



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

VICTOR AUGUSTO LÍCIO GARCIA VILELA

**EFEITO DA DILUIÇÃO DA ÁGUA DO MAR E ALTERAÇÃO IÔNICA NAS
INTERFACES ÁGUA-ÓLEO-CALCITA**

**CAMPINAS
2024**

VICTOR AUGUSTO LÍCIO GARCIA VILELA

**EFEITO DA DILUIÇÃO DA ÁGUA DO MAR E ALTERAÇÃO IÔNICA NAS
INTERFACES ÁGUA-ÓLEO-CALCITA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Química na área de Físico-Química

Orientador: **Prof. Dr. Edvaldo Sabadini**

O arquivo digital corresponde à versão final da Dissertação defendida pelo aluno Victor Augusto Lício Garcia Vilela e orientada pelo Prof. Dr. Edvaldo Sabadini.

**CAMPINAS
2024**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Biblioteca do Instituto de Química
Camila Barleta Fullin - CRB 8462

V711e Vilela, Victor Augusto Licio Garcia, 1994-
Efeito da diluição da água do mar e alteração iônica nas interfaces água-
óleo-calcita / Victor Augusto Lício Garcia Vilela. – Campinas, SP : [s.n.], 2024.

Orientador: Edvaldo Sabadini.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP),
Instituto de Química.

1. Recuperação avançada de petróleo. 2. Salinidade. 3. Cobre. 4.
Molhabilidade. I. Sabadini, Edvaldo, 1962-. II. Universidade Estadual de
Campinas (UNICAMP). Instituto de Química. III. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Effect of seawater dilution and ionic change on water-oil-calcite interfaces

Palavras-chave em inglês:

Enhanced oil recovery

Salinity

Copper

Wettability

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora:

Edvaldo Sabadini [Orientador]

Paulo Barbeitas Miranda

Paula de Tarso Vieira e Rosa

Data de defesa: 05-06-2024

Programa de Pós-Graduação: Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-8325-6965>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/1526303399523465>

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Edvaldo Sabadini (Orientador)

Prof. Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa (Instituto de Química – UNICAMP)

Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda (Instituição de Física de São Carlos - USP)

A Ata de defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno **VICTOR AUGUSTO LÍCIO GARCIA VILELA**, aprovada pela Comissão Julgadora em 05 de junho de 2024.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus, por sua maravilhosa graça que nos salva, nos possibilita e nos capacita, em todas as fases de nossas vidas. Sem sua misericórdia, não seríamos capazes de nada. Ele provém tudo que precisamos, em especial a sabedoria e o discernimento, para que possamos realizar nossos trabalhos e compartilhar, com todos, o conhecimento levantado e adquirido ao longo de anos.

Agradeço a minha amada noiva, Giovana Romano, que foi a pessoa que mais esteve ao meu lado e que me incentivou a finalizar essa etapa. Mesmo diante de tantas adversidades e dificuldades. Cedeu o seu tempo para conosco, me policiou e ajudou, com muito amor e carinho, a continuar e finalizar esse trabalho. Sem você essa caminhada não teria um fim. Obrigado por ser minha auxiliadora, quem tanto amo.

A minha família, que, ao longo de anos, me criou, sustentou, ensinou, apoiou e sempre esteve ao meu lado. Em especiais aos meus pais, Maria do Carmo e Washington Vilela, que são responsáveis por quem sou hoje. Mesmo diante de inúmeras barreiras que há em todas as famílias, me apoiaram até o máximo. Meu pai, obrigado por, ao longo de sua doença, trabalhar em mim com tanto amor, que o senhor esteja descansando em paz. Também a minha nova família, Bosso-Romano, que me acolheu com tanto amor e, juntamente a minha noiva, foram usados como instrumento de Cristo para minha salvação. A sua sabedoria e amor foram imprescindíveis para realização desse trabalho

Aos meus queridos amigos, que sempre se esforçaram tanto para estarem presentes em minha vida, me incentivando e apoiando, mesmo diante da nova fase da vida adulta, em que cada um cuida e provém para o seu novo lar. Também aos colegas de laboratório e graduação, que compartilharam dessa vida acadêmica no Instituto de Química, dividindo experiências, conhecimentos e risadas nesses anos.

Ao meu orientador, Edvaldo Sabadini, por todo apoio, incentivo, sabedoria, paciência e parceria de muitos anos, me tornando um aluno e profissional melhor.

Aos membros da banca, por participarem dessa última etapa deste trabalho.

Por fim, a Repsol-Sinopec Brasil, pela parceria e investimento em nossa Universidade Pública, trazendo novos incentivos e oportunidades a todos.

RESUMO

Este trabalho envolve a investigação das interações relacionadas a recuperação avançada de petróleo, a partir de um sistema trifásico: fluido-fluido, calcita-fluido e fluido-calcita-fluido, sob condições de salmouras de baixa salinidade e modificação iônica em meio oleoso (petróleo). Para isso, foram obtidas imagens em função do tempo de gotas aquosas (sob condições de baixa salinidade – diluições da água do mar) depositadas em cristais de calcita (CaCO_3) que estavam imersos em fase oleosa. Alterando a concentração iônica da fase aquosa, observou-se uma grande variação na forma das gotas ao longo do tempo. Este efeito está associado principalmente à diminuição da tensão de interface líquido-líquido, causada pela absorção de moléculas com natureza tensoativa do óleo. Curiosamente, a velocidade de adsorção aumenta conforme a força iônica da fase aquosa é acrescida. Isto também foi evidenciado nos experimentos com água deionizada, porém com uma dinâmica bem mais lenta, pois inicialmente necessitava de migrações de íons cálcio da calcita para a fase aquosa. A principal explicação envolvida nos fenômenos observados, está na adsorção de íons da fase aquosa que, juntamente com tensoativos naturais da fase oleosa, diminuem a tensão interfacial água-óleo. Em sistemas com alta força iônica, a velocidade de queda da tensão interfacial é mais alta, fazendo com que a fase aquosa permaneça menos tempo em contato com a fase sólida. Já para sistemas com baixa força iônica (diluições), a velocidade de queda da tensão interfacial é mais baixa, fazendo com que a fase aquosa permaneça mais tempo em contato com a fase sólida. Tais fenômenos auxiliam a compreender alguns pontos por trás dos mecanismos envolvidos em recuperação avançada de petróleo, contido em reservatórios carbonáticos, utilizando água de baixa salinidade. Por fim, para experimentos envolvendo a modificação iônica na fase aquosa, utilizou-se a adição de cobre (II) na composição da salmoura, que interage com a superfície da calcita e leva formação de um novo mineral, a atacamita. A nova estrutura formada na interface sólido-líquida traz uma nova interação que muda a molhabilidade do sistema, fazendo com que a superfície do cristal seja mais molhável à fase aquosa, se comparada com a fase oleosa. Tal fenômeno auxilia na compreensão do mecanismo envolvido na recuperação avançada de petróleo utilizando água do mar contendo pequenas concentrações de cobre (II), uma vez que a nova superfície se torna mais hidrofílica/lipofóbica, facilitando o desprendimento do petróleo, removendo-o.

ABSTRACT

This work involves the investigation of interactions related to advanced oil recovery, from a three-phase system: fluid-fluid, calcite-fluid and fluid-calcite-fluid, under conditions of low salinity brines and ionic modification in an oily medium (petroleum). To this end, images were obtained as a function of time of aqueous drops (under low salinity conditions – seawater dilutions) deposited on calcite crystals (CaCO_3) that were immersed in an oil phase. By changing the ionic concentration of the aqueous phase, a large variation in the shape of the drops over time was observed. This effect is mainly associated with the decrease in liquid-liquid interface tension, caused by the adsorption of molecules with a surfactant nature from the oil. Interestingly, the adsorption rate increases as the ionic strength of the aqueous phase increases. This was also evidenced in experiments with deionized water, but with a much slower dynamic, as it initially required migration of calcium ions from the calcite to the aqueous phase. The main explanation involved in the observed phenomena is the adsorption of ions from the aqueous phase which, together with natural surfactants from the oil phase, reduce the water-oil interfacial tension. In systems with high ionic strength, the rate of drop in interfacial tension is higher, causing the aqueous phase to remain in contact with the solid phase for less time. For systems with low ionic strength (dilutions), the rate of drop in interfacial tension is slower, causing the aqueous phase to remain in contact with the solid phase for longer. Such phenomena help to understand some points behind the mechanisms involved in advanced oil recovery, contained in carbonate reservoirs, using low salinity water. Finally, for experiments involving ionic modification in the aqueous phase, the addition of copper (II) was used in the brine composition, which interacts with the calcite surface and leads to the formation of a new mineral, atacamite. The new structure formed at the solid-liquid interface brings a new interaction that changes the wettability of the system, making the crystal surface more wettable to the aqueous phase, compared to the oil phase. This phenomenon helps to understand the mechanism involved in advanced oil recovery using seawater containing small concentrations of copper (II), since the new surface becomes more hydrophilic/lipophobic, facilitating the detachment of the oil, removing it.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** - (a) Esquema mostrando a formação do petróleo. (b) Esquema indicando a migração de petróleo amadurecido até atingir uma rocha impermeável e até atingir o equilíbrio estático.. 21
- Figura 2** - Esquema mostrando distribuições típicas em (a) um reservatório de petróleo, (b) um reservatório de gás e (c) um reservatório de gásóleo.. 22
- Figura 3** - Esquema mostrando os espaços porosos em uma rocha reservatório, em microescala, de um campo reservatório. A cor azul na figura representa a água enquanto a cor cinza representa a matriz rochosa.. 24
- Figura 4.** Esquema mostrando a seção transversal, em microescala, de (a) uma rocha de menor permeabilidade e (b) uma rocha de maior permeabilidade. O fluxo do fluido é maior na rocha (b) em comparação com a rocha (a).. 24
- Figura 5** - Esquema mostrando uma seção transversal de uma rocha em escala microscópica: (a) todos os poros os espaços são preenchidos com água, em azul (sendo, $S_A = 1$), (b) os espaços dos poros são preenchidos com água e óleo, em verde (sendo $S_A + S_O = 1$), e (c) os espaços porosos são preenchidos com água, óleo e gás, em vermelho (sendo $S_A + S_O + S_G = 1$). 25
- Figura 6** - Forças de atração entre moléculas na superfície e no interior de um líquido.. 26
- Figura 7** - Esquema mostrando uma gota de água em um meio gasoso (ar, por exemplo) sobre uma superfície sólida. As setas azuis representam as forças coesivas entre as moléculas de água e as setas vermelhas representam forças adesivas entre as moléculas de água e e as setas vermelhas representam forças adesivas entre as moléculas de água e a superfície sólida. O ângulo θ é o ângulo de contato formado entre o líquido e a superfície.. 27
- Figura 8** - Esquema mostrando uma gota de água, em meio oleoso, sobre uma superfície sólida e em estado estático equilíbrio. A soma das tensões superficiais e interfaciais, na horizontal, deve ser igual a zero. S, A e O denotam sólido, água e óleo, respectivamente. .29
- Figura 9** - Esquema mostrando a medição do ângulo de contato em uma superfície sólida para (a) molhável a água, (b) molhabilidade neutra, (c) molhável a óleo e (d) molhabilidade mista. 29
- Figura 10** - Esquema com a possível distribuição de água e óleo em (a) um sistema molhável a água, onde o óleo (verde) permanece no centro dos poros, preenchendo os poros maiores, (b) um sistema molhável a óleo, onde a água (azul) permanece no centro dos poros, preenchendo os poros maiores e (c) um sistema de molhabilidade mista, onde o óleo deslocou a água de algumas superfícies, mas ainda está preso no centro das regiões úmidas.. 31
- Figura 11** - Razão de mobilidade típica para (a) injeção de água ($M > 1$), (b) injeção de solução polimérica ($M \leq 1$). 34
- Figura 12** - Mecanismos de retenção de polímero em meio poroso.. 36
- Figura 13** - Adsorção de surfatante na interface óleo/água.. 38

Figura 14 - Remoção do óleo devido a alteração da molhabilidade.	39
Figura 15 - Diagrama representativo da ordem de injeção do método ASP..	43
Figura 16 - Ordenação de nanopartículas no filme em cunha resultando no gradiente de pressão disjunção no vértice da cunha..	46
Figura 17 - Fluxograma com a classificação dos diversos métodos desenvolvidos para a recuperação avançada de petróleo (Enhanced Oil Recovery – EOR). A associação de alguns métodos está representada pelas siglas: AS = Alcalino + Surfactante; AP = Alcalino + Polímero; SP = Surfactante + Polímero e ASP = Alcalino + Surfactante + Polímero. Os métodos de LS (<i>low salinity</i>) e adição de Cobre (II) não se enquadram neste fluxograma em específico..	47
Figura 18 - Gráfico de experimento de recuperação de óleo. A curva azul representa a quantidade de óleo recuperada da rocha preparada, em função dos volumes porosos de água salina injetada. A curva em vermelho representa a taxa de injeção implementada durante o experimento.....	49
Figura 19 - Modelo esquemático do mecanismo sugerido para a alteração da molhabilidade induzida pela água do mar. (A) Mecanismo proposto quando Ca^{2+} e SO_4^{2-} são ativos em temperaturas baixas e altas. (B) Mecanismo proposto quando Mg^{2+} e SO_4^{2-} são ativos em temperaturas mais altas.....	52
Figura 20 - Mecanismo proposto para efeitos EOR de baixa salinidade. (A) Dessorção de material básico. (B) Dessorção de material ácido. O pH inicial nas condições do reservatório pode estar na faixa de 5.	54
Figura 21 - Mecanismo proposto para formação de micro dispersão em (A) meio de alta salinidade (água do mar), (B) meio de baixa salinidade (injeção de LS)..	56
Figura 22 - (a) imagens MEV-FEG e (b) mapeamento EDS de calcita, após tratamento com soluções de Cu(II) ($2,0 \text{ g L}^{-1}$) em água do mar, sendo: cobre = verde; cálcio = roxo; cloro = amarelo; vermelho = oxigênio. (c) Difratogramas de pó de calcita, pura e tratado com a mesma solução de Cu(II) em água do mar, com e sem cobertura prévia de ácido octanóico. Os pontos vermelhos e verdes atribuem os respectivos picos de paratacamita e padrões de halita, obtidos do Banco de dados de estrutura cristalina inorgânica (ICSD).....	60
Figura 23 - Mecanismo proposto para ação do Cu(II) na dessorção do óleo da calcita (considerando ácido octanóico como a fração ácida oleosa). (a) A salmoura contendo Cu(II) é injetada e, inicialmente, a fração ácida está sob adsorção/equilíbrio de dessorção nas interfaces óleo-salmoura e óleo-calcita. (b) O equilíbrio é perturbado devido à complexação ácida na fase oleosa. (c) A readsorção pode não ocorrer devido a alta energia de formação, o fluxo impede a sistema atinja o equilíbrio de adsorção, e a atacamita começa a mineralizar em cima da calcita. (d) A cobertura de calcita pela atacamita prossegue, entretanto o óleo é arrastado para fora do reservatório. A camada inferior (legnda) atribui cada um dos componentes do modelo de mecanismo proposto na Figura..	60
Figura 24 - Foto do sistema contido em cubeta de 30 mL, no qual pode ser observado as 3 fases presentes: condensado (alaranjado, fase oleosa majoritária no sistema), cristal de calcita (fase sólida) e uma gota de água do mar depositada sobre a calcita (fase aquosa). 65	

- Figura 25** - Foto do equipamento responsável pelas medidas interfaciais, o Tensiômetro. Nele, medidas de diversos sistemas foram realizadas, sendo possível analisar interações líquido-ar, líquido-líquido e sólido-líquido..... 68
- Figura 26** - Representação esquemática do primeiro sistema, composto por uma cubeta de 2 mL em que uma gota pendente de solução salina é gerada, manualmente, na ponta de uma agulha..... 69
- Figura 27** - Foto característica de uma gota pendente, em ar, da fase aquosa com volume médio de 20 μ L..... 69
- Figura 28** - Modelo utilizado pelo *software Attension* para determinar os valores de tensão (γ) para diferentes interfaces, através dos parâmetros: diferença de densidade entre os fluidos na interface ($\Delta\rho$), a constante gravitacional (g), o raio de curvatura da gota pendente (R_0) e seu fator de forma (β)..... 70
- Figura 29** - Representação esquemática do segundo sistema, composto por uma cubeta com a fase aquosa, em que uma gota pendente invertida de fase oleosa é gerada, manualmente, na ponta de uma agulha gancho..... 71
- Figura 30** - Fotos características da fase oleosa invertida: (A) gota de ácido octanóico com volume médio de 18 μ L; (B) gota de condensado com volume médio de 25 μ L. Ambas inseridas em 15 mL de fase aquosa (salmoura e diluições)..... 71
- Figura 31** - Representação esquemática do terceiro sistema, composto por uma cubeta preenchida com 15 mL de fase oleosa (indicado pela coloração alaranjada). Neste meio oleoso, é mantido um pedaço de cristal de calcita (fase sólida) em que será depositado a gota da fase aquosa..... 72
- Figura 32** - Fotos representativas de: (A) da gota de fase aquosa com volume médio de 19 μ L em ácido octanóico; (B) da gota de fase aquosa em condensado, não sendo possível determinar o seu volume devido à falta de contraste da gota aquosa com o meio oleoso. Ambas as gotas foram depositadas sobre a superfície da calcita..... 72
- Figura 33** - Foto da gota de fase oleosa (condensado) em fase depositada sob a superfície inferior da calcita..... 73
- Figura 34** - Imagem capturada pela câmera do tensiômetro, em que há uma gota da fase aquosa depositada na fase sólida (calcita), ambas submersas no meio oleoso (condensado). A imagem somente pôde ser obtida através da aplicação de iluminação por meio de uma fibra ótica..... 74
- Figura 35** - Foto do arranjo experimental adaptado do terceiro sistema, utilizando luz externa (fibra ótica) para que seja possível a visualização da gota da fase aquosa no meio oleoso (condensado)..... 74
- Figura 36** - Representação esquemática do quarto sistema, composto por uma cubeta sem preenchimento de fase líquida. Nela, é mantido um pedaço de cristal de calcita revestida com atacamita (fase sólida) em que será depositado a gota da fase aquosa (salmoura) e da fase oleosa (petróleo bruto), em diferentes cristais..... 75

Figura 37 - Foto característica da gota de fase oleosa (petróleo) com volume médio de 26 μL , depositada sobre a superfície da calcita revestida com atacamita.	76
Figura 38 - Cristais de calcita expostos a fase aquosa (SW) dopada com CuCl_2 ($1,00 \text{ g L}^{-1}$) por diferentes tempos. As amostras de calcita ficaram submersas na solução por 1, 3, e 24h, respectivamente para os cristais A, B e C.....	76
Figura 39 - Amostra 1 para investigação da migração de espécies para a fase aquosa, contendo gotas da UPW depositadas na calcita e imersas no óleo (sistema completo contendo as três fases).	78
Figura 40 - Gráfico da variação da tensão superficial entre o ar e as soluções salinas, conforme o aumento da concentração iônica. As medidas foram realizadas a $25,0^\circ\text{C}$	80
Figura 41 - Gráfico da variação da tensão interfacial entre o ácido octanóico e as soluções salinas, conforme o aumento da concentração iônica. As medidas foram realizadas a $25,0^\circ\text{C}$	81
Figura 42 - Gráfico da variação da tensão interfacial entre o condensado e as soluções salinas, conforme o aumento da concentração iônica. As medidas foram realizadas a $25,0^\circ\text{C}$	82
Figura 43 - Esquema montado para representar a possível interação dos grupos ácidos da fase oleosa com os cátions presentes na fase aquosa.	83
Figura 44 - Imagem capturada pela câmera do tensiômetro, em que uma gota da fase aquosa está depositada na fase sólida (calcita), ambas submersas no meio oleoso (condensado). Na imagem, através do uso do <i>ImageJ</i> , foram traçadas retas nas interfaces para a determinação do ângulo de contato para cada amostra.	84
Figura 45 - Gotas de ácido octanóico (acima) e do condensado (abaixo) depositadas na superfície de calcita e imersas em SW com diferentes diluições. Os correspondentes valores de ângulos de contato medidos estão indicados abaixo de cada fotografia.	85
Figura 46 - Gráfico da variação do ângulo de contato da fase aquosa na calcita, em função da concentração salina, submersos na da fase oleosa. O gráfico contém dois grupos de dados. O primeiro grupo, em vermelho, representando os ângulos entre a fase aquosa e a fase sólida, na presença do ácido octanóico. O segundo grupo, em azul, representando os ângulos entre a fase aquosa e a fase sólida, submersos no condensado.	85
Figura 47 - Variação do ângulo de contato da gota de SW (sem diluição) sobre a superfície de calcita, imersa em condensado, em função do tempo. Após 60 minutos a gota aquosa escapou da superfície da calcita.	87
Figura 48 - Esquema comparativo das fotografias obtidas de gotas aquosas sobre a superfície de calcita, imersas no condensado. As fases aquosas são constituídas por SW e suas diluições. A água deionizada (<i>Ultra pure water</i> - UPW), é indicada para representar a situação correspondente à uma diluição infinita da água do mar. Os fatores de diluição da água do mar (SW) se encontram indicados acima das fotografias, enquanto os tempos decorridos desde o momento em que a gota foi depositada, estão indicados na lateral das fotografias.	87

Figura 49 - Variação do ângulo de contato (θ) em função do tempo, para as gotas das fases aquosas (SW com diferentes diluições) depositadas sobre a superfície de calcita, imersas em óleo (condensado).....	88
Figura 50 - Variação do ângulo de contato normalizado (θ/θ_0) em função do tempo, para as gotas das fases aquosas depositadas sobre a superfície de calcita imersa em óleo (condensado).....	89
Figura 51 - Representação de dois possíveis ângulos no segundo quadrante do ciclo trigonométrico.....	91
Figura 52 - Fotos de gotas da fase aquosa - diluições da salmoura (no eixo horizontal) na presença da fase oleosa (condensado) e em função do tempo (no eixo vertical).	92
Figura 53 - Esquema representando a variação cinética do ângulo de contato da fase aquosa inserida no óleo e depositada sobre a superfície da calcita. No esquema, os ângulos em destaque seguem uma ordem crescente: $\theta_3 > \theta_2 > \theta_1$	93
Figura 54 - Formação cinética de camada na interface da gota aquosa (deionizada) no meio oleoso (condensado) sobre diferentes superfícies (calcita e vidro).	94
Figura 55 - Variação do ângulo de contato normalizado (θ / θ_0), para gota de SW nas diferentes superfícies (vidro e calcita) na presença do óleo condensado, em função do tempo.	95
Figura 56 - Curva de calibração referente a quantificação de íons cálcio na amostra 1 (UPW, calcita e condensado) e na amostra 2 (UPW, vidro e condensado). Para a amostra 1, foi obtido um sinal de intensidade de 2752, resultando em uma concentração de 2,237 mg.L ⁻¹ de íons Ca ²⁺ . Considerando a diluição realizada para a análise da amostra (1:20), têm-se a concentração final de 44,74 mg.L ⁻¹ . Para a amostra 2, a intensidade do sinal obtido não foi suficiente para quantificação do íon.....	97
Figura 57 - Cromatograma GC-MS da amostra aquosa submetida ao sistema com calcita e condensado.....	98
Figura 58 - Cristais de calcita expostos a fase aquosa - SW com a presença de CuCl ₂ - por diferentes tempos. As amostras de calcita ficaram submersas na solução por 1, 3, e 24h, respectivamente para os cristais A, B e C.....	100
Figura 59 - (a) Microscopias óticas de escala micrométrica da superfície da calcita recoberta com cobre. Os cristais ficaram em contato com as soluções salinas por diferentes períodos e, após a exposição, medido a sua molhabilidade ao (b) sistema aquoso (SW) e (c) oleoso (petróleo bruto). A primeira coluna é referente a calcita pura, a segunda coluna referente a calcita exposta a salmoura dopada com cobre por 1h, a terceira coluna referente a calcita exposta a salmoura dopada com cobre por 3h e a quarta coluna referente a calcita exposta a salmoura dopada com cobre por 24h.....	100
Figura 60 - Frascos contendo as fases aquosa, oleosa e sólida. No frasco da esquerda tem-se SW e o petróleo, no frasco do meio SW, Cu(II) e o petróleo e no frasco da direita SW, Cu(II), o petróleo e a calcita.	103

Figura 61 - Curva de calibração referente a quantificação de íons cobre no frasco 1 (SW e petróleo), no frasco 2 (SW, cloreto de cobre II e petróleo) e no frasco 3 (SW, cloreto de cobre II, cristal de calcita e petróleo). Para o frasco 1, não foi obtido um sinal de intensidade suficiente para determinação de Cu^{2+} , visto que não foi adicionado. Para o frasco 2, foi obtido um sinal de intensidade de 635712,3, resultando em uma concentração de $2,898 \text{ mg.L}^{-1}$ de íons Cu^{2+} . Para o frasco 3, foi obtido um sinal de intensidade de 19827,0, resultando em uma concentração de $0,104 \text{ mg.L}^{-1}$ 104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Frações típicas do petróleo	18
Tabela 2 - Análise elementar de óleo cru típico	18
Tabela 3 - Composição e concentração iônica de água salina (água do mar) utilizada	66
Tabela 4 - Densidade e concentração salina água do mar sintética e suas respectivas diluições.....	66
Tabela 5 - Dados do balanço de massa de cobre (II) na fase aquosa para os três sistemas, considerando a diluição realizada para a análise da amostra (1:60)	104

SUMÁRIO

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
1.1 Composição e características do petróleo	17
1.2 Formação e localização do petróleo	20
1.3 Características das rochas reservatório	23
1.3.1 Porosidade.....	23
1.3.2 Permeabilidade	24
1.3.3 Saturação	25
1.3.4 Molhabilidade.....	25
1.4 Exploração de petróleo – Métodos de recuperação.....	31
1.4.1 EOR químico	32
1.4.1.1 Método polimérico	33
Razão de mobilidade	33
Redução da permeabilidade	34
Viscoelasticidade de polímeros.....	35
1.4.1.2 Método com surfactantes	36
Redução da Tensão Interfacial	36
Alteração da molhabilidade	38
1.4.1.3 Método alcalino	39
Limitações e combinações.....	41
1.4.1.4 Método com espumas	41
1.4.1.5 Método Alcalino-Surfactante (AS).....	42
1.4.1.6 Método Alcalino-Polimérico (AP)	42
1.4.1.7 Método Surfactante-Polimérico (SP)	42
1.4.1.8 Método Alcalino-Surfactante-Polimérico (ASP).....	43
1.4.1.9 Método com Nano fluídos.....	44
1.4.1.10 Diversidade de métodos EOR e enfoque do trabalho	46
1.4.2 Recuperação de petróleo por água de baixa salinidade, <i>Low Salinity Enhanced Oil Recovery (LSEOR)</i>	47
1.4.2.1 <i>Princípio empírico</i>	47
1.4.2.2 <i>Mecanismos propostos para Low Salinity</i>	50
1.4.2.2.1 Interações rocha-fluido (alteração da molhabilidade)	50
- Interações eletrostáticas	51
- Troca iônica multivalente	51
- Dissolução mineral e efeitos de pH.....	53
1.4.2.2.2 Interações fluido-fluido	54
- Formação de micro dispersão.....	54
- Redução da tensão interfacial (água-óleo).....	57
1.4.2.3 Limitações do Low Salinity	57

1.4.3 Adição de íons cobre na água do mar	58
1.4.4 Considerações de Recuperação Avançada: <i>Low Salinity</i> e Cobre (II)	61
2. OBJETIVOS.....	62
3. PARTE EXPERIMENTAL	63
3.1 Materiais.....	63
3.1.1 Fases	63
3.1.1.1 Fase sólida.....	63
3.1.1.2 Fase oleosa.....	64
3.1.1.3 Fase Aquosa	65
3.2 Métodos.....	67
3.2.1 Montagem dos sistemas.....	67
3.2.1.1 Primeiro sistema.....	68
3.2.1.2 Segundo sistema.....	70
3.2.1.3 Terceiro sistema.....	71
3.2.1.4 Quarto sistema	75
3.2.2 Migração de componentes entre as fases	77
3.2.2.1 Espectrometria de Emissão Ótica de Plasma Acoplado Indutivamente	78
3.2.2.2 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massas	79
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO (ÁGUA DE BAIXA SALINIDADE)	80
4.1 Tensão superficial	80
4.2 Tensão interfacial	81
4.3 Ângulo de contato	83
4.4 Migração de componentes entre as fases	96
4.4.1 Determinação inorgânica	96
4.4.2 Determinação orgânica	97
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO (EFEITOS DA ADIÇÃO DE ÍONS CU(II))	100
5.1 Ângulo de contato e microscopia óptica	100
5.2 Partição dos íons cobre (II) entre as fases água-óleo.....	102
6. CONCLUSÃO	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 Composição e características do petróleo

Otimizar os processos de extração de petróleo tem se mostrado uma demanda constante na indústria do petróleo e gás, visando a otimização, a manutenção econômica e a produtividade. Mesmo diante do atual desejo social de uma mudança da matriz energética mundial, com menor dependência dos combustíveis fósseis e maior dependência de fontes renováveis, essa transição energética vem sendo lenta, gradual e ainda bastante dependente do petróleo. Ela deve ocorrer dessa forma, durante muitas décadas, a fim de se evitar uma crise econômica mundial. Além disso, o papel do petróleo ainda é de suma importância no modelo de consumo social atual, visto que grande parte das matérias primas e produtos básicos, obtidos no setor petroquímico, derivam deste combustível fóssil (plásticos, fertilizantes, solventes, corantes, entre outros). Logo, estudos visando a otimização e compreensão da recuperação de petróleo ainda são de extrema importância e continuam sendo realizados [1-2].

