



UNICAMP

**INFLUÊNCIA DA MOLHABILIDADE DE ROCHAS NA
RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO – UM
ESTUDO POR RMN**

RAFAEL FERNANDO DE SANTI UNGARATO

**CAMPINAS
2013**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

RAFAEL FERNANDO DE SANTI UNGARATO

**INFLUÊNCIA DA MOLHABILIDADE DE ROCHAS NA RECUPERAÇÃO
AVANÇADA DE PETRÓLEO – UM ESTUDO POR RMN**

ORIENTADOR: PROF. DR. EDVALDO SABADINI

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA NA
ÁREA DE FÍSICO-QUÍMICA.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA POR
RAFAEL FERNANDO DE SANTI UNGARATO, E ORIENTADA PELO PROF.DR. EDVALDO
SABADINI**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2013**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

Un3i

Ungarato, Rafael Fernando De Santi (1988-).
Influência da molhabilidade de rochas na
recuperação avançada de petróleo - Um estudo por RMN
/ Rafael Fernando De Santi Ungarato. – Campinas, SP:
[s.n.], 2013.

Orientador: Edvaldo Sabadini.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.

1. Recuperação avançada de petróleo. 2. Misturas de
surfactantes. 3. Meios porosos. 4. RMN no domínio do
tempo. 5. Molhabilidade. I. Sabadini, Edvaldo.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Influence of rocks wettability in enhanced oil recovery - A study by NMR

Palavras-chave em inglês:

Enhanced oil recovery

Mixture of surfactants

Porous media

NMR time domain

Wettability

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora:

Edvaldo Sabadini [Orientador]

Alviclér Magalhães

Rita de Cássia Comis Wagner

Data de defesa: 04/02/2013

Programa de pós-graduação: Química

AGRADECIMENTOS

A minha família, minha mãe Cleuza, meu pai Fernando e minha irmã Caroline, por todo incentivo e apoio durante toda minha vida. Minha mãe que sempre foi e será minha grande incentivadora com relação aos estudos, meu muito obrigado.

Aos meus amigos de graduação e de laboratório que me auxiliaram e ajudaram durante esse período, entre eles, Thiago, Melissa, Renato, Cezar, Ana, Atílio, Lilian, Roberta, Henrique, Thiago Duarte, Eduardo, Guilherme e Bruno. Ao amigo Ivo pelas discussões e pela companhia por tantos almoços no Restaurante Universitário. Aos Amigos da Química Teórica, Wagner e Arnaldo, pela descontração e pelas piadas.

Ao Marcus, amigo de laboratório que teve a paciência de me passar tantos ensinamentos sobre RMN.

A Alessandra, que chegou ao grupo em um momento de grandes complicações do projeto e me ajudou na resolução dos mesmos.

Ao Jacks e ao Herbert, pelo companheirismo e por toda a ajuda no amadurecimento das ideias e experimentos e também pelo fornecimento das soluções utilizadas.

A Larissa, por todos os momentos de alegria ao longo desses anos e pela ajuda no entendimento e estudo sobre os conceitos de RMN.

Ao grupo de pesquisa da Embrapa supervisionado pelo Dr. Luiz Alberto Colnago, e em especial a Dra. Lucinéia Vizotto, quem muito me ajudou na compreensão e aplicação da Transformada Inversa de Laplace.

Ao Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras - Cenpes e a Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp pelo fornecimento das amostras.

A CAPES, pelos meses de bolsa para a realização do mestrado.

Ao professor Edvaldo, quem considero um exemplo de pessoa, sempre prestativo e bom conselheiro em momentos difíceis; meu muito obrigado pela oportunidade de desenvolver um trabalho tão gratificante e principalmente por todo o incentivo e auxílio.

Por fim, a quem me acompanha (e atura) por tantos anos, desde a graduação e por todo o mestrado, minha namorada Erica, sempre me incentivando e me fazendo seguir em frente com seus conselhos e seu carinho.

Muito obrigado a todos!

CURRICULUM VITAE

Formação Acadêmica

Curso: Mestrado em Química (Área: Físico-Química)

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Período: Março de 2011 – Fevereiro de 2013.

Curso: Bacharelado em Química Tecnológica

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Período: Março de 2007 – Dezembro de 2010.

Experiência profissional

Instituto Brasileiro de Análises Agronômicas – IBRA (jul 2010 – fev 2011)

Cargo - Auxiliar de laboratório

Atividades desenvolvidas: análises químicas, físico-químicas e biológicas em solo, frutas, folhas, água e insumos agrícolas.

Instituto de Química – UNICAMP (mar 2008 – jul 2010)

Cargo – Pesquisador de Iniciação Científica com Bolsa Pesquisa SAE.

Projetos desenvolvidos: Estudo sobre redução de atrito hidrodinâmico em uma câmara de fluxo (2008 – 2009).

Estudo morfológico e cinético relacionado ao colapso de bolhas (2009 – 2010).

Centro de Ensino de Línguas – UNICAMP (mar 2006 – mar 2008)

Cargo – Atendente de biblioteca

Atividades desenvolvidas – responsável por catalogar/organizar materiais e pelo atendimento ao público.

Produção científica

Participação nos XVI e XVII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp (2009 - 2010).

Participação no 3º Encontro sobre estruturas Auto-Organizadas em soluções e interfaces – AutoOrg (2012).

Estágios

Programa de Estágio Docente da UNICAMP; de ago/2011 a dez/2011 na disciplina QF 952 – Físico-Química Experimental; Instituto de Química (IQ-UNICAMP), departamento de Físico-Química;

Programa de Estágio Docente da UNICAMP; de mar/2012 a jul/2012 na disciplina QG 107 – Química (Biologia); Instituto de Química (IQ-UNICAMP), departamento de Físico-Química.

RESUMO

INFLUÊNCIA DA MOLHABILIDADE DE ROCHAS NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO - UM ESTUDO POR RMN

O estudo de soluções para métodos especiais de recuperação de petróleo vem sendo amplamente utilizado, principalmente devido à grande quantidade de óleo remanescente nos reservatórios após as recuperações primária e secundária. Soluções consideradas de potencial recuperador devem possuir algumas características específicas como uma baixa tensão interfacial água/óleo e viscosidade moderada, de modo a melhorar a eficiência do petróleo varrido. Interações fluidos-rocha e óleo-rocha são determinantes no montante de óleo a ser recuperado, assim sendo, estudos com relação à molhabilidade das superfícies das rochas mostram-se fundamentais. Um método de análise largamente empregado e considerado como padrão para medidas de molhabilidade é o teste de Amott, porém, tal método apresenta grande tempo de análise e preparo de amostra. O presente trabalho analisa a molhabilidade de rochas utilizando-se a técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo. Ela se baseia nos tempos de relaxação da magnetização das populações de água e óleo, livres ou ligadas na superfície da rocha, permitindo de maneira rápida, a determinação da quantidade de óleo removida. Nesse estudo foram analisadas amostras de arenito e carbonato, caracterizando-as comparativamente com relação ao tamanho e homogeneidade dos poros por dados de RMN. As rochas foram impregnadas com petróleo e deixadas em contato com diferentes soluções de surfactantes (não iônico e zwitteriônico), sendo possível a análise quanto à diferença de molhabilidade entre as mesmas. Com relação a essas soluções, foram utilizados diversos surfactantes, com diferenças quanto aos grupos funcionais, ao tamanho da cadeia hidrofóbica, a presença de uma ou duas dessas cadeias e em diferentes concentrações, sendo possível a obtenção de informações relacionadas à eficiência de extração de óleo para cada uma delas. Observou-se que a técnica utilizada apresentou excelentes resultados, permitindo diferenciar a capacidade de extração para cada solução estudada.

ABSTRACT

INFLUENCE OF ROCKS WETTABILITY IN ENHANCED OIL RECOVERY – A STUDY BY NMR

The study of solutions to enhance oil recovery has been widely used, mainly due to large amount of oil that remains in reservoirs after primary and secondary recoveries. Solutions with good potential to recovery must have some specific characteristics such as low water/oil interfacial tension and a moderate viscosity to improve the efficiency of the oil swept. The fluid-rock and oil-rock interactions are of great importance concerning the total oil recovered. Therefore, studies involving wettability of rock surfaces are essential. A traditional method of analysis, which is considered as standard to measures the wettability is the Amott test, however, this method spends too much time and sample preparation. This study analyzes rock wettability using the technique of Low Field Nuclear Magnetic Resonance (low-field NMR). This is based on the relaxation rates of the magnetization of water and/or oil molecules, free or bounded at the surface of the pores of the rock. The technique allows a quick determination of the amount of oil removed. In the present study, the size and pores homogeneity of sandstone and carbonate were analyzed using low field-NMR. The rocks were impregnated with oil and then left in contact with different solutions of surfactants (non-ionic and zwitterionic), being possible to analyze the differences in wettability among them. Several concentrations of surfactants, in which differences in their: functional groups, hydrophobic chain length and number of chains, were studied. The NMR technique revealed excellent results, providing information related to the efficiency of oil extraction for each studied solution.

ÍNDICE

Lista de Tabelas.....	XIV
Lista de Figuras.....	XV
CAPÍTULO I – Petróleo: características, recuperação e usos.....	1
I.1 – Considerações gerais sobre Petróleo.....	2
I.2 – A recuperação de petróleo.....	4
CAPITULO II – Revisão dos conceitos de RMN.....	10
II.1 – Breve introdução a técnica.....	11
II.2 – Processos de relaxação.....	17
II.2.1 – Relaxação Longitudinal ou relaxação spin-rede – T_1	17
II.2.2 – Relaxação transversal ou spin-spin – T_2	19
II.3 – Aplicação de RMN para meios porosos.....	20
OBJETIVO.....	23
CAPITULO III: Parte Experimental.....	24
III.1 – Materiais.....	25
III .2 – Métodos.....	27
III .2.1 – Estudo do programa Neo MultExp.....	27
III .2.2 –Influência de substâncias paramagnéticas na relaxação.....	27
III .2.3 – Sorção de água em amostra modelo.....	28
III .2.4 – Estudo e preparação das amostras de rochas.....	29
III .2.5 – Medidas dos tempos de relaxação.....	31
CAPÍTULO IV – Resultados e Discussões.....	32
IV .1 – Estudo do parâmetro alfa.....	33
IV.2 – Estudos do parâmetro alfa por soluções paramagnéticas.....	38
IV .3 – Estudo sobre cinética de sorção de água em amostra modelo.....	41

IV .4 – Estudo da sorção de água nas rochas.....	49
IV .5 – Considerações gerais sobre Arenitos e Carbonatos.....	51
IV .6 – Estudos com rochas de arenito.....	58
IV .7 – Estudos com rochas de carbonato.....	66
CAPÍTULO V – Conclusões.....	77
Referências Bibliográficas.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1: Concentração dos ânions utilizados na preparação de água do mar sintética.	25
Tabela III.2: Sais utilizados com seus respectivos fornecedores.	26
Tabela IV.1: Equações utilizadas nos estudos do parâmetro alfa.	33
Tabela IV.2: Valores dos tempos de relaxação T_2 para as duas populações observadas na Figura IV.2.	36
Tabela IV.3: Valores de sorção de água em porcentagem utilizando-se o sistema de vácuo.	51
Tabela IV.4: Valores de concentração de surfactantes e polímeros para cada solução.	59

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1: Esquema da vidraria utilizada na determinação do Índice de Molhabilidade pelo método de Amott. O esquema (a) é utilizado na obtenção do volume de óleo removido, enquanto (b) representa a remoção de água pelo óleo.	8
Figura II.1: Esquema do momento angular de spin e sua componente no eixo Z formando um ângulo θ entre eles. A elipse representa o movimento realizado pelo momento angular de spin ao redor do eixo Z.	12
Figura II.2: (a) Esquema dos spins em diferentes níveis de energia quando da aplicação de campo magnético B_0 . (b) Soma vetorial para obtenção da magnetização resultante.	14
Figura II.3: Esquemática de como ocorre a variação de direção da magnetização (M_0) resultante devido a aplicação de pulso de radiofrequência B_1 perpendicular a B_0 .	15
Figura II.4: Curva do decaimento livre da indução (FID) para magnetização M_0 no plano XY.	17
Figura II.5: Esquema para representar o processo de recuperação da magnetização em Z com o passar do tempo para a relaxação longitudinal.	18
Figura II.6: Sequência de pulsos utilizada em experimento de inversão recuperação para medidas de T_1 , seguido do FID.	18
Figura II.7: Esquema para representar a perda de coerência da magnetização no plano XY com o passar do tempo.	19
Figura II.8: Sequência de pulsos utilizada em experimento de Ecos de Hanh para medidas de T_2 , seguido do FID.	20
Figura III.1: Surfactantes sintetizados e com potencial para aplicação na recuperação de petróleo.	26
Figura III.2: Esquema da vidraria utilizada nas medidas de tempos de relaxação para duas populações distintas, hidrogênios de água deionizada e hidrogênios de água na presença de núcleo paramagnético.	28
Figura III.3: Amostras de rochas utilizadas nos experimentos de extração de óleo. Carbonato e arenito.	29

Figura III.4: Esquema do sistema utilizado para gerar vácuo nas amostras de rocha a fim de se aumentar a sorção de água nas mesmas.	30
Figura IV.1: (a) Gráfico do decaimento exponencial observado para a Equação 1. (b) Gráfico obtido pela aplicação da Transformada Inversa de Laplace no gráfico (a). O parâmetro alfa utilizado foi 1.	34
Figura IV.2: Gráfico obtido pela aplicação da Transformada Inversa de Laplace nos dados da Equação 1. As retas pontilhadas mostram os valores esperados segundo a equação aplicada.	35
Figura IV.3: Gráfico obtido pela aplicação da Transformada Inversa de Laplace nos dados da Equação 2.	37
Figura IV.4: Gráfico da variação nos tempo de relaxação dos hidrogênios da água, em função da concentração de sulfato de cobre. Nos experimentos utilizou-se alfa igual a 10.	38
Figura IV.5: Gráficos para estudo da influência do parâmetro alfa de ajuste nas duas populações de água (pura e com de sulfato de cobre) presentes nos tubos de RMN. Alfa = (a) 0,01; (b) 1; (c) 100; (d) 10000.	40
Figura IV.6: Gráfico para comparação dos valores de alfa para uma amostra de macarrão a 60° C em água durante 60 minutos.	42
Figura IV.7: Gráfico da curva de decaimento para amostra de macarrão a 60° C em água deionizada durante 60 minutos. O gráfico log x log melhora a visualização da função de decaimento.	43
Figura IV.8: Curvas referentes ao decaimento da intensidade de magnetização para as amostras de macarrão em (a) 25° C e (b) 60° C em função do tempo de exposição à água.	44
Figura IV.9: Populações observadas para macarrão em água deionizada à (a) 25°C e (b) 60°C.	45
Figura IV.10: Gráficos das variações nas intensidades dos sinais referentes à água ligada e à água livre em amostras de macarrão, nas temperaturas de (a) 25°C e (b) 60°C.	46
Figura IV.11: Esquema do experimento realizado para a caracterização das populações presentes nas amostras de macarrão. Representam-se também as populações de água ligada e livre ao macarrão.	47
Figura IV.12: Gráfico comparativo entre macarrão imerso em água após 3 horas de experimento e macarrão intumescido durante 3 horas a 60°C sem excesso de água.	47

Figura IV.13: Imagens obtidas por MEV da amostra de macarrão, com aumentos de (a) 370 e (b) 2500 vezes.	49
Figura IV.14: Gráfico da variação de massa de água sorvida pela rocha de carbonato em função do tempo em horas na temperatura de 25° C.	50
Figura IV.15: Gráfico da variação de massa de água sorvida em diferentes temperaturas para tempo de exposição de 2 horas.	50
Figura IV.16: Gráfico para comparação de população de tempos de relaxação entre os métodos utilizados (com ou sem excesso de água superficial) na obtenção das curvas de decaimento para carbonato impregnado com água deionizada.	52
Figura IV.17: Gráfico de distribuição de tempos de relaxação para amostras de carbonato, onde nota-se um padrão entre as populações de hidrogênios das amostras.	53
Figura IV.18: Gráfico de distribuição de tempos de relaxação para amostras de arenito de menor porosidade, onde nota-se um padrão entre as populações de hidrogênios das amostras.	54
Figura IV.19: Gráfico comparativo das populações de tempos de relaxação de água impregnada em carbonato e em arenito de menor porosidade.	55
Figura IV.20: Comparação entre as populações de tempos de relaxação encontradas em arenitos de maiores e menores poros.	56
Figura IV.21: Gráfico de distribuição de tempos de relaxação para água incorporada em arenito (menor poro). A mesma amostra foi seca, submetida à vácuo e feita a sorção de água por duas vezes a fim de avaliar a reprodutibilidade de todo o processo.	57
Figura IV.22: Gráfico comparativo das populações de tempos de relaxação entre mesma amostra de carbonato em diferentes orientações no tubo de RMN – (0 e 180°).	58
Figura IV.23: Estruturas dos surfactantes utilizados nas soluções estudadas.	60
Figura IV.24: Gráfico de distribuição de tempos de relaxação nos experimentos de cinética de troca entre as populações de óleo e água para arenito em solução de ImS 3-5,7 (5:5). O tempo total de experimento foi de 72 horas na temperatura de 60° C.	61

Figura IV.25: Gráfico para comparação entre arenito impregnado com petróleo, arenito impregnado com água e arenito com petróleo após 72 horas em solução de ImS 3-5,7. A temperatura de extração foi mantida em 60° C.	62
Figura IV.26: Gráfico mostrando os picos utilizados no cálculo das razões de intensidades de sinal para água e óleo. Na equação, $I_s(\text{Água})$ e $I_s(\text{Óleo})$ representam a intensidade de sinal para a Água e para o Óleo, respectivamente.	63
Figura 27: Gráficos das variações de razão entre os sinais água/óleo para as amostras de carbonato deixadas em contato com cada uma das soluções estudadas pelo tempo total de 72 horas na temperatura de 60 °C. As barras de erro referem-se as medidas realizadas em triplicatas. Os valores entre parênteses nas legendas dos gráficos referem-se à concentração do surfactante utilizado e do Triton X-100, como apresentado na Tabela IV.4.	64
Figura IV.28: Variação da razão entre as intensidades dos sinais da água e do petróleo em função do tempo de exposição em solução para rocha de arenito. A temperatura de extração foi mantida em 60° C. Os valores entre parênteses na legenda do gráfico referem-se à concentração do surfactante utilizado e do Triton X-100, como apresentado na Tabela IV.3.	65
Figura IV.29: Gráfico de barras para representar a eficiência de extração de óleo em rocha de arenito após exposição de 72 horas.	66
Figura IV.30: Gráfico de distribuição de tempos de relaxação para a cinética de troca entre as populações de óleo e água para carbonato em ImS 3-16 (9:1). O tempo total de experimento foi de 72 horas na temperatura de 60° C.	67
Figura IV.31: Microscopia óptica para superfície de amostras de carbonato e arenito. Aumento de 500 vezes.	68
Figura IV.32: Gráfico de distribuição de tempos de relaxação para comparação entre amostras de carbonato após 72 horas em solução de ImS 3-16 (9:1), carbonato com petróleo e carbonato apenas com água.	69

Figura 33: Gráficos das variações de razão entre os sinais água/óleo para as amostras de carbonato deixadas em contato com cada uma das soluções estudadas pelo tempo total de 72 horas na temperatura de 60 °C. As barras de erro referem-se as medidas realizadas em triplicatas. Os valores entre parênteses nas legendas dos gráficos referem-se à concentração do surfactante utilizado e do Triton X-100, como apresentado na Tabela IV.4.	71
Figura IV.34: Variação da razão entre as intensidades dos sinais da água e do petróleo em função do tempo de exposição à solução para rocha de carbonato. A temperatura de extração foi mantida em 60° C. Os valores entre parênteses na legenda do gráfico referem-se à concentração do surfactante utilizado e do Triton X-100, como apresentado na Tabela IV.4.	72
Figura IV.35: Gráfico de barras para representar a eficiência de extração de óleo em rocha de carbonato após exposição de 72 horas.	73
Figura IV.36: Gráfico de comparação entre a razão das intensidades dos sinais água/óleo para as rochas de arenito e de carbonato após exposição das mesmas por 72 horas nas soluções de surfactante e em água do mar.	74
Figura IV.37: Quantidade de óleo removida de carbonato após 72 horas.	75
Figura IV.38: Esquema para os diferentes tipos de moléculas de surfactante na interface água/óleo.	75

CAPÍTULO I – Petróleo: características, recuperação e usos

I.1 – Considerações gerais sobre Petróleo

O conhecimento do uso de petróleo por populações antigas datam de mais de 5 mil anos antes de Cristo, onde era destinado desde aplicações médicas até na construção civil, como por exemplo, na muralha da China e nas mais antigas barragens, porém, seu maior consumo era para fins bélicos e de iluminação. [1]

Existem diversas hipóteses a respeito da formação do petróleo que envolvem processos orgânicos e inorgânicos. Porém existem evidências químicas e geológicas suficientes para se aceitar que o petróleo tenha sido formado a milhões de anos, devido à degradação de matéria orgânica marinha, ocasionada por altas pressões e temperaturas. Ainda mais interessante é a possibilidade em se comparar traços semelhantes entre moléculas presentes nos óleos e nos tecidos de animais e plantas. [2]

O petróleo consiste em uma mistura de diversas substâncias nos estados sólido, líquido e gasoso presentes em rochas chamadas rochas reservatório. Sua composição é de grande complexidade, podendo haver quantidades consideráveis de enxofre, na forma de tiol, sulfeto e tiofenol, de oxigênio, como álcool, éter, ácido e fenol, de nitrogênio, como piridina, quinolina, pirrol e indol, além de metais, como níquel e vanádio. Os compostos orgânicos de maior polaridade e massa molar recebem o nome de asfaltenos e são constituídos por uma série de hidrocarbonetos aromáticos na presença de heteroátomos, como enxofre, oxigênio e nitrogênio. Podem estar presentes na forma de agregados ou moléculas únicas. [3-6]

Porém, os compostos mais proeminentes são as parafinas, naftalenos e aromáticos, constituídos de carbono e hidrogênio, com quantidades que variam de 83-87% e 10-14% em massa, respectivamente. A proporção de hidrocarbonetos saturados chega a atingir valores superiores a 75%, conferindo a este, um caráter de óleo mais leve e de maior valor agregado, pois pode dar origem a produtos mais nobres. Porém, devido as diferentes características dos petróleos ao redor do mundo, essa porcentagem de saturados pode sofrer grande variação, o que da origem as suas diferentes características. Entre os fatores que as alteram podem-

se citar os locais de sua origem e a idade do reservatório, sendo praticamente impossível obter óleos exatamente iguais, influenciando na produção dos produtos advindos do mesmo, uma vez que apenas alguns óleos são adequados para a produção de certos produtos. [2,3]

Entre os produtos mais conhecidos estão: gás combustível, gás liquefeito, diesel, gasolina de avião, gasolina automotiva, lubrificantes, graxas, ceras, asfaltos e solventes químicos. Dada à ampla faixa de produtos, torna-se evidente a necessidade em se manter constante tal produção, tanto do ponto de vista tecnológico quanto econômico. [1]

Os óleos possuem aproximadamente 10% de gases dissolvidos mantidos pela alta pressão do reservatório, geralmente na forma de gás natural, composto principalmente por metano e havendo também etano, propano e butano. Há também casos de reservatórios em que o único ocupante é o gás natural. [3]

Uma propriedade importante dos óleos, utilizada para sua comparação, é o grau API. Trata-se de uma escala arbitrária de medidas que se relaciona ao peso específico da amostra segundo a Equação 1.

$$API = \frac{141,5}{\rho} - 131,5 \quad \text{Eq.(1)}$$

em que, ρ é o peso específico do óleo a 60° F (15,5° C).

