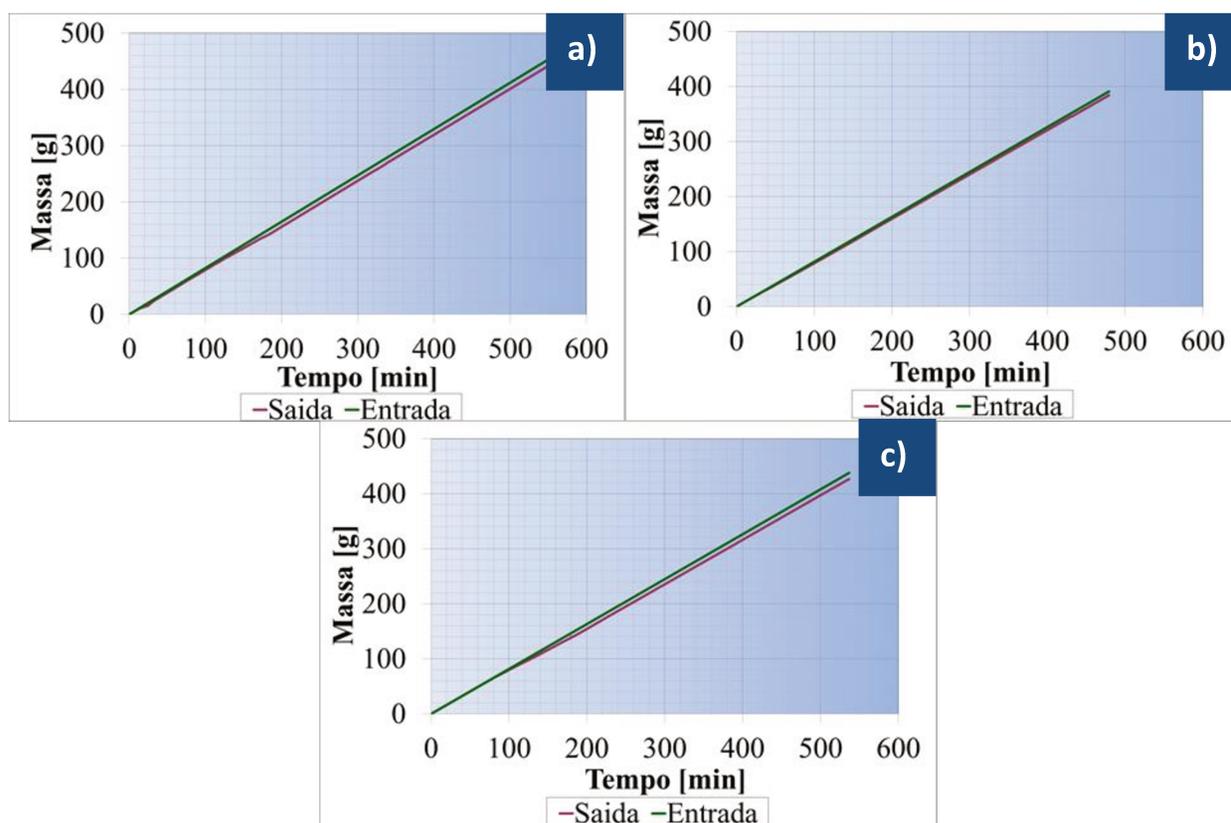


Figura 5.22. Massa injetada e produzida *versus* Tempo. 1º Injeção de Químicos. a) Teste 2. b) Teste 3. c) Teste 4.

Nos históricos de pressão da Figura 5.23, encontram-se diferenciados os períodos de tempo nos quais foram injetados os bancos de surfactante e de polímero. É possível identificar comportamentos particulares da pressão no decorrer de cada etapa, os quais podem ser relacionados com o período de injeção dos bancos de surfactante e dos bancos de polímero.

As pressões registradas nos Teste 3 comportaram-se conforme o esperado durante a entrada da solução de surfactante no meio poroso. Além disso, é possível identificar sutilmente a variação da derivada de cada curva de pressão com a injeção de um fluido ou outro (Figura 4.23b). Comparando a tendência da pressão nesta etapa com a segunda embebição pode-se observar que durante a 1° Injeção de Químicos, a queda de pressão é maior no começo do teste e as pressões no sistema mantêm-se constantes durante quase todo o período da injeção, ou seja, condições de escoamento permanente são atingidas mais rapidamente com a injeção de químicos.

No Teste 4, observando o gráfico das pressões ao longo do teste, é possível evidenciar o incremento da queda de pressão como resultado da entrada da solução polimérica na amostra, e posteriormente, a redução das pressões com a entrada da água de deslocamento. Além disso, é possível observar que o nível de pressão no Teste 4 é maior nas condições de escoamento permanente do que o nível de pressão apresentado no Teste 3 (Figura 4.23b).

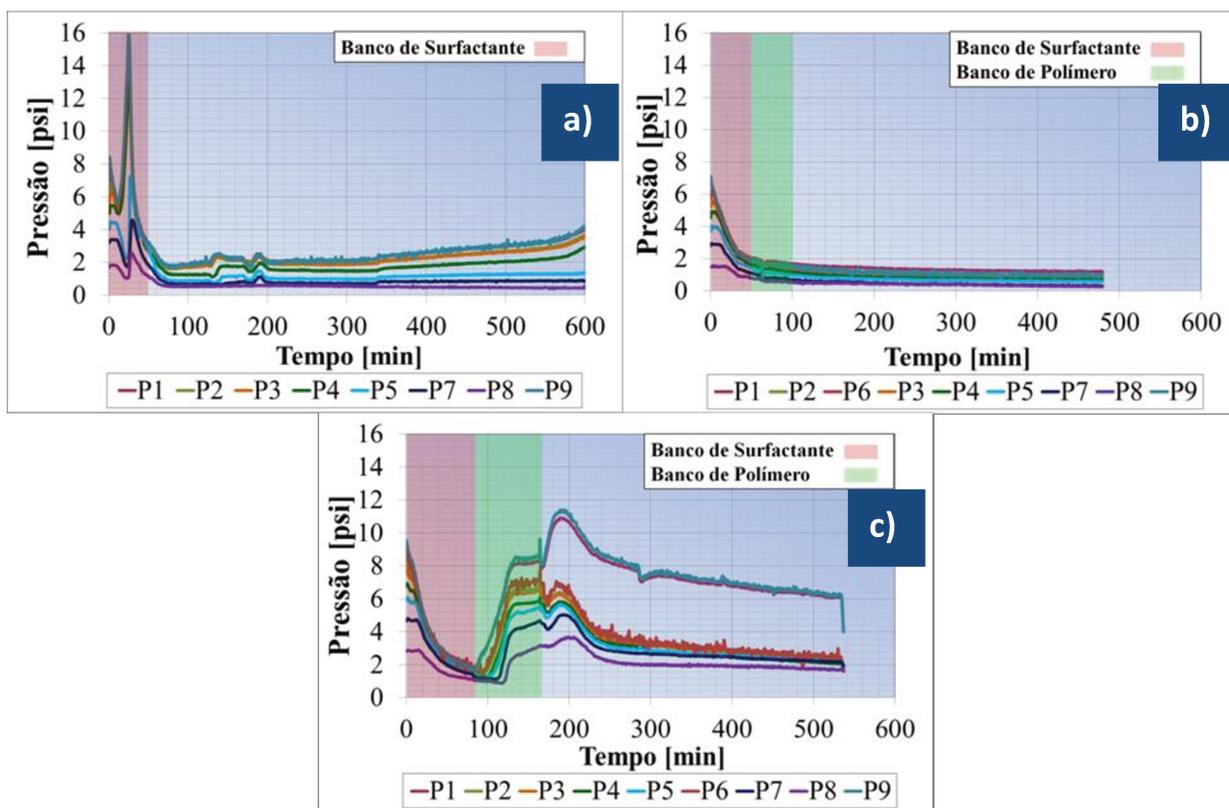


Figura 5.23. Pressão *versus* Tempo. 1° Injeção de Químicos. a) Teste 2. b) Teste 3. c) Teste 4.

Os volumes dos fluidos produzidos registrados manualmente durante a 1° Injeção de Químicos são apresentados na Figura 5.24.

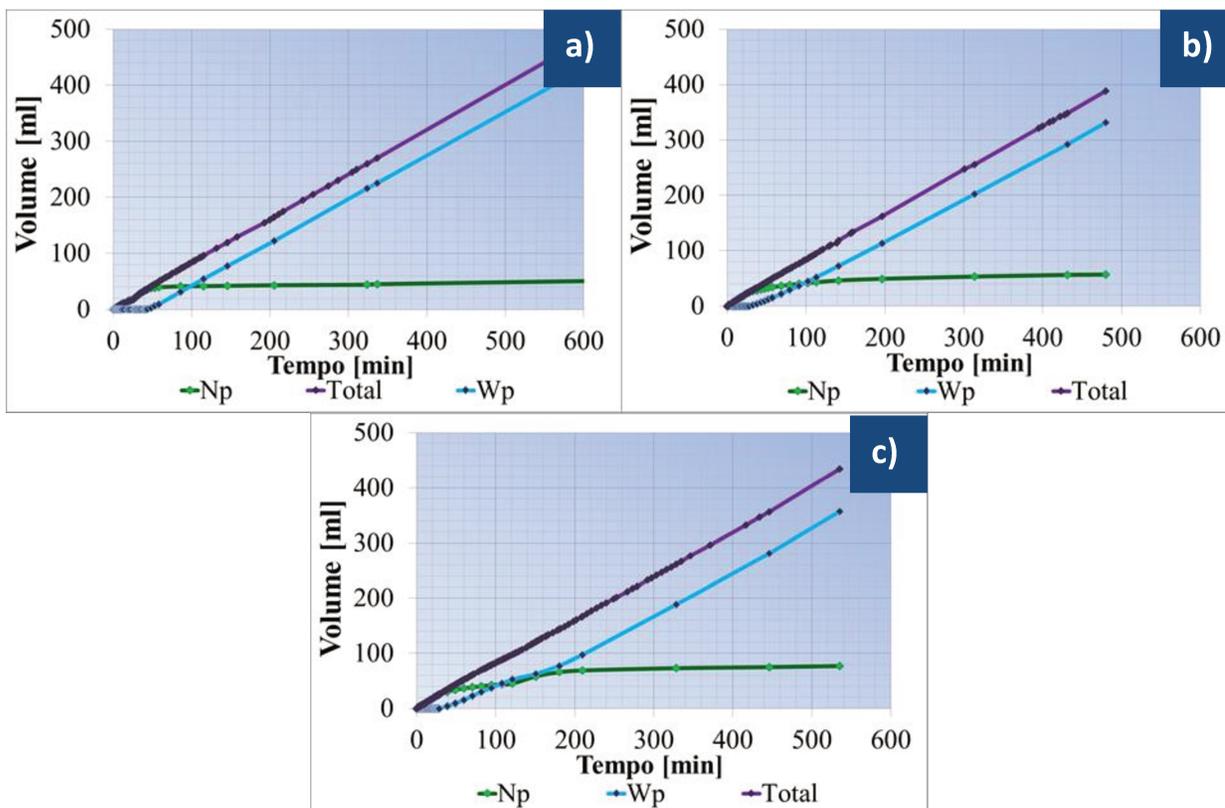


Figura 5.24. Pressão versus Tempo. 1º Injeção de Químicos. a) Teste 2. b) Teste 3. c) Teste 4.

Os principais parâmetros medidos nesta etapa de injeção de químicos são apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13. Informações obtidas da 1º Injeção de Químicos.