O petróleo, em seu estado líquido, é uma substância oleosa, menos densa que a água, inflamável e de coloração escura. Ele é constituído por uma mistura de componentes orgânicos, majoritariamente, hidrocarbonetos. Há composições de óleo ricas em fração gasosa, devido a presença de hidrocarbonetos de cadeia curta. Essa distribuição orgânica leva a milhares de compostos químicos na composição do óleo, tornando sua separação em componentes puros extremamente difícil. Devido a isso, o petróleo é normalmente separado em frações de acordo com a pressão de vapor desses componentes [3]. A Tabela 1 a seguir mostra as frações mais comuns que podem ser obtidas através da separação pela ebulição dos componentes.

Tabela 1 - Frações típicas do petróleo

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual Gás liquefeito de petróleo (GLP)	Até 40	C ₃ – C ₄	Gás combustível
Gasolina	40 – 175	C ₅ – C ₁₀	Combustível de automóveis, solvente
Querosene	175 – 235	C ₁₁ – C ₁₂	Iluminação, combustível de automóveis, solvente
Gasóleo leve	235 – 305	C ₁₃ – C ₁₇	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305 – 400	C ₁₈ – C ₂₅	Combustível, matéria-prima p/ lubrificantes
Lubrificantes	400 – 510	C ₂₆ – C ₃₈	Óleos lubrificantes
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈₊	Asfalto, piche, impermeabilizantes

Fonte: Adaptado de [3].

Dependendo do reservatório que o óleo seja extraído, sua composição pode ser diferente, afetando suas características físico-químicas. Alguns óleos são mais escuros, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás. Outros são castanhos, com baixa viscosidade e densidade, liberando mais gás. Há reservatórios que podem produzir somente gás [3]. Todavia, a composição elementar desses diferentes tipos de petróleo é semelhante, como pode ser observado na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 - Análise elementar de óleo cru típico

Elemento(s)	Composição elementar aproximada (% em peso)
Carbono	83 – 87%
Hidrogênio	11 – 17%
Enxofre	0,06 – 8%
Oxigênio	0,11 – 1,7%
Nitrogênio	0,1 – 2%
Metais	Até 0,3%

Fonte: Adaptado de [3].

Como pode ser visto, na Tabela 2, os altos teores de carbono e hidrogênio, confirmam que os principais constituintes do petróleo são de fato os hidrocarbonetos.

Esses compostos orgânicos, formados somente por carbono e hidrogênio, podem ser classificados conforme o tipo de ligação química entre os átomos de carbono: Os saturados (alcanos ou parafinas e naftenos), que possuem apenas ligações simples. Os insaturados (olefinas), que possuem pelo menos uma dupla ou tripla ligação. Os aromáticos (arenos), que possuem pelo menos um anel de benzeno em sua estrutura [3].

Mesmo os hidrocarbonetos sendo a parte majoritária da composição do petróleo, é importante ressaltar a presença dos outros compostos que, muitas vezes, podem ser considerados como impurezas, aparecendo em toda faixa de ebulição do óleo, principalmente nas frações mais pesadas.

O enxofre é o terceiro elemento de maior quantidade na composição média do petróleo. Esse átomo encontra-se na forma de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos e derivados, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, gás sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar. Em geral, quanto maior a densidade do óleo, maior será o teor de enxofre. Este elemento é indesejado, pois podem prejudicar na extração e uso do petróleo. Alguns exemplos que podem ser citados são: aumento da estabilidade de emulsão, podendo levar a uma mistura de petróleo e água, dificultando nos processos de extração; aumento da corrosividade dos produtos do petróleo; contaminantes de catalisadores utilizados nos processos de transformação e determinantes para cor e cheiro dos produtos; são tóxicos, pois produzem SO_2 (g) e SO_3 (g) por combustão, poluindo a atmosfera e gerando H_2SO_3 (l) e H_2SO_4 (l) em contato com a água [3].

O nitrogênio também pode ser encontrado em maior concentração nas frações mais pesadas de óleo. Ele está majoritariamente na forma orgânica, como em piridinas, quinolinas, pirróis, indóis, forfirinas e compostos policíclicos com enxofre, oxigênio e metais. Durante o processo de refino de petróleo, na geração dos produtos finais, podem atuar como contaminantes que levam a instabilidade desses produtos, propiciando a formação de gomas, alteração de cor e contaminação de catalisadores [3].

Já o oxigênio pode ser encontrado na forma de ácidos orgânicos (carboxílicos), fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos. Também são encontrados nas frações mais pesadas e ditam a acidez (ácidos carboxílicos),

coloração (ácidos naftênicos, por exemplo), odor (fenóis) e corrosividade das frações do petróleo [3].

Os compostos metálicos podem estar no óleo em duas formas: como sais orgânicos presentes na água emulsionada com o petróleo ou na forma de organometálicos complexos, presentes nas frações mais pesadas. Os metais mais comuns encontrados são: ferro, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, arsênio, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio. O teor varia de 1 a 1.200 mg/L. Os metais também levam a contaminação de catalisadores [3].

Por fim, a combinação dos hidrocarbonetos e a presença de enxofre, oxigênio e nitrogênio (cerca de 7%) podem levar a formação de moléculas grandes, constituídas, geralmente de 3 a 10 anéis policondensados com insaturações, por molécula. Esses compostos são chamados de Resinas e Asfaltenos. A grande diferença entre esses compostos é a forma em que se encontram no meio oleoso. Os asfaltenos não se dissolvem facilmente no petróleo e ficam dispersos na forma coloidal. Já as resinas são facilmente solúveis. Asfaltenos puros são sólidos, escuros e não voláteis. As resinas puras são líquidos pesados ou sólidos pastosos, de volatilidade moderada (semelhante à de um hidrocarboneto de mesmo tamanho). Resinas de alto massa molecular são avermelhadas, enquanto as mais leves são menos coloridas [3].

1.2 Formação e localização do petróleo

Uma das teorias mais conhecidas e aceitas para a formação do petróleo é a partir da deposição de matéria orgânica e sedimentos, sobre condições termoquímicas específicas, por milhões de anos. A matéria orgânica seria proveniente de algas e microrganismos, formadores de fitoplâncton, que não sofre processos oxidativos. Outros tipos de fontes orgânicas possíveis é a de vegetais e animais, que também podem levar a formação de petróleo, contudo estando mais expostos a um meio oxidante, devido as condições em que se encontrariam. Essas condições seriam importantes para o início da cadeia de processos que levaria a formação de óleo [3-4].

O tipo de hidrocarboneto que seria gerado, seja ele em estado líquido ou gasoso, é determinado pela composição da matéria orgânica original e as condições termoquímicas do processo. Para o caso do fitoplâncton, quando submetido a tais condições, pode gerar o hidrocarboneto líquido. Já para o caso da matéria orgânica vegetal e/ou animal, pode gerar o hidrocarboneto gasoso. Essa matéria orgânica seria incorporada aos sedimentos e, com o aumento da carga sedimentar, temperatura e pressão, passaria pelos processos de formação de gás/óleo. Após a formação do petróleo, ele é acumulado em estruturas geológicas. Há alguns processos que explicam esse acúmulo de óleo, como por exemplo a migração do petróleo formado na rocha fonte para um outro tipo de rocha (reservatório), onde o óleo ficaria armazenado até sua exploração [3-5]. Na Figura 1-a pode-se observar um esquema do início do processo de formação de petróleo, envolvendo as fontes de origem. Já na Figura 1-b, pode se observar outro esquema, resumido e adaptado, das etapas de formação, migração, aprisionamento e, finalmente, exploração de petróleo.

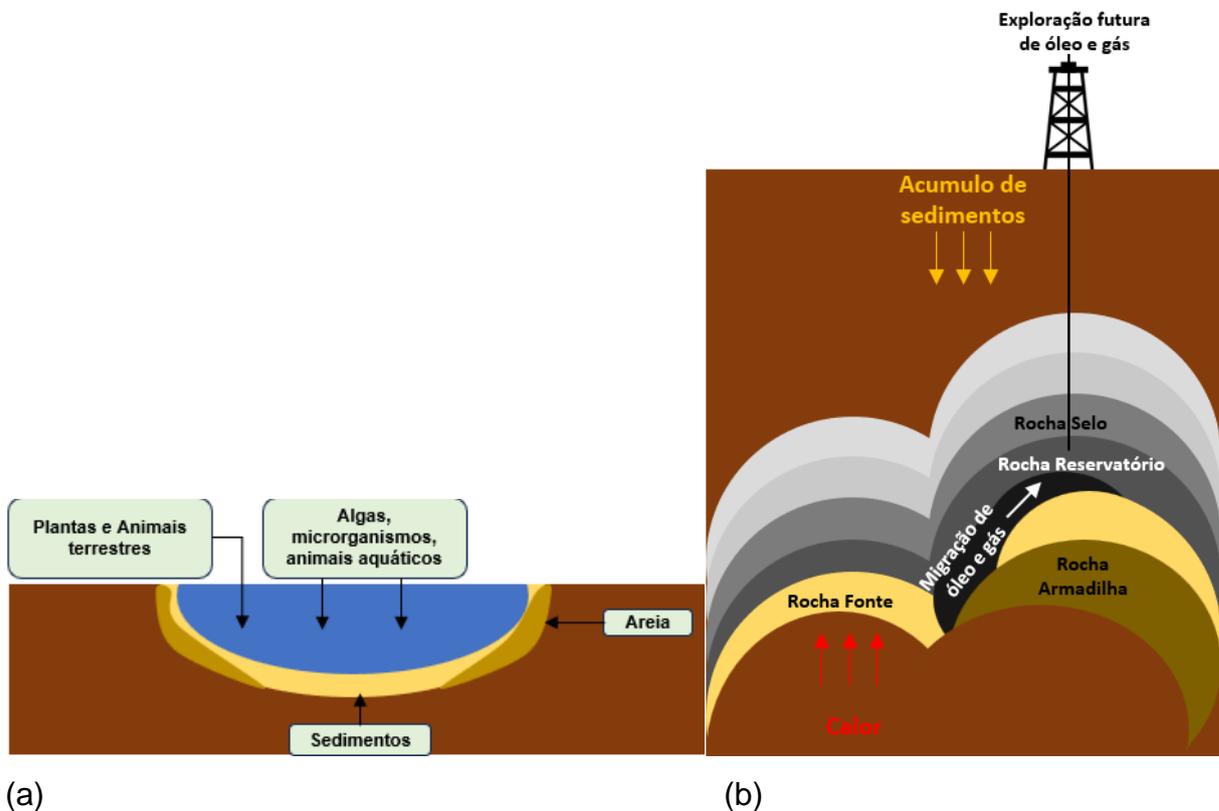


Figura 1 - (a) Esquema mostrando a formação do petróleo. (b) Esquema indicando a migração de petróleo amadurecido até atingir uma rocha impermeável e até atingir o equilíbrio estático. Fonte: Adaptado de [5].

Essa teoria apresenta certa dificuldade para explicar a grande quantidade de óleo existente e depositado. Para que essa quantidade fosse possivelmente explicada, pela teoria apresentada, haveria a necessidade de grande abundância de organismos marinhos, ao longo de milhões de anos. Outro desafio seria entender todo o processo migratório de óleo, envolvendo grandes distancias e percursos, levando o petróleo das estruturas formadoras, para as rochas de reservatório [4-5].

Contudo, o foco deste trabalho de dissertação não está em entender e explicar os processos de formação e migração natural de petróleo, ao longo de anos, e sim de se entender as interações atuais entre os componentes citados do petróleo e as rochas reservatório. Por isso, a teoria sobre a origem do petróleo, apresentada nesta introdução, é suficiente para as necessidades deste trabalho.

Os reservatórios (regiões de grande presença de rochas reservatórios preenchidas com petróleo) podem ser classificados em três tipos com relação aos componentes de interesse: óleo, gás e gás-óleo. Além disso, é importante ressaltar também a possível presença de água nos reservatórios. A distribuição de produtos no reservatório, é dada, de maneira geral, pela diferença de densidade entre eles. Caso haja gás natural no reservatório, estará sempre acima dos outros produtos, devido a sua menor densidade. Já a água presente no reservatório, possui a maior densidade, ficando concentrada no seu fundo. A Figura 2 ilustra os três tipos mais comuns de reservatórios [5].

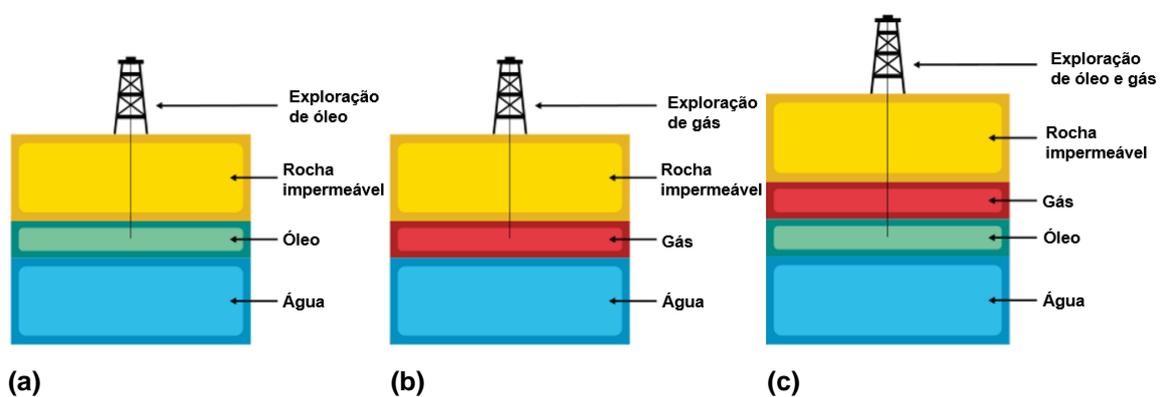


Figura 2 - Esquema mostrando distribuições típicas em (a) um reservatório de petróleo, (b) um reservatório de gás e (c) um reservatório de gasóleo. Fonte: Adaptado de [5].

1.3 Características das rochas reservatório

O desafio na exploração de petróleo, neste contexto, está em acessar as rochas reservatório e extrair o máximo de óleo e gás possível e de maneira que minimize os impactos ambientais e que seja economicamente viável. Para que esse objetivo seja alcançado, se faz necessário um melhor entendimento e compreensão de como o petróleo encontra-se preso nos reservatórios. Logo, é preciso compreender melhor as características das rochas reservatório e as interações físico-químicas entre elas e o óleo.

Algumas das principais características das rochas para compreensão do processo de retenção e extração de óleo são: a porosidade; a permeabilidade; a saturação e a molhabilidade.

1.3.1 Porosidade

A porosidade está relacionada com a presença de espaços vazios no interior das rochas. Ela é a razão do volume médio dos poros pelo volume médio total da rocha. Em outras palavras, essa razão nos indica a capacidade de armazenamento de fluido que esse meio poroso possui. A porosidade das rochas reservatório, geralmente, varia de 5% a 40%, sendo de 20% a 35% para reservatórios de Arenitos e de 5 a 20% para carbonatos [5]. Esse valor indica quanto de petróleo e/ou gás pode estar armazenado no respectivo reservatório e pode auxiliar nas decisões econômicas para a exploração do mesmo.

Na Figura 3 é possível observar um esquema que ilustra o volume poroso da rocha (representado pela coloração cinza) preenchido com água presente no reservatório (em azul).

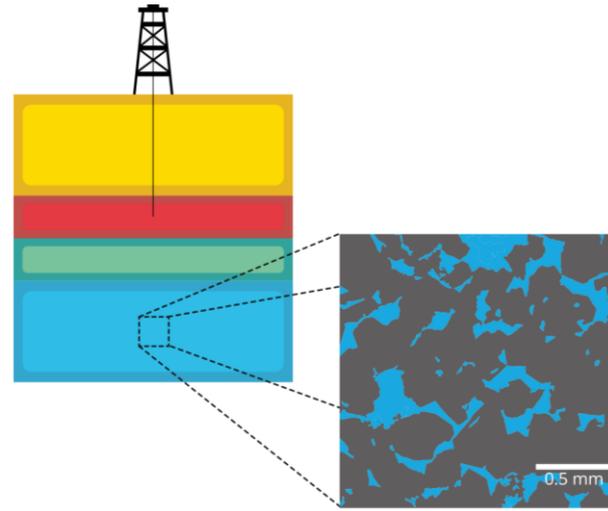


Figura 3 - Esquema mostrando os espaços porosos em uma rocha reservatório, em microescala, de um campo reservatório. A cor azul na figura representa a água enquanto a cor cinza representa a matriz rochosa. Fonte: Adaptado de [5].

1.3.2 Permeabilidade

A permeabilidade se relaciona com a interconexão dos espaços vazios (poros), gerando um caminho para que a rocha apresente um determinado fluxo de fluido. Uma alta permeabilidade significa mais espaço e fluxo mais fácil com que o fluido passa pelo meio poroso conectado. Uma baixa permeabilidade significa menos espaço e fluxo mais difícil com que o fluido passa pelo meio poroso conectado [3-5]. A Figura 4 mostra um esquema ilustrando a diferença entre rochas de baixa e alta permeabilidade.

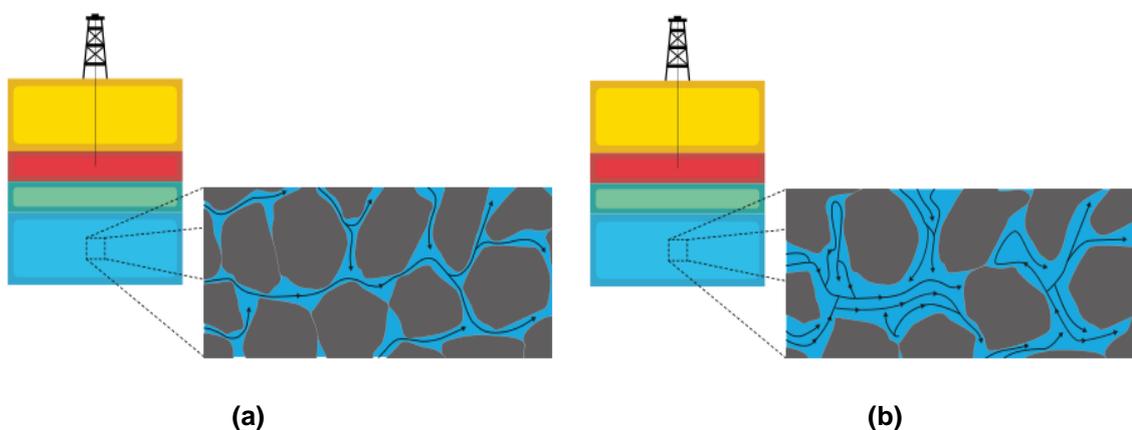


Figura 4. Esquema mostrando a seção transversal, em microescala, de (a) uma rocha de menor permeabilidade e (b) uma rocha de maior permeabilidade. O fluxo do fluido é maior na rocha (b) em comparação com a rocha (a). Fonte: Adaptado de [5].

1.3.3 Saturação

A saturação é um parâmetro que relaciona o volume ocupado por diferentes componentes dentro das rochas com o volume total (poroso). Como já abordado, o reservatório pode conter frações aquosas, oleosas e/ou gasosas. Cada um desses componentes ocupa um determinado volume na rocha porosa. A saturação de água (S_A) é determinada a partir da razão do volume de água na rocha dividido pelo volume poroso da rocha. Para saturação de óleo (S_O) e gás (S_G) temos o mesmo princípio. A soma das três saturações deve ser igual a um (100%), pois se trata da razão dos três volumes somados (água + óleo + gás) pelo volume poroso (volume total).

Entender a distribuição dos componentes nas rochas auxilia a caracterizar o reservatório e a estimar a quantidade de óleo e gás presente. A Figura 5 mostra um esquema ilustrativo de rochas com saturações distintas.

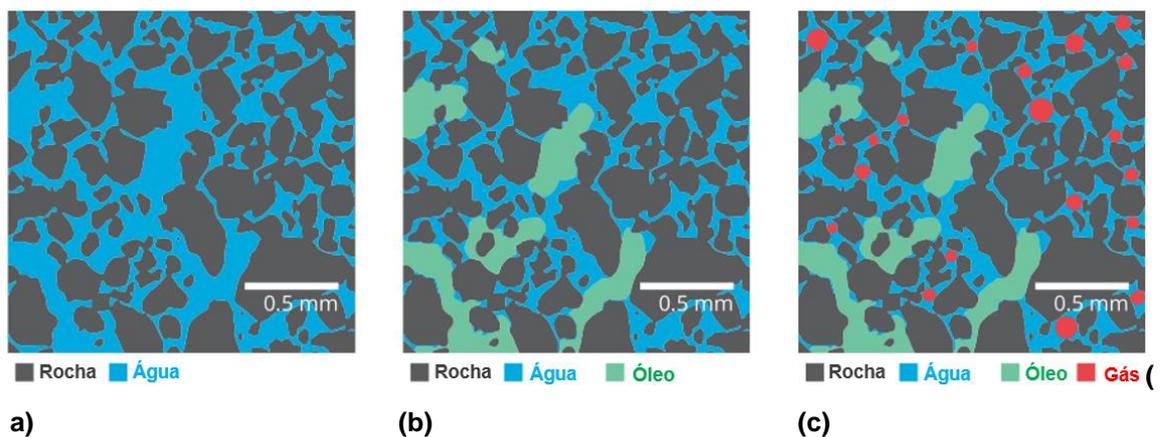


Figura 5 - Esquema mostrando uma seção transversal de uma rocha em escala microscópica: (a) todos os poros os espaços são preenchidos com água, em azul (sendo, $S_A = 1$), (b) os espaços dos poros são preenchidos com água e óleo, em verde (sendo $S_A + S_O = 1$), e (c) os espaços porosos são preenchidos com água, óleo e gás, em vermelho (sendo $S_A + S_O + S_G = 1$). Fonte: Adaptado de [5].

1.3.4 Molhabilidade

A molhabilidade, principal parâmetro que será abordado nesse trabalho, indica o nível de interação entre um sólido e um fluido (uma ou mais fases líquidas, distintas e imiscíveis) quando estão contato entre si. Entender esse parâmetro é importante para compreender o comportamento da interação da água e/ou do óleo com a rocha, dentro dos poros. No caso de uma rocha reservatório com molhabilidade ao óleo, o parâmetro indica que a interação da rocha com o óleo será mais forte do

que a rocha com a água, dificultando a remoção desse óleo de dentro dos poros. No caso contrário, uma rocha com molhabilidade a água, o parâmetro indica o oposto, facilitando a remoção desse óleo de dentro dos poros, uma vez que a injeção de água pode deslocar uma fração do óleo, visando maximizar a interação rocha-água [5].

A molhabilidade pode ser compreendida através do entendimento das forças de interação dos componentes envolvidos no sistema. Através dessas interações de nível molecular (forças de van der Waals) surgem os fenômenos de tensão (superficial e interfacial), que são explicáveis em termos dessas forças. As moléculas situadas no interior de um líquido são, em média, sujeitas a forças de atração iguais em todas as direções. Já as moléculas situadas numa superfície líquido-ar ou líquido 1-líquido 2, estão submetidas a forças de atração desbalanceadas, que resulta uma força em direção ao interior do líquido [6].