Os valores de °API dos óleos são utilizados para separá-los entre óleos leves, ou seja de baixa densidade, os quais devem possuir um °API maior que 20 e óleos pesados, com valores de °API menores que 20. De modo geral, com o aumento de viscosidade do óleo, percebe-se uma diminuição na razão atômica de hidrogênio por carbono, havendo, dessa forma, um aumento de aromaticidade do petróleo, aumento de asfaltenos, o que está diretamente ligado a maior densidade do óleo, ou seja, quanto maior a viscosidade, menor o °API do mesmo, porém, também são observados casos de óleos leves com teores consideráveis de asfaltenos. [3,4]

I.2 – A recuperação de petróleo

O consumo de produtos derivados de petróleo vem crescendo ano após ano no Brasil e no mundo. Além dos combustíveis, também estão presentes em fertilizantes, plásticos, tintas e outros. Devido à grande dificuldade de obtenção do petróleo, o qual no Brasil ocorre em maior parte em campos marítimos, sua exploração sempre esteve atrelada a grande desenvolvimento tecnológico e científico por parte das empresas exploradoras. Com esse aumento de consumo, torna-se necessário manter a produção em reservatórios já existentes, mesmo após o seu aparente esgotamento, pelo uso de novos métodos de extração. [7]

Vários compostos químicos são utilizados, tanto no processo de perfuração dos poços, até a remoção do óleo. O fluido químico empregado na perfuração dos poços deve ser capaz de manter a pressão hidrostática no poço, transportar o cascalho gerado e ainda refrigerar e lubrificar a broca de perfuração. Esses fluidos recebem o nome de fluidos de perfuração e podem ser constituídos por ácidos, salmouras, parafinas, antiespumantes, emulsificantes entre outros. Tais características mostram a complexidade e dificuldade em se obter compostos que satisfaçam todas as necessidades acima. [3]

Reservatórios de petróleo são constituídos geralmente por rochas de arenito ou de carbonato com tamanhos de poros entre 50 e 1000 nm preenchidos por óleo e água do mar. Antes que o poço seja perfurado, são necessários estudos com relação à saturação de óleo no reservatório e o retorno econômico do mesmo. Com relação à fase de extração, esses reservatórios podem receber três definições distintas. Assim que o poço é perfurado e atinge-se o reservatório, a pressão em seu interior é alta o suficiente para promover a expulsão do óleo, ou seja, o próprio reservatório possui a energia necessária para promover a ascensão de parte do petróleo. Tal processo recebe o nome de recuperação primária (ou surgência) e remove entre 10 a 20% do petróleo do reservatório. [2,3,8]

Com o passar do tempo, ocorre perda de pressão no reservatório devido à saída de petróleo de seu interior, cessando a recuperação primária. Faz-se uso então da recuperação secundária, a qual consiste na injeção de água e/ou gás,

realizada com o intuito de manter a pressão elevada no interior do reservatório, fornecendo-lhe energia suficiente para que a sua produção continue. Muitas vezes, essa etapa de recuperação é realizada juntamente com a surgência para a manutenção da pressão inicial, pois sua perda leva a uma situação difícil de ser reposta. Em tal processo de recuperação obtém-se entre 15 e 25% do óleo no reservatório, restando ainda mais de 50% de óleo impregnado nas rochas. [7,8]

Após essas duas etapas de recuperação ainda restam grandes quantidades de petróleo, tanto em áreas não varridas pela água como óleo ligado na superfície das rochas, possuindo assim, maior dificuldade em ser extraído devido às forças capilares impostas pelos poros. A fim de se solucionar tal problema, aplica-se então a recuperação terciária, ou recuperação especial de petróleo, a qual consiste na injeção de soluções químicas, gases, energia térmica e etc., para promover nova remoção de óleo. Porém, antes de se empregar tal técnica na recuperação desse petróleo, é de grande importância estudos para se determinar a saturação de óleo residual em tais reservatórios e se avaliar a viabilidade econômica do processo. [8,9]

A tensão interfacial entre água (soluções utilizadas) e óleo é fator determinante para se obterem bons valores de recuperação do petróleo, assim sendo, faz-se necessário o uso de moléculas capazes de promover reduções nos valores de tensão interfacial para os sistemas água/óleo. Para esse efeito, utilizam-se moléculas de surfactantes. [3]

O método mais utilizado na recuperação avançada de petróleo trata-se da inundação dos reservatórios por soluções de surfactantes e polímeros, em que a função do surfactante é a de diminuir a tensão interfacial água/óleo permitindo que o óleo possa fluir através dos poros das rochas. Já o polímero é responsável por conferir um aumento de viscosidade ao meio e aumentar a área varrida pelo fluido injetado. Devido aos altos valores de temperatura e pressão no interior dos reservatórios, são necessários estudos para se obter valores de tensão interfacial ultrabaixos em tais condições. Portanto, uma solução recuperadora ideal seria composta por surfactantes capazes de promover tais valores de tensão interfacial água/ óleo e que apresente viscosidade moderada, pois esta deve ser alta o

suficiente para promover o deslocamento da fase orgânica, mas não viscosa a ponto de ser necessário excesso de energia para bombear o fluido da superfície até o reservatório. Estas soluções também não devem apresentar alta sorção na superfície da rocha e manter suas características mesmo quando usadas com água do mar, entre outras características. [2,3,10]

Como mencionado, a fim de se obter a viscosidade desejada, são introduzidos polímeros, os quais permitem o controle da resposta reológica das soluções, produzindo apenas pequenas alterações nos valores das tensões interfaciais. Usam-se também adições de cosolutos, cosolventes ou eletrólitos para a obtenção dos efeitos desejados de tensão e viscosidade. [11].

Com a adição de polímeros a concentração micelar crítica do surfactante sofre pequeno aumento, no entanto esse efeito não traz grandes influências nos estudos de extração. Surge também a chamada concentração micelar crítica de adsorção, que representa a concentração de surfactante em que começa haver adsorção do mesmo nas cadeias do polímero, diminuindo a disponibilidade de moléculas de surfactante capazes de migrar para a interface água/óleo. [7,9,12]

Os sistemas de trabalho nesses estudos podem se restringir a três componentes fundamentais: água, óleo e surfactante. Em baixas concentrações de surfactante, a pressão e temperatura constantes, podem-se gerar diagramas de fase para essas soluções, as quais recebem o nome de diagramas de Winsor, utilizados nos estudos desses tipos de sistemas. O surfactante pode estar em equilíbrio com excesso de óleo (Winsor I), com excesso de água (Winsor II) ou com excesso de ambos (Winsor III). Este último é de grande interesse, pois em determinadas condições, pode-se obter valores de tensão interfacial ultrabaixos, sendo, portanto o mais utilizado. [13-16]

Outra característica de grande importância e já mencionada, são interações entre óleo/poro e fluido/poro. Para que se obtenham bons valores de extração, faz-se necessário que haja considerável molhabilidade da superfície dos poros pelas moléculas de água presentes no fluido injetado. Para isso, é considerado como teste padrão, o uso do teste de Amott.

O teste consiste em medir o volume de óleo deslocado espontaneamente (V_{o1}) a partir de uma rocha impregnada com petróleo deixada em contato com solução após atingido o equilíbrio, o que pode ocorrer em alguns dias. A seguir, produz-se um deslocamento forçado, impulsionando-se líquido na amostra, obtendo-se um volume extra de óleo deslocado (V_{o2}). A partir desses valores de volumes calcula-se uma razão de óleo deslocado pela Equação 2.

$$I_{Óleo} = \frac{V_{o1}}{V_{o1}+V_{o2}} \quad \text{Eq.(2)}$$

O mesmo processo é realizado, porém agora, invertendo-se as posições do óleo e da solução, ou seja, a rocha é impregnada com a solução e deixada em contato com o óleo, obtendo-se o volume de solução desprendido (V_{s1}) até que seja atingido o equilíbrio. Após isso, é promovido então um deslocamento forçado de óleo pela amostra, fornecendo novo valor de volume de solução deslocado (V_{s2}). Calculando-se a razão de solução deslocada, como na Equação 2, pode-se obter o chamado Índice de Molhabilidade (WI – do inglês *Wettability Index*) pela diferença entre as razões de recuperação entre os volumes recuperados de água e óleo, como apresentado na Equação 3.

$$WI = I_{solução} - I_{Óleo} = \frac{V_{s1}}{V_{s1}+V_{s2}} - \frac{V_{o1}}{V_{o1}+V_{o2}} \quad \text{Eq.(3)}$$

Nos processos para obter-se os respectivos volumes de óleo e água desprendidos, utilizam-se vidrarias como apresentado no esquema da Figura I.1

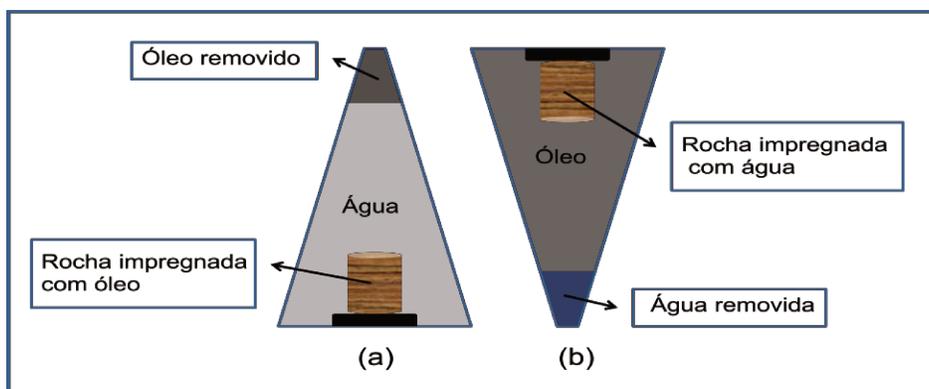


Figura I.1: Esquema da vidraria utilizada na determinação do Índice de Molhabilidade pelo método de Amott. O esquema (a) é utilizado na obtenção do volume de óleo removido, enquanto (b) representa a remoção de água pelo óleo.

A partir da figura, nota-se que a aparelhagem para o método de Amott é bem simples. As regiões onde água e óleo removidos permanecem possuem marcações graduais para que seja realizada a medida do volume desprendido. Após a remoção dos volumes, é necessário levar o sistema para centrifugação para que seja feita total separação das fases óleo e água. [2,17,18-20]

Percebe-se que apesar da técnica parecer simples, a mesma envolve a preparação de duas amostras de rochas, primeiramente uma impregnada com óleo e uma segunda com a solução de estudo. Além disso, o tempo necessário para obtenção do equilíbrio na etapa da recuperação espontânea pode levar semanas, enquanto a centrifugação para a total separação das fases pode levar dias. [19]

Por outro lado, novos estudos e técnicas vêm sendo desenvolvidas no intuito de se obter comparações de molhabilidade entre diferentes tipos de rochas. Entre elas encontra-se a ressonância magnética nuclear, especificamente os trabalhos envolvendo medidas de relaxometria (T_1 e T_2). A técnica pode ser utilizada devido à diferença de sinal obtido entre moléculas de água (e óleo) ligadas na superfície dos poros e as moléculas de água (e óleo) no interior dos mesmos. Entre as vantagens no uso de RMN para tais medidas encontram-se a pequena quantidade de fluidos necessária, o menor tamanho das amostras de

rocha utilizadas, a não necessidade de preparo da amostra, a técnica é não invasiva e permite que o processo dinâmico de troca seja seguido. [18]

CAPÍTULO II – Revisão dos conceitos de RMN

II.1 – BREVE INTRODUÇÃO A TÉCNICA

A técnica de RMN baseia-se na interação de radiação eletromagnética na região de radiofrequência com os spins nucleares na presença de um campo magnético externo (B_0), fazendo com que spins do estado fundamental absorvam fótons e transitem para um estado de maior energia, provocando o fenômeno de ressonância magnética nuclear. O spin é o momento angular intrínseco do núcleo, o qual tem sua origem em efeitos quanto-relativísticos, possuindo, módulo, direção e sentido definidos. A magnitude do momento angular de spin pode ser definida com base nos chamados números quânticos de spin nuclear, os quais são inteiros ou semi-inteiros, segundo a Equação 1:

$$|I| = [I(I + 1)]^{1/2} \frac{h}{2\pi} \quad \text{Eq. (1)}$$

em que, I é o número quântico de spin, h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ Js). Para número quântico de spin igual a zero, o núcleo não apresenta momento angular de spin, sendo, portanto, inativo em RMN.

Tomando-se um eixo Z arbitrariamente, podemos definir a componente do momento magnético sobre esse eixo utilizando-se o número quântico magnético de spin nuclear, como:

$$I_z = M_I \frac{h}{2\pi} \quad \text{Eq.(2)}$$

em que M_I é o número quântico magnético de spin nuclear e assume valores entre: $-I, -I+1, \dots, I-1, I$. O número de projeções possível para cada sistema de spins é também quantizado pelo número quântico de spin nuclear:

$$N^{\circ}proj. (Z) = 2I + 1 \quad \text{Eq. (3)}$$

Exemplificando-se para o núcleo de hidrogênio, o qual possui número quântico de spin $I = \frac{1}{2}$, representa-se na Figura II.1 um esquema do vetor momento angular e sua componente em Z para uma das suas duas possíveis projeções.

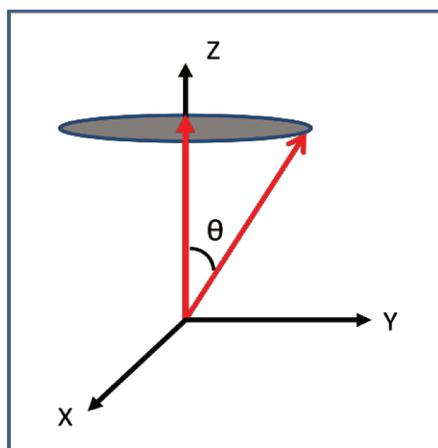


Figura II.1: Esquema do momento angular de spin e sua componente no eixo Z formando um ângulo θ entre eles. A elipse representa o movimento realizado pelo momento angular de spin ao redor do eixo Z.

Colinear ao vetor momento angular de spin associa-se um momento magnético nuclear:

$$\mu = \gamma |I| \quad \text{Eq.(4)}$$

em que, μ é momento magnético nuclear e γ é chamada razão giromagnética e é característica de cada núcleo. Para valores de $\gamma > 0$, os vetores μ e $|I|$ possuem mesmo sentido e para valores de $\gamma < 0$, os vetores possuem sentidos opostos.

Devido a esse momento magnético característico, pode-se imaginar o núcleo de hidrogênio como um pequeno ímã alinhado ao eixo do spin, o qual pode se alinhar a um campo magnético externo aplicado. Na ausência de campo magnético, todas as $(2I+1)$ projeções possuem mesma energia e os eixos dos

spins nucleares ficam aleatoriamente alinhados. A distribuição dessas projeções, tanto na presença, quanto na ausência do campo aplicado, seguem a distribuição de Boltzman.

Com a aplicação de um campo magnético externo, ocorre a perda de degenerescência entre os $(2I+1)$ níveis de energia, levando a um pequeno excesso de spins no nível de menor energia. Esse desdobramento entre os níveis de energia recebe o nome de Efeito Zeeman.

A energia de cada um desses estados é calculada a partir do produto escalar entre o momento magnético nuclear e o campo magnético aplicado (B_0):

$$E = -\mu \cdot B_0 = -\gamma I_z B_0 = -\gamma M_I B_0 \frac{h}{2\pi} \quad \text{Eq.(5)}$$

Para núcleo de spin $1/2$, temos que os valores de energia para os dois estados possíveis serão:

$$E_\alpha = 1/2 \gamma B_0 \frac{h}{2\pi} \quad \text{e} \quad E_\beta = -1/2 \gamma B_0 \frac{h}{2\pi} \quad \text{Eq.(6)}$$

em que E_α é o estado de maior energia e E_β é o estado de menor energia.

Pode-se então calcular a diferença de energia envolvida nas transições entre esses níveis:

$$\Delta E = \gamma B_0 \frac{h}{2\pi} \quad \text{Eq.(7)}$$

A regra de seleção para transições detectáveis em RMN permitem apenas transições entre níveis adjacentes, de modo que $\Delta M_I = \pm 1$, fornecendo assim, a seguinte condição para que haja ressonância do sistema de spins:

$$\Delta E = h\nu = \gamma B_0 \frac{h}{2\pi} \quad \text{Eq.(8)}$$

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad \text{Eq.(9)}$$

$$\omega_0 = \frac{\nu_0}{2\pi} = \gamma B_0 \quad \text{Eq.(10)}$$

em que ν_0 e ω_0 são as frequências da radiação eletromagnética de radiofrequência aplicadas pelo campo magnético. A frequência ω_0 recebe o nome de frequência de Larmor e é a frequência de ressonância observada nos espectros de RMN.

A interação entre o campo magnético externo aplicado e o momento magnético do núcleo gera um torque resultante que faz com que o spin precesse ao redor do eixo Z com a frequência de Larmor.

Como mencionado, a aplicação do campo magnético B_0 , leva a um pequeno excesso de spins no estado de menor energia. Fazendo-se a soma vetorial do conjunto de todos os spins, obtém-se uma resultante que possui mesma direção e sentido do campo aplicado. A Figura II.2 traz um esquema dos spins na presença do campo aplicado e da simplificação desse sistema para uma magnetização resultante, M_0 .

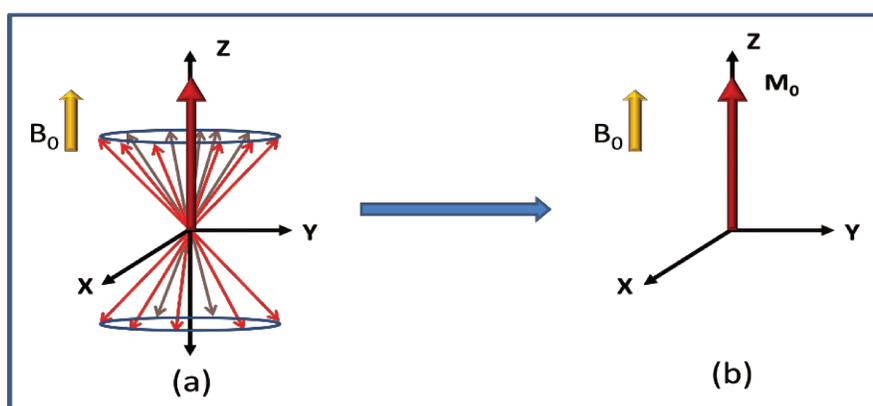


Figura II.2: (a) Esquema dos spins em diferentes níveis de energia quando da aplicação de campo magnético B_0 . (b) Soma vetorial para obtenção da magnetização resultante.

Utilizado aqui apenas para um melhor entendimento de como se fazem as medidas dos valores de magnetização, imagina-se o sistema de spins em um referencial rotatório, com o eixo Z rotacionando com frequência $-\omega_0$. Nesse caso é como se o sistema de spins estivesse parado, facilitando o entendimento das explicações seguintes. Esse efeito recebe o nome de referencial rotatório e é de fundamental importância na obtenção das medidas que envolvem RMN.

A aplicação de pulsos de radiofrequência perpendiculares ao eixo Z (B_1) com frequência ω_1 , leva o sistema a sentir uma resultante magnética formada pela soma do campo B_0 e do campo B_1 , produzindo uma alteração na direção de M_0 . O ângulo de alteração em relação à posição inicial da magnetização é dado por:

$$\theta = \gamma B_1 t_p \quad \text{Eq.(11)}$$

em que t_p é o tempo de aplicação do pulso.

Nota-se então que é possível promover a mudança de direção da magnetização a partir da intensidade do campo perpendicular aplicado e do tempo de aplicação do mesmo. A Figura II.3 traz um esquema de como a posição da magnetização varia com a aplicação do campo B_1 no intuito de se obter um deslocamento de 90° no referencial rotatório.

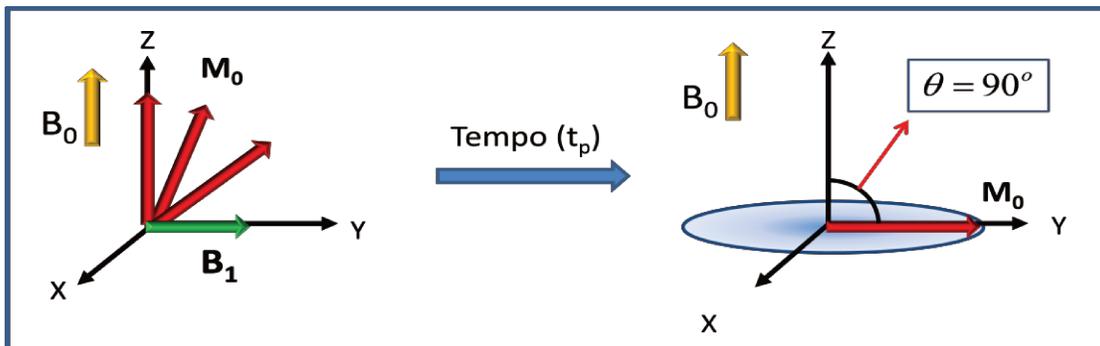


Figura II.3: Esquemática de como ocorre a variação de direção da magnetização resultante (M_0) devido a aplicação de um pulso de radiofrequência B_1 perpendicular a B_0 .