Parâmetro	Unidade	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
Volume de água injetada	cm ³	-	664	388,2	434,5
Volume de óleo produzido	cm ³	-	60,0	56,6	77,3
Volume de óleo residual na amostra	cm ³	-	20,8	26,0	12,7
Saturação de óleo residual na amostra	fra.	-	0,19	0,23	0,10
Saturação de água na amostra	fra.	-	0,81	0,77	0,90
Tempo de Irrupção	min	-	43,50	27,90	22,6
Permeabilidade Efetiva à água na Sor	mD	-	258	516	246
Permeabilidade Relativa à água na Sor	fra.	-	0,047	0,098	0,047
Fator de Resistência Residual	fra.	-	1,0	1,0	2,1
Fator de Recuperação	%	-	75,2	72,0	93,1

5.4.7 3º Drenagem – Ressaturação da amostra com óleo.

Uma drenagem pode ser conduzida após a primeira injeção de químicos visando restaurar mais uma vez a uma distribuição inicial dos fluidos através da injeção de óleo até a produção de água nula. Na Figura 5.25 apresentam-se os gráficos da variação da massa dos fluidos injetados e produzidos nos Testes 3 e 4.

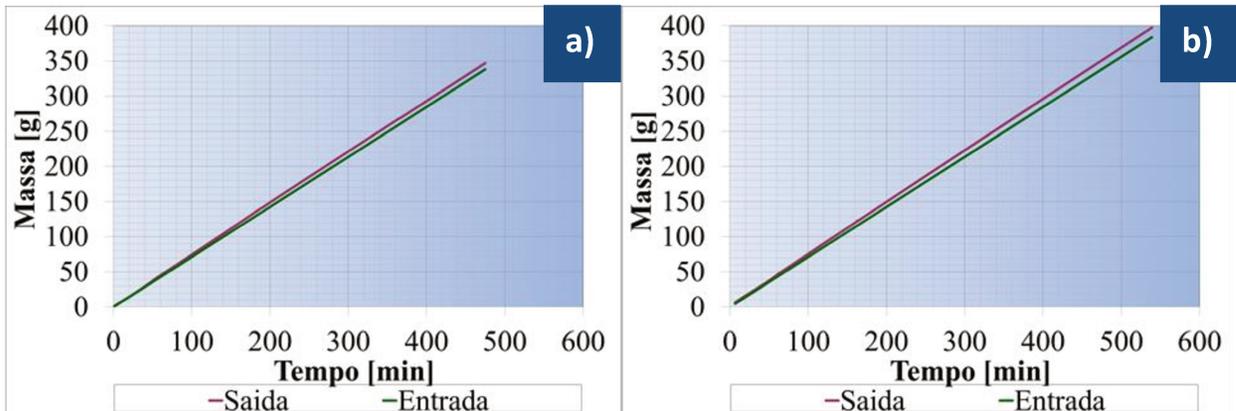


Figura 5.25. Massa injetada e produzida *versus* Tempo. 3º Drenagem. a)Teste 3. b)Teste 4.

Os históricos de pressão obtidos durante essa etapa dos testes são mostrados na Figura 5.26.

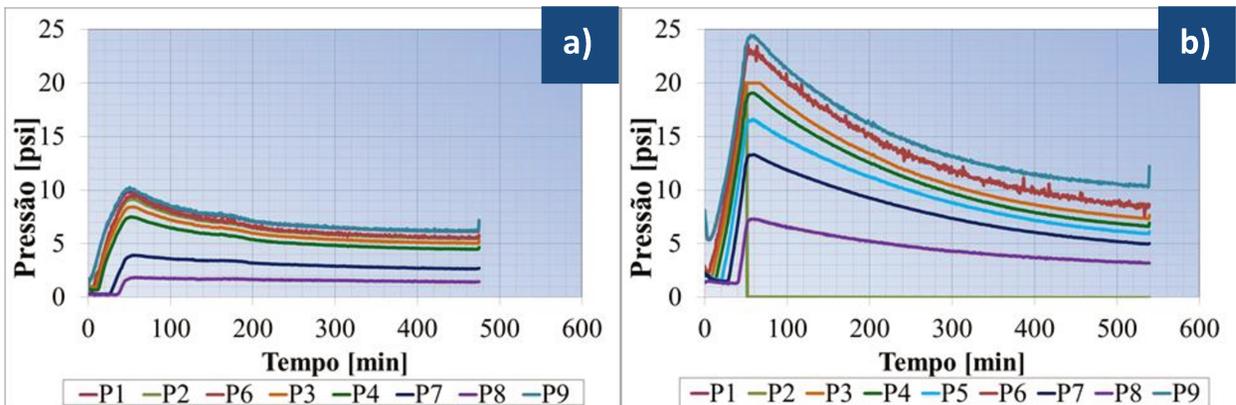


Figura 5.26. Pressão *versus* Tempo. 3º Drenagem. a)Teste 3. b)Teste 4.

Os parâmetros resultantes da 3ª injeção de óleo foram sumarizados na tabela a seguir.

Tabela 5.14. Informações obtidas da 3° Drenagem.

Parâmetro	Unidade	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
Volume de óleo injetado	cm ³	-	-	388	434,2
Volume de água produzido	cm ³	-	-	47,5	65,7
Volume de água residual na amostra	cm ³	-	-	42,0	50,1
Saturação de água residual na amostra	fra.	-	-	0,38	0,41
Saturação de óleo na amostra	fra.	-	-	0,62	0,59
Tempo de Irrupção	min	-	-	50,50	60,00
Permeabilidade Efetiva ao óleo na Swi	mD	-	-	4635	5209
Permeabilidade Relativa ao óleo na Swi	fra.	-	-	0,88	0,91

A saturação de água irreduzível após este o processo de drenagem foi de 38,0% para o Teste 3 e de 41,0% para o Teste 4. Nesse caso, a saturação de água conata obtida no primeiro e no segundo processo de injeção de óleo foi menor para os dois testes.

5.4.8 2° Injeção de Químicos

Em seguida à ressaturação com óleo da amostra do Teste 3, iniciou-se o segundo processo de Injeção de Químico. Nessa etapa, bancos de surfactante e de polímero de aproximadamente 25% do volume poroso foram injetados à mesma vazão, seguidos de solução salina até o final da etapa. A variação das massas injetadas e produzidas nesta etapa é mostrada na Figura 5.27.

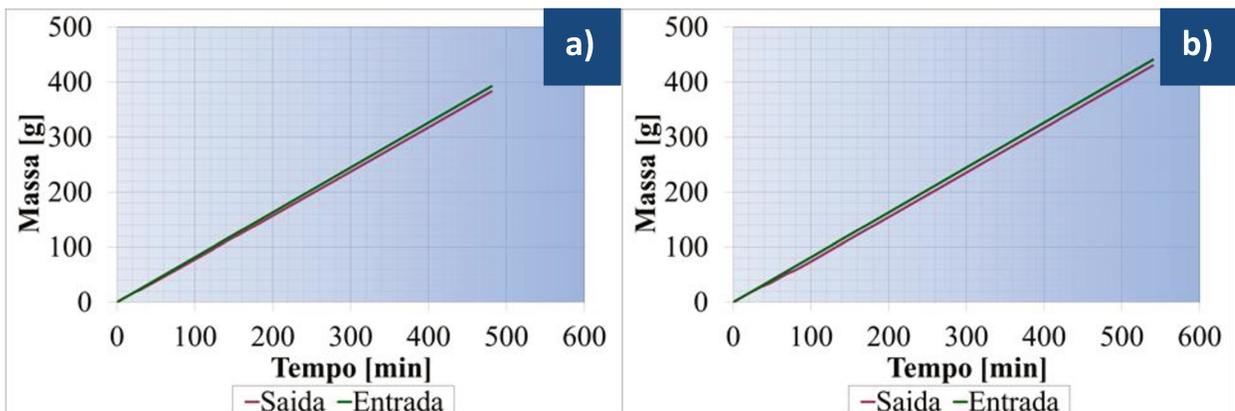


Figura 5.27. Massa injetada e produzida *versus* Tempo. 2° Injeção de Químicos. a) Teste 3. b) Teste 4.

Nos históricos de pressão da Figura 5.28, encontram-se diferenciados os períodos de tempo nos quais foram injetados os bancos de surfactante e de polímero.

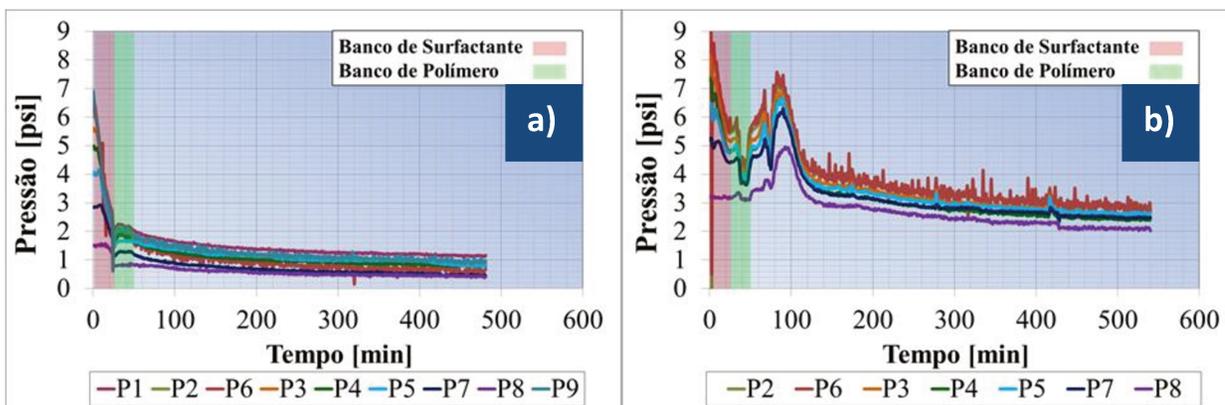


Figura 5.28. Pressão *versus* Tempo. 2º Injeção de Químicos. a) Teste 3. b) Teste 4.

Os principais parâmetros medidos nesta etapa de injeção de químicos são apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15. Informações obtidas da 2º Injeção de Químicos.

Parâmetro	Unidade	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
Volume de água injetada	cm ³	-	-	405,6	440,7
Volume de óleo produzido	cm ³	-	-	56,5	65,5
Volume de óleo residual na amostra	cm ³	-	-	13,00	5,9
Saturação de óleo residual na amostra	fra.	-	-	0,12	0,05
Saturação de água na amostra	fra.	-	-	0,88	0,95
Tempo de Irrupção	min	-	-	28,33	42,62
Permeabilidade Efetiva à água na Sor	mD	-	-	524	212
Permeabilidade Relativa à água na Sor	fra.	-	-	0,100	0,04
Fator de Resistência Residual	fra.	-	-	0,9	2,0
Fator de Recuperação	%	-	-	81,3	91,7

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados do trabalho experimental são analisados neste capítulo, visando comparar as respostas da injeção de surfactantes como método de recuperação melhorada nos diferentes testes de deslocamento conduzidos.

6.1 Fator de Recuperação e Razão Água-Óleo

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos da recuperação de óleo assim como a Razão Água-Óleo nas etapas de embebição e de injeção de químicos. Na Tabela 6.1 sumarizam-se os resultados do fator de recuperação para os processos conduzidos em cada teste.

Tabela 6.1. Fatores de Recuperação obtidos nos testes de deslocamento.