A Figura 6 mostra um esquema ilustrando a diferença da tensão superficial (interações na superfície líquido-ar) e interfacial (interações na interface líquido-líquido).

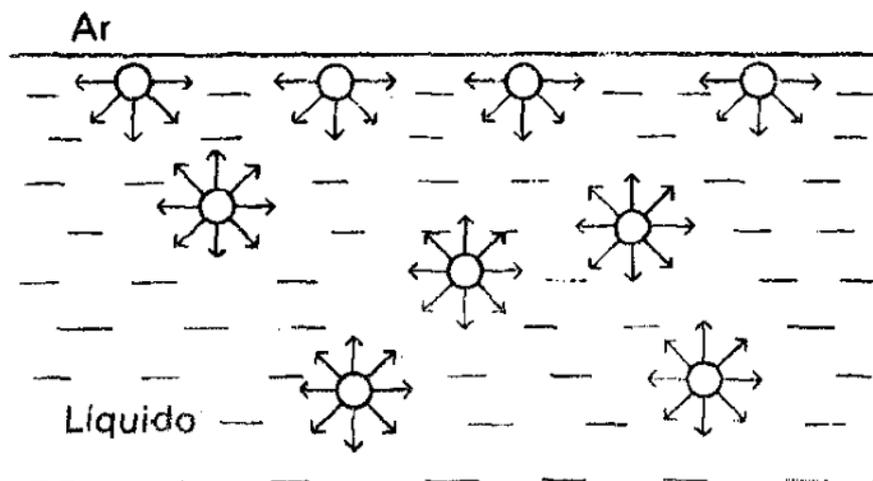


Figura 6 - Forças de atração entre moléculas na superfície e no interior de um líquido. Fonte: [6].

A tensão superficial e interfacial (γ), representa a variação da energia livre envolvida (G) quando moléculas do interior do líquido se deslocam para superfície, aumentando assim, a área superficial (A), como mostrado na Equação 1:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,n} = \gamma \quad (1)$$

Através da tensão, pode-se compreender a ordem de interação entre dois fluidos, uma vez que este parâmetro está diretamente relacionado com o equilíbrio de forças intermoleculares já citadas.

Tratando-se de forças entre moléculas, dois tipos de forças de interação devem ser avaliadas: as Coesivas e as Adesivas. Para as forças coesivas, temos interações de atração entre moléculas iguais, enquanto para as forças adesivas, temos interações de atração entre moléculas distintas. No esquema ilustrado da Figura 7, é possível notar a presença dos dois tipos de força de atração. A força coesiva, no interior do líquido, é responsável por manter as moléculas de água juntas. Já na interface sólido-líquido, há a presença da força adesiva, responsável pela interação entre as moléculas de água e do sólido, levando ao espalhamento do líquido na superfície sólida. Neste exemplo ilustrativo, a superfície sólida é molhável a água, possuindo alta molhabilidade. Isso significa que, neste caso, as forças adesivas são maiores que as forças coesivas. [5]

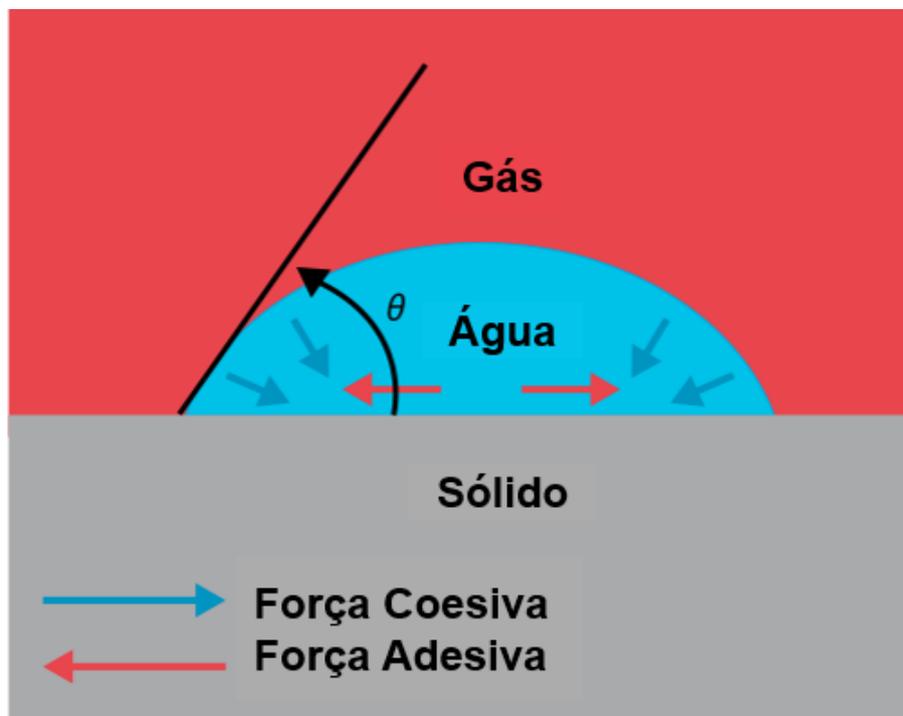


Figura 7 - Esquema mostrando uma gota de água em um meio gasoso (ar, por exemplo) sobre uma superfície sólida. As setas azuis representam as forças coesivas entre as moléculas de água e as setas vermelhas representam forças adesivas entre as moléculas de água e a superfície sólida. O ângulo θ é o ângulo de contato formado entre o líquido e a superfície. Fonte: Adaptado de [5].

Quando o equilíbrio de forças é atingido, a gota se estabiliza na superfície sólida, formando um ângulo de curvatura entre a parte superior e inferior da gota (interface gás-água com interface água-sólido). Esse ângulo de curvatura é denominado como ângulo de contato, pois está diretamente relacionado com o contato entre as fases.

Na ilustração da Figura 8, tem-se uma gota de água depositada em uma superfície sólida, na presença de um meio oleoso. Nela, o balanço de forças está representado pelas tensões interfaciais das fases envolvidas (óleo, água e sólido) [5]. Esse balanço no plano horizontal ($\sum f_x$), pode ser descrito matematicamente a partir da Equação 2:

$$\sum f_x = \gamma_{SO} - \gamma_{SA} + \gamma_{AO} \cos\theta = 0 \quad (2)$$

Isola-se cosseno do ângulo de contato formado na deposição da gota, gerando a Equação 3.

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SO}}{\gamma_{AO}} = \frac{T_A}{\gamma_{AO}} \quad (3)$$

O numerador da Equação 3 pode ser definido como a tensão de adesão (T_A), uma vez que se trata da diferença das tensões de interação de cada um dos dois fluidos com o sólido. Em outras palavras, uma tensão de adesão positiva indica que a fase aquosa depositada interage melhor com a superfície sólida, se comparada a fase oleosa continua. No caso de uma tensão de adesão negativa, a interação do sólido passa a ser maior para com o óleo. Por fim, para uma tensão de adesão zero, indica que o sólido possui uma afinidade neutra em relação aos dois fluídos.

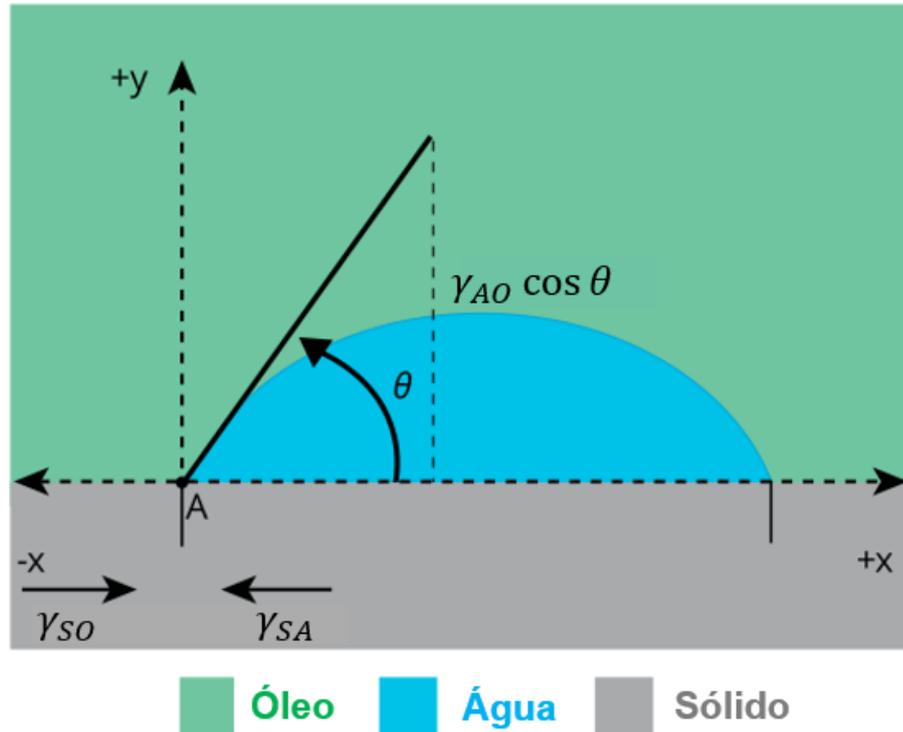


Figura 8 - Esquema mostrando uma gota de água, em meio oleoso, sobre uma superfície sólida e em estado estático equilíbrio. A soma das tensões superficiais e interfaciais, na horizontal, deve ser igual a zero. S, A e O denotam sólido, água e óleo, respectivamente. Fonte: Adaptado de [5].

Ao considerar a molhabilidade em um reservatório de óleo-água, pode-se dividir em quatro categorias principais: Molhável a água; molhabilidade neutra ou intermediária; molhável ao óleo e molhabilidade mista. Na ilustração da Figura 9, pode-se observar a molhabilidade dos quatro sistemas [5].

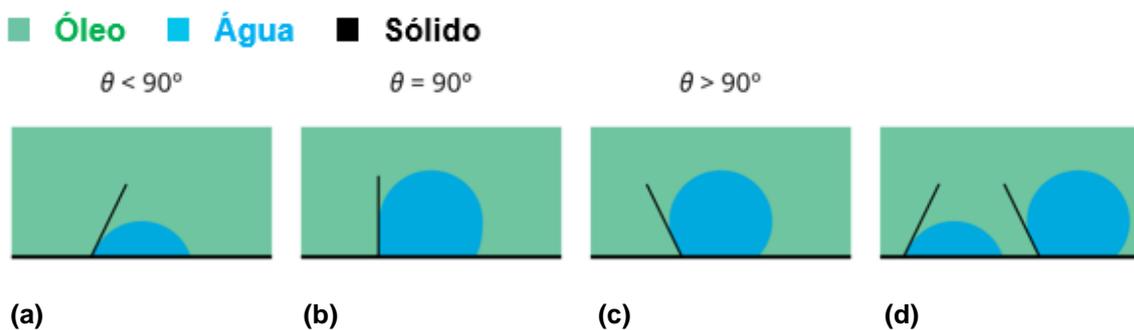


Figura 9 - Esquema mostrando a medição do ângulo de contato em uma superfície sólida para (a) molhável a água, (b) molhabilidade neutra, (c) molhável a óleo e (d) molhabilidade mista. Fonte: Adaptado de [5].

Para o primeiro caso (Figura 9-a), molhável a água, os componentes da superfície da rocha possuem afinidade maior com as moléculas água, permitindo com

que a água se espalhe mais sobre a superfície, portanto apresenta um ângulo de contato menor que noventa graus.

Para o segundo caso (Figura 9-b), molhabilidade neutra, os componentes da superfície da rocha possuem afinidade semelhante com as moléculas de água e de óleo, fazendo com que a água se espalhe até certo ponto e mantendo as tendências de revestimento, pelos fluidos sobre a rocha, iguais. Em termos numéricos experimentais, isso pode ser observado por um ângulo de contato igual a noventa graus.

Para o terceiro caso (Figura 9-c), molhável ao óleo, os componentes da superfície da rocha possuem afinidade maior com as moléculas do óleo, fazendo com que a água se espalhe menos sobre a superfície. Neste caso, as forças coesivas entre as moléculas de água são maiores do que as forças adesivas entre as moléculas de água e a superfície do sólido. A gota de água tende a minimizar a energia superficial, resultando na formação de gotas mais esféricas, com ângulo de contato maior que noventa graus.

Para o quarto caso (Figura 9-d), molhabilidade mista, alguns dos componentes da superfície da rocha possuem afinidade maior com moléculas de água e alguns maior afinidade com moléculas do óleo. Quanto mais heterogênea a rocha for, maiores as chances de possuir esse tipo de molhabilidade. O ângulo de contato irá variar dependendo da região da rocha.

Em suma, para todos os casos, ao analisar a molhabilidade das rochas reservatórios, compreende-se melhor a saturação do reservatório, na escala porosa. Diferentes molhabilidades irão impactar em diferentes distribuições de óleo/água e, conseqüentemente, diferentes estratégias a serem empregadas para a exploração do óleo contido nas rochas. A ilustração da Figura 10 retrata essa compreensão. Nela, pode-se visualizar os sistemas com molhabilidade a água (a), ao óleo (b) e a molhabilidade mista (c).

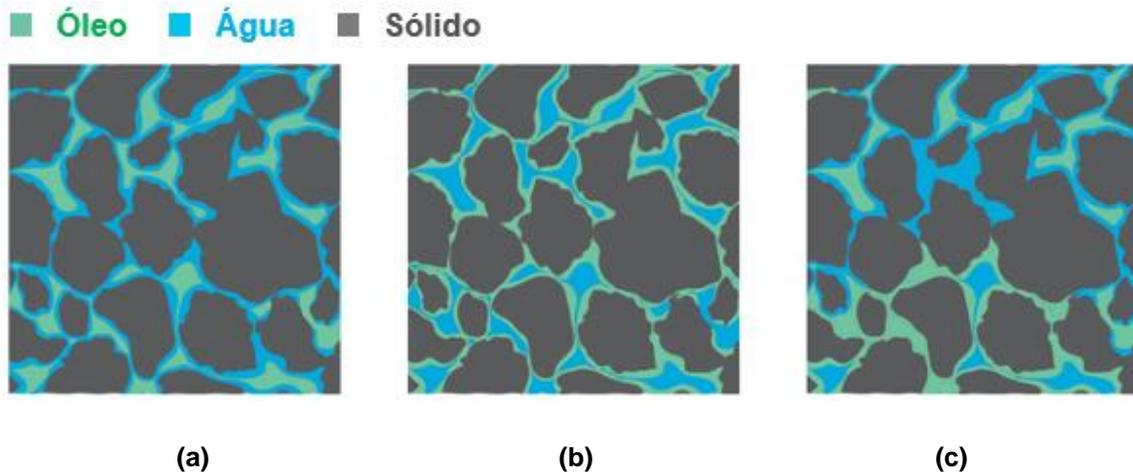


Figura 10 - Esquema com a possível distribuição de água e óleo em (a) um sistema molhável a água, onde o óleo (verde) permanece no centro dos poros, preenchendo os poros maiores, (b) um sistema molhável a óleo, onde a água (azul) permanece no centro dos poros, preenchendo os poros maiores e (c) um sistema de molhabilidade mista, onde o óleo deslocou a água de algumas superfícies, mas ainda está preso no centro das regiões úmidas. Fonte: Adaptado de [5].

1.4 Exploração de petróleo – Métodos de recuperação

No processo de exploração e recuperação de petróleo, tem-se a perfuração do poço produtor (reservatório) e a aplicação de um fluido deslocador. Este último, com a função de empurrar o óleo através do reservatório. Diversas técnicas já foram usadas e novas vêm sendo desenvolvidas, visando aumentar a eficiência da recuperação do petróleo, maximizando a capacidade de exploração.

Uma das principais formas de processo de recuperação de petróleo é feita a partir de três etapas, conhecidas como: Recuperação Primária; Recuperação Secundária e Recuperação Terciária.

Na recuperação primária tem-se a produção de petróleo de forma espontânea, devido à diferença de pressão e temperatura no interior do reservatório e a superfície. A recuperação secundária se baseia na injeção de água ou gás natural através de poços, para manter a pressão do reservatório e provocar o deslocamento do petróleo. No entanto, devido à parâmetros tais como viscosidade do petróleo, molhabilidade e heterogeneidade da rocha (porosidade e permeabilidade), a capacidade do fluido de deslocar o petróleo é reduzida. Assim, após determinado tempo de injeção, são estabelecidos caminhos preferenciais para o fluido injetado. A partir de então, para aumentar a extração do petróleo são utilizados métodos

especiais de recuperação secundária, também conhecidos como recuperação terciária e denominados EOR (*Enhanced Oil Recovery* ou Recuperação Avançada de Petróleo) [3].

Na EOR, pode se fazer uso do fluido de injeção, aplicado no modo secundário, com algumas alterações na sua composição. Essas alterações, a depender do tipo de reservatório a ser explorado, visa trazer uma nova interação físico e/ou química do petróleo, que ainda está contido nas rochas reservatório (poros), com o novo fluido de injeção e a própria rocha. Busca-se com isto minimizar as interações óleo-rocha, maximizando a interação fluido-rocha, aumentando assim a capacidade de arraste do fluido na recuperação do petróleo.

Atualmente, muitos reservatórios vêm iniciando a sua produção já a partir do modo terciário, utilizando diferentes tipos de fluidos de injeção (gás carbônico, soluções poliméricas e/ou de surfactantes, água do mar diluída, espumas, entre outras). De forma geral, em testes de laboratório, a eficiência de recuperações avançadas bem-sucedidas pode ser superior a 50%. Contudo, quando os métodos de EOR são empregados em escala de reservatório, esse valor diminui para uma faixa entre 10% a 30%, no caso de rochas carbonáticas (pré-sal brasileiro) [3,7]. Tal diferença será melhor abordada no decorrer do texto.

1.4.1 EOR químico

De forma geral, a literatura categoriza os métodos de EOR como métodos térmicos e métodos não térmicos. Estudos de métodos não térmicos vem ganhando mais destaque nas últimas décadas, devido à dificuldade de aplicação dos métodos térmicos para exploração de reservatórios com grandes profundidades. Dentro os métodos não térmicos, o método EOR químico foi considerado o mais promissor, devido a sua maior eficiência e viabilidade econômica [7,8]. A aplicação dos métodos químicos começou a se popularizar a partir da década de 1980, devido à crise do petróleo (aumento dos preços dos barris devido ao contexto geopolítico da época) e ao avanço tecnológico para a exploração de óleo. Seus mecanismos de funcionamento são diversos, dependendo da estratégia a ser utilizada.

Como já citado, o foco do EOR químico está em alterar as interações entre os componentes presentes no sistema (fluido de injeção-óleo-rocha). Isso inclui métodos para redução da tensão interfacial, aumento de viscosidade do fluido de injeção, alteração na molhabilidade do sistema, entre outros. Nos métodos químicos mais tradicionais são utilizando injeções de soluções poliméricas, de surfactantes ou alcalinas. Além destes, há métodos que usam água do mar diluída com água doce, conhecidos como *Low Salinity* (LS). Por fim, também há novos métodos químicos surgindo, com projeções promissoras, mas ainda dentro da escala laboratorial. Tais métodos fazem uso de nanopartículas e uso de metais de transição, como o Cobre (II) [9].

1.4.1.1 Método polimérico

O método polimérico faz uso de macromoléculas de alto peso molecular e solúveis em água, levando a um aumento de viscosidade do fluido de injeção, auxiliando no deslocamento de óleo dentro do reservatório. O mecanismo envolvido nesse método está relacionado a combinação de três fatores: Controle de mobilidade; redução da permeabilidade e uso da natureza viscoelástica dos polímeros. Ao aumentar a viscosidade do fluido injetado, procura-se evitar a formação dos “fingers”, que desviam a frente do fluido injetado, diante da região contendo o óleo. [7]

Razão de mobilidade

A razão de mobilidade descreve o balanço do processo de deslocamento de petróleo e é definida através da Equação 4, relacionando a mobilidade do fluido injetado (aquoso) com a mobilidade do fluido deslocado (óleo).

$$M = \frac{K_A \mu_0}{K_0 \mu_A} \quad (4)$$

Onde M é a razão de mobilidade, μ_0 é a viscosidade do óleo (cP), μ_A é a viscosidade da água (cP), K_0 é a permeabilidade a óleo (mD) e K_A é a permeabilidade a água (mD).

No caso de $M > 1$, indica que o fluido aquoso possui uma mobilidade maior que a do óleo. Isso não é favorável para o processo de deslocamento de petróleo, pois pode levar a um deslocamento instável dentro do reservatório. Esse tipo de fenômeno é conhecido como “finger” devido ao padrão formado de deslocamento entre fluidos imiscíveis e de diferentes viscosidades, como pode ser observado na ilustração de Figura 11-a. O fluido de menor viscosidade (aquoso, neste exemplo) penetra no de maior viscosidade (óleo), prejudicando o deslocamento, uma vez que o fluido aquoso não consegue empurrar o óleo de forma efetiva [7].

Já no caso de $M \leq 1$, a mobilidade do fluido aquoso é menor que a do óleo, sendo favorável no processo de deslocamento de petróleo. A presença do polímero na fase aquosa causa um aumento na viscosidade do fluido de injeção, que resulta em um deslocamento mais estável e menos propenso a criação de “fingers” viscosos. Isso faz com que o fluido de injeção aquoso consiga empurrar o óleo de forma mais efetiva, aumentando a recuperação [7]. Este caso pode ser observado na ilustração da Figura 11-b.

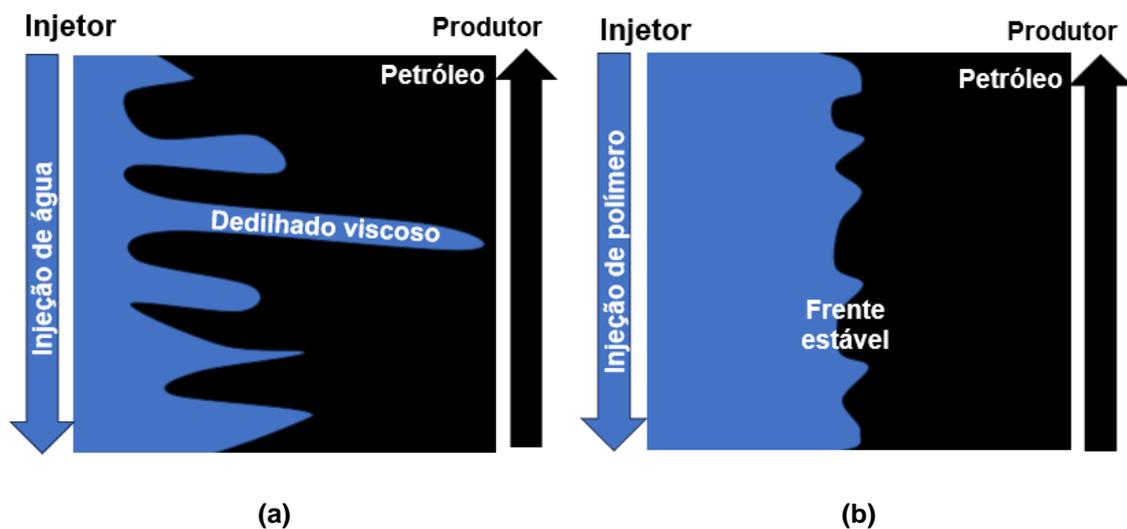


Figura 11 - Razão de mobilidade típica para (a) injeção de água ($M > 1$), (b) injeção de solução polimérica ($M \leq 1$). Fonte: Adaptado de [7].

Redução da permeabilidade

Muitos reservatórios possuem composição rochosa heterogênea, levando a uma distribuição desigual da permeabilidade. Essa característica resulta em uma excessiva de produção de água nas camadas rochosas de alta permeabilidade,

deixando o óleo/gás retidos nas camadas rochosas de baixa permeabilidade. Os métodos de EOR poliméricos podem levar a um segundo mecanismo, denominado de redução desproporcional da permeabilidade.

A injeção de solução polimérica nos reservatórios heterogêneos faz com que ocorra a adsorção das moléculas de polímeros nos poros rochosos. Isso leva a um aumento da resistência de fluxo à água, nas regiões que penetra, diminuindo a permeabilidade relativa da água e mantendo, praticamente constante, a permeabilidade relativa do óleo. O aumento da resistência da solução polimérica, aos desvios aquosos que podem surgir após algumas injeções, faz com que o fluido de injeção evite acessar regiões já varridas, se deslocando para regiões de baixa permeabilidade, que ainda não foram acessadas, resultando em uma maior recuperação de petróleo [7].

Viscoelasticidade de polímeros

O terceiro mecanismo considerado, é a viscoelasticidade. Ao contrário de fluidos newtonianos (que possuem viscosidade constante com a variação da taxa de cisalhamento), soluções poliméricas variam sua viscosidade conforme a taxa de cisalhamento é alterada. Isto se deve aos processos de estiramento e contração das cadeias poliméricas submetidas ao fluxo. Essa série de expansões e contrações geram o efeito viscoelástico, característica capaz de trazer uma maior resistência ao fluxo em meios porosos, formando uma frente de deslocamento mais estável e minimizando os efeitos de formação dos *fingers*. Isso contribui para uma varredura mais eficiente, uma menor saturação de óleo residual e, portanto, uma melhora na recuperação de petróleo [7].

Através da compreensão dos três principais mecanismos envolvendo soluções poliméricas, fica claro que a adição da macromolécula a água salina de injeção (salmoura) está em aumentar sua viscosidade. Esse aumento de viscosidade faz com que haja um deslocamento mais estável, gerado por um fluxo mais resistente. No entanto, a interação entre as moléculas poliméricas e os componentes superficiais das rochas podem levar a retenção de macromoléculas nos poros, levando a uma diminuição de sua concentração no fluido de injeção e, portanto, na queda da viscosidade desejada, reduzindo os efeitos de recuperação de óleo. Além da

concentração, há outros fatores que influenciam nesse processo, como: peso molecular, permeabilidade da rocha, vazão, salinidade, temperatura e composição do reservatório. Na ilustração da Figura 12 pode-se observar as três principais formas de retenção de polímeros nos poros das rochas do reservatório (retenção hidrodinâmica, aprisionamento mecânico e adsorção) [7].