Utilizando-se o referencial rotatório, a magnetização sofre apenas os efeitos de B_1 , sofrendo o deslocamento da posição inicial no eixo Z para a posição final no eixo Y. Porém, o que ocorre no referencial do laboratório é que a magnetização precessa ao redor de Z enquanto é deslocada de θ . Após o tempo de pulso para promover a variação de 90° , a mesma permanece precessando em torno de Z sobre o plano XY.

A grosso modo, quando removemos a magnetização B_1 , a magnetização do sistema de spins tende a relaxar, ou seja, retornar a posição inicial no eixo Z, o que pode ocorrer por dois métodos diferentes, pela relaxação transversal, T_2 , ou pela relaxação longitudinal, T_1 .

Aumentando-se ou diminuindo o tempo de aplicação de pulso podem-se promover mudanças de direção da magnetização entre 0 e 180° , desde que o tempo de aplicação do pulso (t_p) seja muito menor que os tempos de relaxação T_1 e T_2 . A aplicação de B_1 para promover um ângulo de 90° entre a posição da magnetização resultante inicial e final recebe o nome de pulso de 90° , o mesmo vale para o pulso de 180° .

A detecção do decaimento da magnetização é realizada por uma bobina colocada no plano XY, ou seja, perpendicular ao campo B_0 aplicado. A passagem da magnetização por essa bobina gera uma corrente a qual se associa uma diferença de potencial, gerando assim o sinal obtido pela técnica de RMN. Obtém-se então o sinal de decaimento temporal da magnetização, o qual recebe o nome de decaimento livre da indução (*Free induction decay* – FID). A Figura II.4 abaixo mostra um sinal típico obtido.

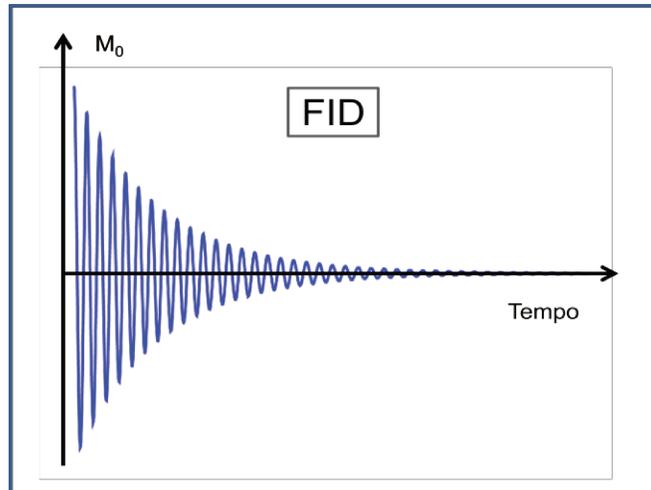


Figura II.4: Curva do decaimento livre da indução (FID) para magnetização M_0 no plano XY.

A Figura II.4 acima pode referir-se tanto ao decaimento longitudinal quanto ao transversal. Adiante se descreve brevemente sobre esses processos de relaxação. [21-26]

II.2 – Processos de relaxação

II.2.1 – Relaxação Longitudinal ou relaxação spin-rede – T_1

O processo de relaxação T_1 , conhecido também como relaxação spin-rede ou longitudinal, envolve troca de energia dos spins no estado excitado com a rede de spins no estado fundamental. A presença de campos oscilantes induzem transições dos spins no estado excitado para o estado fundamental, de modo que ocorra transferência de energia dos spins para a rede ou para a vizinhança. Esse tipo de relaxação é representado pela volta da magnetização do plano XY para o eixo Z, segundo a fórmula:

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - e^{-t/T_1} \right) \quad \text{Eq.(12)}$$

em que, M_z é a magnetização no eixo Z, a qual é M_0 em $t = 0$ e aumenta exponencialmente com o passar do tempo. Um esquema para esse tipo de relaxação é apresentado na Figura II.5.

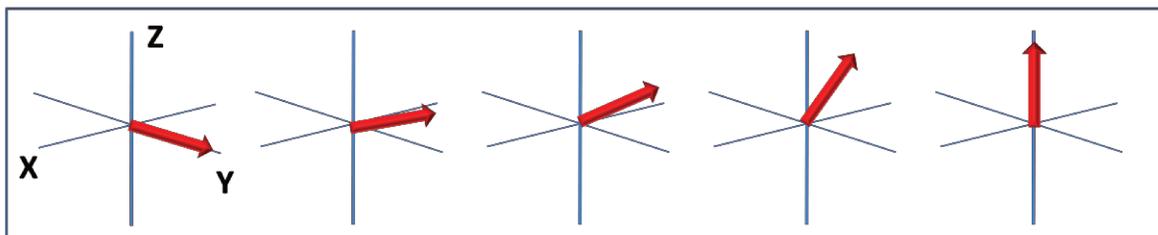


Figura II.5: Esquema para representar o processo de recuperação da magnetização em Z com o passar do tempo para a relaxação longitudinal.

Para a determinação dos valores de T_1 , podem-se utilizar experimentos de inversão seguido de recuperação, recuperação de saturação ou saturação progressiva. Para o caso de inversão seguido de recuperação, deve-se aplicar um pulso de radiofrequência de 180° para se mudar a magnetização do eixo Z para o sentido oposto (sentido negativo de Z), aguardar um tempo característico (τ) e em seguida aplicar um pulso de radiofrequência de 90° , transferindo a magnetização para o plano XY e, finalmente, realizam-se as medidas de variação da intensidade do sinal da magnetização para que a mesma retorne ao seu estado de equilíbrio em função do tempo. Um esquema da sequência de pulsos está apresentada na Figura II.6.

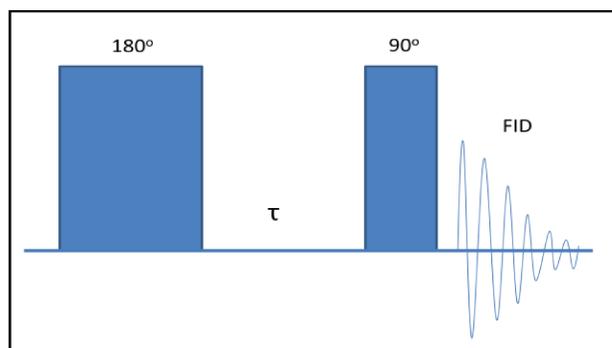


Figura II.6: Sequência de pulsos utilizada em experimento de inversão recuperação para medidas de T_1 , seguido do FID.

II.2.2 – Relaxação transversal ou spin-spin – T₂

O processo de relaxação transversal ou spin-spin, denominado T₂, envolve troca de energia apenas entre os dois spins envolvidos no processo de permuta sem, no entanto, liberar ou absorver energia para a vizinhança ou para a rede de spins, no jargão usado em RMN. Como não há liberação de energia para fora do sistema de spins, este processo é considerado adiabático. O processo de relaxação T₂ ocorre devido a campos oscilantes, os quais provocam campos ligeiramente diferentes com o tempo, fazendo com que os spins precessionem B₀ com frequências diferentes, levando à perda de coerência dos mesmos no plano XY, segundo a equação abaixo:

$$M_x(t) = M_0 \text{Cos}(\omega_0 t) e^{-t/T_2} \quad \text{Eq.(13)}$$

em que, M_x é a magnetização presente no plano XY. Um esquema de como ocorre essa perda de coerência é representado na Figura II.7.

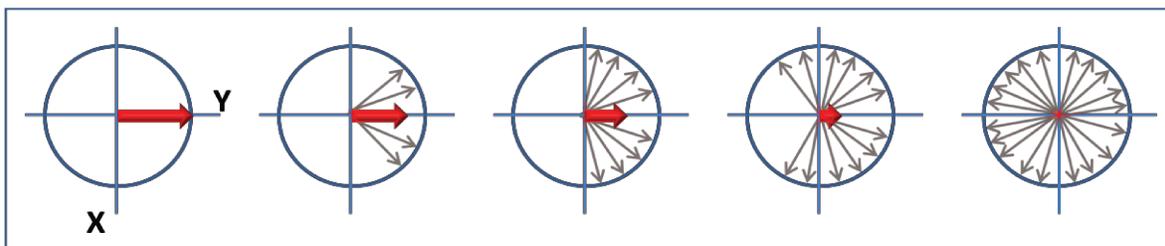


Figura II.7: Esquema para representar a perda de coerência da magnetização no plano XY com o passar do tempo.

Um método para a obtenção do valor de T₂ é através do experimento de Ecos de Hahn. Neste caso, é aplicado um pulso de 90° direcionando a magnetização para o plano XY e após um tempo τ , aplica-se novo pulso de 180°, aguardando-se o mesmo tempo τ , para então obter o FID. Um esquema da sequência de pulsos está representado na Figura II.8.

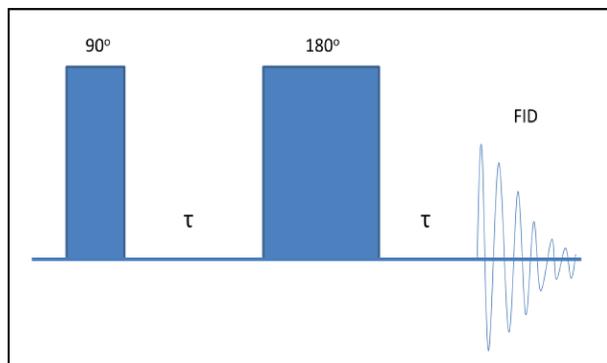


Figura II.8: Sequência de pulsos utilizada em experimento de Ecos de Hanh para medidas de T_2 , seguido do FID.

Surge aqui a necessidade de mencionar o tempo de correlação dos movimentos aleatórios das moléculas, representado por τ_c . Essa propriedade é inversamente proporcional ao tempo de relaxação transversal, e se relaciona com a movimentação dos hidrogênios que contribuem para o decaimento exponencial da magnetização. Moléculas com altas velocidades de rotação e translação apresentam um baixo valor de τ_c , ou seja, apresentam um tempo de correlação que é rapidamente perdido. Quando analisamos as relaxações transversais, fica fácil compreender que esse comportamento faz com que interações spin-spin efetivas sejam difíceis de acontecer, aumentando o tempo de relaxação da magnetização, obtendo-se maiores valores de T_2 .

Tal informação nos leva a interpretar que moléculas em um estado sólido (menor mobilidade), por exemplo, ligadas a uma superfície, terão um maior valor de τ_c e apresentarão interação spin-spin mais intensa, apresentando um tempo de relaxação mais curto, podendo ser então diferenciadas de moléculas mais livres, que possuirão maior valor de T_2 . [21-26]

II.3 – Aplicação de RMN para estudos em meios porosos

Problemas relacionados com a presença de líquidos confinados em meios porosos são interessantes, tanto do ponto de vista fundamental, como do ponto de

vista aplicado. Técnicas de RMN vêm sendo largamente empregadas para a determinação de propriedades fundamentais em sistemas diversos, como de produtos farmacêuticos, agrícolas, alimentícios e em rochas reservatório de petróleo. Estes são exemplos onde se podem obter informações a respeito da porosidade, distribuição de tamanho, molhabilidade, intumescimento e difusão de líquidos. Particularmente, em relação aos alimentos, o RMN é utilizado na coleta de informações sobre sorção de água, quantidade de gorduras, proteínas e carboidratos. O conhecimento de presença de água nesses sistemas é de grande importância para obtenção de informações como tempo de cozimento e de validade. [17,27-31]

Volumes porosos são formados por canais que se conectam ao longo de todo material. A técnica de RMN permite obter informações referentes à estrutura e a dinâmica dos líquidos confinados nos poros, onde uma pequena fração do líquido está ligada a superfície e o restante está livre no interior dos poros. Porém, devido ao movimento Browniano, as moléculas de água (livres e ligadas) estão permanentemente trocando de posição. Um aspecto central da técnica é o de que existe grande diferença nos tempos de relaxação entre os dois tipos de moléculas. [27, 32-35]

O processo de relaxação das moléculas na superfície dos poros depende da afinidade com o líquido e a natureza do mesmo. O tempo de relaxação para as moléculas ligadas à superfície é mais rápido que o tempo de relaxação das moléculas livres no interior do líquido. Nos experimentos de RMN (que serão utilizados neste projeto), mede-se a taxa de relaxação da magnetização da amostra, que se relaciona com os tempos de relaxação das moléculas. [32, 33, 36, 37]

Análises de relaxação de RMN em duas dimensões, T_1 - T_2 , T_2 - T_2 tem sido estudadas com o intuito de se obter informações quanto à troca entre as moléculas de água confinadas nas redes dos poros, com as sorvidas em sua superfície. Outros experimentos de RMN de baixo campo em duas dimensões correlacionam o coeficiente de difusão e T_2 . Estes experimentos têm sido utilizados para entender os processos que resultam na separação entre óleo e

água em rochas reservatórios de petróleo, permitindo investigar a molhabilidade das fases aquosa e orgânica. No entanto, deve-se ressaltar que estas técnicas são influenciadas por impurezas, como íons paramagnéticos que podem estar presentes no petróleo, e induzem a rápida relaxação das moléculas de água. Neste caso, a presença de tais impurezas pode levar a resultados errôneos em relação à porosidade do meio. [28, 29,36, 38-40]

A autodifusão de moléculas em fase líquida pode ser avaliada pelo coeficiente de difusão das mesmas, o qual pode ser determinado em experimentos de RMN, através da aplicação de gradientes de campo magnético. No caso de líquidos em ambientes confinados, as paredes dos poros restringem o livre movimento das moléculas que compõe a fase líquida, resultando na redução do coeficiente de difusão em relação ao do líquido livre. O coeficiente de difusão está relacionado com o movimento Browniano, o qual pode ser descrito por uma distribuição Gaussiana. A correlação entre os coeficientes de difusão do líquido livre e confinado permitem estimar o diâmetro médio dos poros e a sua distribuição de tamanhos. [35]

OBJETIVO

O objetivo geral do projeto envolve o estudo por ressonância magnética nuclear de baixo campo, sobre a mudança de molhabilidade, pelo uso de soluções tensoativas, de rochas areníticas e carbonáceas impregnadas com petróleo.

As técnicas mais comuns para se avaliar a extração de petróleo em rochas e sua molhabilidade utilizam testes de deslocamento em meio poroso e testes de Amott, os quais possuem entre suas desvantagens, o tempo de análise, a quantidade de soluções a serem utilizadas, o tamanho das amostras de rochas entre outros.

O atual trabalho propõe então o uso de RMN de baixo campo como método de análise para a molhabilidade das rochas e para a efetividade de extração de maneira rápida e precisa utilizando-se diversas amostras. Para isso, pretende-se determinar a distribuição de água e óleo em rochas porosas, arenitos e carbonatos, por medidas de relaxação transversal (T_2). Os dados obtidos serão utilizados para a verificação da molhabilidade da superfície dos poros e para a avaliação do desempenho de soluções recuperadoras de petróleo, formadas pela mistura de surfactantes não iônicos e zwitteriônicos.

CAPITULO III: Parte Experimental

III.1 – Materiais

As Rochas utilizadas foram fornecidas pela Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, sendo os arenitos provenientes de Jacarezinho – Paraná e os carbonatos provenientes de São Miguel dos Campos – Alagoas.

O petróleo utilizado foi fornecido pelo Cenpes, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras, de um reservatório não informado e nos foi enviado já desidratado.

A água do mar sintética utilizada na preparação das soluções estudadas foi produzida por pessoas do grupo de pesquisa, com concentrações de cátions e ânions fornecidas pelo Cenpes, como apresentado na Tabela III.1.

Tabela III.1: Concentração dos anions utilizados na preparação de água do mar sintética.

Ânion	Concentração (g L⁻¹)
Na ⁺	11,5
Mg ²⁺	1,4
Ca ²⁺	0,5
K ⁺	2,8
Cl ⁻	2,1
SO ₄ ²⁻	0,87

Os sais utilizados para a obtenção das concentrações descritas na Tabela III.1, estão apresentados na Tabela III.2, bem como seu fornecedor.

Tabela III.2: Sais utilizados com seus respectivos fornecedores.

Sal utilizado	Fornecedor (pureza)
NaSO ₄	Sigma-Aldrich (>99%)
CaCl ₂ (2H ₂ O)	Carlo Erba (99%)
MgCl ₂ (6H ₂ O)	Carlo Erba (99%)
NaCl	Synth (99%)
KCl	Cinética Química (99,5%)

As soluções com potencial recuperador foram feitas por pessoas em outro projeto de pesquisa do grupo e os surfactantes utilizados foram sintetizados pelas mesmas, exceto o surfactante Triton X-100 (Sigma-Aldrich). A Figura III.1 abaixo mostra a formula molecular desses surfactantes.

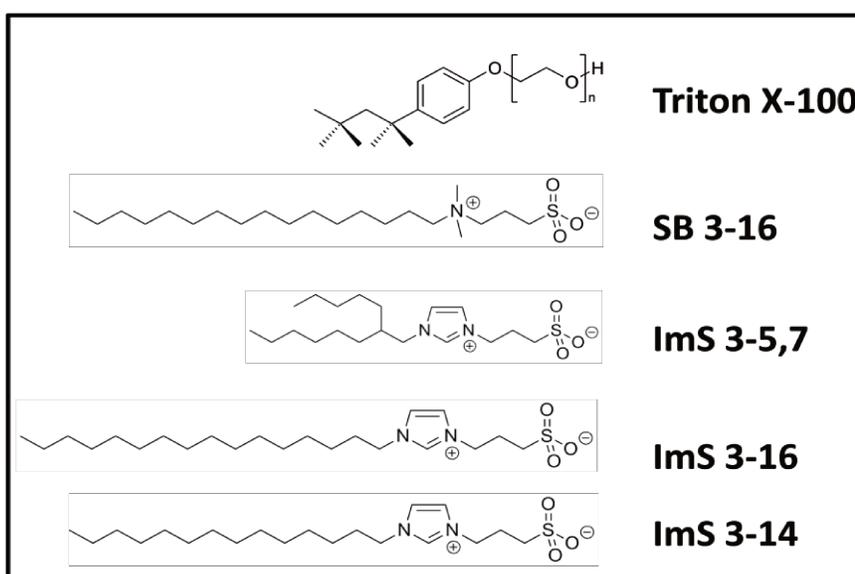


Figura III.1: Surfactantes sintetizados e com potencial para aplicação na recuperação de petróleo.

Com a finalidade de promover redução nos valores de tempo de relaxação para os átomos de hidrogênio das moléculas de água, foram preparadas soluções de sulfato de cobre pentahidratado, em que foi utilizado sal da Merck (99%).

Para uma melhor compreensão de como seria a resposta do equipamento frente a um sistema que absorvesse água progressivamente com o tempo, foram realizados estudos com macarrão, utilizando-se espaguete tipo 8 da marca Renara, feito de sêmola com ovos.

Em todas as soluções preparadas utilizou-se água deionizada obtida por sistema de osmose reversa (Millipore).

III .2 – Métodos

III .2.1 – Estudo do programa Neo MultExp

A fim de se compreender o funcionamento do Software Neo MultExp utilizado no tratamento dos dados de tempos de relaxação, foram geradas curvas de decaimento utilizando-se o Microsoft Office Excel 2010. Para isto, foram somadas equações de decaimentos exponenciais, procurando simular o que ocorre em nossos experimentos. Para a separação dessas somas de exponenciais faz-se necessário o uso da Transformada Inversa de Laplace, porém em sua aplicação é necessária à escolha de um parâmetro de ajuste, chamado parâmetro alfa. Esses estudos preliminares ajudaram na compreensão desse parâmetro.

III .2.2 –Influência de substâncias paramagnéticas na relaxação

Prepararam-se soluções de sulfato de cobre pentahidratado, as quais por apresentarem íons de cobre paramagnéticos, fazem com que os tempos de relaxação das soluções fiquem menores. As soluções foram preparadas nas concentrações de 50,0; 30,0; 20,0; 10,0; 5,0; 2,0; 1,0 e 0,5 g L⁻¹. Esta metodologia foi usada para gerar populações de água com tempos de relaxação distintos, permitindo a calibração do instrumento e o estudo do parâmetro de ajuste utilizado na aplicação da Transformada Inversa de Laplace (parâmetro α).

Nos experimentos, primeiramente cada uma das soluções foi levada ao RMN de baixo campo onde se obtiveram os seus respectivos tempos de relaxação à temperatura de 25°C. Após essa etapa, preencheu-se um tubo de 8,8 mm de diâmetro com cada uma dessas soluções e inseriu-se no interior deste outro tubo de 4,4 mm de diâmetro contendo água deionizada, como apresentado na Figura III.2. Obtiveram-se então as curvas de relaxação para cada um destes sistemas.

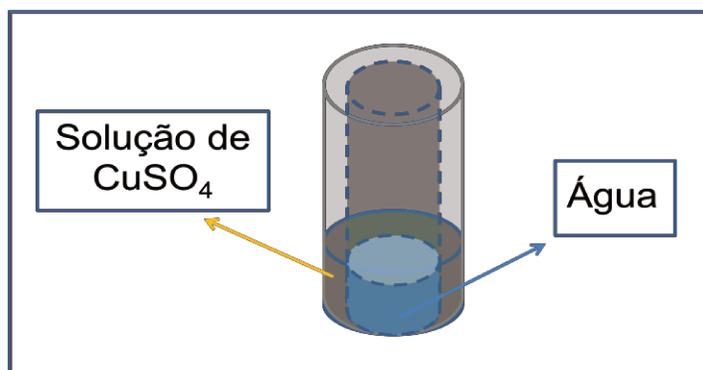


Figura III.2: Esquema da vidraria utilizada nas medidas de tempos de relaxação para duas populações distintas, hidrogênios de água deionizada e hidrogênios de água na presença de núcleo paramagnético.

III .2.3 – Sorção de água em amostra modelo

Procurou-se um sistema que absorvesse água progressivamente, sendo assim possível acompanhar a resposta do equipamento de ressonância magnética de baixo campo com relação aos hidrogênios das moléculas de água em ambientes diferentes. Observou-se que o macarrão atendia perfeitamente aos requisitos desejados.