Teste	2° Embebição	1° Injeção de Químicos		2° Injeção de Químicos	
	FR [%]	FR [%]	Diferença [%]	FR [%]	Diferença [%]
Teste 1	83,1	-	-	-	-
Teste 2	69,1	75,2	6,1	-	-
Teste 3	63,8	72,0	8,3	81,3	17,5
Teste 4	78,5	93,1	14,7	91,7	13,3

Nas Figuras 6.1. a 6.4 são apresentados os gráficos de Fator de Recuperação e de Razão Água-Óleo acumulada *versus* os volumes porosos injetados. A seguir são discutidos os resultados obtidos em cada teste.

Em todos os casos pode-se observar que a injeção de químicos (surfactante e/ou polímero) apresentou maior recuperação de óleo e menor produção de água que a injeção de água convencional.

Na 2° embebição (Injeção de água convencional) do Teste 1, o fator de recuperação de óleo atingiu um valor final de 83,1% após a injeção de 9,4 volumes porosos de solução salina. O óleo foi recuperado principalmente na primeira parte do teste, pois após a injeção de apenas 0,5 volume poroso de solução salina, já tinha sido produzido perto de 75% do óleo inicial na amostra (Figura 6.1).

Essa rápida recuperação é uma resposta ao uso de um óleo de baixa viscosidade (22,8 cp) em uma amostra homogênea e de alta permeabilidade (aproximadamente 4 Darcy), as quais são condições favoráveis para gerar um deslocamento pistão durante a injeção de água.

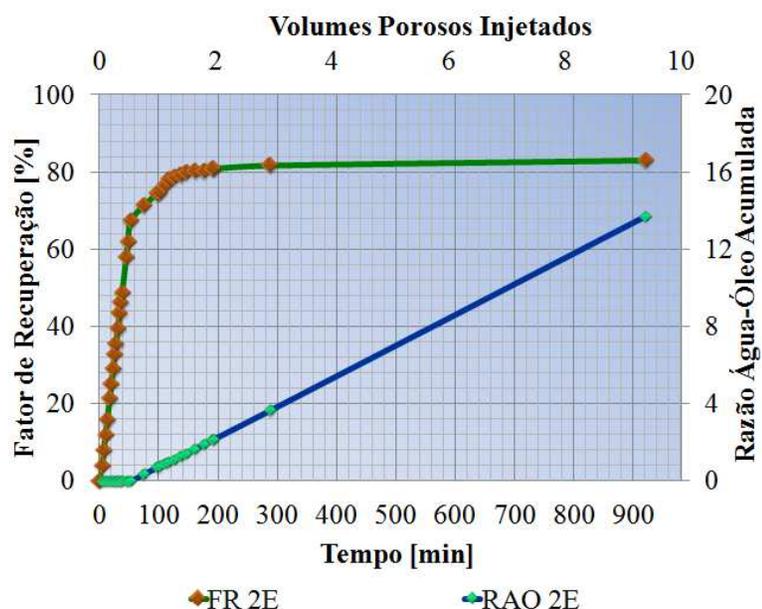


Figura 6.1. FR e RAO *versus* VPI para o Teste 1.

Após ser conduzido o Teste 1, decidiu-se empregar um óleo de maior viscosidade (aproximadamente 50 cp) nos testes de deslocamento, o qual implicou na redução da fração volumétrica na mistura de óleo de campo e querosene para 30% em volume. O objetivo dessa mudança foi reduzir a eficiência de deslocamento da água (solução salina) na amostra durante os processos de embebição, visando comparar a resposta obtida da recuperação de óleo utilizando Injeção de Água convencional e Injeção de surfactantes, em uma faixa mais ampla de saturação de óleo residual.

A recuperação de óleo obtida na 2ª Embebição do Teste 2 foi de 69,1% após da injeção de 7,6 volumes porosos de solução salina de 50.000 ppm. Na 1ª Injeção de químicos do Teste 2, foi injetado 0,5 volume poroso de solução 1,0%wt (10.000 ppm) de SDS seguido de aproximadamente 6,5 volumes porosos de solução salina, obtendo-se uma recuperação de óleo incremental de 6,1%. Também é possível observar na Figura 6.2 que o tempo de irrupção é similar para a injeção de água (42,4 minutos) e para a injeção de químicos (43,5 minutos).

Na Figura 6.2 pode-se visualizar que no início do teste a recuperação de óleo incrementa-se da mesma forma para os dois processos, todavia, o fator de recuperação da injeção de químicos foi maior. A curva de recuperação obtida na 1ª Injeção de químicos exibe um comportamento particular, já que após a injeção de perto de 2,8 volumes porosos, apresenta-se uma variação da tendência do fator de recuperação. Esse instante de tempo não está relacionado com a duração da injeção do banco de surfactante e da solução de deslocamento. No entanto, no gráfico de pressão *versus* tempo apresentado na Figura 5.23a, observam-se mudanças na pressão ao longo da amostra que podem ser indicativo da formação de um novo banco de óleo deslocado na etapa final do processo de injeção.

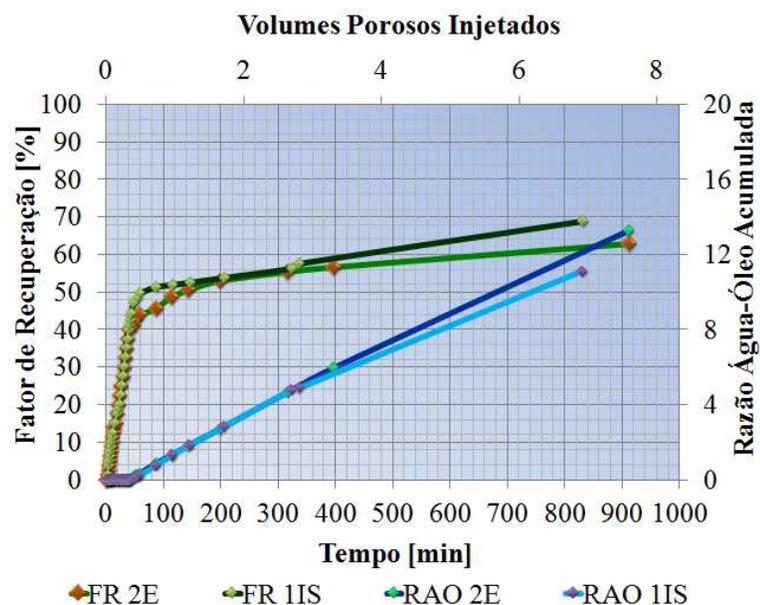


Figura 6.2. FR e RAO *versus* VPI para o Teste 2.

No Teste 3 foram conduzidos dois processos de injeção de químicos variando o tamanho dos bancos de surfactante e de polímero. Na primeira injeção de químicos, injetaram-se bancos de surfactante e de polímero de 50% do volume poroso (48,5 ml) cada um. O fator de recuperação incrementou-se de 63,8% (Injeção de água convencional) até 72,0%. Na Figura 6.3, pode-se observar um incremento considerável da recuperação no decorrer do experimento, principalmente, após a irrupção do banco de surfactante.

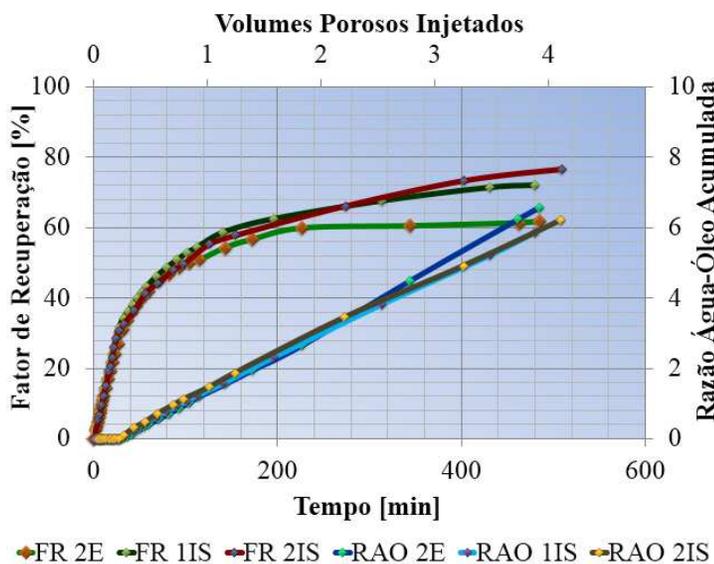


Figura 6.3. FR e RAO *versus* VPI para o Teste 3.

Após ressaturar a amostra com óleo, injetaram-se bancos de surfactante e de polímero de 25% do volume poroso (24,4 ml) cada um. O fator de recuperação incrementou-se 17,5%, desde 63,8% da Injeção de água convencional até 81,3% da 2ª Injeção de Químicos. Nesse caso, o incremento da recuperação de óleo em relação à segunda embebição somente foi observado a partir de aproximadamente 2 volumes porosos injetados (Figura 6.3).

O protocolo empregado no Teste 4 foi o mesmo do Teste 3: na primeira injeção de químicos, injetaram-se bancos de surfactante e de polímero de 50% do volume poroso (54,5 ml) cada um e, na segunda injeção de químicos, bancos de surfactante e de polímero de 25% do volume poroso (27,3 ml) cada um. O fator de recuperação incrementou-se de 78,5% (Injeção de água convencional) até 93,1% na 1ª injeção de químicos e até 91,7% na 2ª injeção de químicos. Como se pode observar na Figura 6.4, na 1ª injeção de químicos, é possível identificar um instante de aumento repentino do fator de recuperação o qual coincide com o fim da injeção do banco de polímero. Após esse instante, a recuperação de óleo incrementou-se rapidamente e a Razão Água-Óleo Acumulada exibiu uma variação da inclinação.

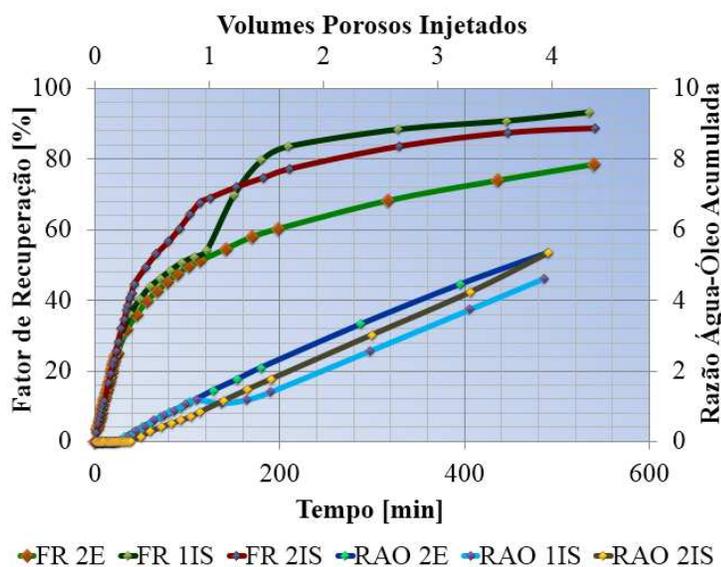


Figura 6.4. FR e RAO *versus* VPI para o Teste 4.

Nos gráficos da Figura 6.5 são comparados os resultados da recuperação durante a 2ª Embebição (Injeção Convencional de água) nos testes mostrando o Fator de Recuperação e a Razão Água-Óleo, respectivamente.