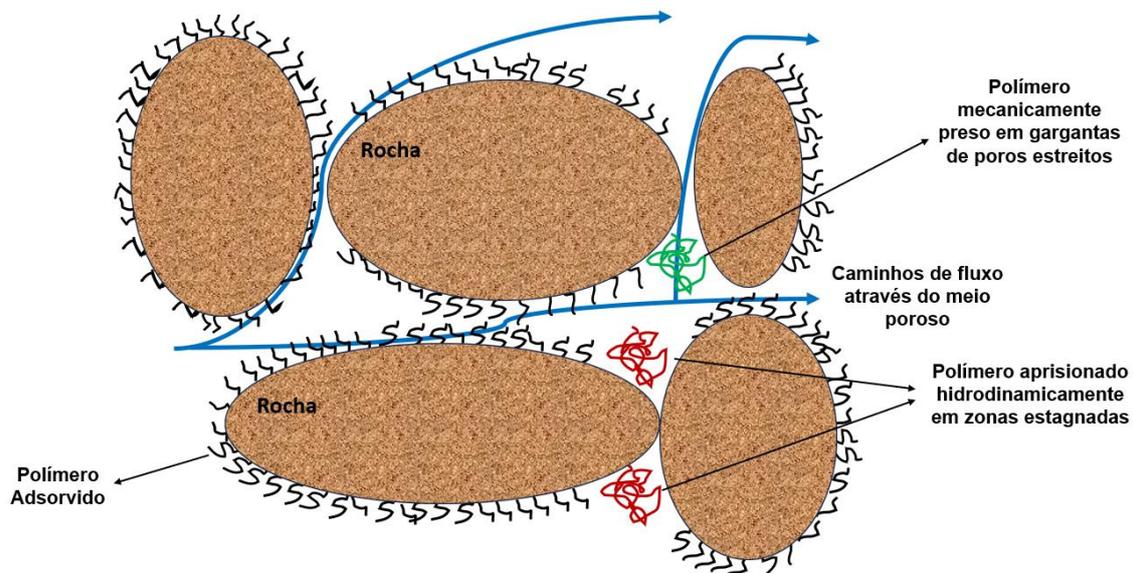


Figura 12 - Mecanismos de retenção de polímero em meio poroso. Fonte: Adaptado de [7].

1.4.1.2 Método com surfactantes

Redução da Tensão Interfacial

O mecanismo de funcionamento envolvendo a injeção de surfactantes no reservatório, está relacionado com a alteração da interação fluido/fluido, reduzindo a tensão interfacial (IFT) entre as fases (aquoso/oleoso) e/ou com a alteração da molhabilidade do sistema (fluidos/rocha). Os surfactantes, por serem moléculas anfifílicas, possuem características tensoativas. Graças a sua composição molecular binária (cabeça polar e cauda apolar), os surfactantes podem interagir com ambas as fases (água e óleo). A cauda apolar é, geralmente, composta por um hidrocarboneto de cadeia longa, sendo lipofílica e possuindo boa interação com a fase oleosa. Já a cabeça polar é, geralmente, composta por um grupo iônico, carregado positivo ou negativamente, sendo hidrofílica e possuindo boa interação com a fase aquosa [7].

Como já citado neste texto, após a injeção de água no reservatório (recuperação secundária, se aplicada), se torna mais difícil deslocar o restante do óleo preso nos poros, devido as forças capilares presentes. A força capilar pode ser avaliada pelo número capilar adimensional (N_c), definido pela Equação 5:

$$N_c = \frac{\mu \cdot v}{\gamma \cdot \cos\theta} \quad (5)$$

Onde μ é a viscosidade do fluido de deslocamento, v é a velocidade de deslocamento de Darcy, θ é o ângulo de contato e γ é a tensão interfacial entre o fluido de deslocamento (água) e o fluido deslocado (óleo).

N_c está relacionado à saturação de óleo residual e de óleo recuperado. Um baixo valor do número capilar (10^{-6}) indica uma alta saturação de óleo residual e, portanto, uma baixa recuperação. Conseqüentemente, um alto número capilar (10^{-2}) indica uma baixa saturação, levando a uma alta na recuperação do óleo [7].

Analisando a Equação (5), do ponto de vista do fluido de injeção, nota-se que o aumento do número capilar pode ser obtido de três maneiras: Aumentando a viscosidade do fluido de injeção; aumentando a velocidade do fluido de injeção e/ou reduzindo a tensão interfacial entre os fluidos (aquoso e oleoso). Aumentar a velocidade de injeção pode causar uma elevação na pressão de injeção e, conseqüentemente, em uma maior pressão de fratura do reservatório, assim podendo levar a fraturação das rochas. Aumentar a viscosidade do fluido de injeção, usando polímeros, por exemplo, pode aumentar o número capilar na ordem de centenas de vezes. Já a terceira forma, reduzindo a tensão interfacial, utilizando soluções com surfactantes, pode levar a um aumento significativo de N_c , auxiliando ainda mais nos processos de recuperação de óleo [7].

Quando soluções de surfactantes são injetados juntamente com a salmoura, a cabeça polar (hidrofílica) da molécula interage com a água, enquanto a cauda apolar (hidrofóbica) interage com os principais componentes orgânicos do óleo. Conforme pode ser observado na ilustração da Figura 13, um filme (monocamada) é formado como resultado da interação entre o óleo e a cauda do surfactante, estabilizando a interface óleo/água e, por conseqüência, diminuindo a tensão interfacial.

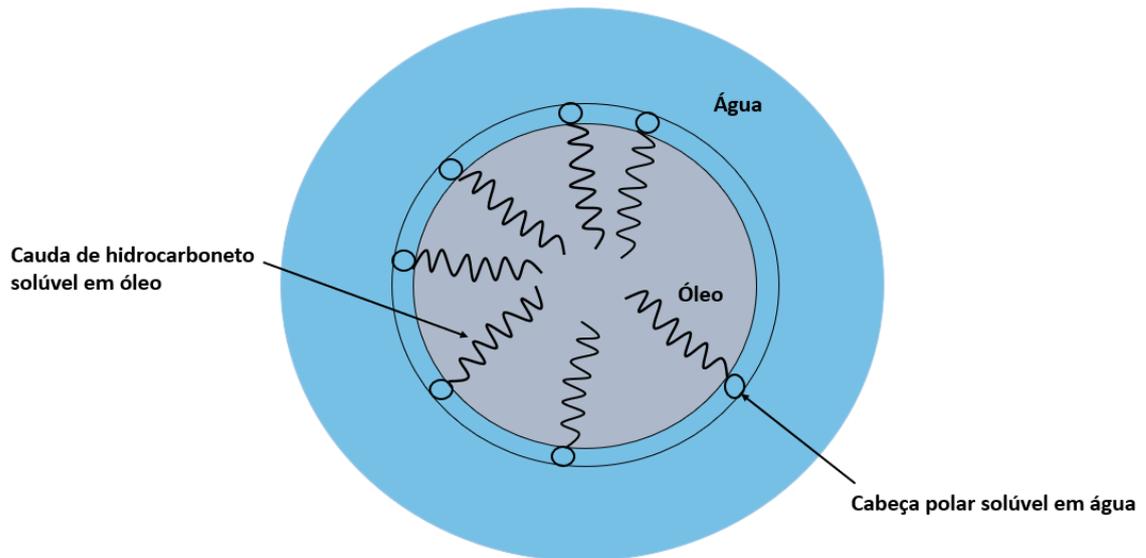


Figura 13 - Adsorção de surfatante na interface óleo/água. Fonte: Adaptado de [7].

A redução da tensão interfacial entre as fases líquidas enfraquece as forças capilares, fazendo com que as gotículas de óleo, que estão retidas, passem a fluir com mais facilidade nas gargantas dos poros rochosos, formando um banco de petróleo menos retido.

Alteração da molhabilidade

Como já abordado no texto, compreender a molhabilidade do sistema é de suma importância para caracterizar as fases e suas interações no reservatório, influenciando nos parâmetros de recuperação de petróleo.

O uso de surfactante para alteração da molhabilidade vem sendo estudado para sistemas de reservatórios convencionais e não convencionais. Para não convencionais (isto, por exemplo) caracterizados por permeabilidade baixa ou ultrabaixa, a adição de surfactantes em concentrações apropriadas nos fluidos de injeção aumenta o desempenho no tratamento de fratura hidráulica. Esse auxílio faz com que haja a alteração na molhabilidade da matriz e, por consequência, no comportamento do fluxo do fluido. Essa alteração faz com que ocorra a embebição espontânea, causando maior penetração da fase aquosa na matriz, vencendo as forças capilares que prendem o óleo, resultando na sua liberação [7].

Da mesma forma, os surfactantes também são utilizados em reservatórios convencionais de arenito e carbonato. O mecanismo de alteração de molhabilidade de poros de rochas convencionais é denominado de mecanismo de limpeza, no qual o surfactante é responsável por provocar a dessorção da camada de óleo. Como pode ser observado na ilustração da Figura 14 o surfactante faz com que a superfície da rocha passe a ser menos molhável ao óleo e mais molhável a água. Com o petróleo dessorvido da rocha e estando em meio aquoso, o mesmo se agrega, formando gotas de óleo, visando a diminuição da área e da energia superficial [7].

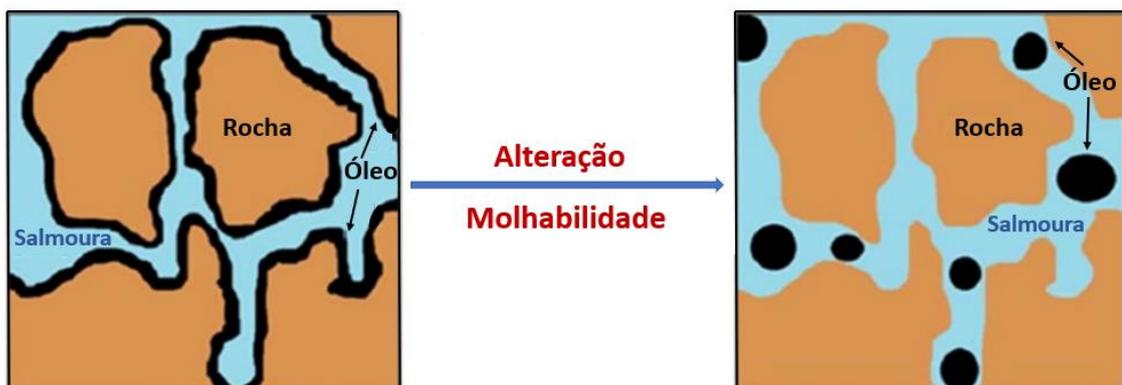


Figura 14 - Remoção do óleo devido a alteração da molhabilidade. Fonte: Adaptado de [7].

Reservatórios carbonáticos são preferencialmente tratados com surfactantes catiônicos (moléculas com a cabeça polar carregada positivamente). Isso é devido à semelhança da carga do surfactante para com a superfície da rocha do respectivo reservatório. As cargas negativas dos componentes orgânicos do petróleo encontram-se adsorvidas na superfície positiva dos poros rochosos. Quando o surfactante catiônico é adicionado, ocorre a interação entre a carga positiva de sua cabeça polar e a porção carregada negativamente das moléculas do óleo, formando um par iônico. Com isso, o óleo diminui a sua interação com a superfície da rocha e aumenta a sua interação com as moléculas de surfactante, levando a sua remoção e recuperação com o passar do fluxo do fluido de injeção [7].

1.4.1.3 Método alcalino

O método alcalino é uma técnica que usa um composto básico ou um sal iônico cuja o cátion metálico provém do grupo alcalino ou alcalino terroso. Diferente

dos outros métodos, o alcalino faz uso de produtos químicos gerados *in situ*, através da reação de um ácido com o composto alcalino, durante o processo de EOR. O ácido orgânico é proveniente das frações ácidas do petróleo bruto. O produto gerado desta reação possui características tensoativas, que podem auxiliar na diminuição da tensão interfacial, como um surfactante *in situ*, melhorando a recuperação de óleo [7].

Há diferentes condições de reservatório para formação de um produto *in situ*, utilizado para auxiliar na recuperação de petróleo. Portanto, os mecanismos e componentes formados podem ser diferentes para cada situação, sendo influenciados pela temperatura, salinidade, pH, concentração, entre outros. Os diferentes petróleos brutos em diferentes reservatórios podem possuir comportamentos amplamente distintos, quando entram em contato com o composto alcalino. Dependendo da mineralogia da rocha, pode ocorrer interações físico-químicas que resultam na hidrólise, dissolução, formação de sal insolúvel, entre outras. Devido a isso, alguns compostos alcalinos foram selecionados para aplicação em determinados reservatórios específicos [7]. Estes incluem metaborato de sódio (NaBO_2), Carbonato de Sódio (Na_2CO_3), hidróxido de sódio (NaOH) e Bicarbonato de Sódio (NaHCO_3). A seleção do composto a ser utilizado depende do tipo de formação, conteúdo de argila e mineral e a presença de cátions bivalentes. O NaOH é o menos utilizado pois, em altas temperaturas, pois podem causar o aumento da porosidade do arenito, levando conseqüentemente à sua perda de massa. Isso pode levar a complicações no momento da recuperação, devido a uma alta densidade de particulados sólidos no efluente. O Na_2CO_3 é o mais o composto alcalino mais preterido, devido ao seu baixo custo e melhores propriedades de transporte em meios porosos. No entanto, a presença de cálcio e outros cátions divalentes, podem levar a formação e precipitação de carbonatos insolúveis, como o de Cálcio (CaCO_3). Devido a isso, o NaBO_2 ganhou mais espaço, por ter melhor tolerância na presença de íons divalentes e foram sugeridos como substitutos para o Na_2CO_3 . Em reservatórios contendo minerais argilosos é bastante usado o NaHCO_3 . Por fim, devido às altas chances de precipitação em reservatórios carbonáticos, dada a alta quantidade de cálcio disponível no meio, os reservatórios de arenito são as formações mais indicadas para inundações alcalinas [7].

Limitações e combinações

Os métodos envolvendo surfactantes ou alcalinizantes podem perder sua eficiência durante o fluxo nos poros, devido aos fenômenos de adsorção. Uma das estratégias desenvolvidas para tentar contornar tais limitações foi a combinação dos métodos químicos, utilizando misturas de soluções para formação do fluido de injeção. A combinação destes métodos pode levar a uma sinergia que resulta no aumento da recuperação de óleo. O uso de espumas é um exemplo desta sinergia e vem sendo utilizado e estudado com mais ênfase, nestes últimos anos. Este método pode trazer um aumento da estabilidade e do controle da mobilidade do fluido de injeção, auxiliando na recuperação de petróleo [7]. Além disso, outras combinações de métodos podem ser aplicadas, a depender das características do reservatório. Tais combinações serão abordadas de forma sucinta a seguir.

1.4.1.4 *Método com espumas*

A espuma é uma dispersão coloidal de gás em líquido, sendo o líquido a fase contínua e o gás a fase dispersa. Essa dispersão é mantida estável cineticamente através da presença de um componente tensoativo, como um surfactante, por exemplo [6].

Os métodos de recuperação utilizando espumas se apresentaram como uma forma de contornar algumas limitações presentes em outros métodos, como, por exemplo, os *fingers* em métodos de injeção de gás. A espuma faz com que o líquido molhe continuamente a rocha, permitindo com que o gás se desenvolva uniformemente no meio poroso. A mobilidade do gás também pode ser controlada com a espuma, estabilizando a frente de deslocamento. As forças viscosas e capilares são difíceis de gerenciar em injeção de gás em EOR, portanto, os surfactantes presentes auxiliam para minimizar a instabilidade viscosa do fluido de injeção. Além disso, as bolhas presentes na espuma auxiliam no controle de mobilidade do gás, através da diminuição das forças capilares [7].

1.4.1.5 Método Alcalino-Surfactante (AS)

Neste método, faz-se uso de solução alcalina no início da injeção, seguida por injeção de surfactante. Foi observado que, desta forma, há um aumento na eficiência do processo, quando comparado as injeções individuais. A porção alcalina injetada pode reagir com a porção ácido naftênica do óleo bruto, formando uma espécie de sabão in situ. A adição do surfactante ao meio alcalino faz com que haja a formação de emulsões, diminuindo a tensão interfacial e auxiliando com o aumento na recuperação de óleo. Além disso, a presença da porção alcalina diminui o efeito de adsorção dos surfactantes com argila, mantendo o tensoativo mais disponível para formação das emulsões [7].

1.4.1.6 Método Alcalino-Polimérico (AP)

Neste método, a injeção de polímeros em meio alcalino auxilia com o controle de mobilidade, necessário para o fluido de injeção empurrar o óleo do reservatório. Além disso, semelhante ao método anterior (AS), a presença alcalina reduz a adsorção do polímero nos poros rochosos. Contudo, se faz necessário determinar uma concentração alcalina ideal de trabalho, uma vez que um meio alcalino muito concentrado pode levar a hidrólise das moléculas poliméricas, diminuindo a sua concentração no meio e, portanto, na viscosidade do fluido de injeção. Com isso, o controle de mobilidade é diminuído, impactando na recuperação do petróleo [7].

1.4.1.7 Método Surfactante-Polimérico (SP)

Neste método, a forma de injeção irá depender das características do reservatório. Uma característica comum nos reservatórios está relacionada a problemas com adsorção do produto adicionado ao fluido de injeção. Neste caso, uma grande quantidade de polímero pode ser injetada primeiro, servindo como um agente de sacrifício e aumentando a viscosidade do fluido de injeção. De qualquer forma, a ordem de injeção adotada apresenta uma forte tendência para aumento de recuperação, devido à melhor difusão e dispersão da fase aquosa no reservatório. [7].

1.4.1.8 Método Alcalino-Surfactante-Polimérico (ASP)

Neste método, a injeção ASP traz uma nova sinergia entre os componentes adicionados com o fluido de injeção. É um método de EOR químico considerado promissor, quando comparado aos métodos individuais até aqui citados. A primeira fase de injeção é composta pelo componente alcalino e surfactante, que mobiliza o óleo residual, preso nos poros rochosos. Posteriormente, o componente polimérico é injetado para melhorar a razão de mobilidade e, conseqüentemente, a eficiência de varredura volumétrica. Por fim, são realizadas injeções de água doce, visando otimizar a recuperação química dos componentes adicionais que foram injetados inicialmente com o fluido. Na ilustração da Figura 15 é possível observar a estratégia de injeção do método ASP [7].

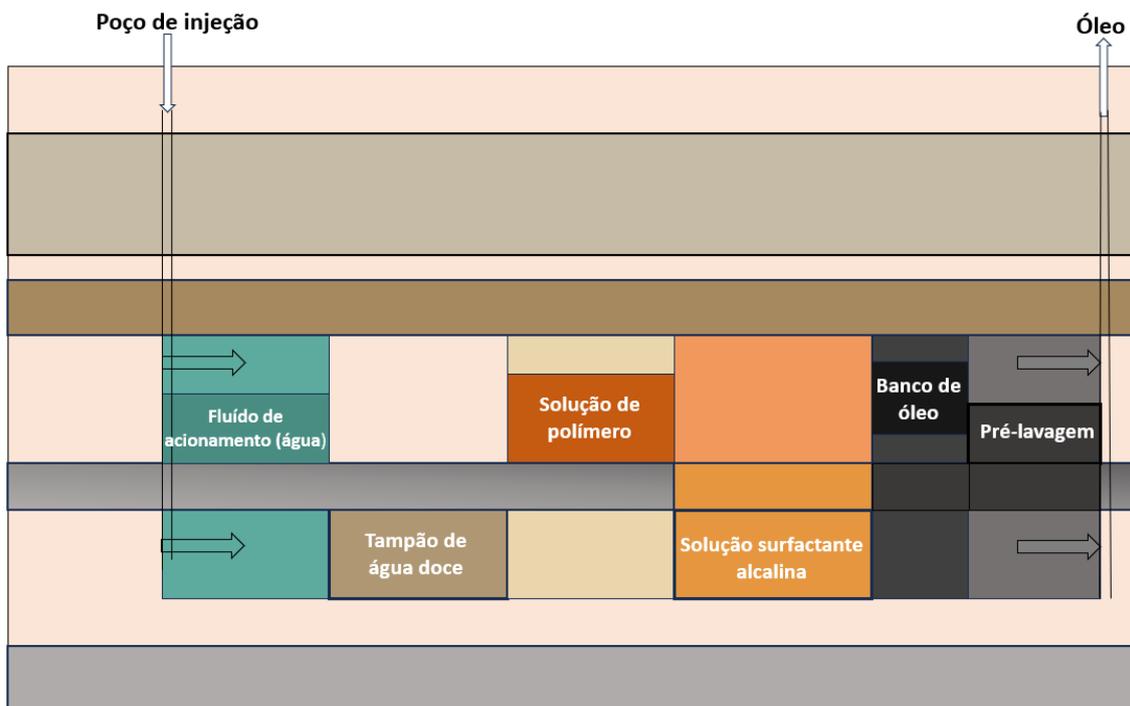


Figura 15 - Diagrama representativo da ordem de injeção do método ASP. Fonte: Adaptado de [7].

A sinergia da porção alcalina e do surfactante reduz drasticamente a tensão interfacial entre a fase aquosa e a oleosa, devido a presença do surfactante adicionado e do gerado in situ, através da interação do meio alcalino com os componentes do óleo. Junto a isso, a porção alcalina também auxilia na proteção do surfactante, com relação aos processos de adsorção nos poros rochosos. Por fim, a

presença da porção polimérica auxilia com a mobilidade dos componentes injetados e ajuda com um maior controle e na eficiência de varredura nos poros rochosos [7].

Contudo, tal como em outras metodologias de EOR, a ASP tem as suas dificuldades, como a precipitação e incrustação de surfactantes, dificuldades em lidar com as emulsões geradas no processo e no tratamento do efluente aquoso que é obtido ao final da injeção, com relação aos limites ambientais permitidos.

A precipitação de surfactante ocorre através da reação dos cátions mono e divalentes presentes na salmoura. O depósito de material precipitado, em escala de reservatório, pode prejudicar no desempenho dos equipamentos de exploração dos poços. Por esta razão, o método ASP não é muito considerado para exploração de poços carbonáticos. Já a emulsificação espontânea, gerada no processo, é bem estabilizada devido a presença dos polímeros, dificultando a sua quebra para separar a fase aquosa da oleosa. Isso traz dificuldades no tratamento do efluente, pois a presença da fase óleo na emulsão faz com que possa ter perda de petróleo, contaminação oleosa do descarte aquoso, além de presença de sólidos suspensos [7].

1.4.1.9 Método com Nano fluídos

Neste recente método, em que seus estudos ainda estão em menor escala (laboratorial e piloto), partículas nanométricas foram avaliadas como um novo componente de injeção para recuperação de petróleo. Diferentes estudos indicam que soluções aquosas contendo nanopartículas podem recuperar o óleo preso nos poros rochosos de forma eficiente. Durante a injeção, as nanopartículas são utilizadas na forma de nano dispersão (partículas nanométricas em água, álcool ou salmoura) ou nano fluído (partículas nanométricas em fluidos contendo surfactante ou polímero).

Quando esse método é aplicado, os mecanismos propostos para explicar seu funcionamento se assemelham com os já abordados neste capítulo, como: alteração da molhabilidade, redução da tensão interfacial e estabilidade de emulsão.

Inicialmente, as nanopartículas são ordenadas dentro do fluido, levando a geração de uma película, em formato de cunha, entre a fase sólida (rocha) e fase oleosa (petróleo), como ilustrado na Figura 16. Após a ordenação, a película em cunha

gerada leva a um aumento de pressão de disjunção nas extremidades da gota. Com esse aumento, o nano fluido consegue se espalhar sobre a superfície da rocha, aumentando a sua molhabilidade e diminuindo a molhabilidade do óleo (com relação a fase sólida). Esse mecanismo ocorre graças ao movimento browniano inerente e a repulsão eletrostática entre as nanopartículas, dentro do gradiente de fluido presente no vértice da película em forma de cunha. Além do mecanismo de alteração de molhabilidade, foi observado que o uso de nanopartículas também pode diminuir a tensão interfacial entre a fase aquosa (fluido de injeção) e a oleosa (petróleo) [7].

Por fim, o uso das nanopartículas pode induzir a formação de emulsões viscosas muito estáveis, quando comparadas a emulsões formadas através do uso de surfactantes. Isso acontece, pois, as nanopartículas adsorvem na interface líquido-líquido de forma irreversível (*pickering*), diferente da adsorção de surfactantes, que tende a ser mais dinâmica. Essa adsorção irreversível confere uma maior proteção das gotas, evitando os efeitos de coalescência e aumentando a estabilidade da emulsão.

Devido ao grande aumento de estabilidade, o comportamento no processo de recuperação, através gota protegida por nanopartículas, é diferente quando comparado com uso de surfactantes. As emulsões de nanopartículas auxiliam ao invés de prejudicarem, principalmente nos efeitos de *fingers*. Essas gotas de emulsão são estáveis suficiente para preencher os poros já acessados, contribuindo com a obstrução do fluxo nessas regiões mais exploradas e aumentando a eficiência de varredura [7].

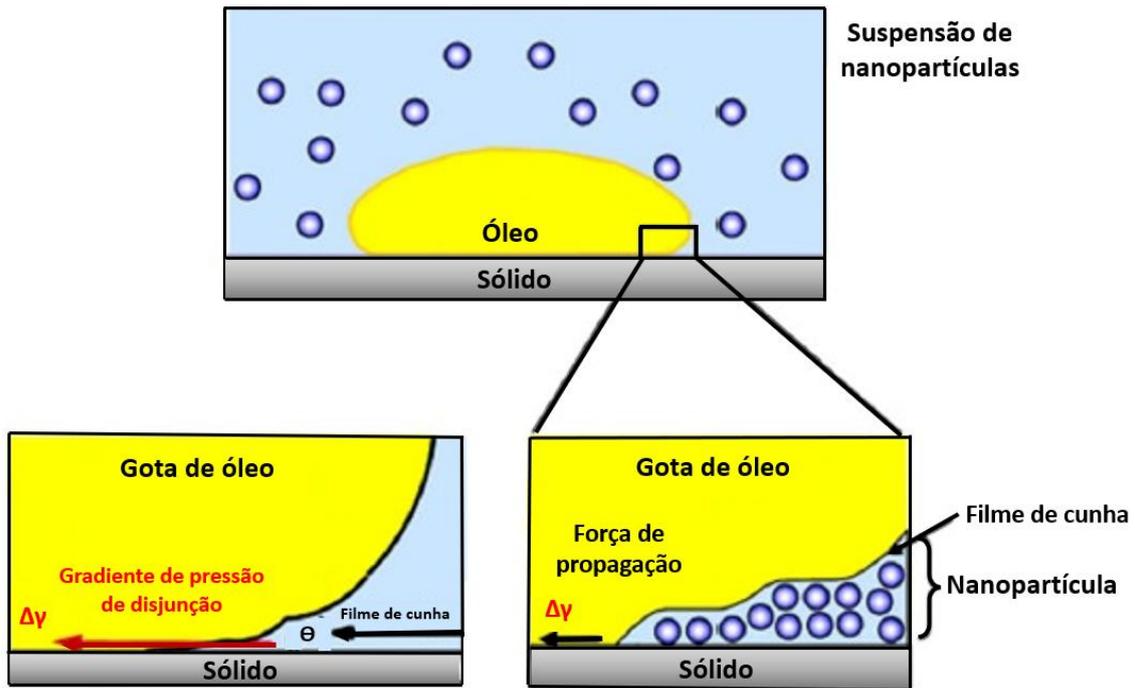


Figura 16 - Ordenação de nanopartículas no filme em cunha resultando no gradiente de pressão de disjunção no vértice da cunha. Fonte: Adaptado de [7].