Estudou-se a cinética de hidratação de amostras de macarrão do tipo espagete imersas em água deionizada, obtendo-se a cinética de sorção nas temperaturas de 25 e 60°C. Os experimentos foram realizados mergulhando-se oito cortes de macarrão de um centímetro cada, pesando $0,3520 \pm 0,0090$ g no tubo e adicionaram-se $0,5687 \pm 0,0200$ g de água deionizada. As curvas foram

então obtidas em intervalos de tempo até completarem-se três horas para cada um dos experimentos.

As amostras de macarrão foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Jeol JSM -6360 LV, onde foram obtidas imagens da superfície e da fratura das amostras.

III .2.4 – Estudo e preparação das amostras de rochas

Utilizando-se uma serra de baixa rotação, Isomet™ Buehler, cortaram-se amostras de carbonato e arenito nas dimensões de 5x5x10 mm cada. Após o corte, realizado na presença de água corrente, todas as amostras foram secas em estufa a 60°C pelo tempo mínimo de 2 dias. A Figura III.3 é uma imagem das amostras de rochas obtidas.

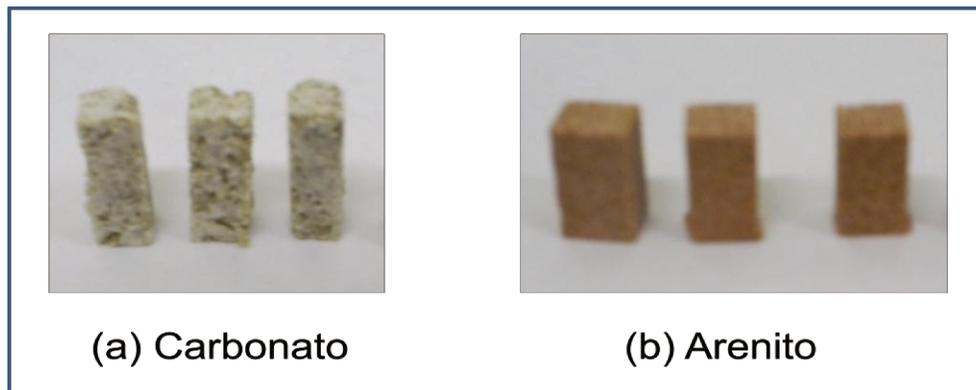


Figura III.3: Amostras de rochas de (a) carbonato e (b) arenito utilizadas nos experimentos de extração de óleo.

A fim de se estudar um método para a impregnação de água deionizada nas rochas, acompanhou-se a variação de massa sorvida para rochas de carbonato em função do tempo em diferentes casos.

Primeiramente as amostras foram deixadas em contato com água deionizada a 25°C por intervalos de tempos crescentes, entre 0 e 18 horas. Em

seguida, outras amostras foram deixadas pelo tempo de 48 horas em valores de temperaturas de 25 a 80°C.

Após esses resultados, notou-se que a impregnação de água era baixa, sendo necessária a impregnação por vácuo, utilizando o sistema de vidrarias apresentado na Figura III.4.

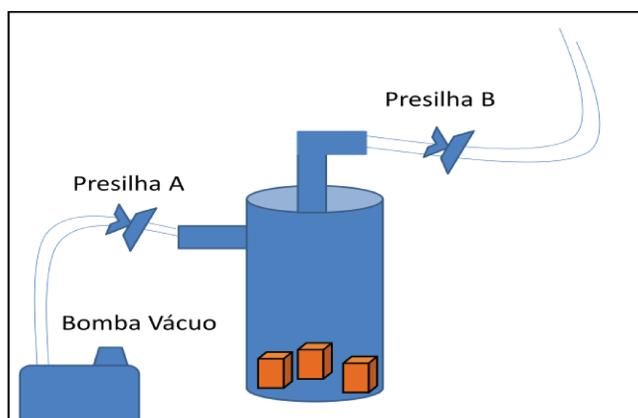


Figura III.4: Esquema do sistema utilizado para gerar vácuo nas amostras de rocha a fim de se aumentar a sorção de água nas mesmas.

Deixando-se a bomba, Dosivac DVR 140, ligada por 2 horas, obteve-se pressão baixa o suficiente, aproximadamente 0,015 mmHg, para se garantir que a maior parte dos gases presentes no interior dos poros fosse removida. Após esse intervalo de tempo, fechou-se então o vácuo com o auxílio da presilha A que liga a bomba a vidraria e abriu-se lentamente a presilha B para que houvesse uma lenta sorção da água pela rocha. O mesmo sistema foi utilizado na impregnação de rochas com petróleo.

As amostras de rochas utilizadas nos estudos de recuperação de petróleo foram secas em estufa a 60 °C para remoção de qualquer água presente em seu interior pelo tempo mínimo de 48 horas. Após esse tempo, foram então impregnadas com petróleo e deixadas em contato com 2 mL de cada uma das diferentes soluções contendo surfactantes e polímeros (fornecidas pelo grupo que estuda a recuperação avançada de petróleo). Um branco foi realizado deixando-se as rochas em contato apenas com água do mar sintética, a qual é utilizada no

preparo das demais soluções. Foram obtidos gráficos da cinética de troca (de óleo por solução aquosa) a 60 °C para as rochas em água do mar sintética e nas diferentes soluções.

A sorção de água nos poros das rochas também foi investigada gravimetricamente.

III .2.5 – Medidas dos tempos de relaxação

Os sistemas foram estudados no equipamento de ressonância magnética nuclear de baixo campo, Bruker Minispec mq series 20, no qual foram obtidas curvas de tempos de relaxação transversais (T_2). Em todos os casos, após a obtenção das curvas de tempo de relaxação, os dados foram processados utilizando o Software Neo MultiExp, o qual tem a função de aplicar a Transformada Inversa de Laplace. A transformada permite determinar as diversas populações de hidrogênios que apresentem tempos de relaxação diferentes.

CAPÍTULO IV – Resultados e Discussões

IV .1 – Estudo do parâmetro alfa

Utilizando-se o programa Microsoft Office Excel 2010 geraram-se duas curvas de decaimento exponencial dadas pela soma de duas exponenciais individuais, segundo a Tabela IV.1.

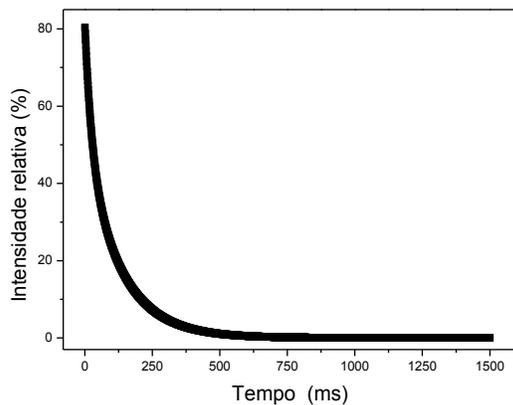
Tabela IV.1: Equações utilizadas nos estudos do parâmetro alfa.

Equação 1	$V(t) = 32e^{-t/25} + 50e^{-t/130}$
Equação 2	$V(t) = 10e^{-t/50} + 800e^{-t/1000}$

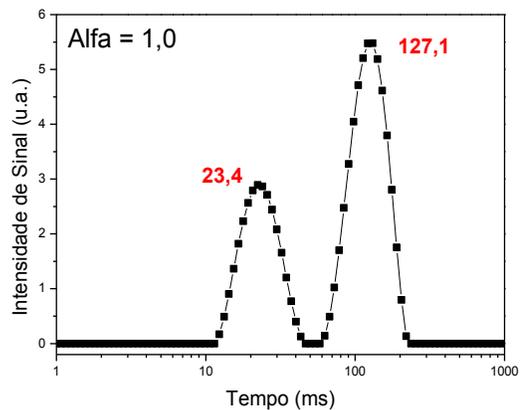
Simplesmente para efeito de comparação, supõem-se t em ms.

A partir das equações, foram geradas curvas de decaimento exponencial de segunda ordem. Tomando-se como exemplo a Equação 1, o valor V(t) terá contribuições da primeira exponencial, com decaimento característico de 25 ms, e da segunda, como decaimento de 130 ms.

Aplicando-se a Transformada Inversa de Laplace, pelo uso do Software Neo MultExp, nos gráficos de V(t) em função de t, é possível realizar-se a separação dessas exponenciais. Na Figura IV.1 apresenta-se o exemplo para a Equação1.



(a)



(b)

Figura IV.1: (a) Gráfico do decaimento exponencial observado para a Equação 1. (b) Gráfico obtido pela aplicação da Transformada Inversa de Laplace no gráfico (a). O parâmetro alfa utilizado foi 1.

Com relação à Transformada de Laplace, essa é muito utilizada em tratamento de dados em física e engenharia envolvendo análise de sistemas dinâmicos que possuam equações diferenciais e integrais. A partir de seu uso é possível passar um conjunto de dados do domínio do tempo para o domínio de frequências, sendo assim, o uso da Transformada Inversa de Laplace é capaz então de produzir efeito contrário, ou seja, passar dados do domínio frequência para o domínio tempo.

Nota-se então, que a Transformada Inversa de Laplace é capaz de separar um sinal de decaimento complexo nas diversas monoexponenciais que o compõe. Para os experimentos realizados, o uso dessa ferramenta será importante na separação das diferentes populações dos hidrogênios que relaxam com tempos distintos, sendo possível assim, a sua identificação.

O parâmetro alfa mencionado é um termo regularizador do Software utilizado na aplicação da Transformada Inversa de Laplace. Na Transformada, o resultado não assume nenhum tipo de restrição inicial com relação ao número de exponenciais que compõem os dados fornecidos pelo equipamento, sendo necessária assim a escolha do valor do termo regularizador alfa, a fim de se

eliminar as soluções errôneas do conjunto de dados. O software utilizado fornece uma série de valores de alfas, sendo necessária a escolha de um desses parâmetros pelo usuário.

Fez-se então um estudo exploratório para os valores de alfa aplicados nas duas equações da Tabela IV.1.

Apresenta-se na Figura IV.2 abaixo o gráfico obtido da aplicação da Transformada inversa de Laplace para os dados obtidos pela Equação 1. Na tabela IV.2 apresentam-se os valores obtidos para as duas populações em cada valor de alfa estudado.

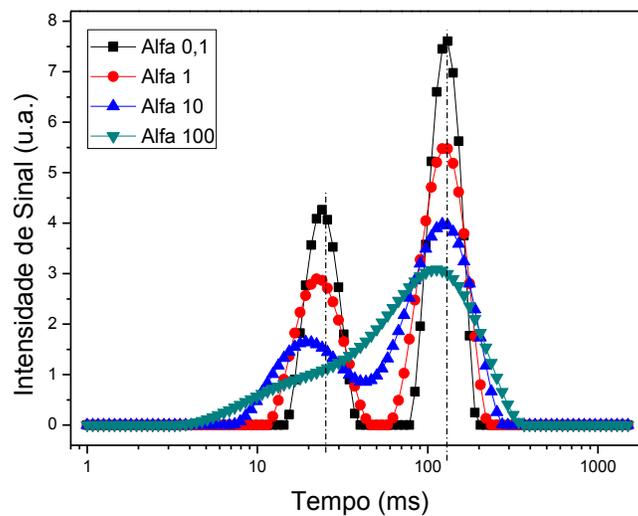


Figura IV.2: Gráfico obtido pela aplicação da Transformada Inversa de Laplace nos dados da Equação 1. As retas pontilhadas mostram os valores esperados segundo a equação aplicada.

Tabela IV.2: Valores dos tempos de relaxação T_2 para as duas populações observadas na Figura IV.2.

Valor de alfa (α)	Valores de T_2 (ms)	
	Primeiro sinal	Segundo sinal
0,1	24,0	129,9
1	22,2	126,1
10	19,8	124,9
100	-	113,3

O esperado é o aparecimento de duas regiões características, uma com intensidade de sinal em 25 ms e a outra em 130 ms, como mostrado pelas retas em pontilhado no gráfico da Figura IV.2. Analisando-se os valores de alfa empregados, notamos sua grande influência nos resultados obtidos. Para os valores de alfa de 0,1 e 1, é possível a distinção entre os dois sinais esperados com uma separação evidente entre eles. Já para o valor de alfa igual a 10, nota-se que o sinal de intensidade em 25 ms passa a afetar o sinal em 130 ms, havendo um desvio do valor correto esperado para o sinal de menor intensidade. Finalmente, para um alfa de 100, ocorre a total sobreposição entre os sinais e não é mais possível a visualização dos dois sinais presentes para cada uma das exponenciais. Essa sobreposição entre os sinais representa, na prática, perda de informações relevantes ao sistema de estudo. O valor de alfa escolhido também deve levar em conta o número de pontos na parte superior da gaussiana, de modo que essa região possua um número suficiente de pontos conferindo-lhe um aspecto levemente acentuado.

Esses dados nos levam a compreender que o uso do alfa está diretamente relacionado ao número de sinais que serão observados após a aplicação da Transformada Inversa de Laplace. Isso faz com que a escolha do valor de alfa seja dada através de conhecimento prévio, ou ao menos parcial, do número de populações presentes na amostra.

Fazendo-se estudo semelhante para a curva de decaimento obtida pela Equação 2, obtemos a Figura IV.3 abaixo.

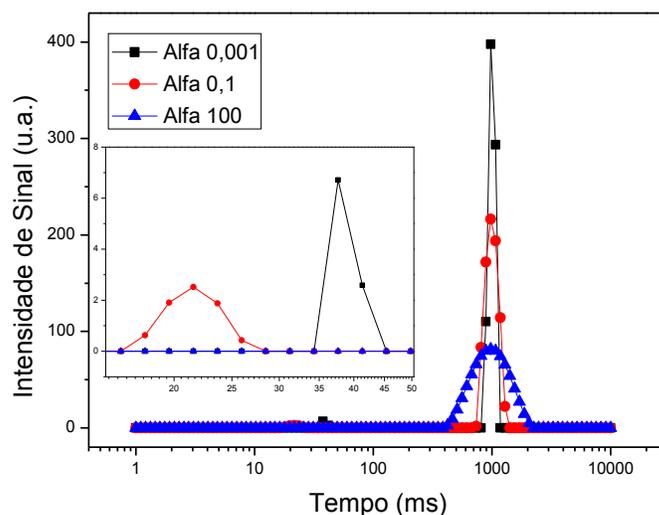


Figura IV.3: Gráfico obtido pela aplicação da Transformada Inversa de Laplace nos dados da Equação 2.

Nesse caso, apesar da exponencial de decaimento ser de segunda ordem, nota-se que ocorre praticamente o desaparecimento da população com tempo de relaxação de 50 ms. Com um aumento na região entre 10 e 50 ms, apresentado no interior do gráfico da Figura IV.3, percebe-se que a população mencionada apresenta grande erro com relação ao valor de 50 ms esperado, obtendo-se 21 ms para alfa igual à 0,001, 38 ms para alfa igual à 1 e nem mesmo aparece para alfa igual à 100. Isso ocorre devido à pequena contribuição dessa exponencial para o decaimento como um todo. Analisando-se a Equação 2 utilizada na obtenção desse dados, podemos ver que o fator que multiplica a primeira exponencial é 10, enquanto o fator que multiplica a segunda exponencial é 800, fazendo com que o sinal de menor contribuição seja mascarado pelo de maior contribuição.

Isso nos leva a interpretar que no caso de experimentos com populações de diferentes valores de relaxação e que apresentarem grandes diferenças em suas quantidades na amostra, poderá haver perda de informação das populações menores devido sua menor contribuição ao sinal obtido.

IV.2 – Estudos do parâmetro alfa por soluções paramagnéticas

No intuito de se obter medidas experimentais para o estudo dos valores de parâmetros alfa utilizados, prepararam-se soluções de sulfato de cobre em diferentes concentrações para a redução nos valores de tempo de relaxação. Isto ocorre devido ao paramagnetismo dos cátions de cobre em solução. Esse caráter induz o surgimento de campos magnéticos locais, os quais, ao interagirem com o sistema de spins nucleares dos núcleos de hidrogênio da água, fazem com que a relaxação ocorra mais rapidamente, diminuindo o valor de T_2 dessas amostras.

Obtiveram-se as curvas de relaxação para as 8 soluções de sulfato de cobre preparadas e após a aplicação da Transformada Inversa de Laplace encontraram-se seus respectivos valores de tempo de relaxação. Gerou-se então o gráfico da Figura IV.4, onde se mostra como esses valores variaram com a concentração do sal.

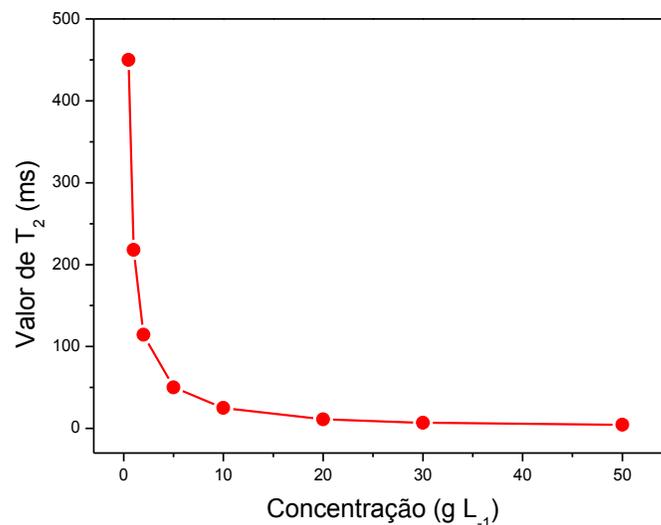
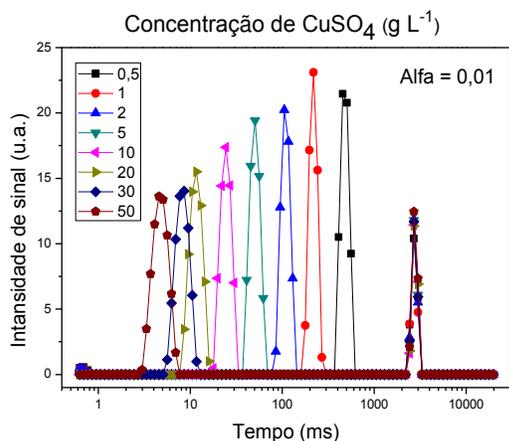


Figura IV.4: Gráfico da variação nos tempo de relaxação dos hidrogênios da água, em função da concentração de sulfato de cobre. Nos experimentos utilizou-se alfa igual a 1.

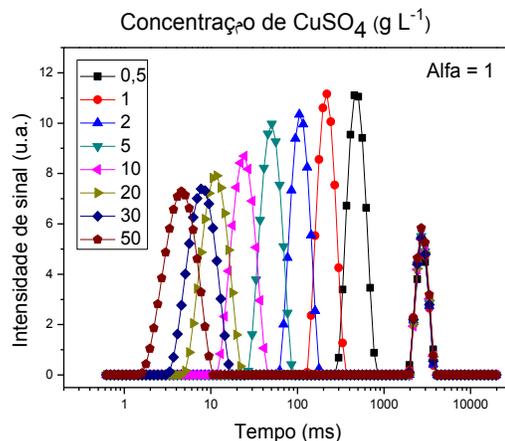
Percebe-se aqui um comportamento exponencial entre os valores de tempo de relaxação com a concentração de sulfato de cobre. O tempo de relaxação da água pura a 25°C é de aproximadamente 2700 ms. Com a adição de sulfato de cobre na concentração de 0,5 g L⁻¹, o valor do tempo de relaxação é reduzido em 6 vezes e , quando a concentração é de 50 g L⁻¹, a redução no valor de T₂ chega a 600 vezes em relação a água deionizada.

Analisou-se então a resposta do equipamento frente a duas populações com tempos de relaxação diferentes, onde se utilizou um tubo de diâmetro maior com cada uma das soluções de sulfato de cobre e outro tubo de diâmetro menor com água deionizada colocado dentro do primeiro, como esquematizado na Figura III.2. Pode-se observar aqui a resposta do equipamento frente à presença de populações com diferentes valores de relaxação e estudar a influência de alfa num sistema experimental.

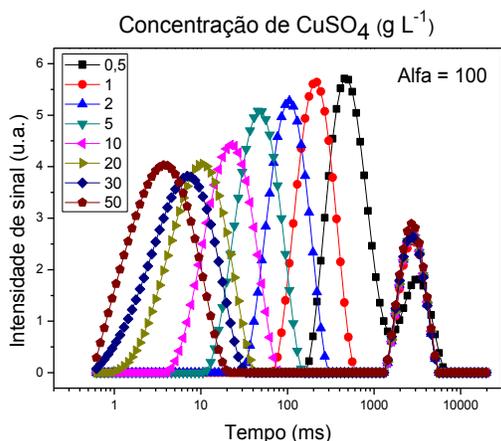
A sequência de gráficos na Figura IV.5 abaixo representa uma série de valores de alfa utilizados e como isso afeta a separação das populações de água (valores de tempos de relaxação em 2700ms) e solução de sulfato de cobre (valores variáveis de tempos de relaxação).



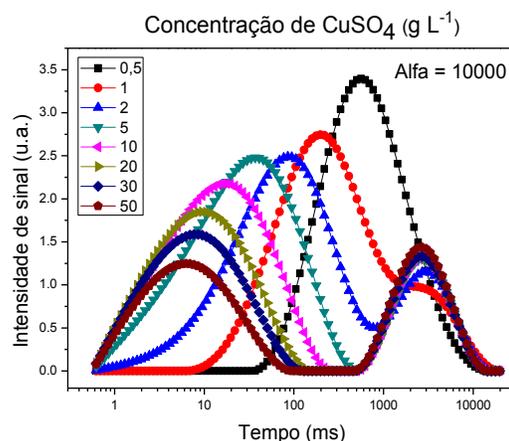
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura IV.5: Gráficos para estudo da influência do parâmetro alfa de ajuste nas duas populações de água (pura e com de sulfato de cobre) presentes nos tubos de RMN. Alfa = (a) 0,01; (b) 1; (c) 100; (d) 10000.

Com relação aos dados apresentados acima, podemos notar a grande dependência do sinal obtido em função do valor de alfa utilizado. Valores muito baixos de alfa fornecem curvas com picos formados por número muito pequeno de pontos, o que pode causar erros na análise dos dados. Para alfa igual a 100, nota-se que começa a ocorrer uma sobreposição dos sinais para a água e para a solução de sulfato de cobre $0,5 \text{ g L}^{-1}$, as quais possuem valores de relaxação de 2700 e 450 ms, respectivamente. Usando um alfa de 10000, essa sobreposição

ocorre até o valor de concentração de 2g.L^{-1} de sulfato de cobre, em que o valor de relaxação para essa amostra é de 115 ms, ou seja, utilizando-se esse valor de alfa, ficaria inviável a separação de populações com diferença de tempos de relaxação menores que 20 vezes.