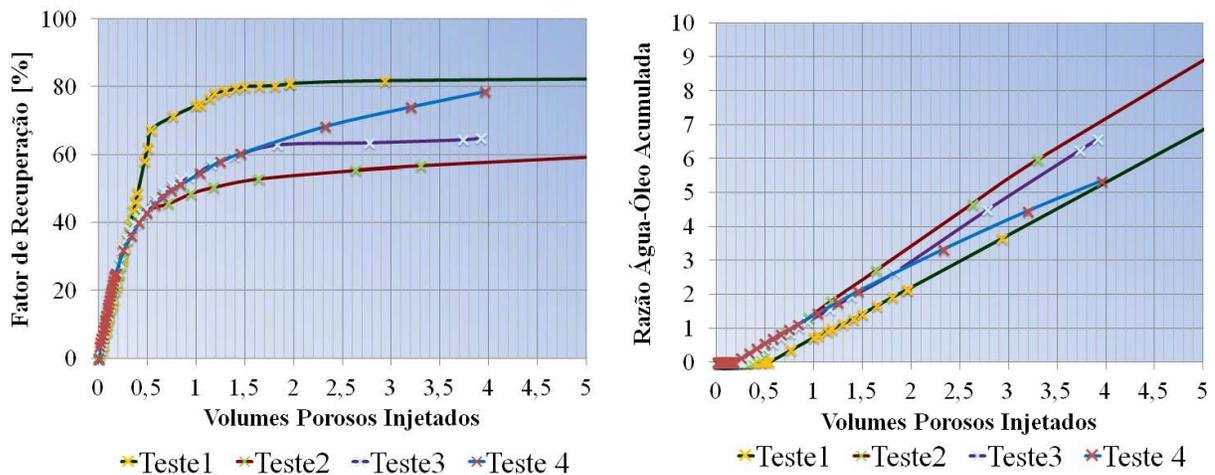


Figura 6.5. FR versus VPI para a etapa da 2° Embebição.

O fator de recuperação reflete o efeito de algumas das propriedades dos fluidos e do meio poroso, bem como as condições do teste, tais como vazão de escoamento selecionada. Como mencionado antes, o Teste 1 foi desenvolvido em condições favoráveis (amostra homogênea de alta permeabilidade, óleo de baixa viscosidade) para o deslocamento, assim o fator de recuperação foi consideravelmente maior quando comparado aos obtidos nos Testes 2, 3 e 4, conforme esperado. O nível de viscosidade entre os fluidos é o mesmo nos testes 2, 3 e 4 (50,7 cp, 52,2 cp e 51,6 cp respectivamente), porém os valores calculados da permeabilidade absoluta e da permeabilidade efetiva ao óleo são maiores no Teste 4, como apresenta-se na Tabela 6.2. Assim sendo, a recuperação de óleo para o teste 4 foi maior que a recuperação dos Testes 2 e 3, na etapa da 2° embebição dos testes de deslocamento.

Tabela 6.2. Características do escoamento e Fatores de Recuperação.

		Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
Vazão de injeção [cm³/s]		1,0	0,8	0,8	0,8
Viscosidade do óleo [cp]		22,8	50,7	52,2	51,6
Permeabilidade Absoluta [mD]		4115	5518	5258	5695
Permeabilidade Efetiva ao Óleo na Sor [mD]	1° Drenagem	3761	3914	4805	5196
	2° Drenagem	-	3920	4708	5212
	3° Drenagem	-	-	4635	5209
Fator de Recuperação [%]	2° Embebição	83,1	69,1	63,8	78,5
	1° Injeção de Químicos	-	75,2	72,0	93,1
	2° Injeção de Químicos	-	-	81,3	91,7

Por outro lado, a razão água-óleo também evidencia um comportamento esperado, pois as maiores razões foram registradas para o Teste 2, seguidas daquelas para os Testes 3 e 4 e por último para o Teste 1.

Nos gráficos da Figura 6.6 comparam-se os resultados da etapa de 1º Injeção de Químicos conduzida nos Testes 2, 3 e 4.

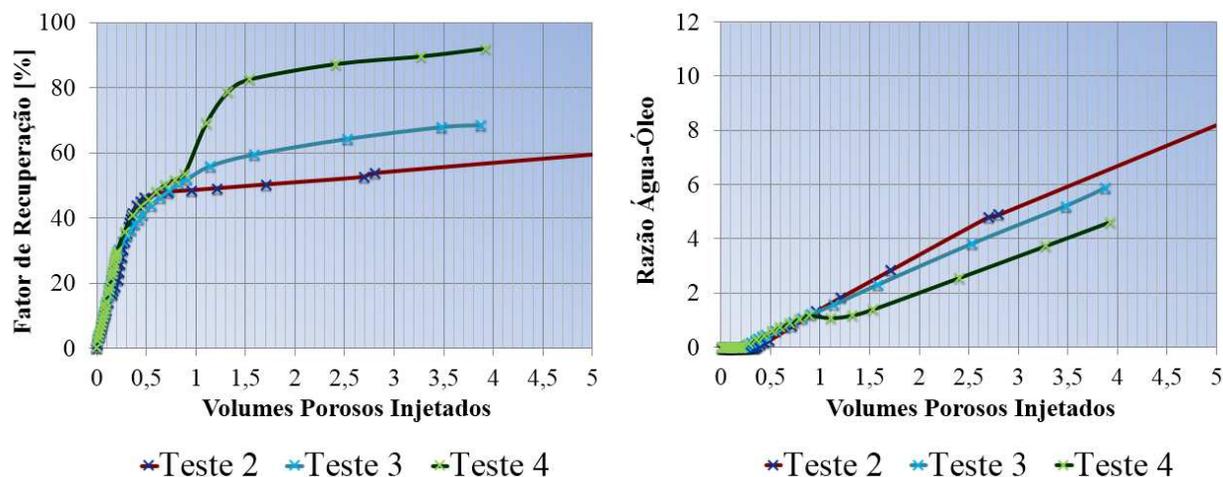


Figura 6.6. FR e RAO *versus* VPI para a etapa da 1º Injeção de Químicos.

De acordo com os resultados, comparando os Testes 2 e 3 que foram feitos utilizando o mesmo surfactante (Formulação de 1,0%wt SDS na salinidade ótima), o melhor esquema de recuperação foi obtido para a 1º injeção de químicos, conduzida no Teste 3, com bancos de surfactante e de polímero de 50% do volume poroso, já que a produção de óleo ocorre mais rapidamente ao longo do experimento (Figura 6.6).

Na Injeção de Químicos conduzida no Teste 2 foi injetado 0,5 volume poroso de solução de 1%wt (10.000 ppm) de SDS, para observar a recuperação de óleo. Como mencionado anteriormente, o fator de recuperação foi maior em relação ao obtido na etapa de 2º embebição (injeção convencional de água), porém, comparado com as injeções de químico dos Testes 3 e 4, o fator de recuperação foi menor no decorrer do processo. Após a injeção de 0,5 volume poroso da solução de surfactante, já tinham sido produzidos perto de 58% do óleo inicial na amostra (Figura 6.6), contudo, a partir desse instante a vazão de produção de óleo reduziu consideravelmente.

Por outro lado, a recuperação obtida no Teste 4 para a formulação de surfactante não iônico (0,1%wt TWEEN-20 - 2,0 %wt 2-propanol) apresentou aquele incremento do fator de recuperação como mencionado anteriormente que pode ser relacionado com a viscosidade da solução polimérica injetada. Nesse caso, foi possível evidenciar os efeitos da redução de permeabilidade efetiva à água do meio poroso como resultado do controle de mobilidade exercido pelo polímero.

Na 1º injeção de surfactante do Teste 2, a razão água-óleo foi maior durante quase todo o teste. A menor razão água-óleo foi oferecida pela 1º injeção de químicos no Teste 4, devido ao decremento da produção de água uma vez a produção de óleo foi aumentada. Este resultado também pode ser correlacionado com as permeabilidades efetivas ao óleo calculadas (Tabela 6.2.).

Nos gráficos da Figura 6.7 comparam-se os resultados da etapa de 2º Injeção de Químicos conduzida nos Testes 3 e 4.

O valor final da recuperação obtido para a 2º injeção de químicos no Teste 3 (com bancos de 25% do volume poroso utilizando a formulação de surfactante aniônico) foi aproximadamente 5% maior quando comparado com o fator de recuperação final da 1º injeção de químicos, sendo injetada quase a mesma quantidade de volumes porosos.

Para o Teste 4, o fator de recuperação na segunda injeção de químicos 3 (com bancos de 25% do volume poroso utilizando a formulação de surfactante não iônico) foi 5% menor do que o fator obtido com a primeira injeção de químicos.

Vale observar, que nos Testes 3 e 4, a segunda injeção de químicos foi realizada em amostra já submetida à 1º Injeção de químicos, e por isso, fenômenos de adsorção já haviam ocorrido, de acordo com os valores do fator de resistência residual.

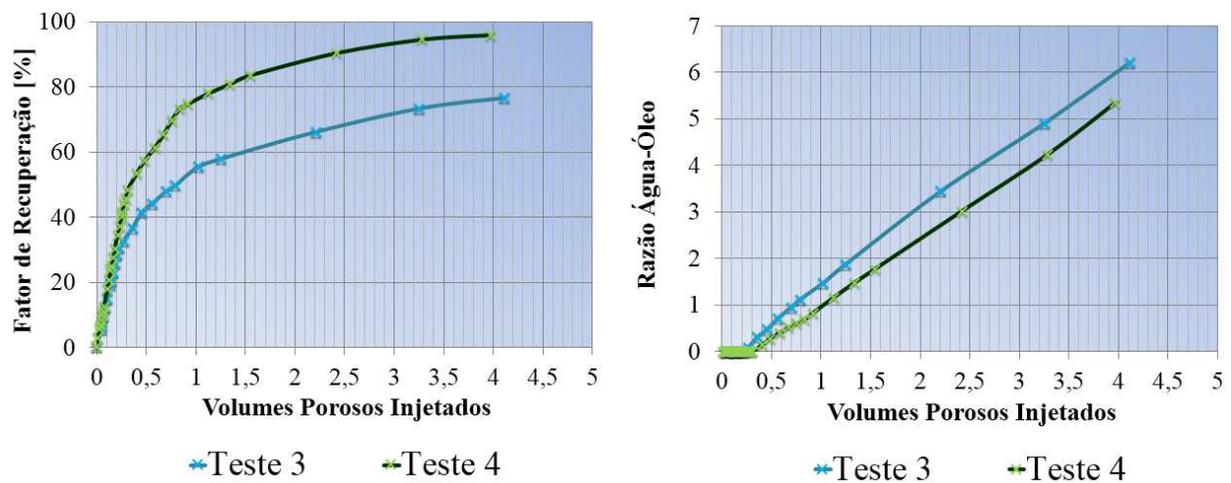


Figura 6.7. FR e RAO versus VPI para a etapa da 2º Injeção de Químicos.

As razões água-óleo referentes à 2º injeção de químicos realizadas nos Testes 3 e 4 não apresentaram diferença importante entre elas ao longo do experimento.

6.2 Fluxo fracionário de água

As curvas de fluxo fracionário em função da saturação de água correspondentes às etapas de 2º Embebição e de Injeção de Químicos realizadas nos testes são apresentadas abaixo.