1.4.1.10 Diversidade de métodos EOR e enfoque do trabalho

Como pode ser visto no fluxograma da Figura 17, há uma variedade de métodos de avançados de recuperação de petróleo, incluindo métodos térmicos e não térmicos. Dentre esses, nesta dissertação de mestrado, dois métodos serão destacados por motivos distintos: recorrência e inovação, relacionados ao uso de Soluções de baixa salinidade (*Low Salinity* - LS) e Adição de íons metálicos (Cobre II), respectivamente.

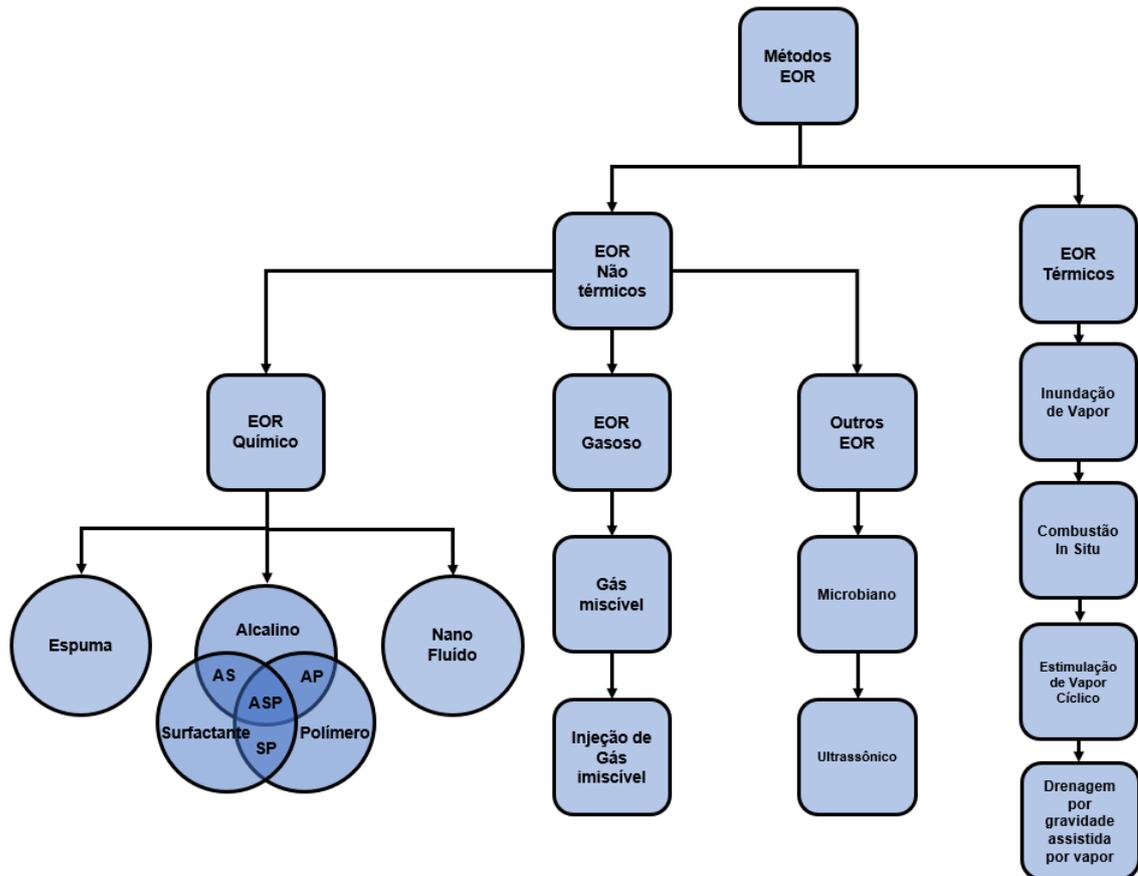


Figura 17 - Fluxograma com a classificação dos diversos métodos desenvolvidos para a recuperação avançada de petróleo (Enhanced Oil Recovery – EOR). A associação de alguns métodos está representada pelas siglas: AS = Alcalino + Surfactante; AP = Alcalino + Polímero; SP = Surfactante + Polímero e ASP = Alcalino + Surfactante + Polímero. Os métodos de LS (*low salinity*) e adição de Cobre (II) não se enquadram neste fluxograma em específico. Fonte: Adaptado de [8].

1.4.2 Recuperação de petróleo por água de baixa salinidade, *Low Salinity Enhanced Oil Recovery (LSEOR)*

1.4.2.1 Princípio empírico

Nas últimas duas décadas, o *Low Salinity* (LS) atraiu o interesse de produtores de petróleo, devido à indicação de muitos trabalhos de pesquisa, além de observações empíricas, demonstrarem que a injeção de salmouras de baixa salinidade (diluídas com água pura) pode resultar em um aumento da recuperação de petróleo [10,11].

O princípio de uso do método LS está no fato de se realizar algumas etapas de diluição da água do mar. Em um primeiro momento, após o uso da água do mar como fluido de injeção, visando recuperação do óleo, realiza-se uma diluição dessa

salmoura com água (doce), sendo a nova solução injetada na sequência. Foi observado que, após a diluição da água do mar e sua nova injeção, há aumentos na recuperação do petróleo. Esse aumento é obtido mesmo após o reservatório atingir um coeficiente de recuperação nulo. Em outras palavras, mantêm-se constante a concentração salina da salmoura até que não haja mais aumento de recuperação do poço produtor. Após a recuperação do óleo cessar, realiza-se uma nova diluição da salmoura que, em muitos casos, quando injetada, volta a aumentar a produção de óleo do reservatório. Conforme a injeção do fluido diluído ocorre, a recuperação do petróleo volta a atingir baixos valores, tendendo a não remover mais o óleo das rochas. Nesta etapa, se faz uma nova diluição da salmoura, diminuindo ainda mais a concentração salina dos íons presentes na fase aquosa. Em muitos casos, a nova diluição leva novamente ao aumento de recuperação do reservatório. Esse ciclo de diluições e aumento de recuperação vai diminuindo conforme sua aplicação, chegando no limite de produção do poço, através do uso deste método [8-12].

No gráfico apresentado na Figura 18 pode-se observar um exemplo de recuperação de óleo por injeção de solução de baixa salinidade. O experimento realizado por A. Yousef et al., que resultou no gráfico apresentado na figura, foi em pequena escala (laboratorial) e em condições de temperatura e pressão bem controladas. Esta metodologia, de forma resumida, consiste em preparar um cilindro de rocha carbonática (matriz conhecida e de baixa complexidade) preenchido, através dos poros, com petróleo bruto, procurando simular as condições encontradas no reservatório [13].

O preenchimento é realizado através de algumas etapas prévias/preparativas, fazendo a determinação do volume poroso do cilindro antes do seu preenchimento e adicionando, durante 1 semana, um volume conhecido de água de formação (solução salina de alta concentração iônica, aproximadamente 5 vezes a concentração salina da água do mar). Após isso, o cilindro rochoso é “envelhecido”, deixando em contato com o petróleo, em um ambiente pressurizado e de temperatura controlada, por seis semanas. Após ter seu volume poroso preenchido, o cilindro é colocado em um sistema pressurizado de injeção de fluido de recuperação. A partir deste ponto, é iniciada a injeção da água salina e suas respectivas diluições. Conforme o fluido de injeção percorre a rocha, há o arraste do óleo de interesse, que vai sendo recuperado. Dependendo da composição do sistema (concentração salina

na fase aquosa, característicos do óleo e tipo de matriz rochosa), haverá diferentes interações físico-químicas entre os componentes e, portanto, diferentes valores de recuperação de óleo. O volume de injeção de água salina (na abscissa do gráfico da Figura 18) é dado em volumes porosos da rocha. Enquanto nas ordenas têm-se a porcentagem acumulada (%) de petróleo recuperado e a taxa de injeção (em volumes porosos da rocha por minuto).

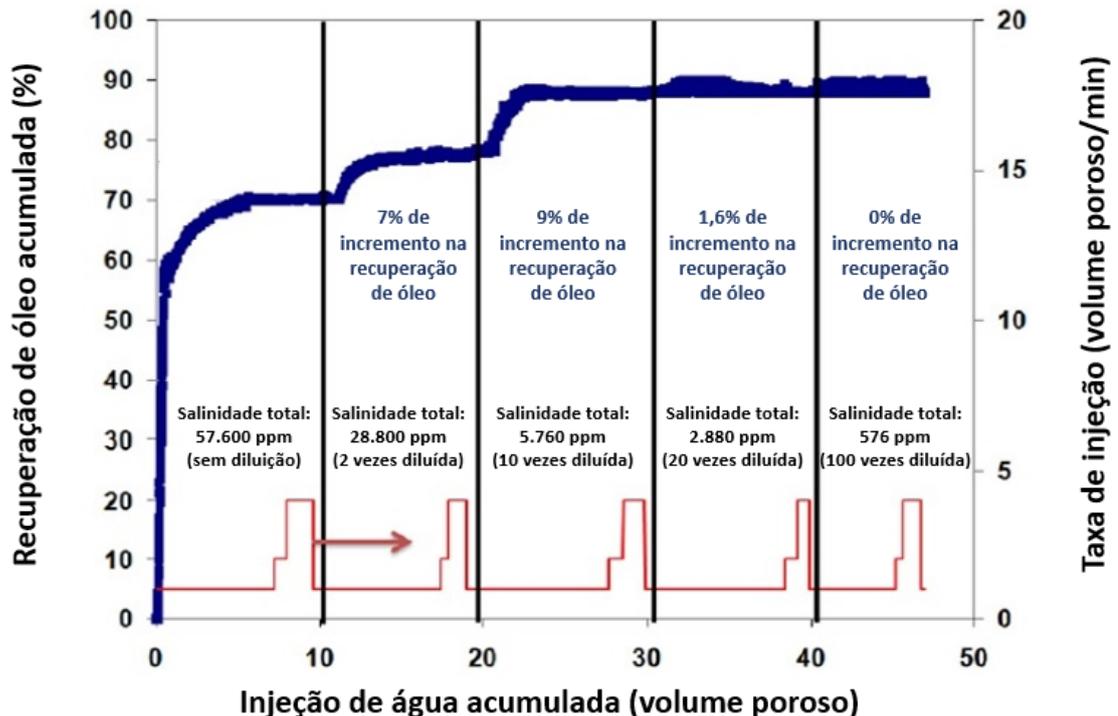


Figura 18 - Gráfico de experimento de recuperação de óleo. A curva azul representa a quantidade de óleo recuperada da rocha preparada, em função dos volumes porosos de água salina injetada. A curva em vermelho representa a taxa de injeção implementada durante o experimento. Fonte: Adaptado de [13].

Analisando os resultados da Figura 18, pode-se evidenciar os efeitos do *low salinity*, em condições laboratoriais. Nos primeiros volumes porosos de injeção, de 0 a 5, ocorre a recuperação de cerca de 70% do óleo que estava aprisionado na rocha estudada neste exemplo. Nos volumes seguintes, de 5 a 10, mantém-se a injeção da água salina, mas a recuperação de óleo cessa, se mantendo em 70%. Neste momento, é feita a alteração do fluido que está sendo injetado para uma salmoura diluída em duas vezes e, com ela, há indícios de aumento de recuperação de óleo que havia cessado (7%). Após nova estabilização, há uma nova diluição da salmoura, que provoca em um novo aumento de produção (9%). A metodologia é

aplicada até que não haja mais indícios de recuperação adicional de óleo, mesmo com as alterações (diluições) do fluido de injeção (salmoura).

Neste experimento, houve uma recuperação de quase 90% da quantidade de óleo que foi utilizado para preencher a rocha. Esse valor é devido, principalmente, pela recuperação inicial (70%), obtida através da injeção da salmoura sem diluição. Essa recuperação inicial não é frequentemente observada, principalmente em aplicações de LS em reservatórios. Isso pode ser explicado devido ao fato de o procedimento ter sido executado de forma bem controlada e utilizando uma matriz bem menos complexa do que a dos reservatórios. Contudo, a parte mais importante deste experimento está no pós-recuperação inicial, quando se dá de fato o início do LS, pois começa as etapas de diluição da salmoura de injeção. Nesta etapa, é possível notar o efeito do método com clareza e seus números são mais condizentes.

1.4.2.2 *Mecanismos propostos para Low Salinity*

Vários mecanismos foram adotados, na literatura, para explicar o incremento obtido na utilização do LS em arenitos e formações carbonáticas. Os mais proeminentes e discutidos são os que envolvem estudos das interações fluido-fluido (salmoura-petróleo) e rocha-fluido (mineral-petróleo e mineral-salmoura). Estão principalmente relacionados com a alteração da molhabilidade, tipo de interação eletrostática, possível dissolução de minerais, migração de moléculas entre as fases, efeitos de pH, formação de micro dispersões e redução da tensão interfacial. Esses mecanismos, na maioria dos casos, estão associados e são utilizados de forma conjunta para explicar o fenômeno observado [8].

1.4.2.2.1 Interações rocha-fluido (alteração da molhabilidade)

A alteração da molhabilidade de rochas reservatórios contribui para a eficiência do deslocamento na escala porosa. Acredita-se que essa alteração é a responsável pela maior contribuição do aumento da recuperação de óleo, durante a aplicação do LS. Essa alteração da molhabilidade, na aplicação do método, em minerais como arenito e carbonatos pode ser explicada a partir das interações

eletrostáticas, da dissolução do mineral e da troca iônica multivalente presentes no meio [8].

- Interações eletrostáticas

A adsorção de moléculas sobre uma superfície carregada pode ser regida através da carga dos portadores (cátions e ânions) e suas concentrações no meio em que o fenômeno ocorre.

Em arenitos, a presença dos cátions da salmoura pode atuar como uma ponte (entre a superfície do mineral e do óleo), atraindo cargas negativas presentes no petróleo, como derivados de carboxilatos, mantendo a superfície da rocha mais molhável ao óleo. Para as rochas carbonáticas, de superfície positivamente carregada, a interação eletrostática resultante também denota uma forte ligação óleo-rocha, através dos mesmos carboxilatos adsorvidos na superfície sólida. Com a diluição da salmoura e, conseqüentemente, da diminuição da salinidade da fase aquosa, a densidade de interações eletrostáticas óleo-rocha (auxiliada pelos cátions aquosos) é diminuída, impactando diretamente na molhabilidade da rocha ao óleo. Conforme a diluição ocorre, a tendência é de diminuição da molhabilidade ao óleo e aumento de molhabilidade a água. A literatura reporta, em experimentos, que redução iônica do fluido de injeção (salmoura), a partir da diluição leva a troca catiônica da interface rocha-água e ao aumento da espessura da dupla camada elétrica, fazendo com que a superfície da rocha se torne mais negativa e, portanto, diminuindo a atração eletrostática rocha-óleo [8].

- Troca iônica multivalente

A troca iônica multivalente também é apontada como causador na alteração da molhabilidade em sistemas envolvendo arenitos e carbonatos. Em carbonatos, a presença de íons sulfatos (SO_4^{2-}) na salmoura injetada, pode provocar a migração de íons cálcio (Ca^{2+}) da rocha para interface, interagindo fortemente (interação específica). Essa nova interação, por consequência, faz com que os componentes do óleo, antes adsorvidos, fiquem mais livres, levando a superfície da rocha a ser mais molhável a água [8].

Em experimentos de embebição espontânea, utilizando superfícies calcárias em solução aquosa de sulfato de magnésio (MgSO_4), foi observado por Zhang et al. que, em altas temperaturas, há aumento no grau de substituição de Ca^{2+} por Mg^{2+} na superfície calcária, evidenciando a capacidade dos íons SO_4^{2-} em interagir com os íons Ca^{2+} [14]. O esquema do mecanismo proposto para a ação dos íons sulfato pode ser observado na Figura 19.

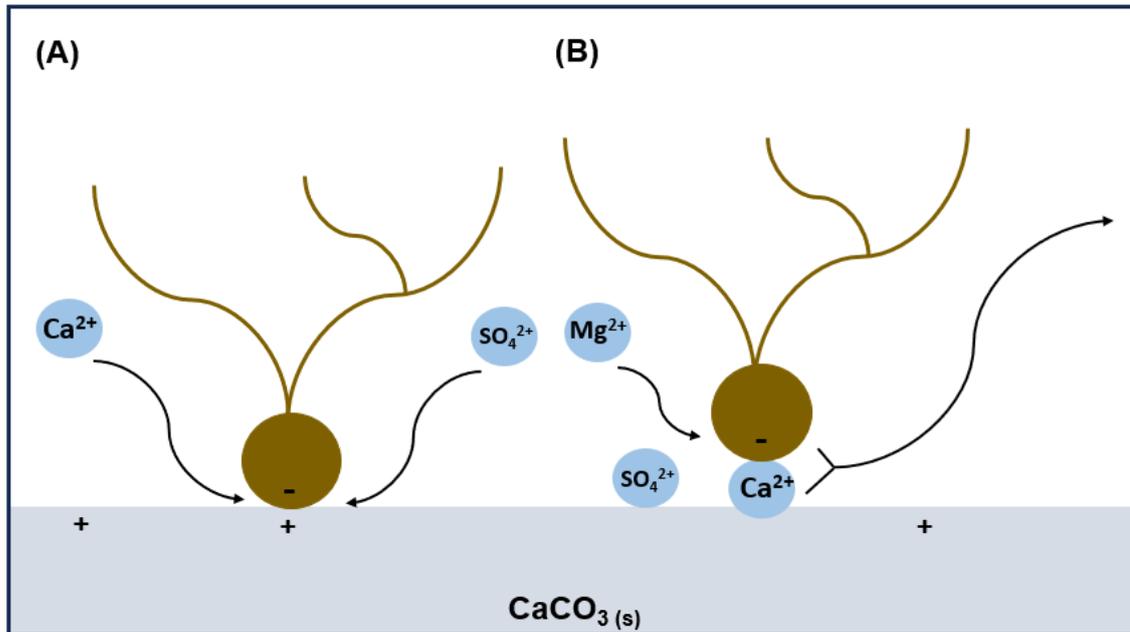


Figura 19 - Modelo esquemático do mecanismo sugerido para a alteração da molhabilidade induzida pela água do mar. (A) Mecanismo proposto quando Ca^{2+} e SO_4^{2-} são ativos em temperaturas baixas e altas. (B) Mecanismo proposto quando Mg^{2+} e SO_4^{2-} são ativos em temperaturas mais altas. Fonte: Adaptado de [14].

Também há experimentos de recuperação, realizados Lager et al., que envolvem análise de efluentes. Nos estudos, rochas de arenito foram utilizadas para se passar um fluido de injeção salino, de concentração iônica conhecida. Após a injeção e, posteriormente, recuperação, o efluente foi analisado através de espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Foi observado que as concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} foram consideravelmente mais baixas que suas concentrações iniciais injetadas, apontando que há uma forte adsorção dos íons na matriz da rocha, evidenciando o efeito de troca iônica. [16]

- Dissolução mineral e efeitos de pH

A dissolução do mineral e o aumento do pH da salmoura efluente são outros possíveis mecanismos que podem explicar os efeitos observados, empiricamente, a recuperação de óleo através do *Low Salinity*. A depender da concentração da solução, os minerais carbonáticos podem precipitar ou dissolver na salmoura. A taxa de dissolução depende da salinidade do meio, da temperatura no reservatório e da área superficial dos minerais em contato com a fase aquosa. Essa dissolução pode melhorar ou prejudicar propriedades das rochas reservatórios, como a porosidade e permeabilidade. Além disso, conforme a salmoura é injetada e essas possíveis reações ocorram, pode haver mudanças no pH do efluente, influenciando na molhabilidade das fases líquidas com o carbonato e, por consequência, na recuperação de óleo [8].

Através de experimentos de injeção de água de baixa salinidade em calcários, Austad et al. observou que a concentração de íons SO_4^{2-} aumenta no efluente, devido a dissolução da anidrita (CaSO_4). Além disso, foi observado a diminuição de NaCl . Essa alteração, no decorrer da injeção, influencia na molhabilidade do meio poroso, indicando o efeito de dissolução nos resultados de aumento de recuperação de petróleo durante os experimentos [17].

Após experimentos de injeção de água salina concentrada e diluída, Al-Bayati et al. observou diferença nas recuperações e nas características petrofísicas de cilindros rochosos, através de deslocamentos nas curvas de permeabilidade relativa, tanto ao óleo quanto a água, indicando uma maior molhabilidade a fase aquosa [18].

Também foi observado que o aumento do pH do sistema salino pode afetar na recuperação de óleo. Austad et al. discutiu o mecanismo químico envolvendo a variação do pH em arenitos. Foi proposto que, as frações orgânicas ácidas/básicas do petróleo podem se adsorver na superfície do mineral, auxiliado pelos cátions da salmoura (principalmente os divalentes). Em condições de reservatório, após atingir o equilíbrio termodinâmico, a injeção de água salina de baixa concentração perturbam o sistema, fazendo com que haja uma dessorção dos cátions e uma substituição pelo H^+ do meio aquoso, compensando a perda dos cátions salinos e resultando no

aumento do pH. Com esse aumento e a formação de OH^- no meio. A hidroxila pode reagir com os componentes ácidos ou básicos da argila, levando a liberação desses componentes, que podem estar interagindo com frações oleosas na superfície, facilitando na remoção do óleo [19]. Esse processo, como um todo, pode ser observado no esquema da Figura 20.

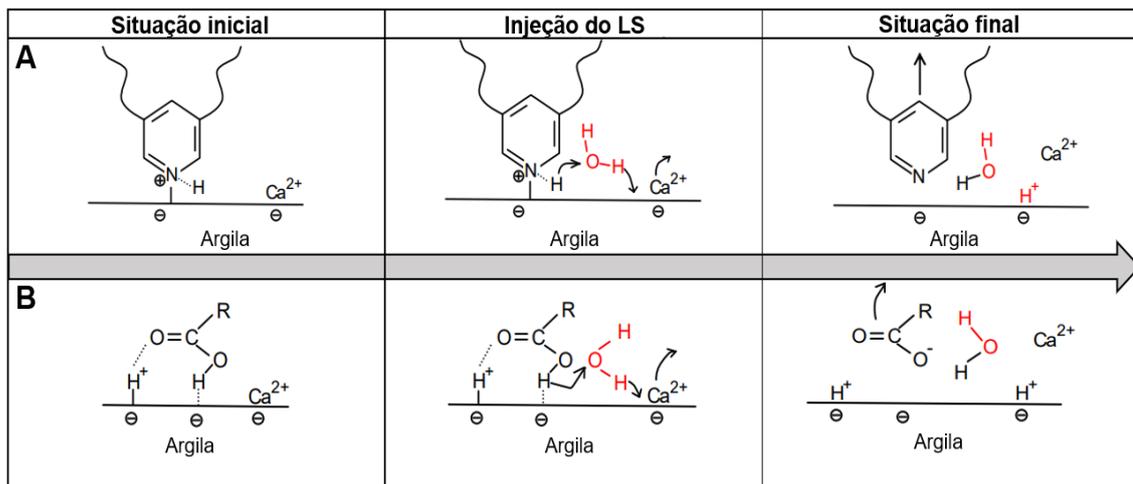


Figura 20 - Mecanismo proposto para efeitos EOR de baixa salinidade. (A) Dessorção de material básico. (B) Dessorção de material ácido. O pH inicial nas condições do reservatório pode estar na faixa de 5. Fonte: Adaptado de [19].

1.4.2.2.2 Interações fluido-fluido

- Formação de micro dispersão

Segundo a literatura, o uso do LS pode afetar significativamente a tensão interfacial do sistema, devido a difusão de materiais tensoativos naturais (naftênicos, asfaltenos e ácidos orgânicos) para a interface fluido-fluido (salmoura-óleo). Essa pequena difusão é suficiente para formação de micro dispersões [20].

A micro dispersão consiste em bolsões de água salina envolvidos por componentes tensoativos (surfactantes naturais) do petróleo bruto, na fase oleosa. Essa interação entre as fases líquidas, formando a dispersão, pode auxiliar na mudança da carga superficial das gotas de óleo, gerando uma força de repulsão entre a gota oleosa e a superfície da rocha, causando assim a alteração da molhabilidade. Foi observado por Emadi and Sohrabi, que as micro dispersões se formam com mais facilidade em meio de menor salinidade, apontando outro possível mecanismo que

auxilia na compreensão do fenômeno do LS [21]. O esquema comparativo dos dois meios salinos (concentrado e diluído) pode ser observado na Figura 21.

Para o meio de alta salinidade (água do mar), há baixa formação de micro dispersões, por se tratar de um meio que haverá uma maior blindagem das cargas dos surfactantes, ficando menos disponíveis para formar a dispersão. Conforme a diluição ocorre, durante a injeção do LS, a blindagem se torna menos eficaz, aumentando a capacidade do sistema em formar as micro dispersões aquosas, que podem se formar no interior das gotas de óleo. Os surfatantes que estão na interface óleo-rocha acabam particionando entre a interface e o interior do óleo, devido a formação da dispersão. Com isso, há a mudança na carga superficial óleo-rocha, impactando diretamente na molhabilidade do sistema. Neste caso, correlacionando com os resultados de aumento na recuperação de petróleo, a molhabilidade ao óleo é diminuída e a água é aumentada [20-22].