Esse estudo nos leva a considerar que a escolha de alfa deve ser feita com determinado conhecimento prévio da amostra e das populações de maior interesse que se deseja determinar ou analisar. No caso dessas soluções de sulfato de cobre, percebe-se que valores de alfa entre 1 e 10 são suficientes para a confiança esperada dos ensaios e não se tem perda de informação por sobreposição de sinais.

IV .3 – Estudo sobre cinética de sorção de água em amostra modelo

Através de medidas de tempo de relaxação, estudou-se a cinética de sorção de água em matrizes de macarrão nas temperaturas de 25 e 60° C. Procurou-se inicialmente um valor de alfa que apresentasse coerência com o número de populações esperado para esses experimentos. No gráfico da Figura IV.6 comparam-se as curvas de populações obtidas para diferentes valores de alfa utilizados para uma amostra de macarrão deixada em água deionizada a 60° C por 60 minutos.

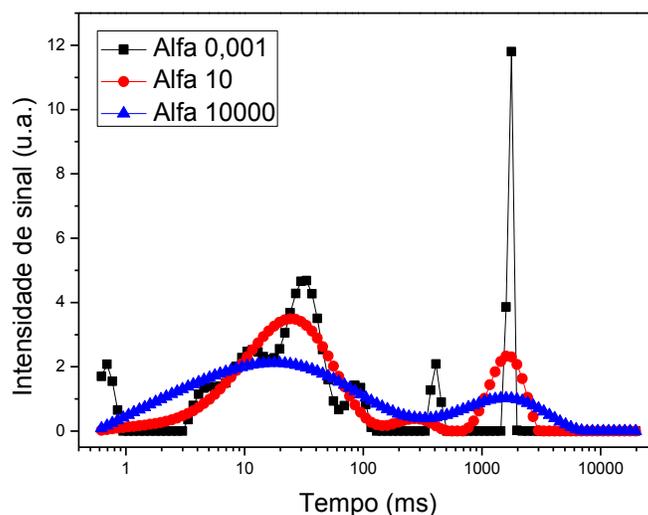


Figura IV.6: Gráfico para comparação dos valores de alfa para uma amostra de macarrão a 60° C em água durante 60 minutos.

Para um valor de alfa muito baixo, nota-se o aparecimento de várias populações, as quais são formadas por pequena quantidade de pontos, superestimando o ajuste e fornecendo dados não confiáveis como surgimento de populações inexistentes. Por outro lado, valores muito grandes de alfa levam a um grande alargamento dos sinais, indicando uma sobreposição de várias populações para o fornecimento de um valor médio de tempo de relaxação. Já com relação ao valor de alfa igual a 10, obtém-se um meio termo entre as descrições acima, levando-nos, portanto, a adotá-lo para todas as medidas realizadas com respeito às amostras de macarrão em água.

Outra característica importante na decisão de se usar alfa igual a 10 foi aplicar log nos valores de tempo das curvas de decaimento obtidas, o que melhora a visualização das componentes que contribuem com o decaimento do sinal (Figura IV.7).

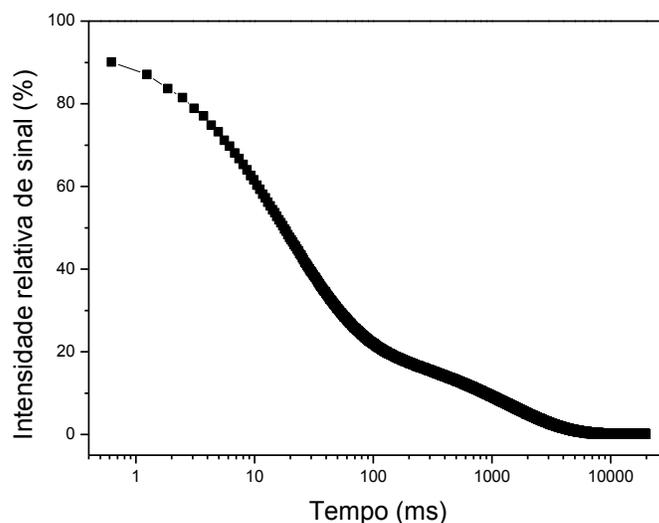


Figura IV.7: Gráfico da curva de decaimento para amostra de macarrão a 60° C em água deionizada durante 60 minutos. O gráfico log x log melhora a visualização da função de decaimento.

A partir do gráfico é possível notar claramente diferentes regiões de decaimento, uma primeira região compreendida entre 0 e 100 ms e outra entre 100 e 5000 ms. A percepção dessas regiões reafirma o uso do valor de alfa utilizado como sendo de 10.

Na Figura IV.8 estão apresentadas as curvas referentes ao decaimento da intensidade de magnetização em função tempo para amostras do macarrão, que ficaram em contato com água deionizada pelo tempo total de 180 minutos, nas temperaturas de 25 e 60° C. Nas curvas também foi aplicado log nos valores de tempo para melhor visualização das populações que contribuem para o decaimento.

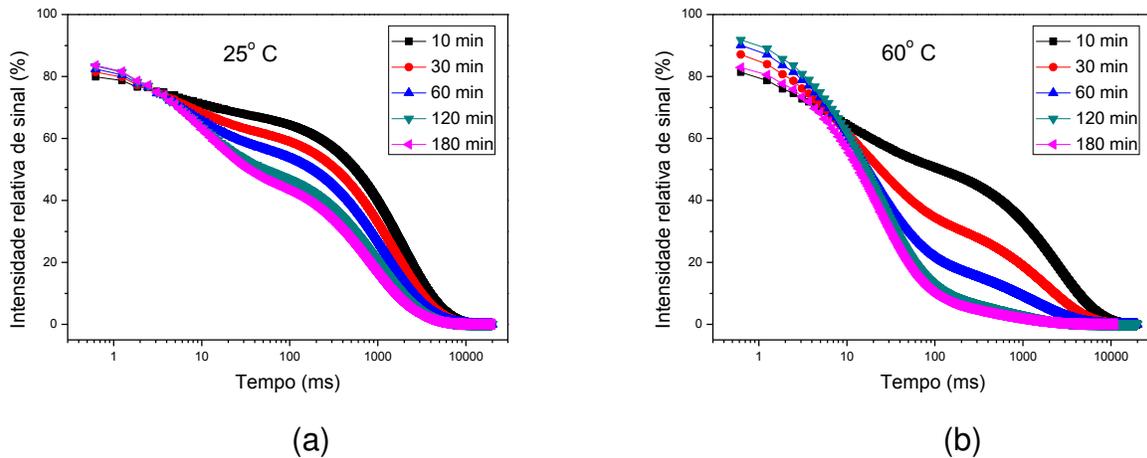


Figura IV.8: Curvas referentes ao decaimento da intensidade de magnetização para as amostras de macarrão em (a) 25° C e (b) 60° C em função do tempo de exposição à água.

A partir dos gráficos apresentados na Figura IV.8, já é possível perceber como a exponencial referente à população com tempo de relaxação entre 0 e 100 ms, passa a ter uma maior contribuição para o sinal de decaimento com o passar do tempo de experimento, enquanto a exponencial de menor decaimento, acima de 1000 ms, tem sua contribuição diminuída.

A partir desses dados é possível aplicar-se então a Transformada Inversa de Laplace e se obter as populações de hidrogênios presentes no sistema. A Figura IV.9 mostra as populações encontradas e a variação de intensidade das mesmas com o tempo de permanência da amostra com água.

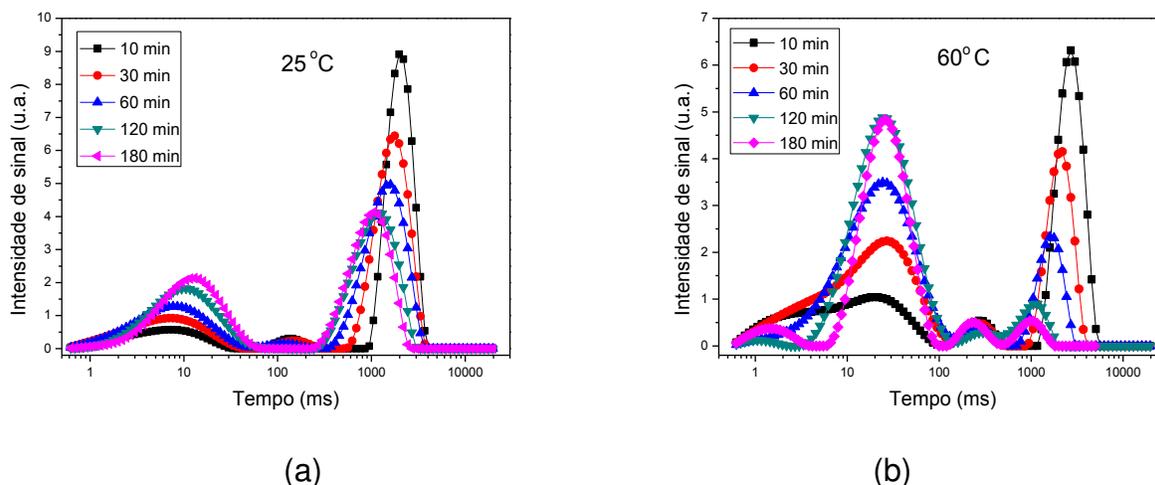


Figura IV.9: Populações observadas para macarrão em água deionizada à (a) 25°C e (b) 60°C.

As populações com maior intensidade e também maiores valores de tempo de relaxação correspondem a água livre (tempos maiores que 1000 ms) que esta externa ao macarrão, enquanto as populações de menores intensidades e também menores valores de tempo de relaxação, correspondem a hidrogênios em ambientes químicos de menor mobilidade. Estes hidrogênios, na maior parte, estão relacionados com moléculas de água em regiões confinadas ou até mesmo moléculas de água ligadas às superfícies dos grânulos de amido. A relaxação em tempos menores (próximos de 10 ms), também pode estar relacionada com os hidrogênios dos carboidratos do macarrão.

Observa-se a partir dos gráficos da Figura IV.9 o aparecimento de três populações de hidrogênios. A primeira com um tempo entre 8 e 25 ms que aumenta de intensidade com o passar do tempo, uma população intermediária, com valores de intensidades praticamente constantes entre 116 e 278 ms, e uma população com valores entre 1000 e 2700 ms que tem sua intensidade de sinal diminuída com o passar do tempo. É importante observar que as bandas sofrem deslocamentos na medida em que ocorre o intumescimento das fibras de amido do macarrão.

A partir dos dados dos gráficos da Figura IV.9, geraram-se gráficos relacionando a intensidade do sinal das populações de maior e menor valores de tempo de relaxação em cada uma das temperaturas estudadas (Figura IV.10).

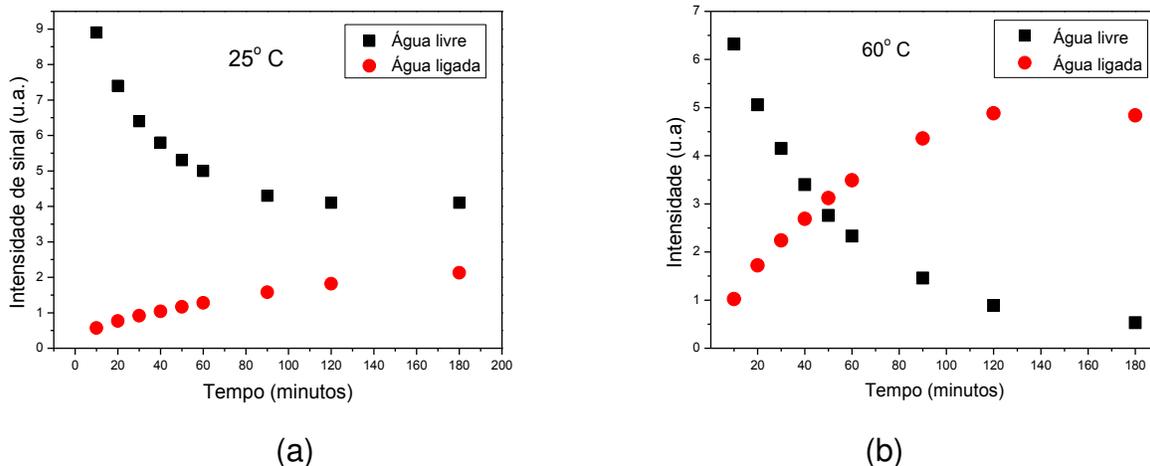


Figura IV.10: Gráficos das variações nas intensidades dos sinais referentes à água ligada e à água livre em amostras de macarrão, nas temperaturas de (a) 25°C e (b) 60°C.

A evidente conversão da forma livre da água para a ligada pode ser verificada na simetria das curvas. Com o passar do tempo, a água que antes molhava o macarrão apenas superficialmente, chamada de água livre, passa então a ocupá-lo interiormente, ocorrendo assim, uma conversão em água ligada, a qual possui um menor tempo de relaxação devido a mobilidade imposta as moléculas de água num ambiente confinado. Nos gráficos da Figura IV.10 fica evidente essa troca de ambiente químico sofrida pelas moléculas de água. Na maior temperatura nota-se que esse processo é mais rápido e em aproximadamente 50 minutos já há uma inversão na intensidade dos sinais, ou seja, as moléculas de água no interior do macarrão possuem maior contribuição para o sinal obtido. Em 25°C, o tempo de experimento de 3 horas, não é suficiente para que a mesma inversão ocorra, porém, as curvas possuem uma mesma tendência em ambas às temperaturas.

No intuito de se determinar a população intermediária (com valores de relaxação entre 116 e 278 ms) obteve-se uma curva de decaimento para o macarrão a 60°C após remoção da água que ainda restava (circundante) ao seu redor ao final do experimento de 3 horas e comparou-se com a curva de

decaimento antes da remoção desta água circundante para a mesma amostra. Na Figura IV.11 representa-se um esquema do experimento realizado e na Figura IV.12 tem-se o gráfico obtido para as populações de hidrogénios antes e depois da remoção da água circundante ao macarrão.

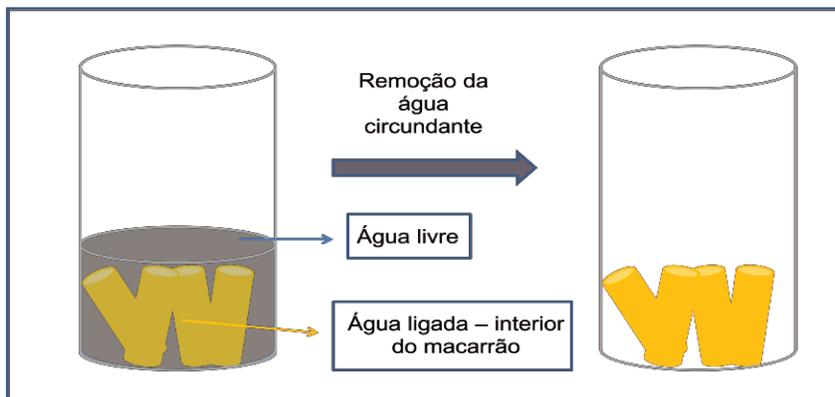


Figura IV.11: Esquema do experimento realizado para a caracterização das populações presentes nas amostras de macarrão. Representam-se também as populações de água ligada e livre ao macarrão.

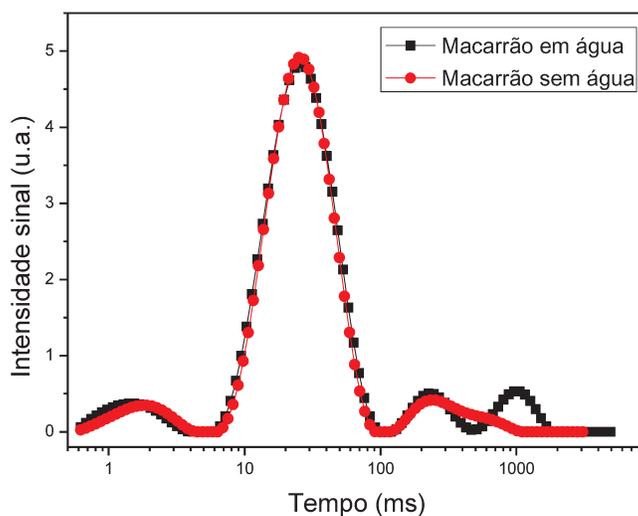


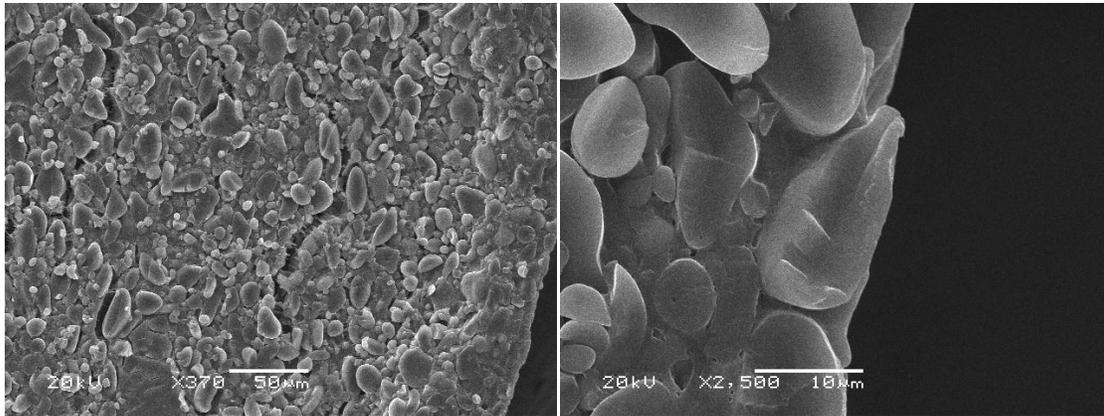
Figura IV.12: Gráfico comparativo entre macarrão imerso em água após 3 horas de experimento e macarrão intumescido durante 3 horas a 60°C sem excesso de água.

Com a retirada da água ainda em contato com o macarrão, garantimos que as populações que aparecem na curva em vermelho da Figura IV.12 são relativas apenas aos hidrogênios da água no interior do macarrão e aos próprios hidrogênios do carboidrato. Como a população que aparece por volta de 230 ms não sofre grandes alterações em intensidade ou em valores de tempo de relaxação, propõem-se que esta população pertença aos hidrogênios do carboidrato que constituem o macarrão e que estão em contato com a interface aquosa.

Esse experimento nos deixa claro também que o pico de maior valor de tempos de relaxação realmente pertence à água livre molhando o macarrão, pois sua retirada resulta no desaparecimento deste sinal.

Nota-se também uma diminuição no valor de tempo de relaxação da água livre para os dois casos, o que acontece provavelmente devido a solubilização de moléculas de carboidrato na solução, provocando assim uma diminuição no tempo de relaxação de 2700 para uma faixa de 950 ms após a permanência do macarrão por 3 horas em contato com a água a 25°C. Na temperatura de 60°C, essa diminuição é ainda maior, pois nota-se que o valor de T_2 de água pura, passa de 5060 ms, para 830 ms após as 3 horas de contato do macarrão com a água. A diminuição de T_2 das moléculas de água pela presença de solutos contendo grupos hidroxilas, é claramente observada em soluções aquosas de carboidratos.[41]

A fim de se verificar a presença de poros ou estruturas similares nas amostras de macarrão, analisaram-se as amostras em microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram obtidas imagens da superfície das amostras e de suas fraturas transversais. A Figura IV.13 mostra as imagens obtidas da fratura da amostra em duas diferentes magnificações.



(a)

(b)

Figura IV.13: Imagens obtidas por MEV da amostra de macarrão, com aumentos de (a) 370 e (b) 2500 vezes.

As imagens mostram que o que se tem realmente nas amostras de macarrão em sua maior parte são aglomerados de carboidratos na forma de ovóides que se sobrepõem uns aos outros, formando alguns tipos de interstícios e canais, onde ocorre a provável sorção e ligação de moléculas de água. Certamente, o intumescimento dos grãos também responde pela população de moléculas de água não livres. [42]

IV .4 – Estudo da sorção de água nas rochas

Inicialmente realizou-se um estudo do método a ser utilizado na impregnação de água utilizando-se as rochas de carbonato. A cinética de incorporação de água a 25°C nessas rochas revelou-se muito lenta, e após 18 horas de exposição da rocha com água deionizada, o aumento de massa foi pouco superior a 2%, como apresentado na Figura IV.14.

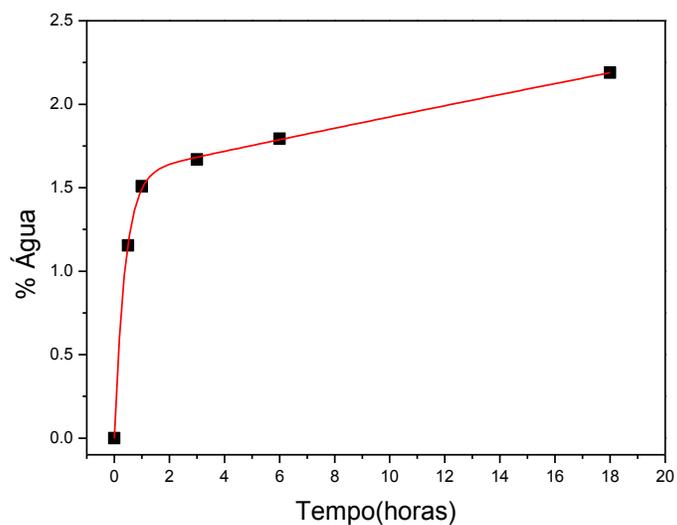


Figura IV.14: Gráfico da variação de massa de água sorvida pela rocha de carbonato em função do tempo em horas na temperatura de 25° C.

Devido à baixa sorção de água obtida por tal método, nova tentativa foi realizada, deixando-se as amostras em água deionizada pelo tempo fixo de 2 horas, porém, em diferentes valores de temperatura, Figura IV.15.