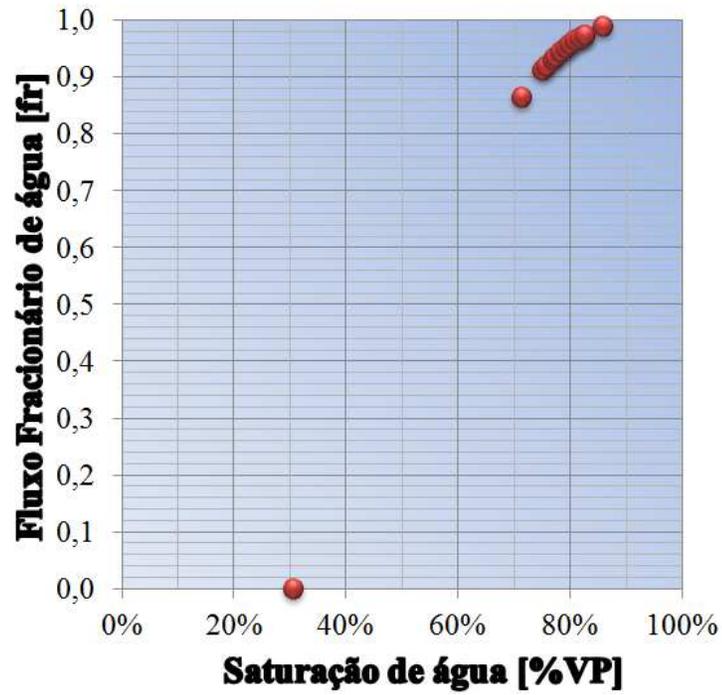


Figura 6.8. Fluxo fracionário de água versus Saturação de Água. Teste 1.

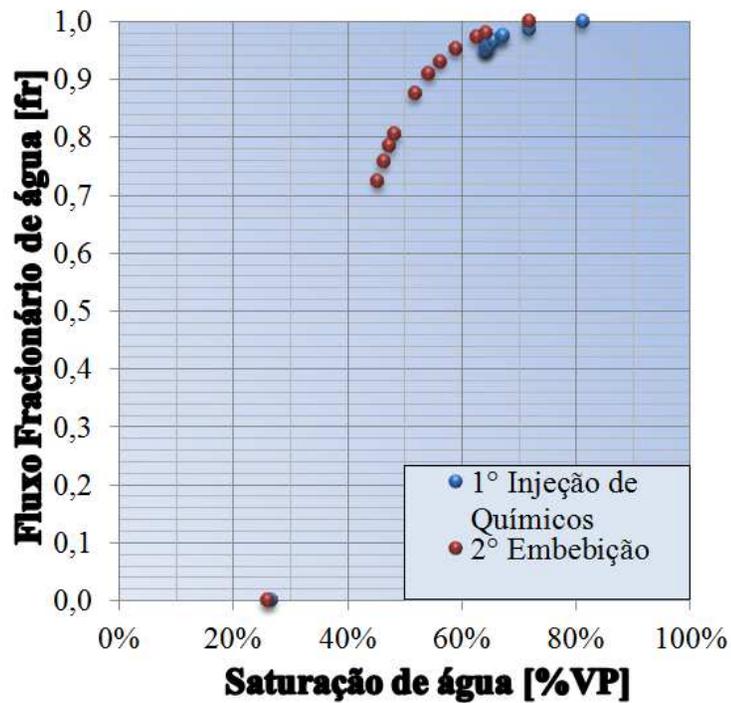


Figura 6.9. Fluxo fracionário de água versus Saturação de Água. Teste 2.

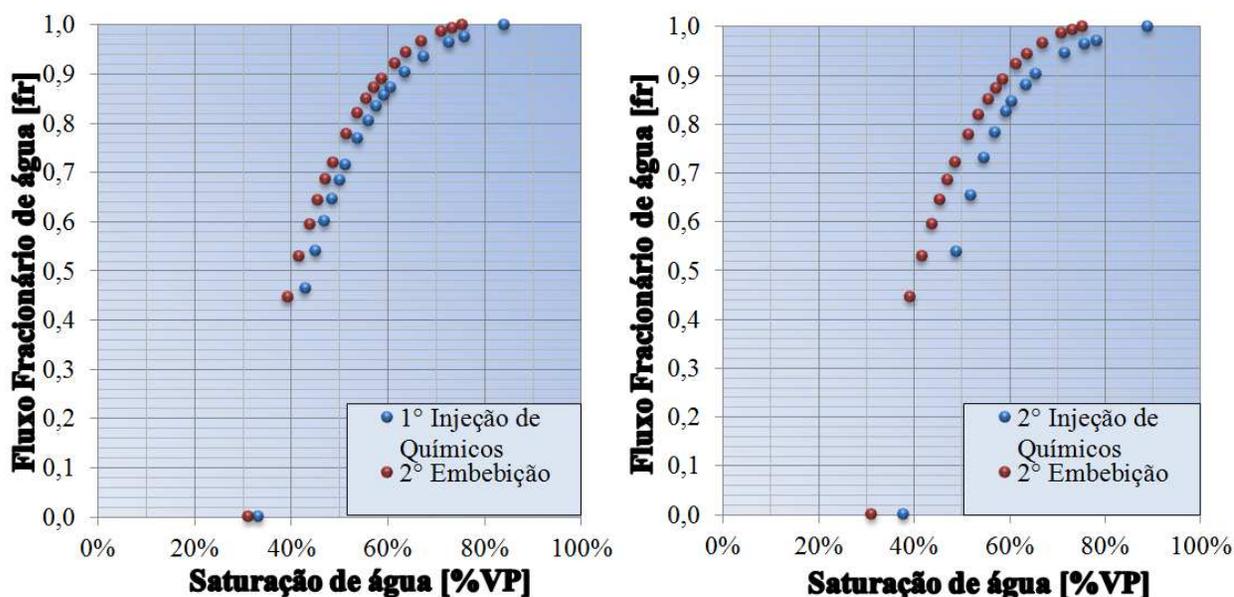


Figura 6.10. Fluxo fracionário de água versus Saturação de Água. Teste 3.

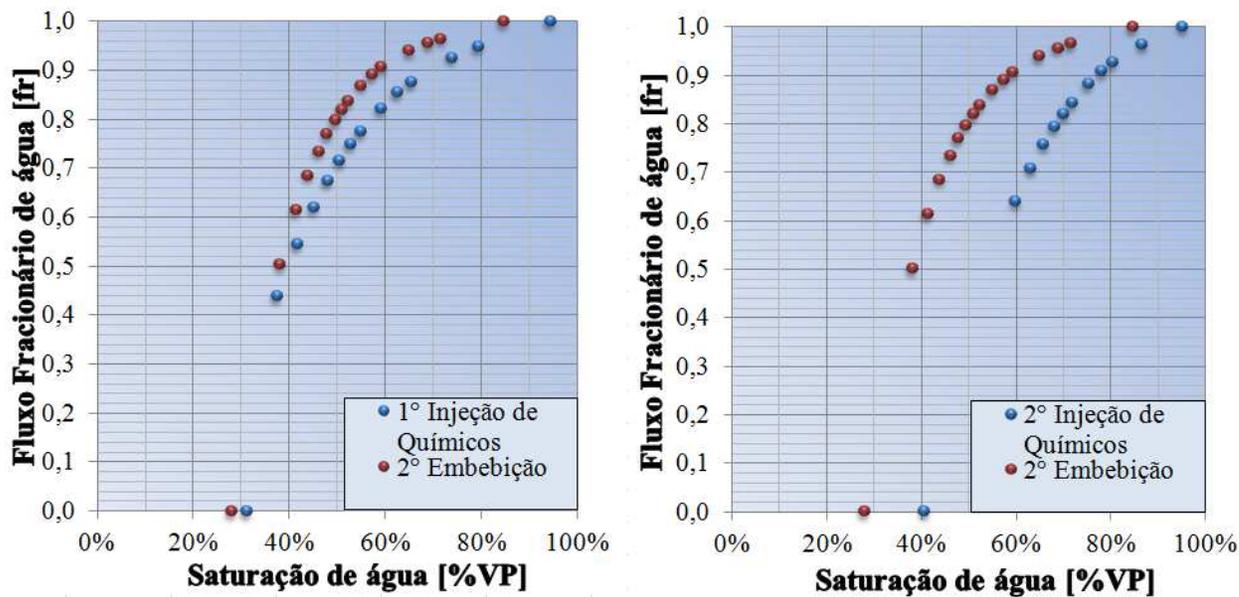


Figura 6.11. Fluxo fracionário de água versus Saturação de Água. Teste 4.

Os gráficos apresentados nas Figuras 6.8 a 6.11 mostram que as curvas de fluxo fracionário características da injeção de químicos foram deslocadas para a direita em relação às curvas da etapa da 2° Embebição. Para os Testes 2 e 3 (Figuras 6.9 e 6.10 respectivamente) o deslocamento foi mais leve que para as curvas do Teste 4.

As implicações do deslocamento das curvas podem ser:

- O fluxo fracionário de água é menor para a injeção de químicos, por conseguinte, o fluxo fracionário e a vazão de escoamento de óleo serão maiores para qualquer valor de saturação de água.
- A saturação média de água na amostra $\overline{S_w}$, ou, saturação média de água atrás da frente de avanço é maior para a injeção de químicos durante todo o deslocamento.

No Teste 2, no qual foi injetado um banco de 50% de SDS à 1,0%wt (10.000 ppm), apresenta-se um deslocamento muito leve da curva de fluxo fracionário, o qual é mais visível para valores de saturação de água perto da saturação de água média depois do deslocamento (Saturação de óleo residual).

Para o caso do Teste 4 o deslocamento das curvas mais evidente é devido à maior viscosidade da solução polimérica utilizada em relação à solução polimérica utilizada no Teste 3.

Os pontos de saturação inicial da água não saíram do mesmo lugar pela pequena diferença entre as saturações de água irreduzível apresentadas nos processos prévios de drenagem.

6.3 Curvas de Permeabilidade Relativa

Nas Figuras 6.12 a 6.15 apresentam-se as curvas determinadas de permeabilidade relativa características de cada teste, tanto para a 2ª Embebição ou injeção convencional de água como para as etapas de Injeção de Químicos.

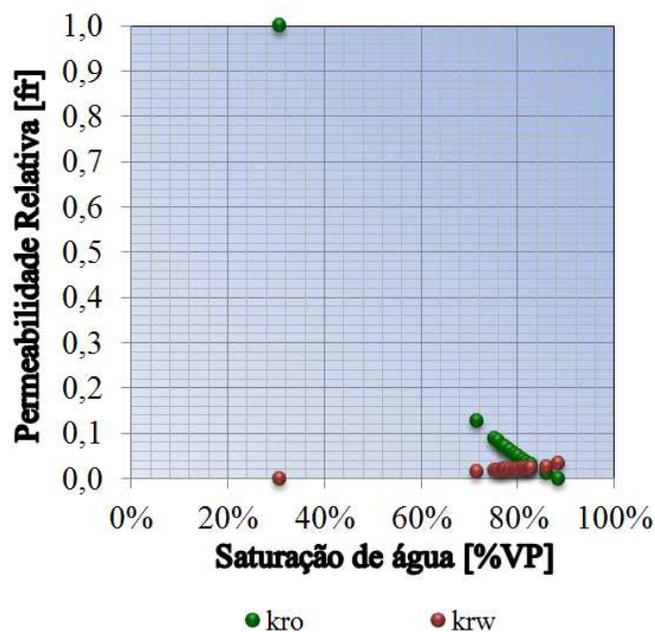


Figura 6.12. Curvas de permeabilidade relativa água-óleo versus Saturação de Água. Teste 1.