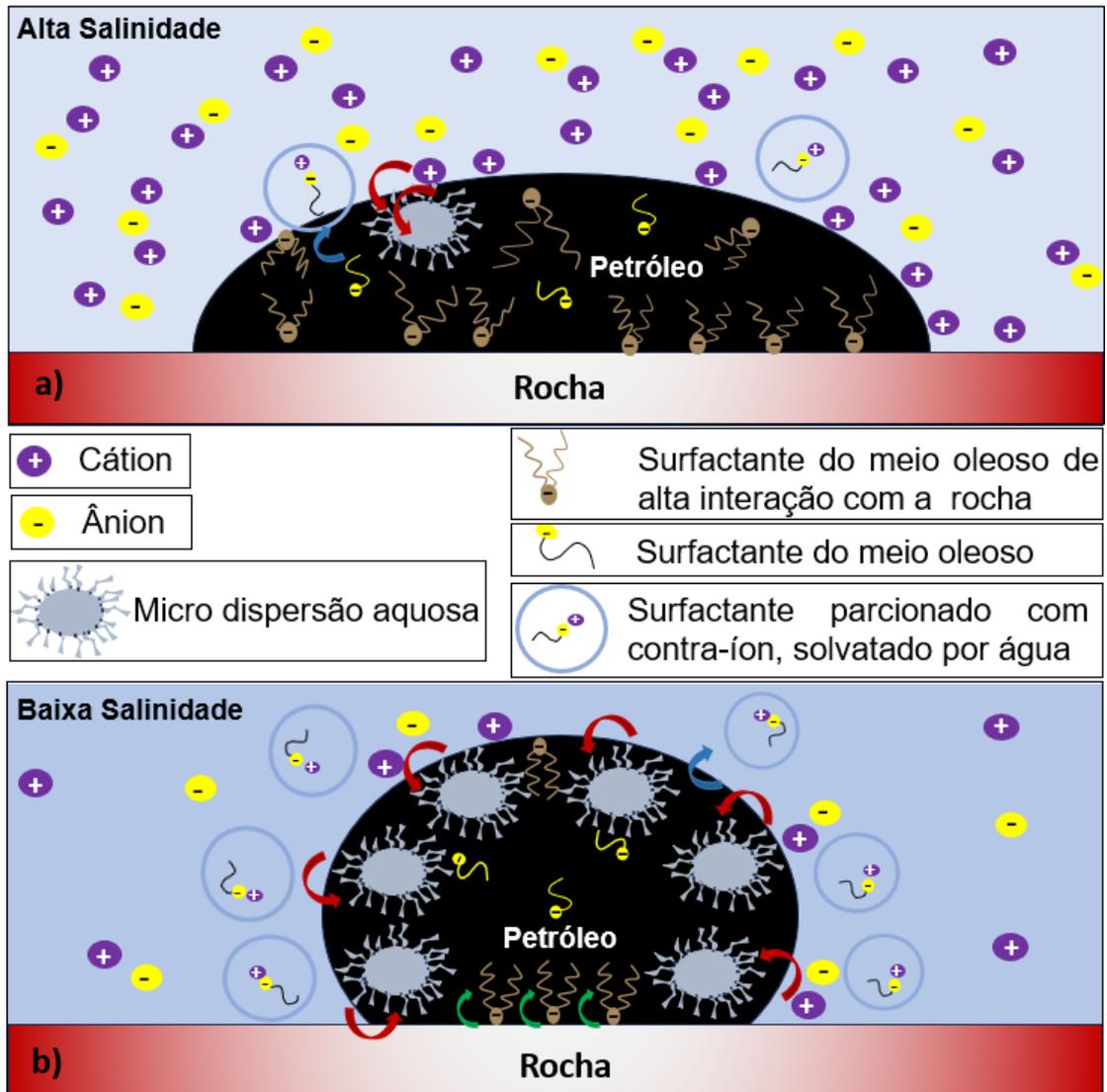


Figura 21 - Mecanismo proposto para formação de micro dispersão em (A) meio de alta salinidade (água do mar), (B) meio de baixa salinidade (injeção de LS). Fonte: Adaptado de [8].

Além disso, Mehraban et al., através de espectroscopia de infravermelho, analisou a micro dispersão formada durante experimentos envolvendo LS. Foi notado que as dispersões são criadas a partir dos componentes ácidos do petróleo bruto, desempenhando um papel muito importante na alteração da molhabilidade do óleo [22].

Por fim, Al-Hammadi et al. conduziu um experimento detalhado sobre o impacto da micro dispersão no deslocamento de óleo durante os experimentos envolvendo LS. Neste estudo, foram utilizados três tipos de petróleo: Os dois primeiros (A e B) possuíam propriedades semelhantes, mas o óleo A com alta propensão a formar micro dispersão e B com baixa propensão a formar micro dispersão. O terceiro

tipo de óleo (C) também produzido a partir do petróleo bruto, mas removendo materiais tensoativos, responsáveis pela formação de micro dispersão. Após o preenchimento das rochas (arenito ricas em argila) com os três tipos de óleo (A, B e C), foi iniciada a injeção com LS. A recuperação incremental de petróleo, da amostra A (alta propensão a formação de micro dispersão), foi de 6,3%. Já para a amostra B (baixa propensão a formação de micro dispersão) e amostra C (óleo sem a presença de materiais tensoativos), não foi observado recuperação incremental significativa [23].

- Redução da tensão interfacial (água-óleo)

A redução da tensão interfacial é apontada, por alguns pesquisadores, como um possível mecanismo para compreensão do efeito do LS. Mokhtari et al. avaliou o impacto da interação fluido-fluido durante o LS. Notou-se que os componentes polares do petróleo podem se dissociar à medida que a salinidade da salmoura varia, afetando as propriedades de interface. Foi concluído que existe uma força iônica onde a redução da IFT é máxima. Além disso, a dissociação de ácidos naftênicos, do petróleo bruto em salmoura, pode causar uma redução do pH na interface, levando a alteração molhabilidade para uma condição mais umectante. Além disso, a dissociação dos componentes polares do óleo tende a gerar surfactantes in situ, que podem atuar como no processo químico de injeção alcalina (item 4.1.5.) [24,25]. Contudo, é importante ressaltar que há outros pesquisadores que apontam que a redução da tensão interfacial não é necessariamente causada pelo LS. Alguns, inclusive, viram o efeito oposto, a depender das condições experimentais. Logo, o mecanismo de variação de IFT não pode ser classificado como primário, para compreensão dos fenômenos observados na recuperação de petróleo via LS [13,16,20].

1.4.2.3 *Limitações do Low Salinity*

Embora numerosas pesquisas tenham destacado os efeitos positivos para o LS, apresentando possíveis mecanismos para justificar a recuperação observada, há limitações para este método.

A utilização do LS é inadequada para reservatórios caracterizados por óleo pesado. Para reservatórios caracterizados por alto teor de petróleo bruto, de alta viscosidade, existe uma razão de mobilidade elevada, entre o fluido aquoso injetável e o óleo do reservatório, causando fenômeno de *finger* viscoso, levando a baixa eficiência de varredura. Neste caso, se faz necessário o uso métodos combinados, utilizando soluções poliméricas, como já citado no item 4.1.1.1., levando a uma diminuição da razão de mobilidade e, portanto, do efeito de *finger* viscoso. Outro fator preocupante com a utilização do LS é o de dissolução de mineral. Mesmo que esse mecanismo possa auxiliar no processo de recuperação, há uma forte preocupação devido ao seu potencial em causar danos à formação rochosa, principalmente em reservatórios carbonáticos. Por fim, um dos principais desafios do LS está na necessidade grandes volumes de água doce, para o processo de diluição da água do mar, pois muitos reservatórios se encontram a grandes distancias da costa litoral, dificultando o acesso. Juntamente a isso, se faz necessário avaliar, economicamente, metodologias de dessalinização da água do mar, que pode ser utilizada para diluição e posterior de injeção [8].

1.4.3 Adição de íons cobre na água do mar

Dado ao grande leque de possíveis métodos de EOR, novos trabalhos vêm sendo desenvolvidos. Até o presente momento, foram apresentados os principais métodos, pautados em realizar diluições da água do mar, na utilização de moléculas orgânicas (polímeros e surfactantes), nanotecnologia ou até mesmo no uso de gás (CO₂ supercrítico). Contudo, há novos métodos, que consistem em realizar adição de íons metálicos não constituintes da salmoura, como o Cobre (II), que também será abordado neste trabalho [7-9].

Estudos de EOR recentes indicam que soluções aquosas diluídas, contendo íons Cu (II), quando injetadas em rochas carbonáticas, podem levar à um aumento na produção de óleo. O método, basicamente, consistente em realizar a adição, em modo terciário, durante a exploração de óleo. Em outras palavras, iniciar a adição de uma solução aquosa contendo um sal de Cu (II) após ter sido obtida a máxima extração de petróleo, através da injeção inicial de salmoura. Para isto, faz-se a adição do sal de cobre na própria água do mar de injeção, dando continuidade ao

processo de extração. Após alguns volumes adicionados, o sistema começa a apresentar novos indícios de recuperação, mesmo após ter atingido o seu máximo durante o processo que precede a adição do Cu (II). Segundo Bernardinelli et al., essa nova recuperação pode atingir valores em torno de 13% (além da recuperação inicial). Considerando o volume total de um reservatório, essa recuperação representa valores significativos de petróleo extraído, mesmo utilizando baixas concentrações de Cu (II) [9].

Para a investigação do fenômeno envolvendo o cobre, os autores simplificaram o sistema, usando como fase oleosa o ácido octanóico. Partiu-se do pressuposto que as frações ácidas do petróleo seriam responsáveis, juntamente ao Cu (II), pela possível interação na interface óleo-água-rocha [9]. Estudos literários mostram que o cobre tem uma alta afinidade pela superfície da calcita. Além disso, ele pode complexar na presença de moléculas orgânicas. Tais componentes estão diretamente associados as interfaces que ditam a condição de molhabilidade do sistema. Portanto, a adsorção do cobre na superfície da rocha, levando a formação de um possível novo mineral, além do particionamento do cobre, na fase oleosa (complexação), foram considerados inicialmente possíveis explicações para o mecanismo de alteração da molhabilidade [9,26,27].

Bernardinelli et al. realizou experimentos de ressonância magnética nuclear de baixo campo que, através do tempo de relaxação T₂, conseguiu observar uma pequena migração de cobre da fase aquosa (fluido de injeção) para a fase oleosa (ácido octanóico). Além disso, houve uma mudança na coloração do ácido, passando de incolor para esverdeado. Além disso, também foi observado mudança de coloração, em maior intensidade, nos cristais de calcita, também indicando a migração do cobre da fase aquosa para a fase sólida. Medidas de Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e de Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (XEDS) foram realizadas, corroborando com os resultados e observações levantadas. Foi possível detectar, através das imagens e dos difratogramas, a formação de um mineral de cobre na superfície da calcita, a atacamita [9]. Na Figura 22 é possível observar o imageamento da superfície do cristal e os difratogramas.

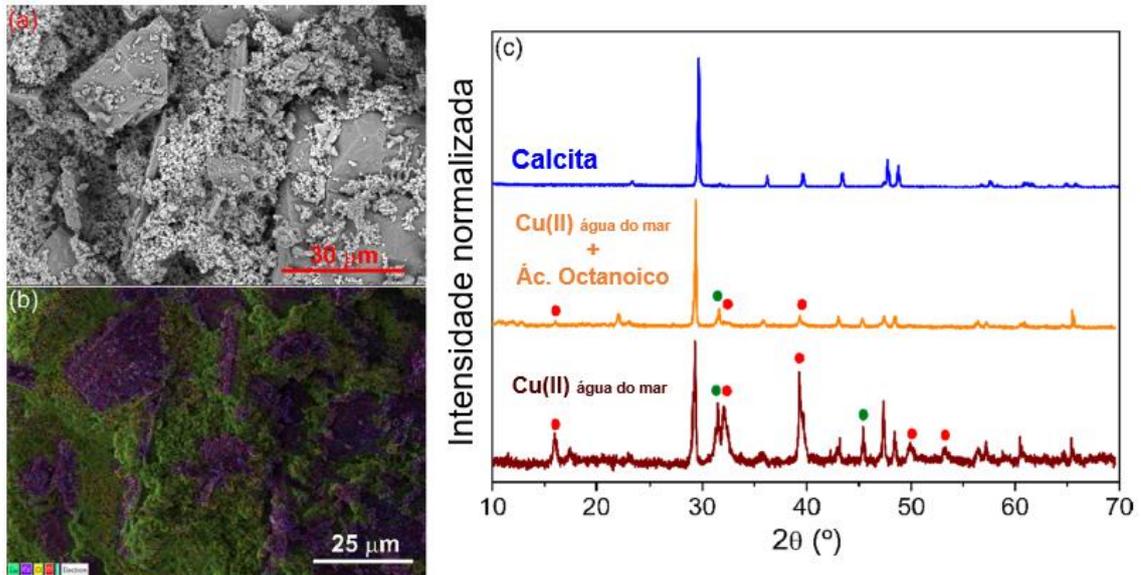


Figura 22 - (a) imagens MEV-FEG e (b) mapeamento EDS de calcita, após tratamento com soluções de Cu(II) ($2,0 \text{ g L}^{-1}$) em água do mar, sendo: cobre = verde; cálcio = roxo; cloro = amarelo; vermelho = oxigênio. (c) Difratogramas de pó de calcita, pura e tratado com a mesma solução de Cu(II) em água do mar, com e sem cobertura prévia de ácido octanoico. Os pontos vermelhos e verdes atribuem os respectivos picos de paratacamita e padrões de halita, obtidos do Banco de dados de estrutura cristalina inorgânica (ICSD). Fonte: Adaptado de [9].

Diante dos resultados observados pelos autores, foi proposto um mecanismo para elucidar o fenômeno de EOR-Cobre baseado na combinação dos dois efeitos (a complexação e a formação da atacamita), conforme está esquematicamente apresentado na Figura 23 [9].

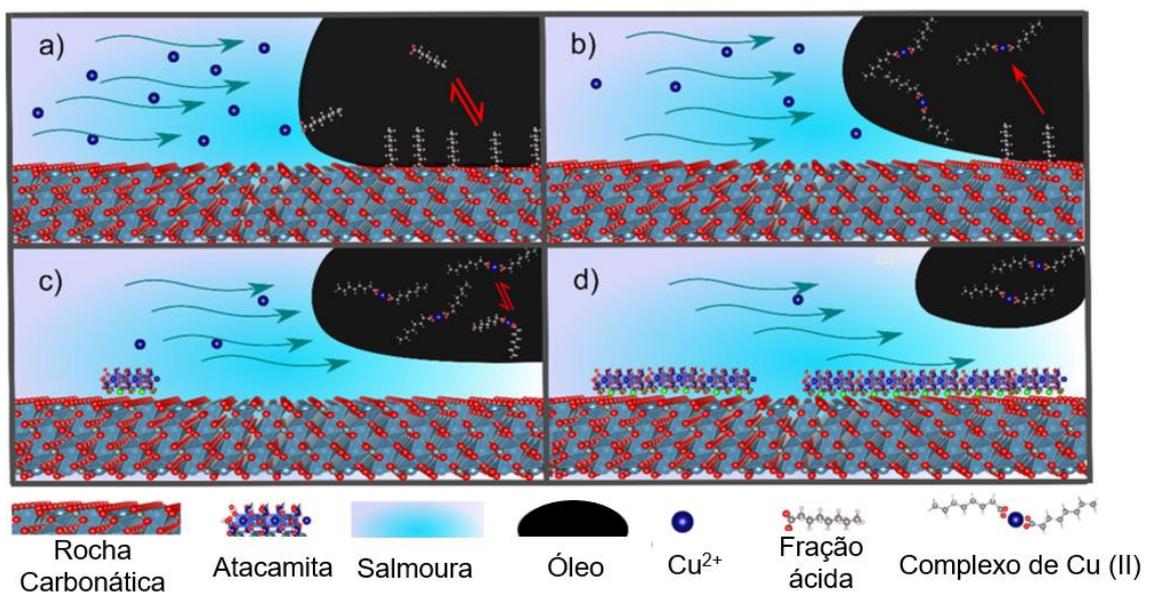


Figura 23 - Mecanismo proposto para ação do Cu (II) na desorção do óleo da calcita (considerando ácido octanoico como a fração ácida oleosa). (a) A salmoura contendo Cu (II) é injetada e, inicialmente,

a fração ácida está sob adsorção/equilíbrio de dessorção nas interfaces óleo-salmoura e óleo-calcita. (b) O equilíbrio é perturbado devido à complexação ácida na fase oleosa. (c) A readsorção pode não ocorrer devido a alta energia de formação, o fluxo impede a sistema atinja o equilíbrio de adsorção, e a atacamita começa a mineralizar em cima da calcita. (d) A cobertura de calcita pela atacamita prossegue, entretanto o óleo é arrastado para fora do reservatório. A camada inferior (legenda) atribui cada um dos componentes do modelo de mecanismo proposto na Figura. Adaptado de [9].

1.4.4 Considerações de Recuperação Avançada: *Low Salinity* e Cobre (II)

Como previamente apresentado, há muitos mecanismos por trás do efeito de LSEOR. Contudo, o fenômeno ainda não é totalmente compreendido, apesar de muitos esforços dedicados por diferentes grupos nas últimas duas décadas [10]. No entanto, muitos desses mecanismos propostos pela literatura podem ser controversos, pouco claros, ou algumas vezes difíceis de se reproduzir experimentalmente, principalmente aqueles envolvendo evidências de molhabilidade alterada [15]. Logo, pode-se dizer que há existência de lacunas que precisam ser preenchidas quanto ao entendimento dos efeitos causados pelo LSEOR.

Já, com relação ao método envolvendo o cobre (II), se faz necessário compreender o papel do metal nesse novo sistema. Elucidar a sua diferença com relação aos outros metais contidos na água do mar (alcalinos e alcalinos terrosos), pode auxiliar na compreensão do mecanismo de funcionamento deste recente método EOR. Além disso, avaliar aspectos mais diretos com relação a recuperação de óleo em si, levando em consideração a alteração da molhabilidade.

Analisando os dois métodos apresentados com mais detalhes (LS e Cobre), fica claro que, para um bom funcionamento do método, mudanças na molhabilidade do sistema óleo bruto-salmoura-rocha são desejáveis, pois, a variação na interação química entre os componentes do óleo e a superfície das rochas reservatórios levam a uma adsorção de óleo menos estável, levando a uma natural melhoria da recuperação.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste projeto é investigar as interações químicas presentes nas interfaces óleo-calcita-água que compõem os sistemas de recuperação avançada de petróleo e como tais interações podem auxiliar na compreensão dos fenômenos de recuperação já conhecidos (*Low Salinity* e adição de cobre).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

3.1.1 Fases

Três fases foram adotadas para a realização deste estudo, a fim de se replicar alguns componentes presentes no reservatório, em condições de injeção *Low Salinity* e Adição de Cobre. Uma fase sólida, que representa a rocha em que o óleo se encontra aprisionado, uma fase oleosa para representar o próprio petróleo e uma fase aquosa, representando o fluido que é injetado para recuperação de óleo.

3.1.1.1 Fase sólida

Para compor a fase sólida o ideal seria utilizar rocha carbonática de reservatório, ou tarugos cilíndricos de um mineral que represente a parte majoritária do reservatório carbonático (dolomita, por exemplo). Contudo, como se trata de um sólido de superfície que apresenta irregularidades e porosidade (mesmo que lixado), preferiu-se utilizar uma superfície mais homogênea. O motivo para essa escolha se deve ao fato de que esse tipo de superfície (irregular e porosa) não é indicada para experimentos envolvendo medidas de ângulo de contato. Quando a fase líquida é depositada sobre o sólido pode haver pontos de contato diferentes, levando a pontos distintos de interações entre as fases, além da possível penetração do líquido nos poros da rocha (capilaridade).

O sólido escolhido para contornar os problemas citados no parágrafo anterior, foi de mesma composição majoritária, de reservatório do pré-sal, um cristal de calcita. Por se tratar de um cristal e de mesma composição química (CaCO_3), sua estrutura de maior organização molecular (cristalina) leva a uma drástica diminuição dos fatores que podem influenciar nas medidas de ângulo de contato, citados anteriormente (porosidade e heterogeneidade) [28].

Os cristais obtidos foram clivados em pedaços planos menores, para que pudessem ser utilizados como a fase sólida, sob as quais foram depositadas gotas e avaliando a molhabilidade, através do ângulo de contato.

Após a clivagem, os cristais foram limpos através do método de irradiação UV/Ozônio (O₃) [29]. As amostras foram irradiadas com UV/O₃ por 10 minutos. A distância entre a fonte de irradiação e os cristais de calcita foi de 20mm.

3.1.1.2 *Fase oleosa*

Para compor a fase oleosa, em um primeiro momento, seria ideal o uso do óleo bruto (petróleo). Contudo, devido à complexidade do petróleo (composição variada e diversa), preferiu-se fazer uso de óleos modelos inicialmente, e, conforme os resultados fossem obtidos, aumentar a complexidade do sistema, passando do óleo modelo para o óleo bruto (petróleo). Além disso, a presença de componentes que levam o petróleo bruto a ter uma coloração escura (asfaltenos, por exemplo), impossibilitam a visualização das demais fases presentes (sólida e aquosa), impedindo com que se faça as medidas fotográficas na interface (este aspecto será melhor discutido no item 3.1.3. do capítulo 3). Para contornar esse problema, foram escolhidos dois compostos diferentes: ácido octanóico, e óleo condensado.

O condensado, foi cedido pela empresa REPSOL-SINOPEC Brasil, responsável pelo financiamento do projeto. Esse óleo possui uma coloração alaranjada-translúcida, sendo possível a visualização das demais fases no sistema (aquosa e sólida), como observado na Figura 24. Segundo a empresa, por se tratar de uma fração de condensados do óleo bruto, o condensado possui uma constituição mais simples em termos de composição química, majoritária em hidrocarbonetos de cadeia curta (C₅ a C₁₂).

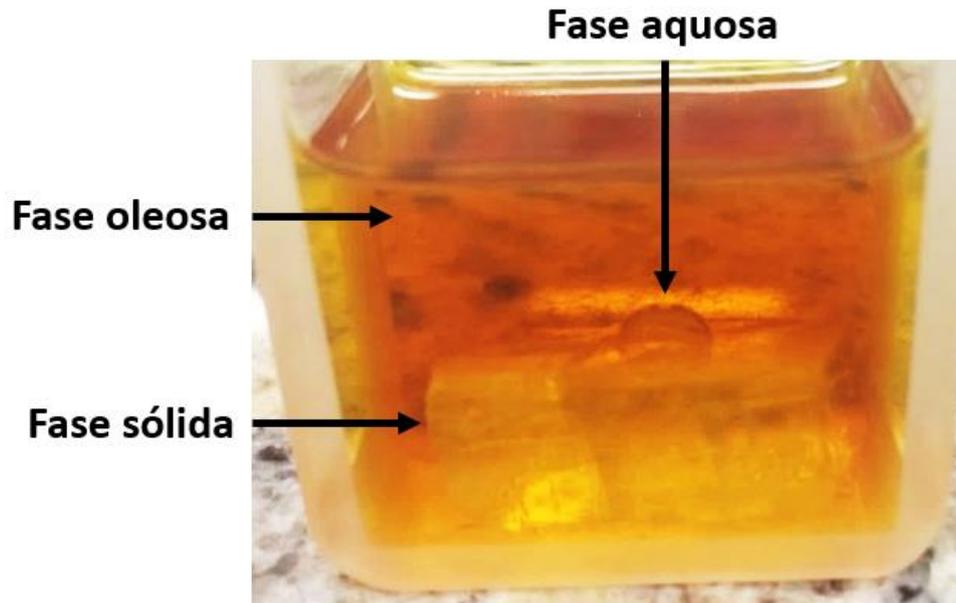


Figura 24 - Foto do sistema contido em cubeta de 30 mL, no qual pode ser observado as 3 fases presentes: condensado (alaranjado, fase oleosa majoritária no sistema), cristal de calcita (fase sólida) e uma gota de água do mar depositada sobre a calcita (fase aquosa).

O ácido octanóico foi escolhido de acordo com a literatura, pois alguns mecanismos justificam que o efeito do *low salinity* possa estar vinculado a fração ácida do óleo e do pH na interface, além de ter sido utilizado como óleo modelo para experimentos com o cobre (II). Esses estudos apontam que fração ácida do petróleo interage quimicamente com o carbonato presente na calcita, mantendo o óleo preso a estrutura rochosa [30].

3.1.1.3 Fase Aquosa

Para compor a fase aquosa, foi utilizada a composição da água do mar (que será referido no trabalho como *sea water* - SW) e suas respectivas diluições, pois é o fluido utilizado na recuperação de petróleo através do método *low salinity*. A composição da salmoura encontra-se na Tabela 3, sendo informadas e adotadas pela REPSOL-SINOPEC.

Tabela 3 - Composição e concentração de água salina (água do mar) utilizada por litro de solução.

Sal	Massa (g)
NaCl	23,7421
KCl	0,7245
MgCl ₂ .6 H ₂ O	10,5508
CaCl ₂ .2 H ₂ O	1,4669
SrCl ₂ .6 H ₂ O	0,0396
Na ₂ SO ₄	3,9165
NaHCO ₃	0,1927
Salinidade total	34326 (mg L⁻¹) / (ppm)

As diluições escolhidas foram de duas vezes, dez vezes, cinquenta vezes e cem vezes, representados respectivamente por SW/2, SW/10, SW/50 e SW/100. Todas as diluições foram realizadas utilizando água deionizada obtida através do equipamento *Milli-Q ultra pure water* (UPW).

Para representar os futuros resultados, considerou-se as densidades e concentração total da água do mar (SW), junto com suas respectivas diluições, de acordo com a Tabela 4. As densidades foram determinadas a partir do uso do densímetro de bancada digital DMA 5001 da Anton Paar.

Tabela 4 - Densidade e concentração salina água do mar sintética e suas respectivas diluições

Salinidade	Concentração (ppm)	Densidade (g/cm ³) - 25°C
SW	34326	1,0225
SW/2	17163	1,0098
SW/10	3433	0,9996
SW/50	687	0,9976
SW/100	343	0,9973
UPW	0	0,9970

Para os experimentos realizados com o cobre (II), foi utilizado o sal cloreto de cobre (II) como fonte do metal. Essa escolha se deu pelo fato de que o cloreto já

se encontra em uma alta concentração no sistema e sua adição como fonte de cobre não gera grandes alterações na fase aquosa (aumento de força iônica, precipitação de sais, variação do pH). Contudo, é importante ressaltar que, para estudos que envolveram o Cu^{2+} a água do mar deve ser isenta de íons bicarbonato, porque ocorrerá o deslocamento do equilíbrio químico para a formação do ânion carbonato que, na presença do Cu(II) , irá precipitar na forma de carbonato de cobre (CuCO_3 ; $K_{ps} = 1,4 \cdot 10^{-10}$) [31]. Essa precipitação leva a remoção dos íons Cu(II) do meio aquoso, interferindo na observação do fenômeno de recuperação de óleo.