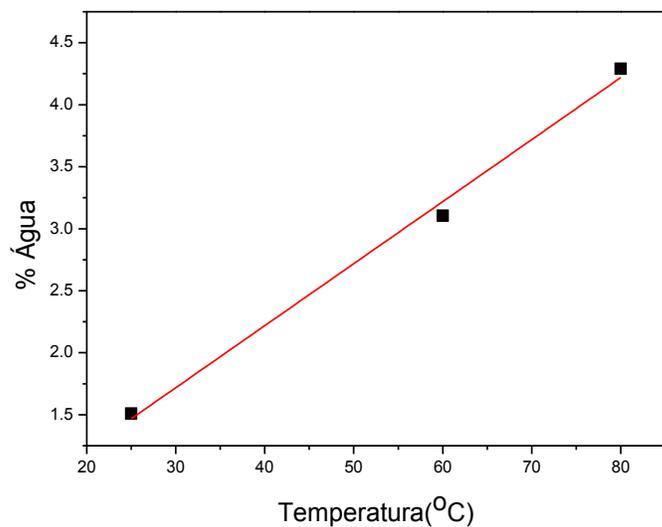


Figura IV.15: Gráfico da variação de massa de água sorvida em diferentes temperaturas para tempo de exposição de 2 horas.

Nota-se um aumento significativo no aumento de massa quando a temperatura é mantido em 80°C, chegando a valores acima de 4%. Optou-se, porém, por utilizar o sistema da Figura III.4, em que o vácuo é capaz de retirar os gases presentes no interior dos poros das rochas, levando assim a um aumento de massa de água sorvida para cerca de 6% para o carbonato. Chegamos à conclusão que a incorporação de água nesta extensão corresponde à saturação dos poros. Aplicando-se o mesmo método para as rochas de arenito, estudou-se a sorção de água em rochas de dois tamanhos de poros diferentes, obtendo-se o percentual apresentado na Tabela IV.3.

Tabela IV.3: Valores de sorção de água em porcentagem utilizando-se o sistema de vácuo.

Tipo de rocha	% de sorção de água $\% = \frac{(M-m)100\%*}{M}$
Carbonato	6
Arenito – menor porosidade	9
Arenito – Maior porosidade	12

*Onde “M” é a massa da rocha impregnada com água e “m” é a massa da rocha seca.

Devido à eficiência obtida, tal método foi mantido para impregnação tanto de água quanto de petróleo. A aplicação do método mostrou que a massa final impregnada nos experimentos, tanto com água, quanto com petróleo, foi a mesma, indicando a saturação dos poros da rocha.

IV .5 – Considerações gerais sobre Arenitos e Carbonatos

Baseando-se nos estudos de alfa realizados previamente e dada a complexidade no tratamento dos dados para as curvas de populações obtidas

para as amostras de rochas, utilizou-se valor de alfa igual a 1 em todos os casos estudados.

Inicialmente, realizou-se um estudo com amostras de carbonato para se determinar como seria a obtenção das curvas de relaxação para as rochas. Numa primeira medida, a amostra impregnada com água foi retirada do frasco com água, levada diretamente ao equipamento e obtida sua curva de decaimento. Após realização dessa medida a rocha foi seca superficialmente utilizando-se papel absorvente para a remoção do excesso de água e nova curva foi obtida, Figura IV.16.

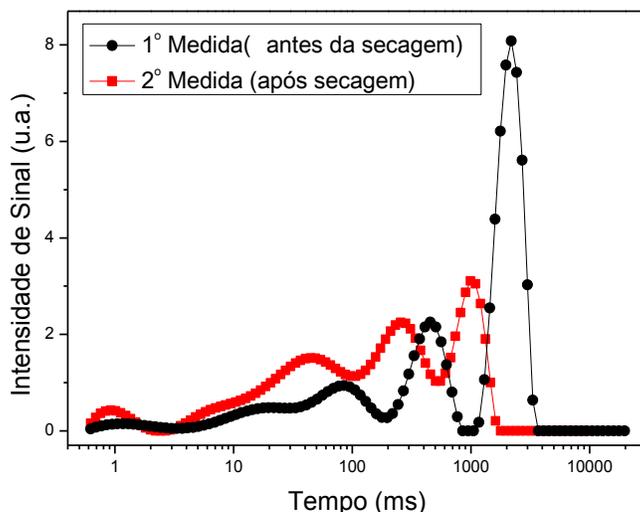


Figura IV.16: Gráfico para comparação de população de tempos de relaxação entre os métodos utilizados (com ou sem excesso de água superficial) na obtenção das curvas de decaimento para carbonato impregnado com água deionizada.

Nota-se pelo gráfico da Figura IV.16 que no caso da amostra que não teve o excesso de água removida de seu exterior, surge uma população de grande valor de T_2 e também grande intensidade devido essas moléculas de água superficiais, as quais estão mais livre e em grande quantidade.

Como discutido com relação ao gráfico da Figura IV.3, a presença de uma população de grande contribuição para o sinal de decaimento passa a interferir

nas demais, fazendo com que ocorra perda de informação. Analisando-se a Figura IV.16, podemos notar que efeito semelhante ocorre para a rocha impregnada com água quando não se remove o excesso de água em seu exterior. A população de água externa é tão maior que mascara o sinal das populações internas da rocha. Já quando a amostra de rocha tem esse excesso de água em seu exterior removido, melhora-se a definição das populações presentes em seu interior e ganha-se informações sobre o sistema.

Essa comparação mostra então que secar a amostra superficialmente é mais eficaz para se atender os objetivos experimentais, sendo este mantido em todas as análises envolvendo rochas.

Na intenção de se estudar a reprodutibilidade e homogeneidade das amostras de rochas utilizadas, foram obtidas curvas de relaxação para 4 amostras de carbonato e de arenito impregnadas com água deionizada, Figuras IV.17 e IV.18.

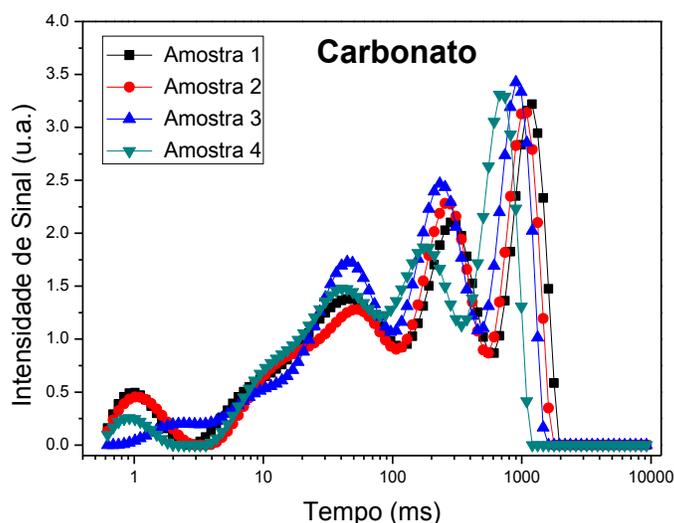


Figura IV.17: Gráfico de distribuição de tempos de relaxação para amostras de carbonato, onde nota-se um padrão entre as populações de hidrogênios das amostras.

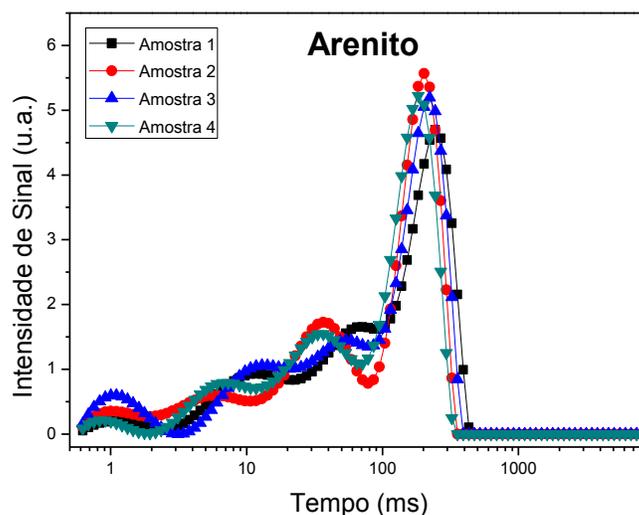


Figura IV.18: Gráfico de distribuição de tempos de relaxação para amostras de arenito de menor porosidade, onde nota-se um padrão entre as populações de hidrogênios das amostras.

A partir dos gráficos das Figuras IV.17 e IV.18, nota-se que há certo padrão com relação às populações de hidrogênios presentes nas amostras de rochas impregnadas com água deionizada. No entanto, como esperado para testemunhos, a distribuição de poros na amostra varia significativamente. Assim, apesar de todos os ensaios terem sido feitos com o mesmo bloco de rocha, os pedaços que foram cortados, que formam as quatro amostras, apresentam diferenças em relação aos tempos de relaxação da água incorporada. Isto está diretamente associado com a distribuição do tamanho de poros. Esta é uma limitação que não pode ser contornada em estudos em replicatas.

Tanto para carbonato, quanto para arenito, é observado o aparecimento de uma população de maior intensidade e de maior valor de tempo de relaxação (por volta de 970 e 210 ms, respectivamente), correspondente às moléculas de água livre no interior dos poros. Em menores valores de relaxação e também com menores intensidades, aparece um conjunto de 3 populações, as quais estão relacionadas as populações de hidrogênios ligadas a superfície dos poros.

Enquanto para as amostras de carbonato, o valor de maior intensidade ocorre próximo a um tempo de relaxação de 1000 ms, para os arenitos, essa população mais livre aparece por volta de 200 ms. A fim de se comparar o comportamento da água no interior dessas rochas, gerou-se um gráfico com as curvas de um arenito e de um carbonato na Figura IV.19.

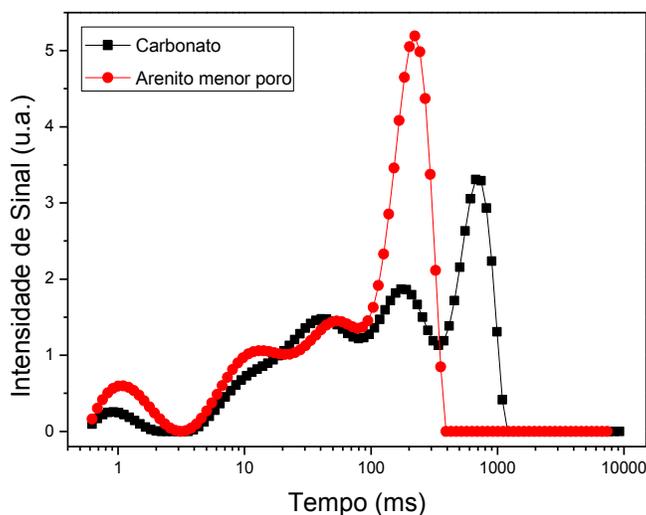


Figura IV.19: Gráfico comparativo das populações de tempos de relaxação de água impregnada em carbonato e em arenito de menor porosidade.

A menor intensidade de sinal conferida à água livre no interior dos poros para o carbonato em relação ao arenito esta de acordo com os resultados gravimétricos apresentados na Tabela IV.3, ou seja, a menor quantidade de água sorvida pela rocha de carbonato lhe confere um menor valor de intensidade de sinal quando comparado ao arenito. O maior valor de T_2 para o carbonato (próximo de 1000 ms) indica que a água livre no interior dos seus poros esta mais móvel que no arenito, ou seja, seus poros são maiores, conferindo um menor tempo de correlação para essas moléculas e fazendo com que o tempo de relaxação seja maior. Essa diferença também pode estar relacionada a diferenças de molhabilidade das superfícies das rochas, pois, uma superfície que tenham menor atração por moléculas de água irá lhes conferir maior mobilidade, fornecendo valores de T_2 maiores.

Nota-se também que o segundo maior valor de tempo de relaxação para o carbonato, por volta de 200 ms, coincide com a população atribuída como sendo de água livre para as rochas de arenito, o que pode ser um indicio de que as rochas de carbonato apresentem duas populações de águas livres, característica de dois tamanhos de poros mais pronunciados na amostra.

Comparando-se graficamente as curvas obtidas para as amostras de arenitos de maior e menor poro, obtém-se a Figura IV.20.

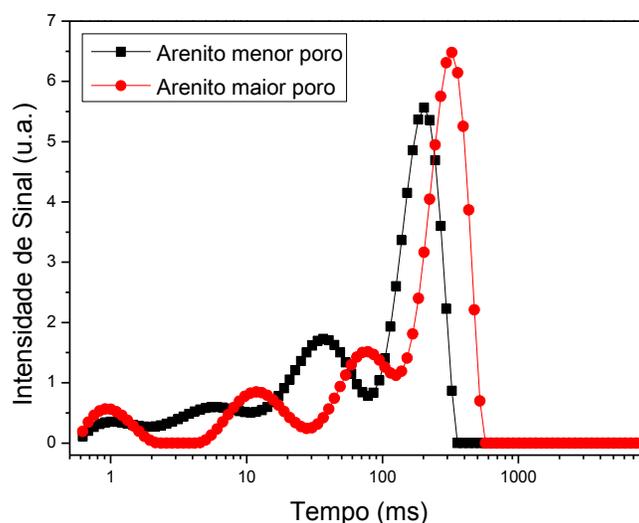


Figura IV.20: Comparação entre as populações de tempos de relaxação encontradas em arenitos de maiores e menores poros.

A partir do gráfico nota-se que no arenito de maior poro, as moléculas de água apresentam maior mobilidade indicada pelo maior tempo de relaxação. Para a população da água mais livre, enquanto o tempo de relaxação para as rochas de menores poros ocorre entre 185 e 245 ms, para as rochas de arenitos de maiores poros esse tempo fica entre 295 e 345 ms. Aqui também, a maior intensidade do sinal é entendida como uma maior quantidade de água sorvida pelo arenito de maior poro.

Ainda no intuito de se estudar a reprodutibilidade dos ensaios, foi obtida a curva de decaimento para uma rocha de arenito de menor poro impregnada com

água. Feito isso, ela foi seca em estufa a 60°C por 24 horas e então realizou-se nova impregnação (nos dois casos, usando vácuo) e a obtenção de nova curva de decaimento. Os resultados obtidos pela primeira e segunda impregnação dessa rocha de arenito estão na Figura IV.21.

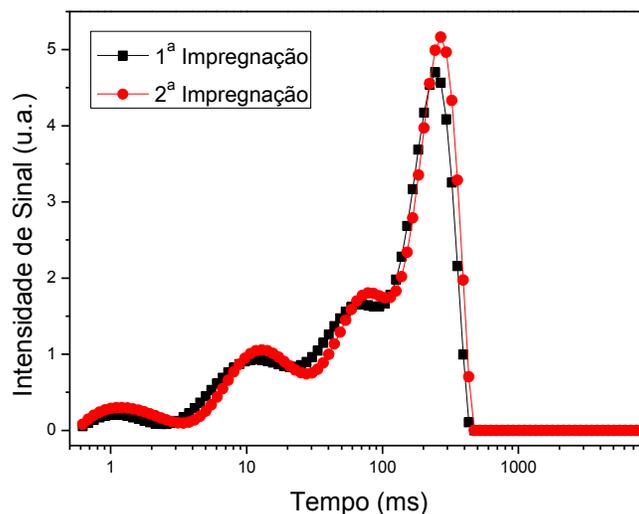


Figura IV.21: Gráfico de distribuição de tempos de relaxação para água incorporada em arenito (menor poro). A mesma amostra foi seca, submetida à vácuo e feita a sorção de água por duas vezes a fim de avaliar a reprodutibilidade de todo o processo.

Podemos notar que mesmo após a remoção da água do interior dos poros pela secagem em estufa e sua posterior reimpregnação, a característica das populações encontradas permanece constante, indicando alta reprodutibilidade do método como todo.

A presença da amostra no interior do campo magnético aplicado pelo equipamento já é suficiente para perturbar sua homogeneidade, devido aos próprios spins das moléculas de água. Obteve-se então curva de decaimento para uma amostra de carbonato impregnado com água, a qual foi posteriormente removida do tudo de RMN, invertida em 180°, recolocada no tubo e obtida nova curva de relaxação. O objetivo do experimento foi de visualizar diferenças nos sinais de relaxação devido à orientação da amostra no interior do campo

magnético aplicado. A Figura IV.22 apresenta os dados obtidos nessas duas medidas após a aplicação da Transformada Inversa de Laplace.

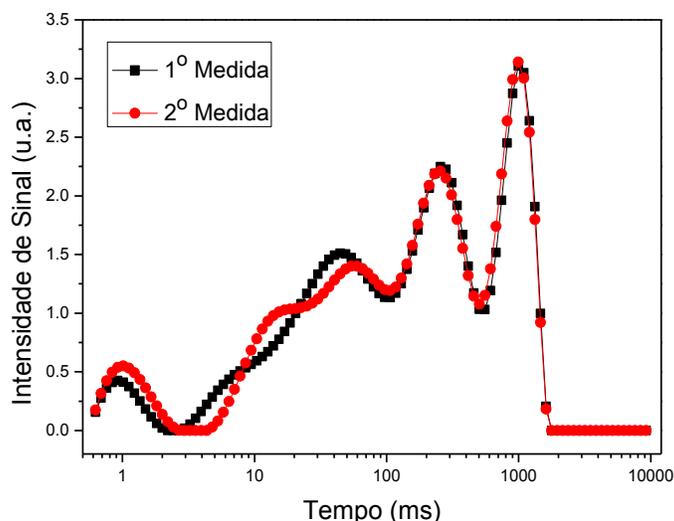


Figura IV.22: Gráfico comparativo das populações de tempos de relaxação entre mesma amostra de carbonato em diferentes orientações no tubo de RMN – (0 e 180°).

Os dados fornecem informação suficiente para se afirmar que a perturbação da amostra no campo magnético produz certa modificação no resultado obtido, o que ocorre devido a alterações provocadas na homogeneidade do campo magnético. Assim, como as amostras foram removidas e recolocadas várias vezes no tubo de amostra, procurou-se nos estudos mantê-las sempre na mesma orientação.

IV .6 – Estudos com rochas de arenito

A partir desses resultados preliminares de comparação entre rochas de carbonato e arenitos de diferentes tamanhos de poros, iniciou-se então a impregnação de petróleo nas rochas de carbonato e nas de arenito de menor porosidade. As rochas de arenito de maior porosidade apresentaram-se muito

quebradiças no momento do corte, dificultando a obtenção de número suficiente dessas amostras para os estudos de extração de petróleo.

Após a impregnação com petróleo, as amostras foram deixadas imersas em soluções aquosas contendo sais na mesma concentração da água do mar (solução preparada em laboratório e chamada de água do mar sintética) contendo poliacrilamida (PAM) e para comparação, em uma combinação de dois surfactantes (um deles Triton X-100) preparadas em água do mar sintética, como apresentado na Tabela IV.4.

Tabela IV.4: Valores de concentração de surfactantes e polímeros para cada solução.

Solução	Polímero PAM (%m/m)	Surfactante 1	Surfactante 1 : Triton X-100 Concentração (10^{-2} mol L ⁻¹)
1	0,05	SB 3-16	9:1
2	0,05	ImS 3-5,7	5:5
3	0,05	ImS 3-16	9:1
4	0,05	ImS 3-14	5:5
5	0,05	ImS 3-16	5:5

A concentração final de surfactantes nas soluções foi mantida constante e igual a 1×10^{-2} mol L⁻¹, sendo variada apenas a razão entre suas proporções. A solução 1, por exemplo, é composta por 9×10^{-3} mol L⁻¹ de SB 3-16 e 1×10^{-3} mol L⁻¹ de Triton X-100, totalizando uma concentração final de surfactantes de 1×10^{-2} mol L⁻¹.

A poliacrilamida, de massa 5×10^6 g mol⁻¹, é utilizada para se obter a viscosidade desejada das soluções. Na Figura IV.23, apresenta-se a estrutura dos surfactantes utilizados no estudo.

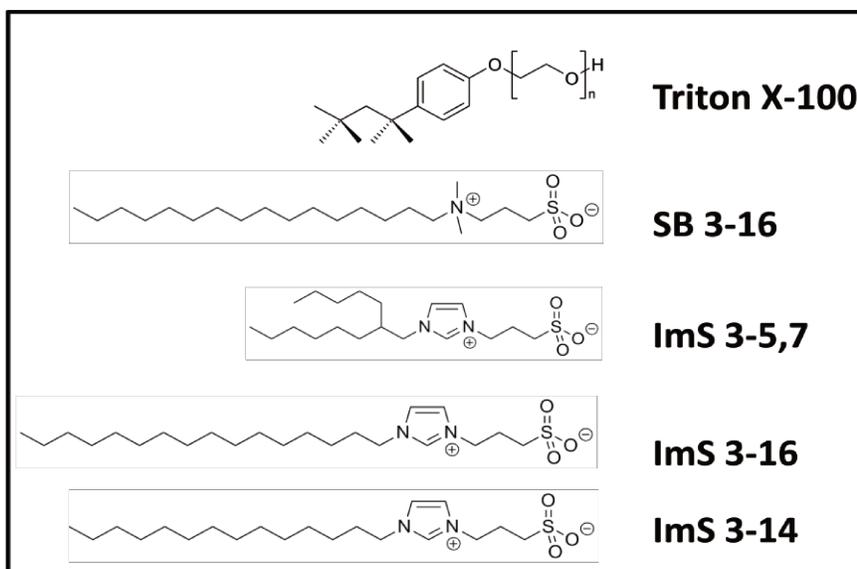


Figura IV.23: Estruturas dos surfactantes utilizados nas soluções estudadas.

Após a impregnação das amostras de arenito utilizando-se o sistema de vácuo, as amostras foram deixadas em contato com 2 mL de cada uma das 5 soluções descritas na Tabela IV.4 e também na presença de água do mar sintética para efeito de comparação. Para se acompanhar a troca que ocorre entre o petróleo impregnado nas rochas e as soluções, obtiveram-se curvas de tempo de relaxação em determinados intervalos de tempo, podendo assim ser feita uma comparação da efetividade da troca.

Tentou-se inicialmente colocar uma amostra de arenito impregnada com petróleo dentro do tubo de RMN com uma das soluções para a obtenção das curvas de decaimento e da variação entre as populações devido às trocas de ambientes entre petróleo e solução (mesmo procedimento usado com as amostras de macarrão). Porém, surge a dificuldade comentada no gráfico da Figura IV.3. O sinal da solução possui intensidade muito maior em comparação ao sinal do petróleo dentro da rocha, havendo total perda de informação sobre essa população.

Optou-se então por deixar as amostras em banho a 60° C e em cada uma das medidas, fazer sua secagem exterior e obterem-se as curvas de decaimento referente à cinética de troca entre petróleo e água. Na Figura IV.24 esta

apresentado o gráfico de troca obtido para um arenito em solução de ImS 3-5,7 na concentração (5:5).