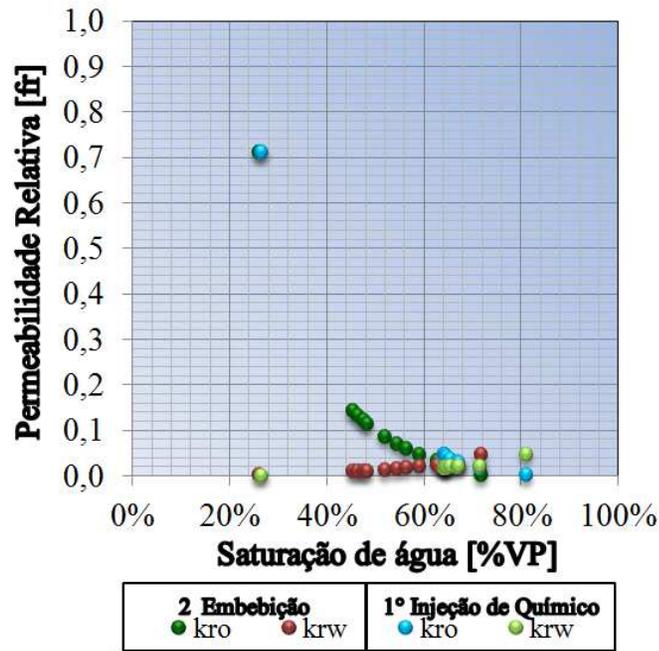


Figura 6.13. Curvas de permeabilidade relativa água-óleo versus Saturação de Água. Teste 2.

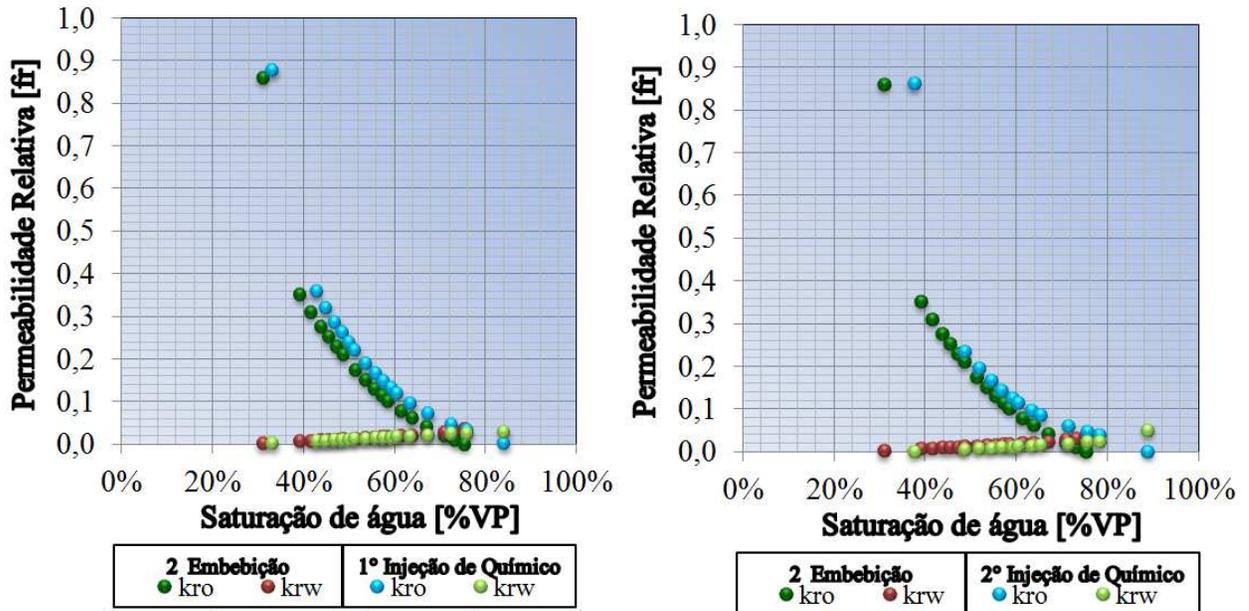


Figura 6.14. Curvas de permeabilidade relativa água-óleo versus Saturação de Água. Teste 3.

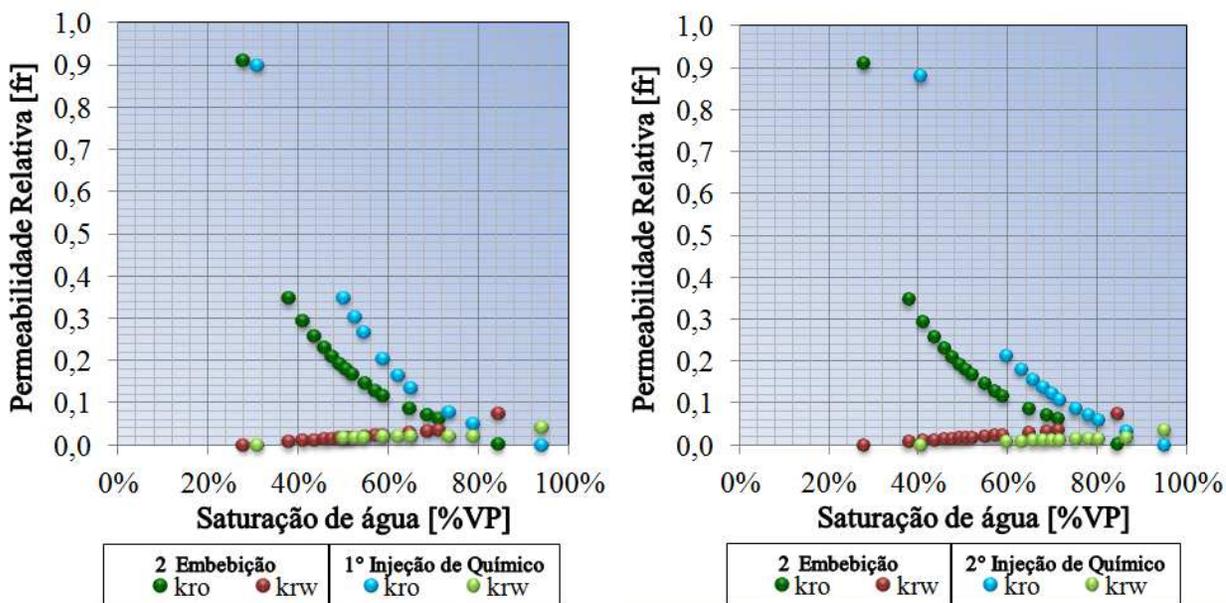


Figura 6.15. Curvas de permeabilidade relativa água-óleo versus Saturação de Água. Teste 4.

Nas curvas de permeabilidade relativa apresentadas, pode-se observar que as amostras de rocha utilizadas nos testes caracterizam-se pela preferência de molhabilidade à água, dado que o valor de saturação de água na interseção das curvas é maior do que 50%. Assim sendo, o valor da permeabilidade relativa ao óleo na saturação de água igual a 50% é maior do que aquele para a permeabilidade relativa à água nesse valor de saturação.

Ao longo de toda a faixa de saturação de água, a curva de permeabilidade relativa à água exibiu valores muito baixos, próximos de zero em todas as etapas de 2° embebição e de injeção de químicos dos testes conduzidos.

Neste caso também é possível evidenciar para as curvas da primeira injeção de químicos um leve deslocamento das curvas de permeabilidade relativa dos processos de injeção de químicos à direita quando comparadas com as curvas obtidas da 2° embebição (Injeção de água convencional). Esse leve deslocamento pode ter ocorrido porque o fator de recuperação para a 2° embebição já foi elevado para todos os testes, refletindo em saturações de óleo residuais muito baixas obtidas somente para o processo de injeção de água convencional.

6.4 Fator de Resistência Residual

O fator de resistência residual foi determinado a fim de avaliar a redução da permeabilidade à água após a injeção de químicos em cada amostra, segundo a Equação 2.21. A Tabela 6.3 sumariza os valores do fator de resistência residual obtidos nos testes realizados.

Tabela 6.3. Comparação dos Fatores de Resistência Residual.

Teste	Fator de Resistência Residual (RR)			
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
1° Injeção de Químicos	-	1,0	1,0	2,1
2° Injeção de Químicos	-	-	0,9	2,0

Principalmente, observou-se um aumento de resistência ao escoamento de água após a primeira injeção de químicos feita no Teste 4, $RR > 1$, mostrando uma redução da permeabilidade efetiva à água depois da passagem da solução de surfactante e da solução polimérica no meio poroso.

Nos Testes 2 e 3, a permeabilidade relativa à água não apresentou uma mudança significativa, pois os fatores de resistência residual foram muito próximo à unidade e, em particular, após a segunda injeção de químicos efetuada no Teste 3, a permeabilidade relativa à água no regime permanente apresentou um leve aumento, resultando em um fator de resistência residual de 0,9 (Tabela 6.3).

7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES FUTURAS

Neste capítulo são apresentadas as conclusões do trabalho experimental e sugestões para os trabalhos futuros.

De acordo com as curvas de fluxo obtidas para as soluções dos surfactantes utilizados (SDS, ADS, SLES, e TWEEN-20), os fluidos apresentam um comportamento Newtoniano na faixa de concentração de surfactante avaliada (0 – 10%wt) e temperatura de 22,9 °C.

As curvas de fluxo do surfactante não iônico SPAN-20 foram obtidas até a concentração de 5%wt do surfactante, pois a concentrações acima dos 5%wt, a solução mostra-se não homogênea e instável na temperatura da sala (22,9 °C). Neste caso, a viscosidade nunca atingiu um valor constante com o incremento da taxa de cisalhamento, exibindo um comportamento viscoelástico (não Newtoniano) que pode ser ajustado a algumas equações que descrevem esse comportamento, como o Modelo de Bingham e Herschel-Bulkley.

Neste trabalho reconheceu-se a importância de planejar uma metodologia experimental adequada para as condições particulares de laboratório, visando selecionar e testar uma formulação efetiva de surfactante como método de recuperação melhorada em uma amostra de rocha. A metodologia foi dividida em quatro etapas principais, sendo a primeira a etapa de seleção dos surfactantes a serem utilizados, seguida das Medições de Concentração Micelar Crítica (CMC), então os Testes de Comportamento de fases e, por último, os Testes de deslocamento.

Como previsto as CMC dos surfactantes não iônicos foram as mais baixas entre os surfactantes avaliados, sendo o SPAN-20 o surfactante com a menor CMC (0.0044 %wt). Os Alquil Sulfatos (SDS e ADS) mostraram as maiores concentrações micelares críticas devido às interações eletrostáticas entre a parte polar das suas moléculas. O lauriléter sulfato de sódio (SLES), um tipo de molécula mais complexa em relação a sua estrutura, apresentou um valor de CMC menor em uma ordem de grandeza entre os surfactantes aniônicos.

A salinidade é uma variável importante relacionada com a eficiência da redução da tensão interfacial gerada pela adição de surfactantes na solução aquosa. Tal fato foi comprovado ao observar o comportamento de fases do sistema água-óleo variando-se à concentração de NaCl (como principal eletrólito), para uma formulação com concentração constante de surfactante e de cosurfactante. Na maioria dos casos, identificou-se a presença de uma terceira fase nos Testes de comportamento de fases, a variação dos volumes das fases óleo e água e, por conseguinte, a variação da tensão interfacial água-óleo.

A tensão interfacial obtida na salinidade ótima com cada formulação de surfactante para os surfactantes aniônicos (SDS e ADS) foi menor quase em uma ordem de grandeza que a tensão interfacial gerada pelos surfactantes não iônicos. Por outro lado, a redução da tensão interfacial foi maior para concentrações maiores de surfactante com todos os surfactantes, excetuando o caso do surfactante não iônico SPAN-20.

A interação entre o óleo utilizado e o surfactante aniônico Lauriléter Sulfato de Sódio (SLES) nas concentrações selecionadas não apresentou a fase microemulsão na faixa de

salinidade testada (0 ppm – 90.000 ppm de NaCl). Portanto, não foi possível calcular os parâmetros de solubilização e as tensões interfaciais para esses ensaios.