Uma observação importante que pode ser feita, com relação a precipitação do cobre na presença do bicarbonato, está relacionada a aplicação desse método em campo de exploração. Inicialmente pode-se utilizar de uma primeira frente de água do mar para precipitação de todo bicarbonato com o cobre, filtração e separação e, por fim, a injeção. Esse cobre retido não é perdido, após a remoção do bicarbonato. Ele pode ser recuperado através da acidificação do sal (carbonato de cobre).

Todos os sais citados e utilizados neste trabalho tiveram como fornecedora a empresa Sigma Aldrich, apresentando teores de pureza acima 98%.

3.2 Métodos

3.2.1 Montagem dos sistemas

Para realizar as medidas de tensão superficial, interfacial e ângulo de contato, foi preparado quatro tipos de sistemas distintos. Tais sistemas, foram construídos com base no mesmo equipamento, o Tensiômetro óptico *Biolin Scientific*, modelo *Theta Lite 100* e *software OneAttension*, apresentado na Figura 25. Ele é capaz de realizar os três tipos de medida. Seu funcionamento e aplicação serão discutidos para cada sistema.

É importante ressaltar que todas as medidas foram realizadas em quintuplicatas à $25,0^\circ\text{C}$, fazendo uso de banho termostático.

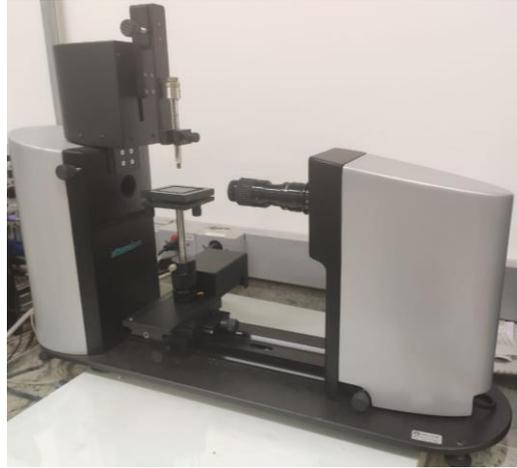


Figura 25 - Foto do equipamento responsável pelas medidas interfaciais, o Tensiômetro. Nele, medidas de diversos sistemas foram realizadas, sendo possível analisar interações líquido-ar, líquido-líquido e sólido-líquido.

3.2.1.1 *Primeiro sistema*

O primeiro sistema, apresentado na Figura 26, foi construído para a determinação da tensão superficial entre as soluções salinas a serem estudadas e o ar. Este primeiro sistema é o mais simples dos três e se baseia no método da gota pendente. Neste método, são obtidas imagens de uma gota pendente do sistema aquoso, como mostrado na Figura 27. O equipamento fotografa o sistema a 12 quadros por segundo, durante 10 segundos, resultando em cerca de 120 imagens. Através das imagens geradas e das densidades das soluções, o *software* é capaz de determinar o valor da tensão superficial média, a partir dos parâmetros indicados na Figura 28.

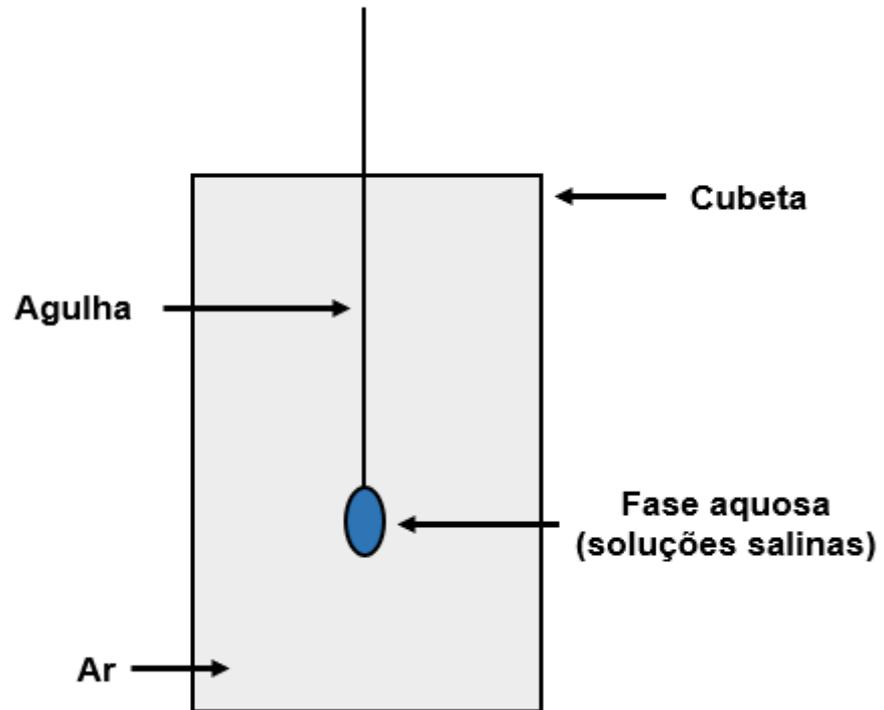


Figura 26 - Representação esquemática do primeiro sistema, composto por uma cubeta de 2 mL em que uma gota pendente de solução salina é gerada, manualmente, na ponta de uma agulha.



Figura 27 - Foto característica de uma gota pendente, em ar, da fase aquosa com volume médio de 20 μL .

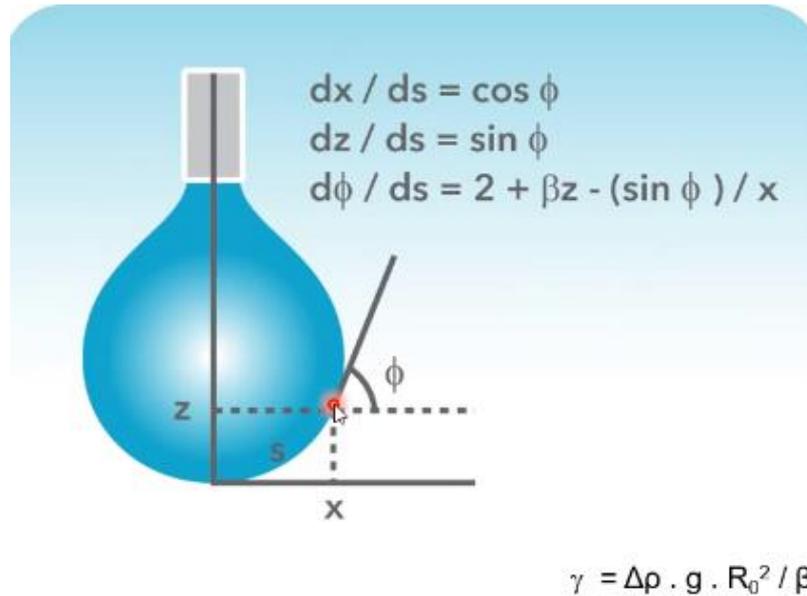


Figura 28 - Modelo utilizado pelo *software Attension* para determinar os valores de tensão (γ) para diferentes interfaces, através dos parâmetros: diferença de densidade entre os fluidos na interface ($\Delta\rho$), a constante gravitacional (g), o raio de curvatura da gota pendente (R_0) e seu fator de forma (β). Fonte: Adaptado de [32].

3.2.1.2 Segundo sistema

O segundo sistema, apresentado na Figura 29, se assemelha ao primeiro, com a diferença que a medida da tensão interfacial é entre dois líquidos. Neste sistema, foi estudada a interação entre as soluções salinas e a fase oleosa (ácido octanóico ou óleo condensado), mantendo o óleo sempre na agulha (Figura 30) e variando o meio aquosa em que ele se encontra (salmoura e suas diluições).

Neste caso, o método utilizado faz uso da gota pendente invertida, com a fase oleosa na agulha e a fase aquosa na cubeta. Essa inversão foi necessária, pois, quando o condensado está na cubeta, as gotas de fase aquosa não possuem o contraste necessário, nas fotos, para que o *software* possa determinar os valores de tensão interfacial. Portanto, invertendo as fases, o meio majoritário passa ser a fase aquosa, enquanto a gota oleosa permanece na agulha de forma inversa (devido a sua menor densidade em relação a água).

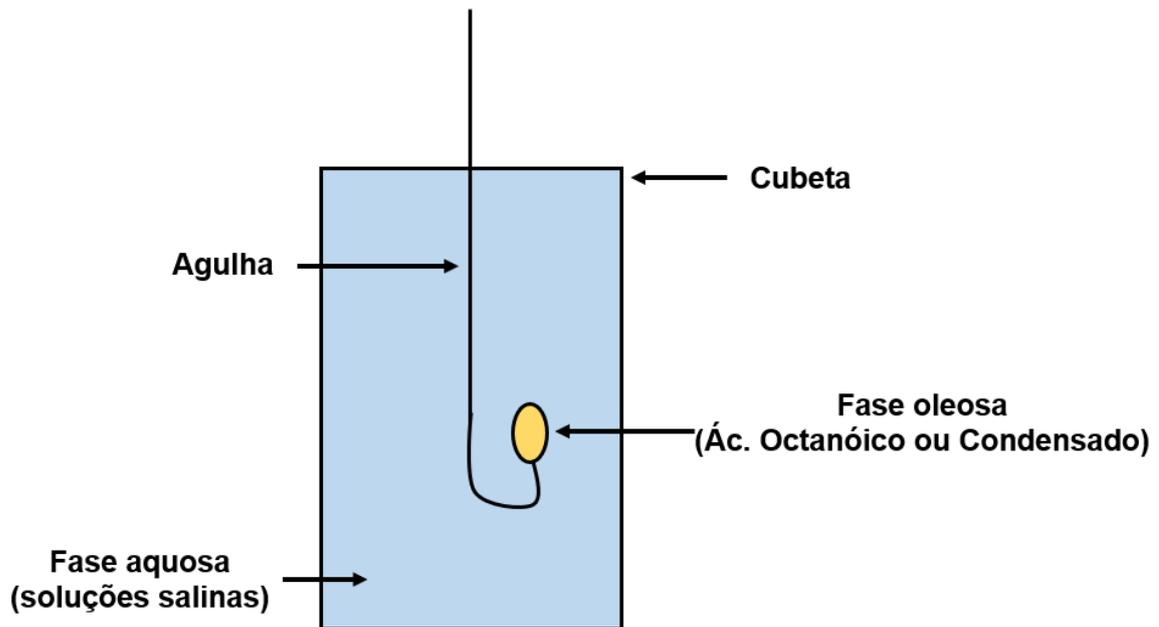


Figura 29 - Representação esquemática do segundo sistema, composto por uma cubeta com a fase aquosa, em que uma gota pendente invertida de fase oleosa é gerada, manualmente, na ponta de uma agulha gancho.



Figura 30 - Fotos características da fase oleosa invertida: (A) gota de ácido octanóico com volume médio de 18 μL ; (B) gota de condensado com volume médio de 25 μL . Ambas inseridas em 15 mL de fase aquosa (salmoura e diluições).

3.2.1.3 Terceiro sistema

O terceiro sistema, apresentado no esquema da Figura 31, é o que mais difere dos dois primeiros, pois neste há a presença da fase sólida (cristal de calcita). A fase aquosa foi colocada na seringa, enquanto a fase oleosa permaneceu no interior da cubeta, com a fase sólida imersa. Deste modo, o experimento é iniciado com a deposição da gota aquosa, na superfície do cristal de calcita, que se encontra fixo na

parte inferior da cubeta. Essa deposição ocorre com o desprendimento e queda da gota aquosa, que está na agulha a uma distância de 1 cm do cristal de calcita. Neste momento, é iniciada a sequência de fotos, como pode ser observado na Figura 32.

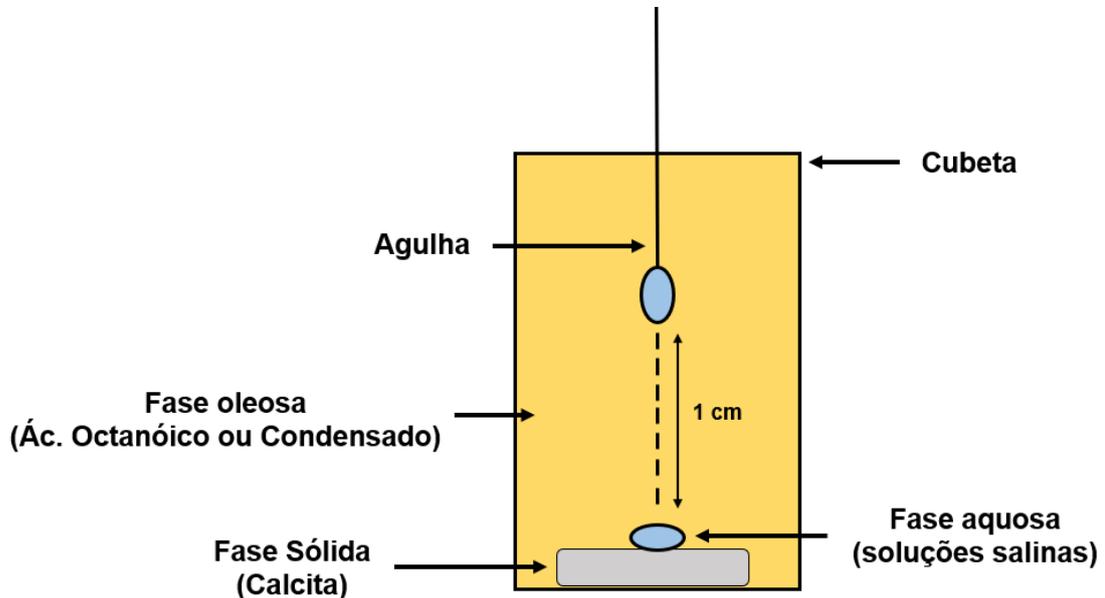


Figura 31 - Representação esquemática do terceiro sistema, composto por uma cubeta preenchida com 15 mL de fase oleosa (indicado pela coloração alaranjada). Neste meio oleoso, é mantido um pedaço de cristal de calcita (fase sólida) em que será depositado a gota da fase aquosa.

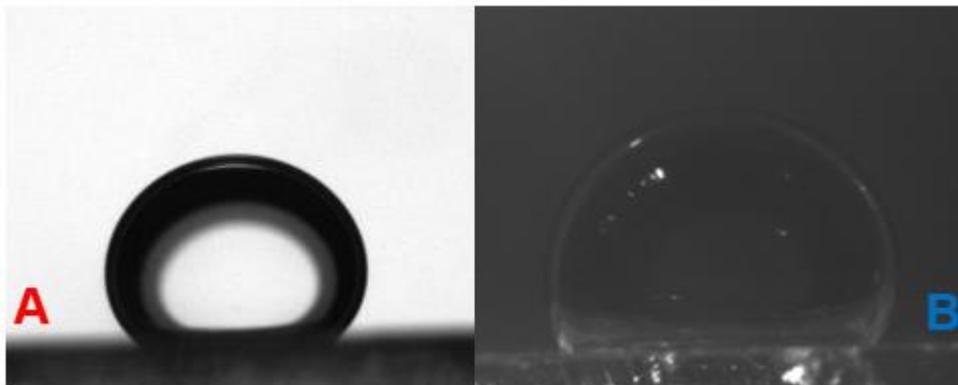


Figura 32 - Fotos representativas de: (A) da gota de fase aquosa com volume médio de 19 μL em ácido octanóico; (B) da gota de fase aquosa em condensado, não sendo possível determinar o seu volume devido à falta de contraste da gota aquosa com o meio oleoso. Ambas as gotas foram depositadas sobre a superfície da calcita.

Neste terceiro sistema, retornou-se a fase aquosa para seringa e o meio, que preenche a cubeta, como fase oleosa (Figura 32). Essa modificação de fases foi realizada devido as dificuldades em manter a gota de fase oleosa no cristal (Figura 33). Com esse arranjo experimental, que era pretendido no início, a gota da fase

oleosa foi desprendida da agulha-gancho e, devido a diferença de densidade, a gota sobe percorrendo a fase aquosa, até atingir a superfície inferior da calcita, que está fixada na parte superior da cubeta. Esse arranjo experimental levou a muitas variações e erros experimentais, dificultando na reprodutibilidade dos dados. Essa dificuldade foi devida a fixação dos cristais de calcita na parte superior da cubeta e no depósito (via desprendimento) da gota oleosa.

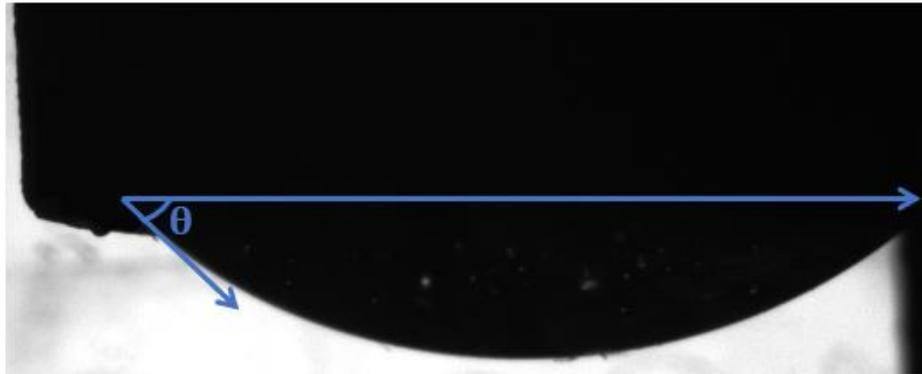


Figura 33 - Foto da gota de fase oleosa (condensado) em fase depositada sob a superfície inferior da calcita.

Como citado no item (3.1.1.2. deste capítulo) não foi possível obter contraste entre gotas de fase aquosa em meio oleoso (condensado), impossibilitando o *software* em determinar a tensão interfacial. Contudo, para medidas de ângulo de contato, essa dificuldade pôde ser contornada, pois possuindo o mínimo de contraste necessário para visualização a olho nu, é possível traçar retas que auxiliam a calcular o ângulo de contato médio. Portanto, fez-se uso de luz externa, através de uma fibra ótica, emitindo radiação na cubeta suficiente para visualização da gota, como mostrado na foto da Figura 34. O arranjo experimental desta adaptação com a fibra ótica pode ser observado na foto da Figura 35.

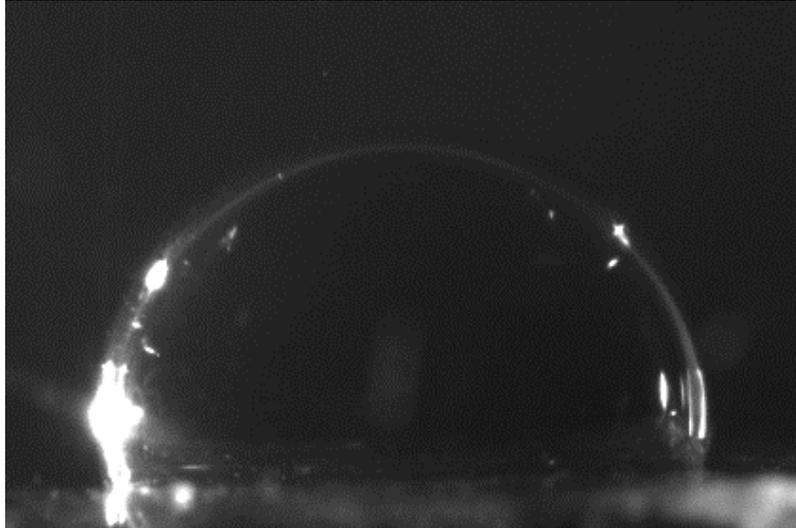


Figura 34 - Imagem capturada pela câmera do tensiômetro, em que há uma gota da fase aquosa depositada na fase sólida (calcita), ambas submersas no meio oleoso (condensado). A imagem somente pôde ser obtida através da aplicação de iluminação por meio de uma fibra ótica.

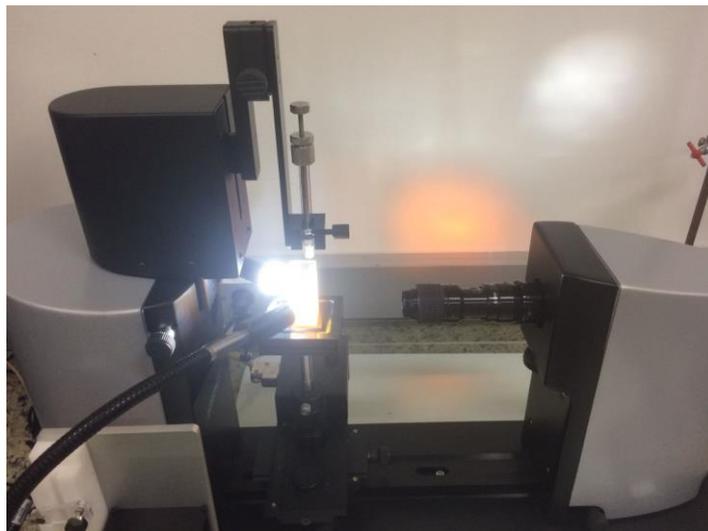


Figura 35 - Foto do arranjo experimental adaptado do terceiro sistema, utilizando luz externa (fibra ótica) para que seja possível a visualização da gota da fase aquosa no meio oleoso (condensado).

Utilizando um *software* de apoio, o *ImageJ*, foi possível traçar as retas necessárias, na interface óleo-água-calcita, para a determinação do ângulo de contato.

Uma observação importante pode ser feita com relação a inversão das fases, no qual temos a fase oleosa como meio majoritário e a fase aquosa na gota depositada: Em condições de reservatório, no primeiro contato da frente aquosa com o poro rochoso preenchido com petróleo, a tendência inicial desse sistema é estar na

configuração atual, em que há uma maior presença da fase oleosa, que, aos poucos, será removida pela fase aquosa. Portanto, essa inversão de fase pode auxiliar na representação do poro rochoso do reservatório.

3.2.1.4 Quarto sistema

O quarto sistema, apresentado no esquema da Figura 36, se assemelha ao terceiro, com a principal diferença em que a fase sólida é tratada em salmoura com adição de cobre, pois neste meio o cobre pode interagir na superfície do cristal, levando a formação da atacamita $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ [33]. Além disso, as fases líquidas foram testadas individualmente, com relação a sua molhabilidade na fase sólida. Suas composições foram fixadas, sendo a fase aquosa sempre a salmoura (sem diluição) e a fase oleosa o petróleo bruto.

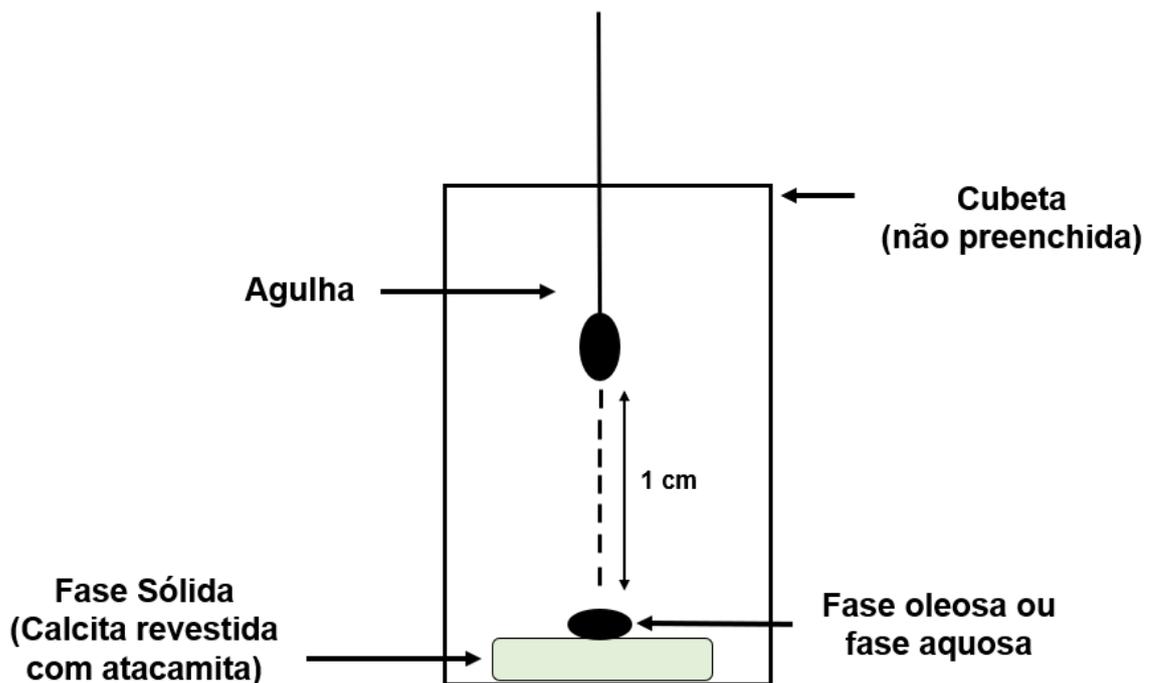


Figura 36 - Representação esquemática do quarto sistema, composto por uma cubeta sem preenchimento de fase líquida. Nela, é mantido um pedaço de cristal de calcita revestida com atacamita (fase sólida) em que será depositado a gota da fase aquosa (salmoura) e da fase oleosa (petróleo bruto), em diferentes cristais.

O objetivo deste arranjo experimental é avaliar a molhabilidade da salmoura e do petróleo frente a cobertura do novo mineral, verificando se os resultados de ângulo de contato corroboram com o que foi observado em experimentos de

recuperação [9]. Tanto a fase aquosa quanto a oleosa, em momentos distintos, foram colocadas na seringa, enquanto a fase sólida permaneceu abaixo da agulha. Deste modo, o experimento é iniciado com a deposição da gota líquida, na superfície do cristal de calcita revestido com atacamita. Essa deposição ocorre com o desprendimento e queda da gota líquida, que está na agulha a uma distância de 1 cm do cristal de calcita revestido. Neste momento, é iniciada a sequência de fotos, como pode ser observado na Figura 37.



Figura 37 - Foto característica da gota de fase oleosa (petróleo) com volume médio de $26 \mu\text{L}$, depositada sobre a superfície da calcita revestida com atacamita.