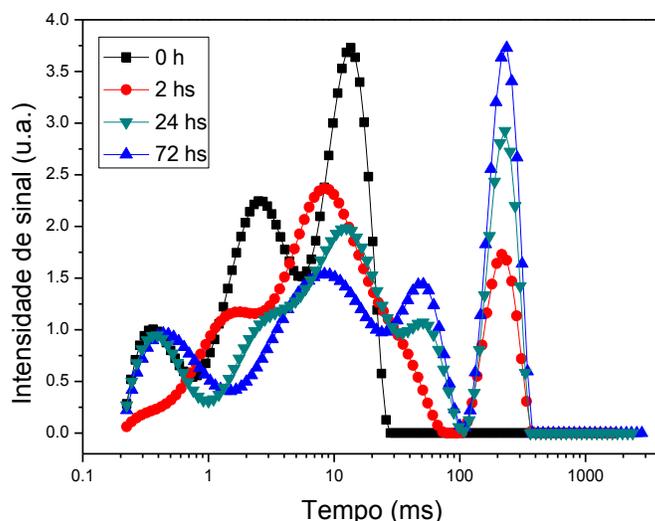


Figura IV.24: Gráfico de distribuição de tempos de relaxação nos experimentos de cinética de troca entre as populações de óleo e água para arenito em solução de ImS 3-5,7 (5:5). O tempo total de experimento foi de 72 horas na temperatura de 60° C.

Uma vez que as amostras são retiradas do equipamento, a intensidade absoluta é perdida, assim, nestes experimentos, apenas as intensidades relativas das bandas podem ser consideradas.

O surgimento de uma nova população de tempo de relaxação maior, e que tem sua intensidade de sinal aumentada com o tempo de exposição da rocha na solução, é um indicativo de que esta se refere à água que passa a ocupar o espaço antes ocupado pelo petróleo no interior dos poros. Na Figura IV.25 apresenta-se um gráfico no qual se sobrepõe a curva obtida para a rocha impregnada com petróleo; rocha impregnada com água e rocha impregnada com petróleo após 72 horas de contato com a solução de ImS 3-5,7 (5:5) (a 60°C).

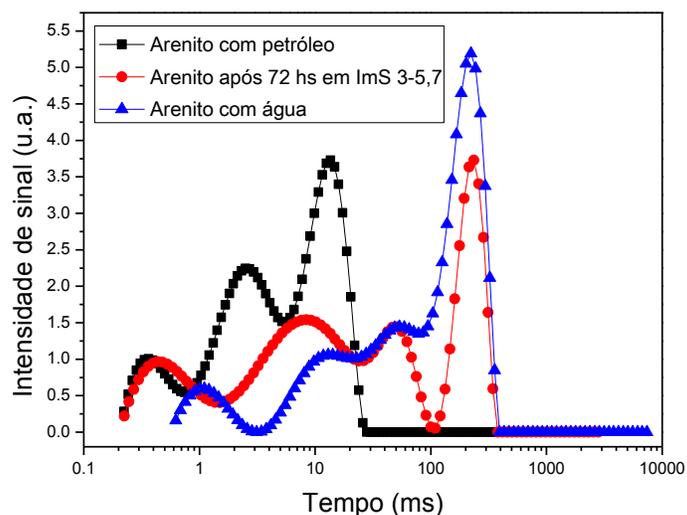
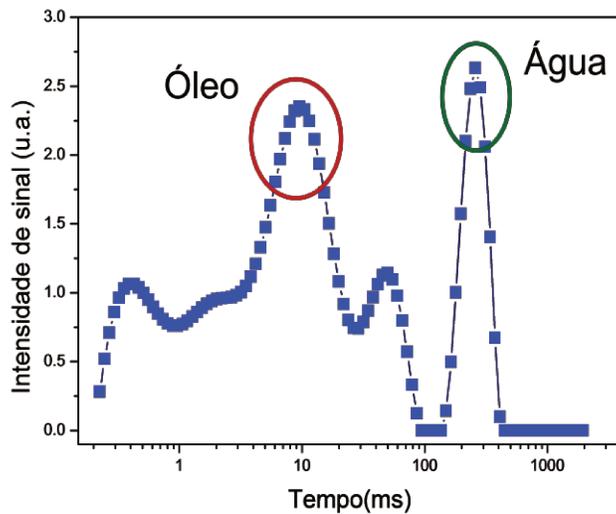


Figura IV.25: Gráfico para comparação entre arenito impregnado com petróleo, arenito impregnado com água e arenito com petróleo após 72 horas em solução de ImS 3-5,7. A temperatura de extração foi mantida em 60° C.

A análise do gráfico nos mostra que a nova população que surge e aumenta de intensidade quando a rocha de petróleo é deixada em contato com a solução de ImS 3-5,7 (5:5), como visto na Figura IV.24, encontra-se praticamente no mesmo valor de T_2 para o sinal da água livre quando a rocha é impregnada com água, ou seja, o surgimento de tal população esta diretamente ligado as moléculas de água que substituem o petróleo anteriormente aprisionado no interior dos poros. Observa-se também que a curva da rocha impregnada com petróleo parece caminhar em direção à curva da rocha impregnada com água com o passar do tempo, nos mostrando que temos, portanto, uma competição de ocupação pelos poros entre a solução e o petróleo. O deslocamento das bandas para maiores valores de T_2 , pode estar relacionado com a mudança da molhabilidade da rocha.

Analisando-se como a intensidade do sinal varia com o tempo para as populações referentes aos hidrogênios existentes no petróleo e na água, foi possível estudar a eficiência de extração para cada uma das soluções utilizadas. Como o sinal do petróleo possui uma maior complexidade, optou-se por utilizar apenas o sinal de maior intensidade (em torno de 15 ms).

Como já mencionado, a intensidade absoluta é perdida entre cada uma das medidas, pois a amostra precisa ser removida do equipamento. Pensando-se nisso optou-se por fazer um estudo comparativo onde se analisou a variação das razões entre os sinais da água e do petróleo, normalizando-se os resultados. A Figura IV.26 traz um exemplo de como esses valores foram obtidos para rocha de arenito deixada por 72 horas em contato com solução ImS 3-14 (5:5).



$$R = \frac{I_S(\text{Água})}{I_S(\text{Óleo})}$$

Figura IV.26: Gráfico mostrando os picos utilizados no cálculo das razões de intensidades de sinal para água e óleo. Na equação, $I_S(\text{Água})$ e $I_S(\text{Óleo})$ representam a intensidade de sinal para a Água e para o Óleo, respectivamente.

Geraram-se então gráficos de como se deu a variação desses valores de razão para cada uma das soluções utilizadas em função do tempo com os respectivos erros associados às triplicatas realizadas, Figura 27.

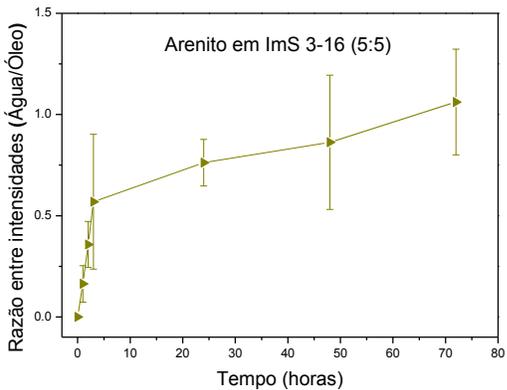
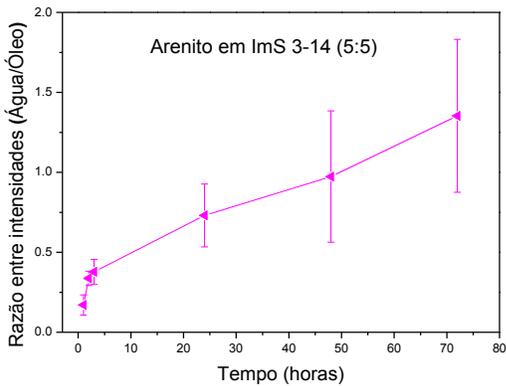
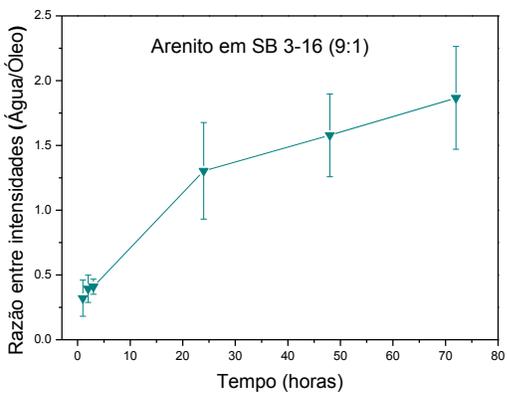
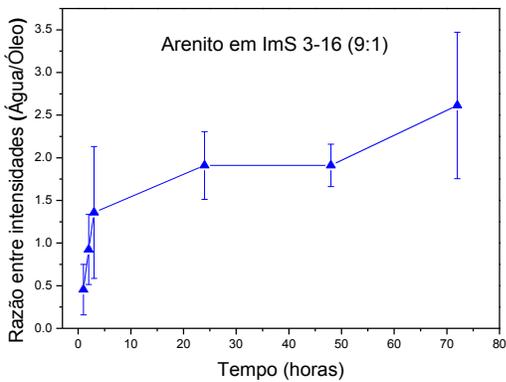
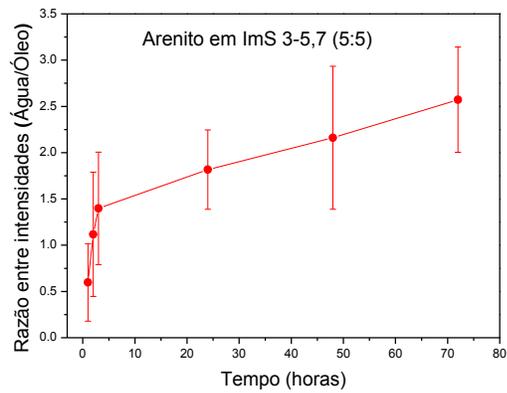
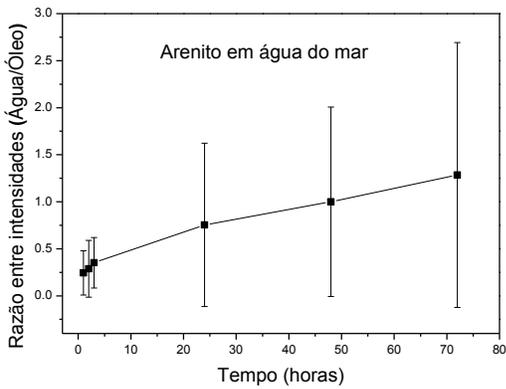


Figura 27: Gráficos das variações de razão entre os sinais água/óleo para as amostras de carbonato deixadas em contato com cada uma das soluções estudadas pelo tempo total de 72 horas na temperatura de 60 °C. As barras de erro referem-se as medidas realizadas em triplicatas. Os valores entre parênteses nas legendas dos gráficos referem-se à concentração do surfactante utilizado e do Triton X-100, como apresentado na Tabela IV.4.

Gerando-se então um gráfico comparativo de como ocorre essa variação de razão entre os sinais com o tempo, utilizando-se os valores médios de razão de cada uma das soluções, obtém-se o gráfico da Figura IV.28.

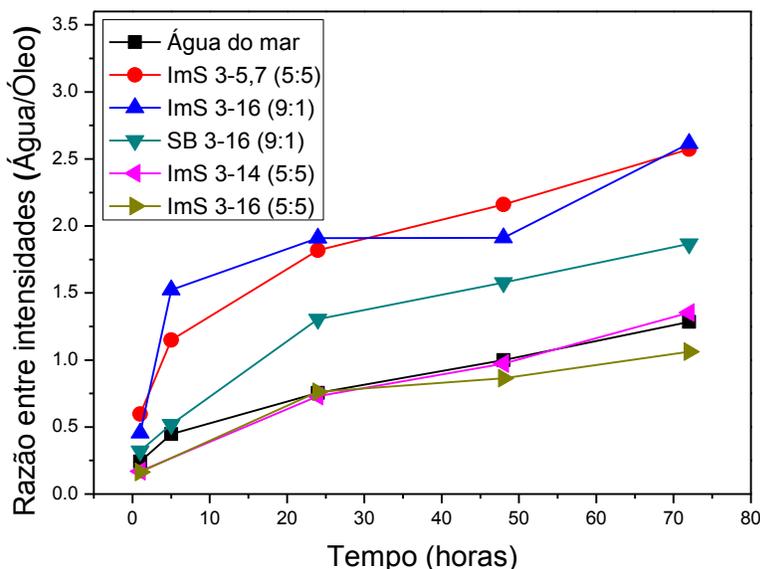


Figura IV.28: Variação da razão entre as intensidades dos sinais da água e do petróleo em função do tempo de exposição em solução para rocha de arenito. A temperatura de extração foi mantida em 60° C. Os valores entre parênteses na legenda do gráfico referem-se à concentração do surfactante utilizado e do Triton X-100, como apresentado na Tabela IV.4.

Os dados apresentados na Figura IV.28 referem-se aos valores médios das razões de intensidade água/óleo obtidas para as triplicatas de cada uma das soluções. Com essa normalização pode-se comparar a eficiência das soluções e chegar à conclusão de que as soluções com os surfactantes ImS 3-16 (9:1) e ImS 3-5,7 (5:5) são as que apresenta a maior eficiência de extração. Porém, comparando-se esses surfactantes em mesmas concentrações, nota-se que a eficácia de extração do surfactante de duas caudas é muito maior, sugerindo que esse surfactante na maior concentração seria capaz de produzir um efeito ainda mais pronunciado.

Utilizando-se os dados obtidos pelas triplicatas realizadas, pode-se gerar o gráfico da Figura IV.29, em que utilizam-se barras para comparar a razão das intensidades água/óleo depois de decorrido o tempo de 72 horas de exposição das rochas em cada uma das soluções com o respectivo desvio para cada uma das soluções.

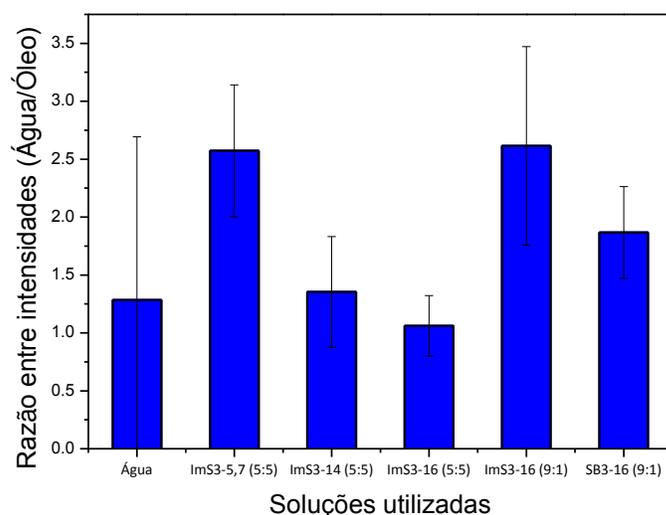


Figura IV.29: Gráfico de barras para representar a eficiência de extração de óleo em rocha de arenito após exposição de 72 horas.

Aqui também fica comprovada a maior eficiência das soluções com os surfactantes ImS 3-16 (9:1) e ImS 3-5,7 (5:5). A partir dos respectivos desvios, nota-se que a extração é praticamente igual para essas duas soluções. É importante comentar que o tamanho da barra de erro se deve principalmente à natural distribuição de poros na amostra, como foi mostrado nos estudos das Figuras IV.17 e IV.18.

IV .7 – Estudos com rochas de carbonato

Impregnaram-se também amostras de carbonato com petróleo e seguiu-se o mesmo procedimento de estudo de recuperação descrito para os arenitos,

utilizando-se as mesmas soluções. O gráfico da Figura IV.30 ilustra a cinética de recuperação para uma rocha de carbonato em solução de ImS 3-16(9:1).

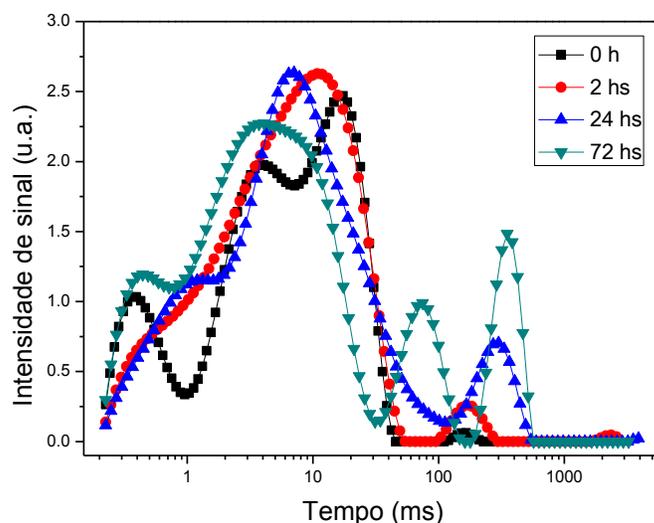


Figura IV.30: Gráfico de distribuição de tempos de relaxação para a cinética de troca entre as populações de óleo e água para carbonato em ImS 3-16 (9:1). O tempo total de experimento foi de 72 horas na temperatura de 60° C.

Os resultados obtidos para as rochas de carbonato apresentam uma maior complexidade. Observa-se que com o passar do tempo, diferentemente das rochas de arenito, em que surge apenas uma população de maior tempo de relaxação e que tem sua intensidade de sinal aumentada, para os carbonatos, surgem duas populações, o que é provavelmente ocasionado pela visual diferença no tamanho dos poros dessa rocha, relacionando-se então à maior heterogeneidade dessas amostras. A fim de se estudar a superfícies dessas rochas, obtiveram-se imagens por microscopia óptica com aumento de 40 vezes para cada uma delas, Figura IV.31.

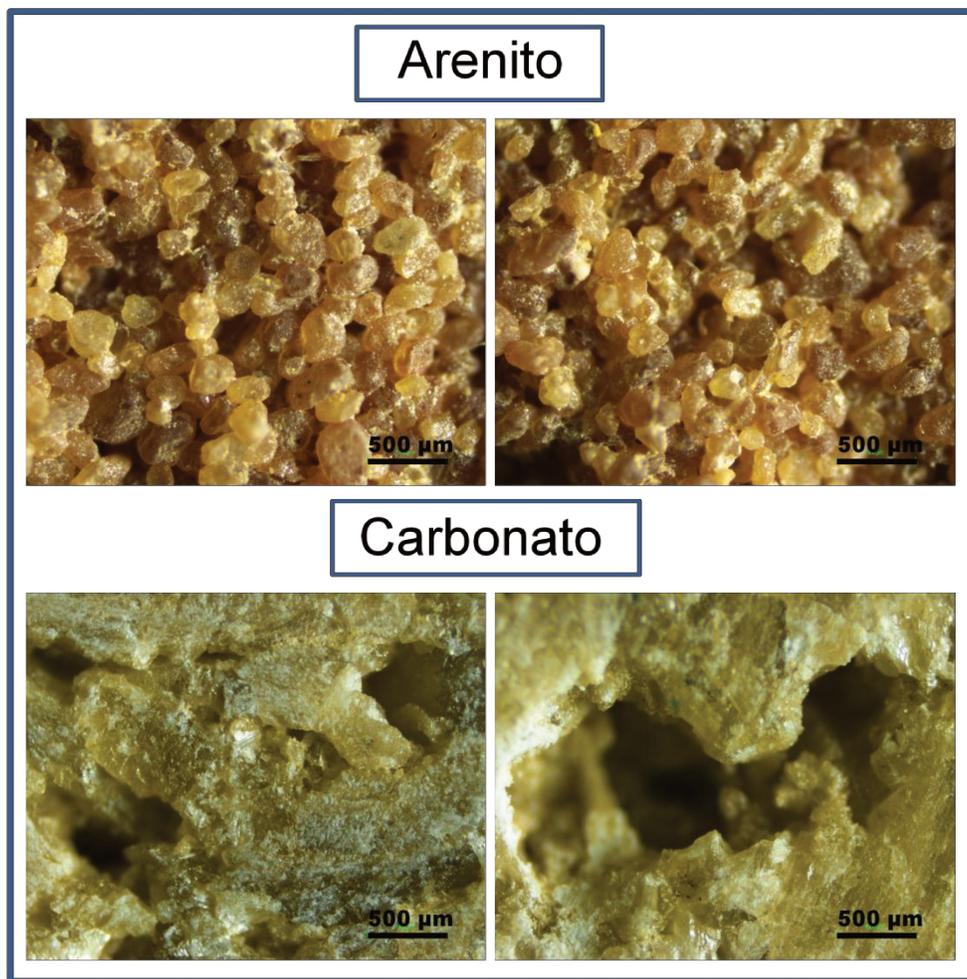


Figura IV.31: Microscopia óptica para superfície de amostras de carbonato e arenito. Aumento de 40 vezes.

A partir das imagens pode-se notar a diferença de homogeneidade entre as amostras. O carbonato apresenta poros maiores, porém em distribuição muito mais aleatória. Já as amostras de arenito possuem visualmente poros de tamanho muito menor, com uma distribuição muito mais homogênea.

A grande diferença nos tamanhos de poros do carbonato lhe confere grande diferença de ambientes químicos, ou seja, surgem regiões de confinamentos diferentes, influenciando, portanto, na mobilidade das moléculas de água no interior desses poros, o que se pronuncia na forma de diferentes valores de tempos de relaxação.

Seguindo o mesmo raciocínio feito para as rochas de arenito, gerou-se o gráfico da Figura IV.32 comparando as rochas de carbonato impregnadas com petróleo; a rocha impregnada com água e a rocha após 72 horas em contato com solução de ImS 3-16 (9:1).