A formulação de 1,00%wt (10.000 ppm) do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) proporcionou o menor valor da tensão interfacial entre as formulações com surfactantes aniônicos, portanto, foi selecionada para conduzir os testes de deslocamento. De acordo com o resultado do Teste de comportamento de fases, a tensão interfacial óleo-água foi reduzida até um valor de $3,7 \times 10^{-3}$ mN/m. A salinidade ótima para a formulação selecionada foi 13.000 ppm (1,30%wt), sendo um valor baixo, o que pode ser uma condição limitante na aplicação do método em reservatórios com uma concentração de sal muito maior do que esse valor.

Adicionalmente, foi selecionada a formulação com 0,1%wt de TWEEN-20 e 2,0 %wt de 2-propanol, já que exibiu o menor valor da tensão interfacial entre as formulações com surfactantes não iônicos.

Por meio do aparato experimental utilizado para os testes de deslocamento, foi possível identificar as respostas de pressão ao longo da amostra, acompanhando a frente de avanço nas etapas de drenagem e nas etapas de embebição (injeção de água ou de químicos). A partir desses dados é possível estimar as curvas de permeabilidade relativa, assim como as permeabilidades efetivas em condições de regime permanente.

Em todos os testes conseguiu-se observar que a injeção de químicos (surfactante e/ou polímero) apresentou maior recuperação de óleo e menor razão água-óleo que a injeção de água convencional. O fator de recuperação foi elevado em todos os casos devido às condições favoráveis nas quais os testes foram conduzidos.

A recuperação de óleo obtida na 2º Embebição do Teste 2 foi de 55,91% enquanto que na 1º Injeção de químicos obteve-se uma recuperação de óleo incremental de 64,1%. Nesse experimento, o tempo de irrupção foi similar para a injeção de água (42,4 minutos) e para a injeção de químicos (43,5 minutos).

No Teste 3 foram conduzidos dois processos de injeção de químicos variando o tamanho dos bancos de surfactante e de polímero para a formulação de surfactante aniônico (1,00%wt SDS). Na primeira injeção de químicos, injetaram-se bancos de surfactante e de polímero de 50% do volume poroso cada um, e o fator de recuperação incrementou-se de 63,8% (Injeção de água convencional) até 72,0%. Na segunda injeção de químicos, injetaram-se bancos de surfactante e de polímero de 25% do volume poroso cada um. O fator de recuperação incrementou-se 17,5%, desde 63,8% da Injeção de água convencional até 81,3% da 2º Injeção de Químicos.

No Teste 4 foram conduzidos dois processos de injeção de químicos utilizando o mesmo esquema empregado no Teste 3, porém injetando a formulação de surfactante não-iônico (0,1%wt de TWEEN-20 e 2,0 %wt de 2-propanol)., O fator de recuperação incrementou-se 14,7% na primeira injeção de químicos e 13,3% na segunda injeção de químicos.

Através das curvas de permeabilidade relativa, obtidas na segunda saturação com água e na injeção de químicos, foi identificado que as amostras de rocha testadas apresentam preferência de molhabilidade à água.

É possível evidenciar um leve deslocamento à direita das curvas de permeabilidade relativa e nas curvas de fluxo fracionário dos processos de injeção de químicos quando comparadas com as curvas obtidas para a 2º embebição. No entanto, o deslocamento das curvas foi leve uma vez que o fator de recuperação para o processo somente injetando água foi elevado em todos os casos.

A seguir estão algumas sugestões futuras:

- Realizar testes de deslocamento com as formulações de surfactante utilizadas em amostras de rocha de permeabilidade intermediária e permeabilidade baixa para comparar as respostas do método.
- Realizar testes de adsorção estáticos e dinâmicos para estabelecer a influência do fenômeno de adsorção do surfactante na superfície da rocha e determinar a porcentagem de químico adsorvido em condições dinâmicas de deslocamento.
- Avaliar o comportamento de diferentes surfactantes para condições de alta salinidade e de alta temperatura de reservatório.
- Estender o estudo do método de injeção de surfactantes através do uso de simuladores numéricos. Assim, é possível avaliar a eficiência do método tanto na escala microscópica quanto na escala macroscópica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, M *et al.* Microemulsion formation with branched tail polyoxyethylene sulfonate surfactants. **Journal of Colloids and Interface Science**, v. 114, n. 12, p.342-356, dez. 1986.

ABRAMS, A. The Influence of Fluid Viscosity, Interfacial Tension, and Flow Velocity on Residual Oil Saturation Left by Waterflood. **Society of Petroleum Engineers Journal**, Houston, Texas, USA., p. 437-447. out. 1975.

ADAMS, W; SCHIEVELBEIN, V H. Surfactant Flooding Carbonate Reservoirs. **SPE Reservoir Engineering Journal**, v. 4, n. 2, p.619-626, nov. 1987. SPE 12686.

AL ADASANI, A; BAI, B. Analysis of EOR projects and updated screening criteria. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 79, n. 1-2, p.10-24, out. 2011.

ATKINSON, H. **Recovery of petroleum from Oil-Bearing Sands**. US n. 1651311, 19 nov. 1927.

BAE, J H. Glenn Pool Surfactant Flood Expansion Project: A Technical Summary. **SPE Reservoir Engineering Journal**, v. 10, n. 2, p.123-128, maio 1995.

BARNES, J. Development of Surfactants for Chemical Flooding at Difficult Reservoir Conditions. In: SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, 2008, Tulsa, Oklahoma, USA. **Anais**. Tulsa: Society of Petroleum Engineers (SPE 113313), 20-23 Abr, 2008.

BONILLA, F. MORENO, R. Surfactant Flooding Evaluation for Enhanced Oil Recovery in Sandstones Reservoirs. In: European Symposium on Improved Oil Recovery, 17, 2013, Saint Petersburg, Rússia. **Anais**. Saint Petersburg: European Association of Geoscientist and Engineers (EAGE), 16-18 Abr, 2013.

BRAGG, J. R *et al.* Loudon Surfactant Flood Pilot Test. In: SPE Enhanced Oil Recovery Symposium, 1982, Tulsa, Oklahoma, USA. **Anais**. Tulsa: Society of Petroleum Engineers (SPE 10862), 4-7 Abr, 1982.

CABEZAS, M G *et al.* A new method of image processing in the analysis of axisymmetric drop shapes. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects**, College Road, Toronto, Canada, v. 255, n. 1, p.153-200, mar. 2005.

CAYIAS, J L *et al.* The Utilization of Petroleum Sulfonates for Producing Low Interfacial Tensions between Hydrocarbons and Water. **Journal of Colloids and Interface Science**, v. 59, n. 1, p.31-38, 15 mar. 1977.

CHANG, H L *et al.* Advances in Polymer Flooding and Alkaline/Surfactant/Polymer Processes as Developed and Applied in the People's Republic of China. **Journal of Petroleum Technology**, v. 58, n. 2, p.84-89, fev. 2006.

COLLINS, R E. **Flow of Fluids Through Porous Materials**. 2. ed. New York, Usa: Reinhold Publishing Corporation, 1976.

CRAIG, F. **The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding**. Richardson, Texas, USA: SPE, 1971. (Monograph Series).

CURBELO, F; SANTANA, V. Adsorption of surfactants in sandstones: effect of ethoxylation degree. In: Mercosur Congress on Process Systems Engineering, 4., 2005, Rio de Janeiro, Brasil. **Anais**. Rio de Janeiro: ENPROMER, 14 - 18 Ago, 2005.

DAKE, L P. **Fundamentals of Reservoir Engineering**. Amsterdam: Elsevier, 1978.

DEBONS, F.E. Operators reconsider chemical flooding. **E&P Exploration and Production**, Houston, Texas, USA, 04 set. 2002. Disponível em: <http://www.epmag.com/EP-Magazine/archive/Operators-reconsider-chemical-flooding_3165>. Acesso em: 05 jun. 2013.

DEGRÉ, G. *et al.* Viscosifying Surfactants for Chemical EOR. In: European Symposium on Improved Oil Recovery, 16, 2011, Cambridge, UK. **Anais**. Cambridge: European Association of Geoscientist and Engineers (EAGE), 12-14 Abr, 2011.

DOS SANTOS, R. *et al.* Optimal Design and Planning for Laboratory Corefloods. In: Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, 1997, Rio de Janeiro, Brasil. **Anais**. Rio de Janeiro: Society of Petroleum Engineers (SPE 39038-MS), 30 Ago - 3 Set, 1997.

FARN, R. **Chemistry and Technology of Surfactants**. Oxford: Wiley-Blackwell, 2006.

FLAATEN, A. K. *et al.* A Systematic Laboratory Approach to Low-Costs, High-performance Chemical Flooding. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering Journal**, v. 12, n. 5, p.713-723, out. 2009.

FOSTER, W R. A Low-Tension Waterflooding Process. **Journal of Petroleum Technology**, v. 25, n. 2, p.205-210, fev. 1973. SPE 3803.

GESICKI, A.L.D. **Evolução diagenética das formações Pirambóia e Botucatu (Sistema Aquífero Guarani) no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2007. 175 p. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

GREEN, D W; WILLHITE, G P. **Enhanced Oil Recovery**. Richardson, Texas, Estados Unidos: SPE Publications, 1998.

GUILLILAND, H.; CONLEY, F R. A Pilot Test of Surfactant Flooding in the Big Muddy Field. In: SPE Rocky Mountain Regional Meeting, 1976, Casper, Wyoming, USA. **Anais**. Casper: Society of Petroleum Engineers (SPE 5891), 11-12 Mai, 1976.

HEALY, R N; REED, R L. Physicochemical Aspects of Microemulsion Flooding. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 14, p.491-501, out. 1974.

HEALY, R N; REED, R L; CARPENTER, C W. A laboratory study of microemulsion flooding. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 257, p.87-100, 1975.

HILL, H J *et al.* Aqueous Surfactant Systems for Oil Recovery. **Journal of Petroleum Technology**, v. 25, n. 2, p.186-194, fev. 1973. SPE 3798.

HIRASAKI, G; MILLER, C; PUERTO, M. Recent Advances in Surfactant EOR. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 16, n. 4, p.889-907, dez. 2011. SPE 115386-PA.

HOLMBERG, K *et al.* **Surfactants and polymers in aqueous solution**. West Sussex, Inglaterra: John Wiley and Sons, Ltd., 2002.

HUH, C. Interfacial Tensions and Solubilizing Ability of a Microemulsion Phase that Coexists with Oil and Brine. **Journal of Colloid Interface Science**, Austin, Texas, USA., v. 71, p.408-426, 1979.

HUSAIN, F.; CINAR, Y. Comparison of Methods for Drainage Relative Permeability Estimation From Displacement Tests. In: SPE Improved Oil Recovery Symposium, 2010, Tulsa, Oklahoma, USA. **Anais**. Tulsa: Society of Petroleum Engineers (SPE 129678-MS), 24-28 Abr, 2010.

IGLAUER, S *et al.* New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 71, p.23-29, 2010.

JIMENEZ, Ana. **Análisis e interpretación de yacimientos sometidos a inyección de químicos (surfactantes, polímeros y miscelares) mediante analogías**. 2009. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colômbia, 2009.

JOHNSON, E F *et al.* Calculation of Relative Permeability from Displacement Experiments. **Petroleum Transactions, AIME**, Tulsa, Oklahoma, USA, v. 216, p.370-372, jan. 1959.

JONES, S C; ROSZELLE, W O. Graphical Techniques for Determining Relative Permeability from Displacement Experiments. **Society of Petroleum Engineers Journal**, Houston, Texas, USA. v. 30, n. 5, p.807-817, maio 1978.

LAKE, L. W. **Enhanced Oil Recovery**. Englewood Cliffs, Inglaterra: Prentice Hall, 1989.

LEVITT, D *et al.* Identification and Evaluation of High-Performance EOR Surfactants. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering Journal**, v. 12, n. 2, p.243-253, abr. 2009. SPE 100089.

LIU, S *et al.* Alkaline/Surfactant/ Polymer Processes: Wide Range of Conditions for Good Recovery. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 15, n. 2, p.282-293, jun. 2010. SPE 113936.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e Escoamento de Fluidos**. Rio de Janeiro: Interciência. 2002.

MILLER, M. **Effect of temperature on oil-water relative permeabilities of unconsolidated and consolidated sands**. 1983. 253 f. Dissertação (Doutorado) - Stanford University, Stanford, 1983.

NELSON, R C; POPE, G. Phase Relationships in Chemical Flooding. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 18, n. 5, p.325-338, out. 1978.

POPE, G., **Overview of Chemical EOR**, Casper Enhanced Oil Recovery Workshop. Casper, Wyoming, USA. 2007.

PRESTON, W C. Some Correlating Principles of Detergent Action. **The Journal Of Physical Chemistry**, Irondale, Ohio, USA, p. 84-97. jan. 1948.

PUERTO, M *et al.* Surfactant Systems for EOR in High-Temperature, High-Salinity Environments. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 17, n. 1, p.11-19, mar. 2012. SPE 129675.

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

SALAGER, J L *et al.* Optimum Formulation of Surfactant/Water/Oil Systems for Minimum Interfacial Tension or Phase Behavior. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 19, n. 2, p.107-115, abr. 1979. SPE 7054.

SALTER, S J. The Influence of Type and Amount of Alcohol on Surfactant-Oil-Brine Phase Behavior and Properties. In: SPE Annual Fall Technical Conference and Exhibition, 1977, Denver, Colorado, USA. **Anais**. Denver: Society of Petroleum Engineers (SPE 6843), 9-12 Out, 1977.

SCHRAMM, L L. **Surfactants: Fundamentals and applications in the petroleum industry**. Cambridge, Inglaterra: Cambridge University Press, 2000.

SHENG, James. **Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice**. Burlington, MA, USA: Elsevier Inc, 2011.

SORBIE, K. S. **Polymer-improved Oil Recovery**, CRC Press, Inc.. USA and Canada. 1991.

STOLL, W. M. *et al.* Alkaline-Surfactant-Polymer Flood: From the Laboratory to the Field. In: SPE EOR CONFERENCE AT OIL & GAS WEST ASIA, 2010, Muscat, Oman. **Anais**. Muscat: Society of Petroleum Engineers (SPE), 11-13 Abr, 2010.

TABER, J.J.; MARTIN, F.D., SERIGHT, R.S., EOR Screening Criteria Revisited - Part 1: Introduction to Screening Criteria and Enhanced Recovery Field Projects, **Society of Petroleum Engineers Journal**, 1997. SPE 35385.

TOTH, J *et al.* Convenient formulae for determination of relative permeability from unsteady-state fluid displacements in core plugs. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Egyetemvaros, Miskolc, Hungria, v. 36, n. 1, p.33-42, out. 2002.

UREN, L C; FAHMY, E H. Factors Influencing the Recovery of Petroleum from Unconsolidated Sands by Waterflooding. **Transactions Aime**, California, v. 77, n. 1, p.318-335, fev. 1927. SPE 927318-G.

WILLHITE, P. **Waterflooding**. 3. ed. Richardson, Texas: SPE Textbook Series, 1986.

WU, Y *et al.* Branched Alkyl Alcohol Propoxylated Sulfate Surfactants for Improved Oil Recovery. **Tenside Surfactants Detergents**, v. 47, p.152-161, 2010.

ZAMPIERI, M. **Injeção Contínua e Alternada de Água e de Polímeros para a Recuperação de Petróleo**. 2012. 128 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, Brasil, 2012.

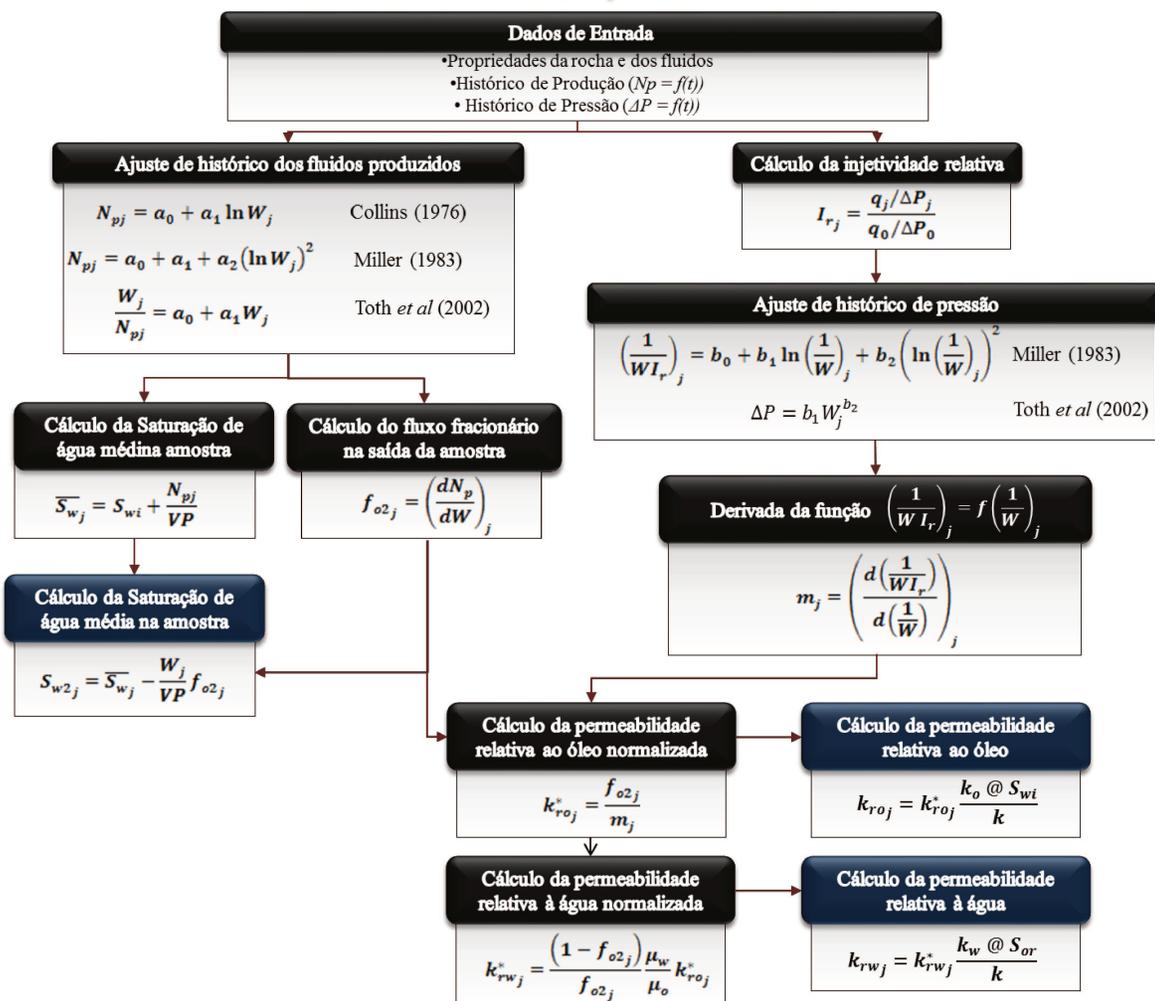
ZHAO, P. Development of High-Performance Surfactants for Difficult Oils. In: SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, 2008, Tulsa, Oklahoma, USA. **Anais**. Tulsa: Society of Petroleum Engineers (SPE 113432), 20-23 Abr, 2008.

APÊNDICES

APÊNDICE I

DETERMINAÇÃO DA PERMEABILIDADES RELATIVAS ATRAVÉS DO MÉTODO JBN

EMBEBIÇÃO



APÊNDICE II

Planilha para a preparação das soluções em um Teste de CMC.

Nome	Tipo	CMC teórica [M]	Massa Molar [g/mol]	CMC teórica [g/l]	CMC teórica [%wt]
Dodecil sulfato de amônio (ADS)	Aniônico	6.25E-03	283.43	1.77	0.18

Matéria Ativa	30.00%	
Volume Agua [ml]	100	
Volume Surfactante [ml]	1.67	
Concentração da solução padrão [%wt]	0.5	
Pontos [%wt]	Volumes Diluição [µl]	
	Vol. Padrão	Vol. Água
0.04	80	920
0.06	120	880
0.08	160	840
0.1	200	800
0.11	220	780
0.12	240	760
0.13	260	740
0.14	280	720
0.15	300	700
0.2	400	600
0.21	420	580
0.22	440	560
0.23	460	540
0.24	480	520
0.25	500	500
0.26	520	480
0.28	560	440
0.3	600	400
0.32	640	360
0.36	720	280
0.4	800	200
0.44	880	120
0.48	960	40
0.5	1000	0

Planilha de preparação das formulações de surfactante – Testes de comportamento de fases

SURFACTANTE					
Reagente	Concentração Requerida		Matéria Ativa [%]	Concentração Solução padrão (2x)	Massa reagente requerida [g]
	[%wt]	[g/ml]			
SDS	2	0.02	0.9	0.04	2.22
i-propanol	4	0.04	0.99	0.08	4.04
Água					43.7
Total					50

SAL					
Reagente	Concentração Requerida		Matéria Ativa [%]	Concentração Solução padrão (2x)	Massa reagente requerida
	[%wt]	[g/ml]			
NaCl	20	0.2	0.99	0.4	20.20
Água					79.80
Total					100

Pipeta	Concentração NaCl	Volumes adicionados [μL]				
		Formulação de surfactante		Solução Salina	Água destilada	Óleo
		Surf. [4%]	CoSurf [8%]			
1	0	1000		0	1000	2000
2	1	1000		100	900	2000
3	2	1000		200	800	2000
4	3	1000		300	700	2000
5	4	1000		400	600	2000
6	5	1000		500	500	2000
7	6	1000		600	400	2000
8	7	1000		700	300	2000
9	8	1000		800	200	2000
10	9	1000		900	100	2000

Planilha de registro de dados – Testes de comportamento de fases

TESTE DE COMPORTAMENTO DE FASES - RECUPERAÇÃO MELHORADA COM SURFACTANTES (PHASE BEHAVIOR TEST - SURFACTANTS EOR)														
Óleo		_ Óleo de Caminho/Kerosene 70/30 _____				Data Início _____								
Surfactante		_____				Temperatura _____								
Co-Surfactante		i-propanol _____												
Electrólito [SS]		NaCl (Cloreto de Sódio) _____												
PIPETA	[SURF.]	[SS]	[CO-SURF.]	FASE	Volumes Medidos da fase[ml]									
					Dias									
					1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1				F. Óleo										
				F. Intermediária										
				F. Água										
2				F. Óleo										
				F. Intermediária										
				F. Água										
3				F. Óleo										
				F. Intermediária										
				F. Água										
4				F. Óleo										
				F. Intermediária										
				F. Água										
5				F. Óleo										
				F. Intermediária										
				F. Água										
6				F. Óleo										
				F. Intermediária										
				F. Água										
7				F. Óleo										
				F. Intermediária										
				F. Água										
8				F. Óleo										
				F. Intermediária										
				F. Água										
9				F. Óleo										
				F. Intermediária										
				F. Água										
10				F. Óleo										
				F. Intermediária										
				F. Água										