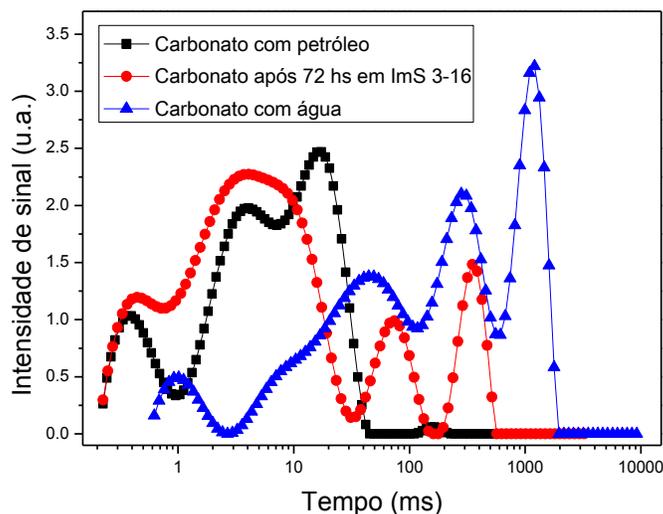


Figura IV.32: Gráfico de distribuição de tempos de relaxação para comparação entre amostras de carbonato após 72 horas em solução de ImS 3-16(9:1), carbonato com petróleo e carbonato apenas com água.

Como previsto, observa-se que a região onde surge uma população que passa a aumentar de intensidade com o tempo, possui população correspondente na rocha de carbonato impregnada apenas com água, indicando que essa região corresponde à troca de petróleo por moléculas de água. Assim como visualizado para as rochas de arenito, percebe-se que a população de água sofre um aumento de intensidade em razão de um decaimento de intensidade para o sinal do petróleo.

Aqui também se pode notar que parece haver uma migração da curva de tempos de relaxação da rocha impregnada com petróleo para a correspondente curva da rocha impregnada com água. Portanto, pode se concluir que trata-se do mesmo tipo de competição pela ocupação dos poros que ocorre no arenito.

Analisaram-se as intensidades dos sinais para os picos mais intensos do petróleo e para a água e foi gerado o gráfico de como ocorre à variação de razão entre os sinais água/óleo juntamente com os erros associados a cada medida, apresentado na Figura 33.

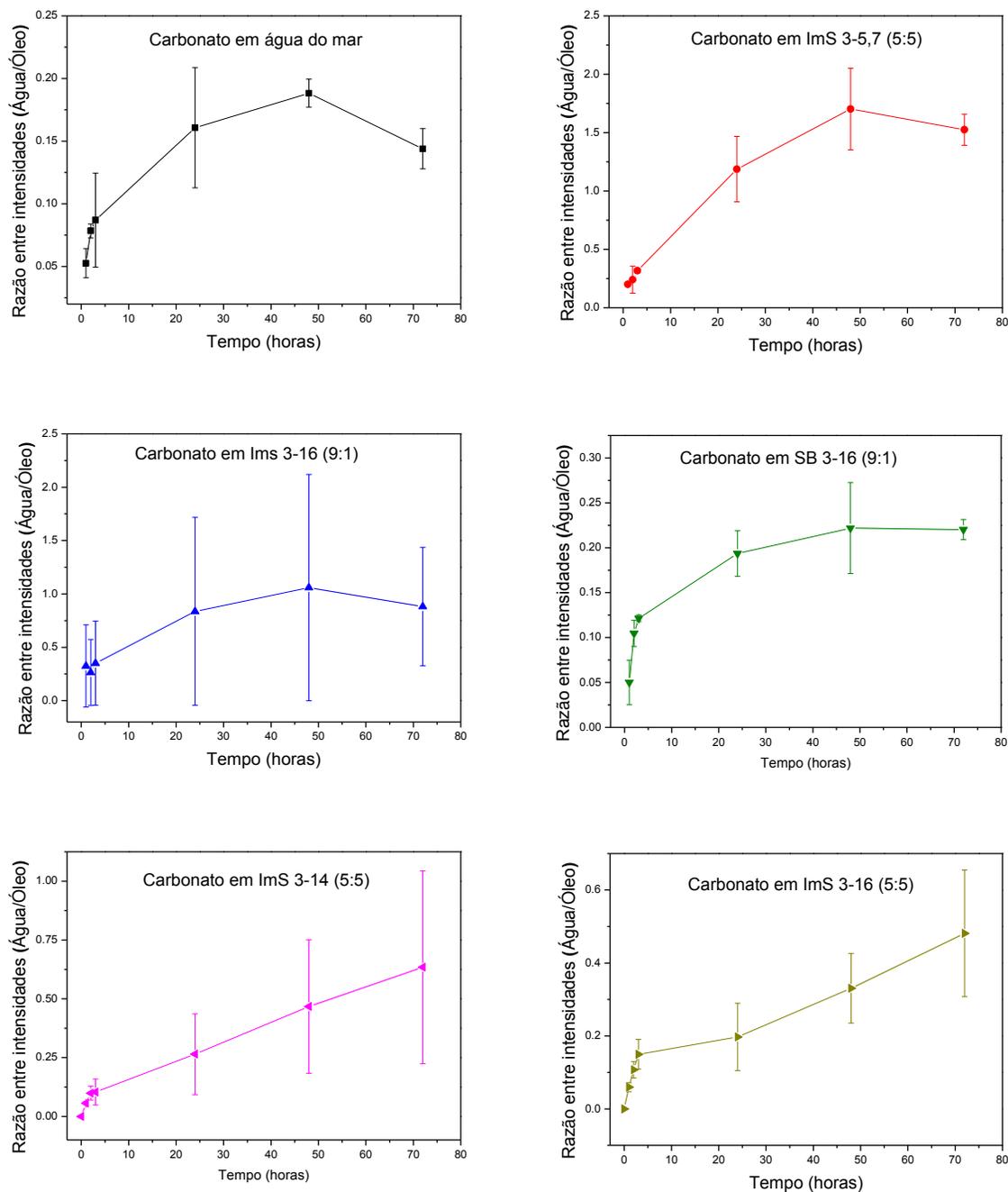


Figura 33: Gráficos das variações de razão entre os sinais água/óleo para as amostras de carbonato deixadas em contato com cada uma das soluções estudadas pelo tempo total de 72 horas na temperatura de 60 °C. As barras de erro referem-se as medidas realizadas em triplicatas. Os valores entre parênteses nas legendas dos gráficos referem-se à concentração do surfactante utilizado e do Triton X-100, como apresentado na Tabela IV.4.

Utilizando a média dos resultados das triplicatas, gerou-se um gráfico comparativo entre todas as soluções, apresentado na Figura IV.34.

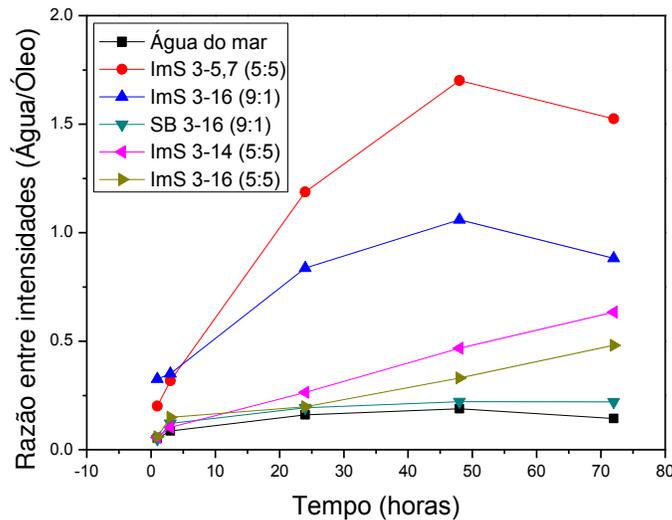


Figura IV.34: Variação da razão entre as intensidades dos sinais da água e do petróleo em função do tempo de exposição à solução para rocha de carbonato. A temperatura de extração foi mantida em 60° C. Os valores entre parênteses na legenda do gráfico referem-se à concentração do surfactante utilizado e do Triton X-100, como apresentado na Tabela IV.4.

Com os dados do gráfico da Figura IV.34, fica fácil observar que a melhor solução utilizada na recuperação para rochas de carbonato é a que contém ImS 3-5,7 (5:5), ou seja, esta tem maior capacidade de remoção do petróleo impregnado nesse tipo de rocha.

Como realizado para as rochas de arenito, gerou-se na Figura IV.35 um gráfico de barras representando as razões entre as intensidades dos sinais água/óleo após 72 horas de exposição dos carbonatos em cada uma das soluções com os respectivos desvios das triplicatas realizadas.

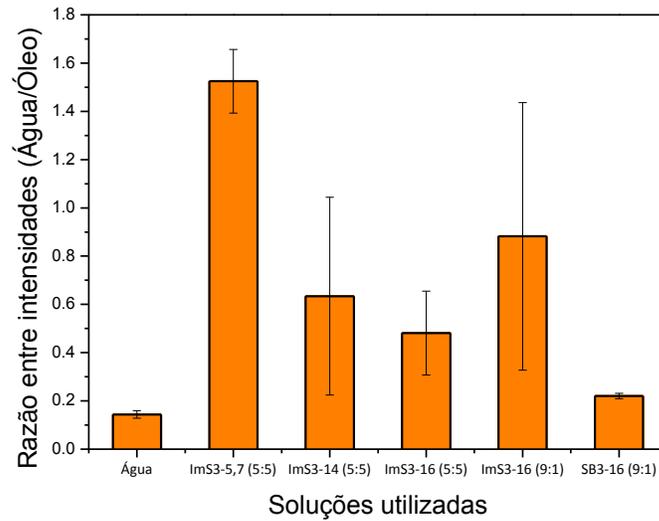


Figura IV.35: Gráfico de barras para representar a eficiência de extração de óleo em rocha de carbonato após exposição de 72 horas.

O gráfico da Figura IV.35 nos mostra quanto mais eficiente é o surfactante ImS 3-5,7 (5:5) em relação aos demais, mesmo estando em menor concentração quando comparado aos ImS 3-16 (9:1) e ao SB 3-16 (9:1).

A menor molhabilidade à água dessa rocha fica evidente quando comparamos os valores obtidos para as razões de intensidades entre os sinais. A fim de uma melhor visualização, gerou-se o gráfico de barras da Figura IV.36, comparando-se as rochas de arenito e de carbonato.

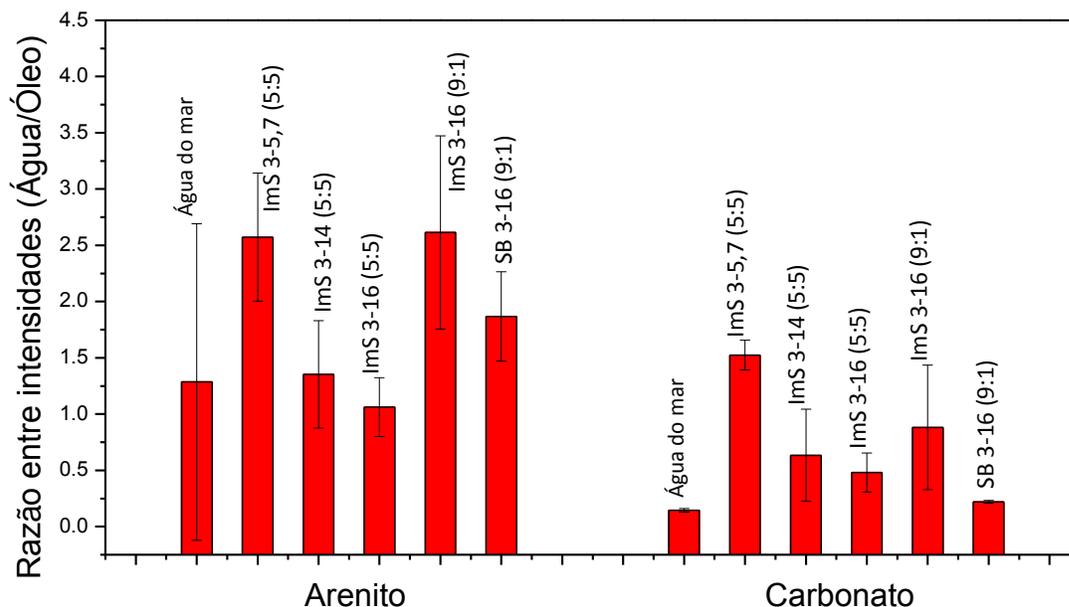


Figura IV.36: Gráfico de comparação entre a razão das intensidades dos sinais água/óleo para as rochas de arenito e de carbonato após exposição das mesmas por 72 horas nas soluções de surfactante e em água do mar.

O gráfico mostra claramente que a remoção de petróleo em rochas de arenito é muito mais eficiente, sendo a extração em arenito por água do mar até mesmo mais eficiente que a remoção em carbonato quando se utiliza algumas das soluções. Como o arenito é formado por grupos silanóis, é de se esperar que sua interação com as moléculas de água seja realmente maior frente à superfície dos carbonatos, o que explica os dados obtidos. A superfície do arenito é mais facilmente molhada pela água, favorecendo a remoção do petróleo impregnado.

Para ambas as rochas, percebe-se que o melhor efeito de extração é obtido para o surfactante de duas caudas. Tal efeito pode ser visualizado pela imagem obtida de como ficaram as soluções do ImS 3-5,7 (5:5) e do ImS 3-16 (9:1), na presença de carbonato impregnado com petróleo pelo período de 72 horas, Figura IV.37.



Figura IV.37: Quantidade de óleo removida de carbonato após 72 horas.

A partir da Figura IV.37, fica evidente a maior extração de petróleo para o surfactante ImS 3-5,7 (5:5) frente ao ImS 3-16 (9:1). Na tentativa então de se explicar essa maior extração observada, propõe-se que esse surfactante esteja ocupando uma mesma área na interface água/óleo com um menor número de moléculas em comparação com as demais, ou seja, o resultado obtido se deve a maior área ocupada por esses surfactantes. A Figura IV.38 esquematiza a proposta de tal explicação.

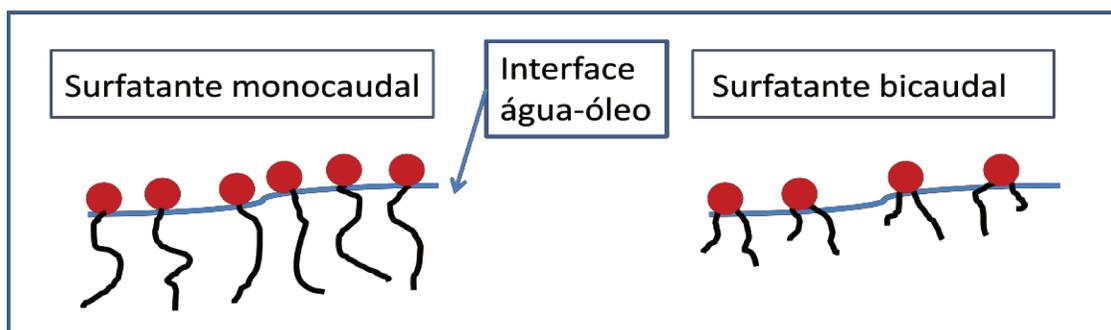


Figura IV.38: Esquema para os diferentes tipos de moléculas de surfactante na interface água/óleo.

Com relação aos estudos com ImS 3-16 (9:1) e SB 3-16 (9:1), para ambas as rochas, o efeito de extração do primeiro é mais pronunciado, o que encontra explicação no fato de que o grupo Imidazol do ImS 3-16 possui uma maior

interação com a fase orgânica (petróleo) em relação ao grupo Amino presente no SB 3-16.

Tentou-se estudar também a influência do tamanho da cauda na extração, utilizando-se os surfactantes ImS 3-16 e ImS 3-14. Porém, analisando-se a Figura IV.36, os valores obtidos para esses surfactantes é praticamente o mesmo, não sendo possível a obtenção de conclusões a esse respeito.

CAPÍTULO V – Conclusões

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo mostrou-se uma ótima ferramenta para estudos sobre o conteúdo de água e óleo em amostras areníticas e carbonáceas.

A técnica, que se baseia na medida dos tempos de relaxação magnética de hidrogênio, mais especificamente a relaxação spin-spin (denominada T2) permitiu medir as populações (quantidades) de água e de óleo no interior de rochas testemunhos.

A técnica demonstrou-se também, eficaz na caracterização das rochas com relação ao tamanho e homogeneidade dos poros. Puderam-se verificar diferenças de molhabilidade entre as rochas de arenito e carbonáceas, o que é fundamental nos processos de troca entre petróleo/água. Vale ressaltar que tanto o tempo de análise quanto o preparo de amostra são muito inferiores quando comparados aos testes usualmente utilizados, como os testes de Amott e deslocamento em meio poroso.

Puderam-se também verificar os efeitos causados na extração, devido as diferenças estruturais e funcionais dos diferentes surfatantes utilizados, bem como a concentração empregada, sendo possível concluir quais as misturas de surfatantes (não-iônicos e zwitterionicos) que produziram melhor extração do óleo impregnado nas rochas. A maior extração observada foi pelo surfactante zwitterionico de duas caudas, o que está diretamente relacionado à maior área ocupada por essas moléculas na interface água/óleo.

Foi observado, como esperado, que a extração em rochas carbonáceas é menor que nas areníticas. Isto se deve a maior molhabilidade das rochas carbonáceas pela fase oleosa.

Referências Bibliográficas

- 1- Simanzhenkov, V.; Idem, R.; *Crude Oil Chemistry*, Marcel Dekker, Inc, New York, **2003**.
- 2- Dawe, R. A.; *Modern Petroleum Technology*, 6th ed., John Wiley & Sons, Ltda, Chichester, **2001**.
- 3- Pillon, L. Z.; *Interfacial Properties of Petroleum Products*, CRC Press, Boca Raton, **2008**.
- 4- Speight, J. G.; *The chemistry and Technology of Petroleum*, 4rd ed., CRC Press, Boca Raton, **2006**.
- 5- Speight, J. G.; *Oil & Gas Sci. and Technol.*, **2004**, 59, 467-477.
- 6- Speight, J. G.; *Oil & Gas Sci. and Technol.*, **2004**, 59, 479-488
- 7- Sheng, J. J.; *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery*, Elsevier Inc., Kidlington, **2011**.
- 8- Shah, D. O.; Schechter R. S.; *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, Academic Press, New York, **1977**.
- 9- Austad, T.; Taugbol, K.; *Colloids and Surfaces*, **1995**, 103, 73-81.
- 10-Barnes, J. R.; et al.; *The Soc. of Petrol. Eng.*, **2008**, SPE 113313.
- 11-Zhao, P.; et al.; *The Soc. of Petrol. Eng.*, **2008**, SPE 113432.
- 12-Bouriat, P.; Rondón, M.; Lachaise, J.; Salager, J. L.; *Energy & Fuels*, **2009**, 23, 3998-4002.
- 13-Velásquez, J.; et al.; *J. Surfact. Deterg.*, **2010**, 13, 69-73.
- 14-Pizzino Aldo; et al.; *J. Phys. Chem.*, **2009**, 113, 16142-16150.
- 15-Jönsson, B.; Lindman, B.; Holmberg, K.; Kronberg, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, **1988**.
- 16-Salager, J. L.; Forgiarini, A. M.; Antón, R. E.; Quintero, L.; *Energy & Fuels*, **2012**, ef300260v.
- 17-Korb, J-P *New J. of Phys.* **2011**, 13, 035016.
- 18-Korb, J-P.; Freiman, G.; Nicot, B.; Ligneul, P.; *Phys. Rev.*, **2009**, 80, 061601.
- 19-Afrapoli, M. S.; Crescente, C.; Alipour, S.; Torsaeter, O.; *J. of Petrol. Sci. and Eng.*, **2009**, 69, 255-260.
- 20-Alveskog, P.L.; Holt, T.; Torsaeter, O.; *J. of Petrol. Sci. and Eng.*, **1998**, 20, 247-252.
- 21-Hore, P. J.; *Nuclear Magnetic Resonance*, Oxford University Press, **1995**.
- 22-Bakmutov, V. I.; *Practical NMR Relaxation for Chemists*, John Wiley & Sons, Ltda, **2004**.
- 23-Gil, V. M. S.; Geraldex, C. F. G. C.; *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, **1987**.
- 24-Egidio, F. C.; *O Uso de RMN Para Estudar a Estrutura da Água em Interfaces e Sistemas Coloidais*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, **2011**.

- 25-Cardoso, M. V. C.; *Água e Carboidratos: Aspectos Macroscópicos e Moleculares de suas Interações*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, **2012**.
- 26-Delpueche, J. J.; *Dynamics of Solutions and Fluid mixtures by NMR*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **1995**.
- 27-25Godefroy, S.; Korb, J-P.; Fleury, M.; Bryant, R. G. *Phys. Rev.* **2001**, 64, 021605.
- 28-26Kleinberg, R. L.; Kenyon, W. E.; Mitra, P. P. *J. Mag. Reson.* **1994**, 108, 206-214.
- 29-27Mao, Z-Q.; He, Y-D.; Ren, X-J.; *Chin. J. Geophys.* **2005**, 48, 412-418.
- 30-Zhu, H.; Mukherjee, S.; Dhall, A. *Transp. in porous media* **2011**, 88, 399-419.
- 31-Gianferri, R.; Maioli, M.; Delfini, M.; Brosio, E. *Intern. Dairy J.* **2007**, 17, 167-176.
- 32-Korb, J-P. *Comptes Rendus Physique* **2010**, 11, 192-203.
- 33-Korb, J-P.; Godefroy, S.; Fleury, M. *Mag. Reson. Imag.* **2003**, 21, 193-199.
- 34-Strange, J. H.; Rahman, M. *Phys. Rev. Letters* **1993**, 71, 21
- 35-Stapf, S.; Kimmich, r.; Niess, J. *of Applied phys.* **1994**, 75, 529-537.
- 36-Al-Mahrooqi, S.H.; Grattoni, C. A.; Moss, A.K.; Jing, X.D. *J. of Petrol. Sci. & Eng.* **2003**, 39, 389-398.
- 37-Al-Mahrooqi, S. H.; Grattoni, C. A.; Muggerdge, A. H.; Zimmerman, R. W.; Jing, X. D. *J. of Petrol. Sci. & Eng.* **2006**, 52, 172-186.
- 38-Hürlimann, M. D.; Flaum M.; Venkataramanan, L.; Flaum, C.; Freedman, R.; Hirasaki, I G. *J. Mag. Reson. Imag.* **2003**, 21, 305-310.
- 39-Bryar, T. R.; Daughney, C. J.; Knight; R. J. *J. of Mag. Reson.* **2000**, 142, 74-85.
- 40-38Nagashima, K. *Applied Mag. Reson.* **2006**, 30, 55-73.
- 41-Sabadini, E.; Egídio, F. C.; Fujiwara, F. Y.; Cosgrove, T. *J. Phys. Chem.* **2008**, 112, 3328-3332.
- 42-Tang, H.-R.; Godward, J.; Hills, B.; *Carbohydrate Polymers* **2000**, 43, 375-387.