Visando compreender a formação deste mineral na superfície, cristais de calcita foram separados e mergulhados por tempos diferentes (1h, 3h e 24h) em soluções salinas (SW) contendo $1,00 \text{ g L}^{-1}$ de Cu(II) . Como pode ser observado na Figura 38, os cristais de calcita ficam recobertos pela atacamita, de coloração azul-esverdeada.

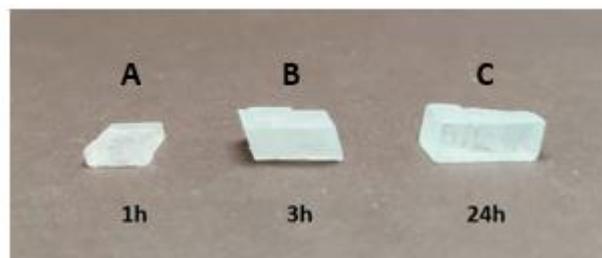


Figura 38 - Cristais de calcita expostos a fase aquosa (SW) dopada com CuCl_2 ($1,00 \text{ g L}^{-1}$) por diferentes tempos. As amostras de calcita ficaram submersas na solução por 1, 3, e 24h, respectivamente para os cristais A, B e C

3.2.2 Migração de componentes entre as fases

Usando duas placas de petri, foram preparados dois arranjos experimentais com as fases que compõem os sistemas a serem estudados (água-óleo-calcita). A primeira placa, denominada como amostra 1, foi preenchida com óleo condensado. Após, foi adicionado cristais de calcita, que ficaram submersos no óleo. Depois, foram colocadas gotas de fase aquosa (*Ultra pure water* - UPW) sobre cada pedaço do cristal, que se encontrava submerso na fase oleosa. A gota foi colocada de forma semelhante aos experimentos anteriores, depositadas com auxílio da seringa, em que a agulha fica próxima ao cristal e a gota é despreendida. Esse arranjo experimental pode ser visualizado na Figura 39.

A segunda placa, denominada como amostra 2, também foi preenchida com óleo condensado, mas não foi adicionado cristais de calcita. Foi depositado apenas as gotas de fase aquosa (*Ultra pure water* - UPW) sobre o fundo da placa de vidro, com a mesma forma de depósito (utilizando a seringa). A composição dessa segunda amostra foi de água-óleo-vidro.

Após uma semana com o sistema em equilíbrio, as gotas aquosas das amostras 1 e 2 foram coletadas e analisadas, separadamente. O tempo de uma semana foi escolhido a partir dos resultados observados previamente a este sistema (item 4.3), em que os fenômenos observados levavam um dia para ocorrer. Diante disso, o tempo de uma semana era suficiente para extrapolar e garantir que fosse possível coletar as amostras, após a migração das espécies. Essa coleta foi realizada através da remoção de cada gota, utilizando agulha e seringa e removendo a fase aquosa da superfície de cada cristal (amostra 1) ou do vidro (amostra 2). Conforme se removia, a fase aquosa era transferida para um tubo de centrifugação, para separar a pequena porção de fase oleosa que era carregada no momento da remoção. Após a centrifugação, o sobrenadante (fase oleosa) foi descartado, utilizando apenas a fase aquosa restante para realizar medidas.

Esses dois arranjos experimentais foram montados com o objetivo de analisar compostos inorgânicos e orgânicos na fase aquosa, que podem, possivelmente, migrar entre as fases. Para a primeira placa (amostra 1), foi avaliado a composição aquosa após a interação entre as três fases do sistema (água,

condensado e calcita). Para a segunda placa (amostra 2), foi avaliada a composição aquosa após a interação entre as duas fases líquidas do sistema (água e condensado). A UPW foi adotada como fase aquosa, neste experimento, para que fosse possível quantificar uma possível migração de cálcio da fase sólida (calcita) para a fase aquosa, evitando quantificar íons Ca^{2+} provenientes da própria água do mar.

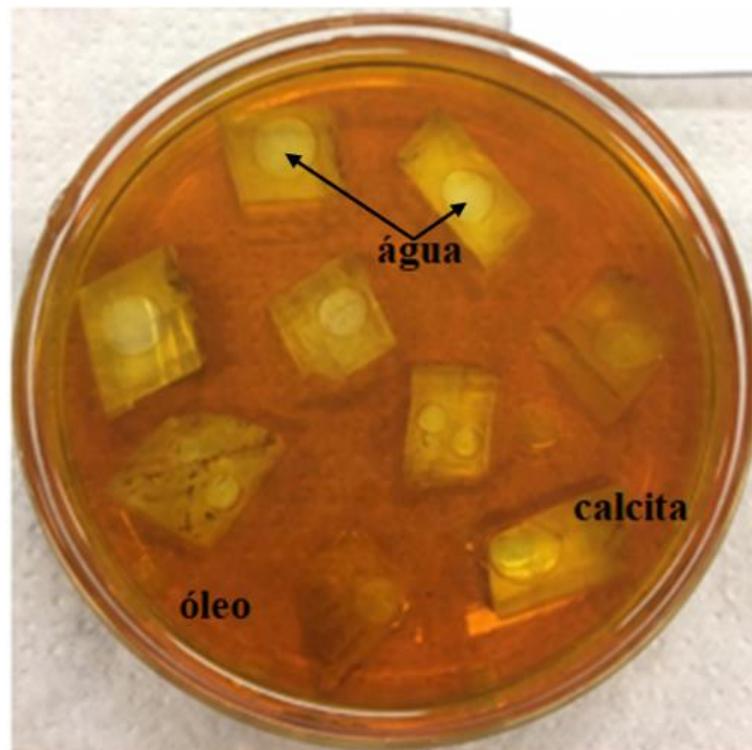


Figura 39 - Amostra 1 para investigação da migração de espécies para a fase aquosa, contendo gotas da UPW depositadas na calcita e imersas no óleo (sistema completo contendo as três fases).

3.2.2.1 Espectrometria de Emissão Ótica de Plasma Acoplado Indutivamente

Para a determinação de componentes inorgânicos, principalmente o íon Ca^{2+} (proveniente da dissolução do mineral), fez-se a utilização da técnica quantitativa por emissão atômica (ICP-OES). Uma curva de calibração analítica com padrão de cálcio e um branco foram preparadas. A curva varreu a faixa de concentração de 0 a 20 ppm (mg L^{-1}), contendo 6 pontos para realizar a linearização e obter a equação da reta para a determinação da concentração de cálcio nas amostras 1 e 2. A amostra 2, neste caso, serviu como um tipo de branco para o cálcio, pois ela não ficou em contato com os cristais de calcita em nenhum momento.

3.2.2.2 *Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massas*

A fase aquosa coletada também foi utilizada para realizar uma avaliação da presença de componentes orgânicos. Esses componentes, possivelmente, extraídos da fase oleosa para a fase aquosa podem explicar efeitos que justifique variações de tensão interfacial ou ângulo de contato. As gotas de água deionizada (UPW), que ficaram depositadas na calcita e imersas no óleo, foram analisadas por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massas (GC-MS). O preparo da amostra aquosa para a cromatografia foi feito através da diluição da fase aquosa em metanol, que foi injetada e volatilizada no equipamento, com intuito de separar os compostos orgânicos e identificá-los.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO (ÁGUA DE BAIXA SALINIDADE)

4.1 Tensão superficial

Para o primeiro sistema, de interação água-ar (Figura 26), foram obtidos os valores de tensão superficial para cada solução aquosa (salmoura e suas diluições), com relação ao ar. Tais valores foram dispostos no gráfico da Figura 40.

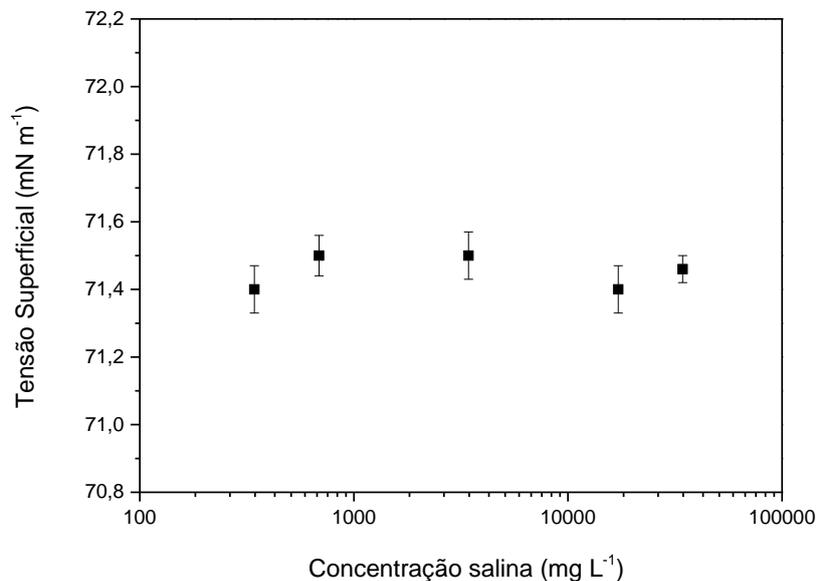


Figura 40 - Gráfico da variação da tensão superficial entre o ar e as soluções salinas, conforme o aumento da concentração iônica. As medidas foram realizadas a 25,0°C.

Sabe-se pela literatura que a tensão superficial da água pura a 25,0°C é de, aproximadamente, 73 mN m⁻¹ [6]. Isso se deve as fortes interações intermoleculares entre as moléculas de água (ligações de hidrogênio). No gráfico da Figura 40 nota-se que a variação da tensão em função da concentração salina, é pouco significativa, na faixa dos 71 mN m⁻¹, estando os resultados na barra do erro estatístico. Logo, entende-se que não há uma correlação pronunciada entre a diluição da salmoura e a variação da tensão superficial água-ar.

Também foram realizadas medidas de tensão superficial dos dois óleos inicialmente trabalhados, ácido octanóico e óleo condensado. Para o ácido octanóico, obteve-se um valor de tensão superficial de (28,3 ± 0,3) mN m⁻¹, enquanto para o condensado foi de (27,3 ± 0,7) mN m⁻¹.

Para o ácido octanóico, há praticamente apenas um componente em sua constituição. Portanto, as interações intermoleculares possíveis são entre si (ácido-ácido) ou entre o ácido e o ar. Já para o condensado, sua composição é diversa e não completamente conhecida, sendo possível haver diversos tipos de interações intermoleculares. Contudo, ao comparar os resultados de tensão superficial (interação óleo-ar), podemos notar que ambos os óleos possuem valores próximos. Tais valores são menores, quando comparados com a tensão superficial da água, devido à sua natureza de interações intermoleculares mais brandas

4.2 Tensão interfacial

Para o segundo sistema, de interação água-óleo (Figura 29 do capítulo 3), os valores de tensão interfacial foram obtidos para as gotas de óleo (ácido octanóico ou condensado), na presença das fases aquosas salinas. Estes valores foram dispostos nos gráficos da Figura 41 e da Figura 42, respectivamente.

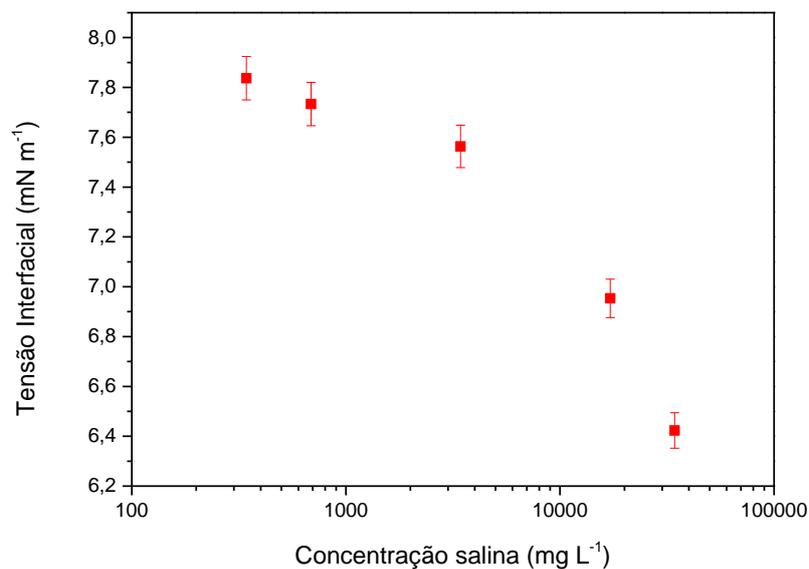


Figura 41 - Gráfico da variação da tensão interfacial entre o ácido octanóico e as soluções salinas, conforme o aumento da concentração iônica. As medidas foram realizadas a 25,0°C.

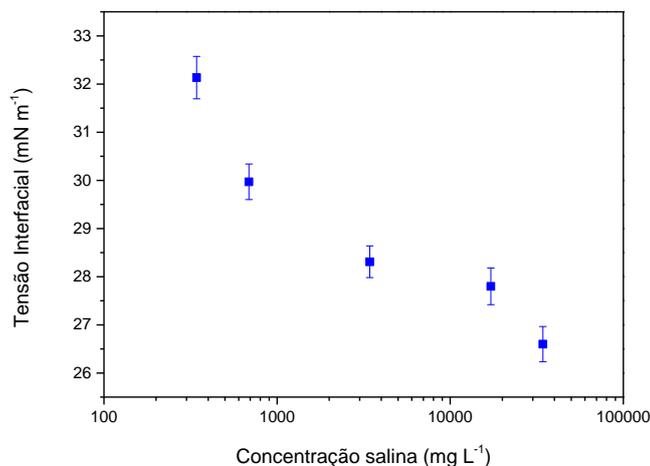


Figura 42 - Gráfico da variação da tensão interfacial entre o condensado e as soluções salinas, conforme o aumento da concentração iônica. As medidas foram realizadas a 25,0°C.

Observando-se os gráficos, nota-se que a faixa de tensão interfacial (aproximadamente entre 8 - 6 mN m⁻¹) observada para o sistema ácido octanóico-fase aquosa é muito menor que a estabelecida entre a fase aquosa e o condensado (na faixa entre 33 - 26 mN m⁻¹). Este resultado é explicado pelo fato que as moléculas de ácido octanóico podem se orientar na interface, mantendo a parte polar da molécula inserida na fase aquosa.

Observa-se que nos dois casos ocorre a diminuição da tensão interfacial na medida que a concentração salina aumenta. A explicação para a diminuição da tensão interfacial, conforme aumenta a força iônica da salmoura, está relacionada com a ionização do ácido octanoico. O pKa do ácido octanoico é 4,89 e, portanto, meios com pH mais elevados causam a ionização dos grupos carboxílicos [34]. Como o pH das fases aquosas (em diferentes diluições) medido foi, em média de 7,5, as moléculas ácidas presentes na interface estarão, na sua maioria, ionizadas. O ânion presente na fase oleosa adsorve na interface, orientando a cadeia apolar na fase oleosa e seu grupo polar na fase aquosa. Dessa forma, os grupos ácidos agem como surfactantes, estabilizando a interface. Na medida em que a força iônica da fase aquosa aumenta, a tensão interfacial diminui proporcionalmente. Esse fenômeno pode ser explicado através do processo da blindagem eletrostática, que ocorre na interface. Os grupos carboxílicos, carregados negativamente (octanoatos), são compactados na interface, através da blindagem efetuada pelos cátions da salmoura. A concentração

de molécula orgânica na interface, através da blindagem, pode diminuir a repulsão eletrostática para a compactação da próxima molécula, fazendo com que haja mais surfactantes naturais compactados nesta interface, levando a queda tensão. Dessa forma, até certo limite, quanto maior a concentração salina mais efetivo será a blindagem eletrostática e, portanto, a redução da tensão interfacial. O esquema ilustrativo da Figura 43 indica como os componentes deste sistema podem estar dispostos na interface.

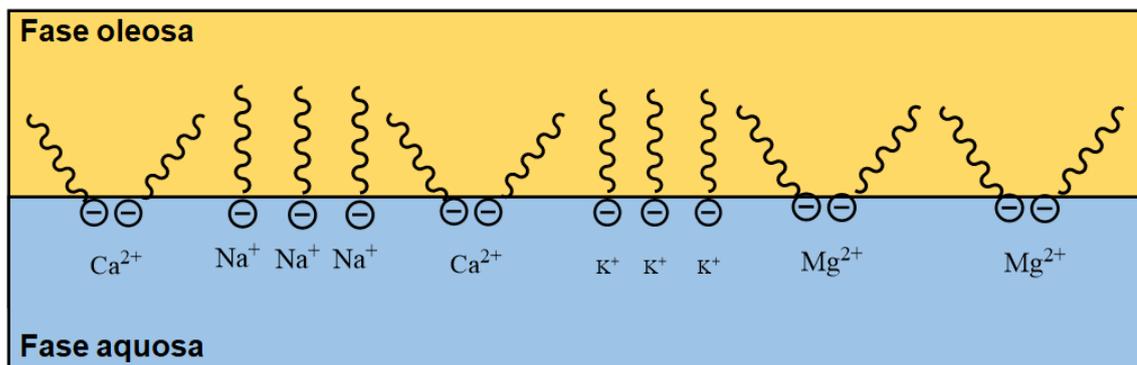


Figura 43 - Esquema montado para representar a possível interação dos grupos ácidos da fase oleosa com os cátions presentes na fase aquosa.

É importante ressaltar que a tendência de diminuição da tensão interfacial com o aumento da força iônica da salmoura, também foi evidenciado para o condensado. Isso indica que a fração ácida presente neste ácido pode estar sofrendo o mesmo processo de blindagem e redução de tensão interfacial.

4.3 Ângulo de contato

Ambas as fases líquidas foram avaliadas, tanto em contato com ar (tensão superficial) quanto em contato entre si (tensão interfacial), restando avaliar os efeitos na presença da fase sólida. Para isso, fez-se o uso do terceiro sistema (Figura 31), no qual foram medidos os ângulos de contato para o ácido octanóico ou para o condensado.

Como citado no item (3.1.1.2. do capítulo 3), o óleo condensado foi utilizado no lugar do óleo bruto por ser relativamente translúcido, permitindo que as imagens das gotas aquosas, depositadas na interface da calcita imersa no óleo, pudessem ser captadas pela câmera do equipamento (tensiômetro). No entanto, apenas a luz

emitida pelo tensiômetro não foi suficiente para obter o contraste da gota aquosa. Assim, foi necessário fazer uso de luz externa conduzida por uma fibra ótica na superfície da cubeta, como indicado nas Figuras 34 e 35.

As medidas foram realizadas sobre o cristal de calcita, evitando os efeitos de porosidade e permeabilidade de rochas de reservatório ou tarugos de dolomita. Para obter estas medidas, a fase aquosa foi colocada na seringa enquanto a fase oleosa preencheu a cubeta.

É importante ressaltar que, mesmo sendo possível visualizar a gota aquosa no meio oleoso (condensado), o *software* do equipamento não é capaz de diferenciar as fases, devido à essa falta de contraste na imagem. Logo, se fez necessário a utilização de um *software* de apoio, o *ImageJ*. Nele, foi possível, ao traçar as retas necessárias, determinar os ângulos na base da gota com a calcita. A determinação do ângulo de contato é realizada ajustando as interfaces óleo-água-calcita em uma reta, como pode ser visualizado na Figura 44. Além disso, um outro fator importante de ser citado, é com relação ao erro associado a medida. Por se tratar de uma avaliação manual, ao se traçar as retas para determinação dos ângulos, os desvios que deveriam ser considerados (desvio com relação a medida) devem ser ligeiramente maiores que os apresentados neste trabalho (desvio com relação à média aritmética dos resultados).

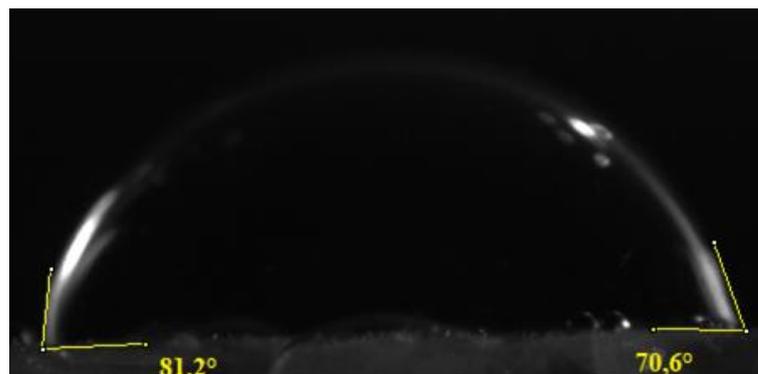
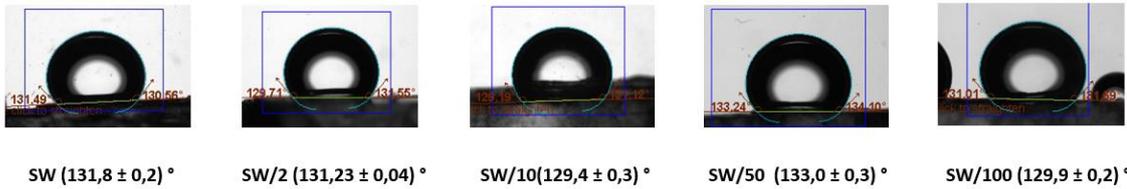


Figura 44 - Imagem capturada pela câmera do tensiômetro, em que uma gota da fase aquosa está depositada na fase sólida (calcita), ambas submersas no meio oleoso (condensado). Na imagem, através do uso do *ImageJ*, foram traçadas retas nas interfaces para a determinação do ângulo de contato para cada amostra.

Neste estudo inicial, foram utilizadas as soluções salinas diluídas como fase aquosa, que foram depositadas sobre pedaços de calcitas em meio oleoso

(condensado ou ácido octanóico). Algumas figuras representativas das gotas e seus ângulos de contato correspondentes podem se visualizadas no esquema da Figura 45.

Ácido Octanóico



Óleo Condensado

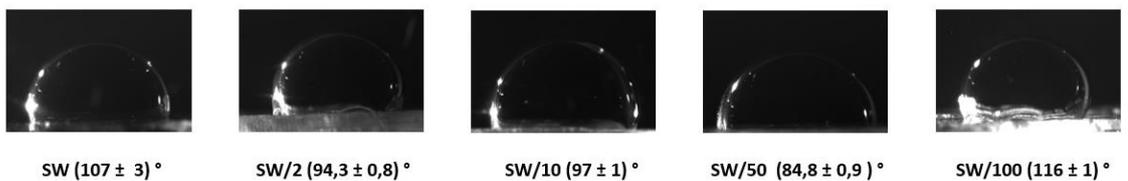


Figura 45 - Gotas de ácido octanóico (acima) e do condensado (abaixo) depositadas na superfície de calcita e imersas em SW com diferentes diluições. Os correspondentes valores de ângulos de contato medidos estão indicados abaixo de cada fotografia.

As gotas foram mantidas e fotografadas durante um minuto, determinando seus respectivos ângulos de contato entre as interfaces (fase aquosa-sólida-oleosa). No gráfico da Figura 46 pode-se observar os dados levantados para os dois sistemas, comparando o efeito da diluição da salmoura na presença do ácido octanóico ou do condensado.

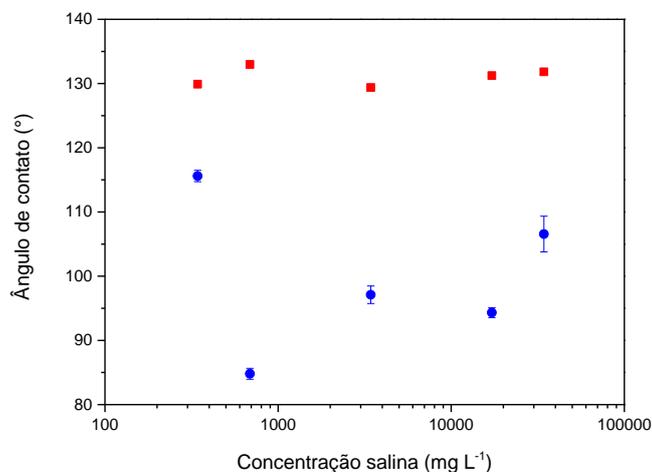


Figura 46 - Gráfico da variação do ângulo de contato da fase aquosa na calcita, em função da concentração salina, submersos na da fase oleosa. O gráfico contém dois grupos de dados. O primeiro

grupo, em vermelho, representando os ângulos entre a fase aquosa e a fase sólida, na presença do ácido octanóico. O segundo grupo, em azul, representando os ângulos entre a fase aquosa e a fase sólida, submersos no condensado.

Analisando o conjunto de dados para o ácido octanóico, nota-se que há variações pouco significativas nos ângulos de contato das soluções salinas depositadas na calcita. Portanto, pode-se inferir que, com ácido octanóico como meio oleoso, não há mudanças significativas na molhabilidade da salmoura na calcita, conforme as diluições são realizadas. No entanto, as variações ocorrem de forma mais abrupta para o condensado, no qual há uma certa dispersão dos valores do ângulo de contato. Essa dispersão não segue uma tendência clara, se apresentando de forma aleatória. Além disso, para ambos os casos, após a remoção do cristal, foi observada uma pequena mancha na sua superfície, mais precisamente no local em que a gota aquosa foi depositada. Isso indica a possibilidade de reação na superfície da calcita (básica) com as frações ácidas dos óleos, efeito já bem conhecido e explorado em identificações de minerais carbonáticos e fraturações ácidas [35].

Visando compreender melhor a dispersão dos resultados observada, realizou-se um estudo da variação do ângulo de contato com o tempo. A intenção desse experimento cinético é observar se a dispersão dos resultados notada se deve ao fato de haver alguma cinética de interação entre os componentes do condensado e as demais fases presentes no sistema (aquosa e sólida). Com isso, as medidas foram realizadas novamente, com a diferença em que os pontos foram coletados, agora, em função do tempo, e não mais no minuto inicial.

Inicialmente, as gotas da fase aquosa depositadas sobre a superfície da calcita, imersa no condensado, foram filmadas por períodos de até 24 horas, tendo sido observado um resultado inesperado. Todas as gotas da fase aquosa foram achatadas, em função do tempo, e a molhabilidade da superfície pela fase aquosa foi reduzida, como pode ser visto no conjunto de fotos apresentados na Figura 47. No caso da fase aquosa sem diluição (SW), após 60 minutos, a gota se despreendeu da calcita e moveu-se para a borda do mineral, saindo da sua superfície e caindo no fundo da cubeta.

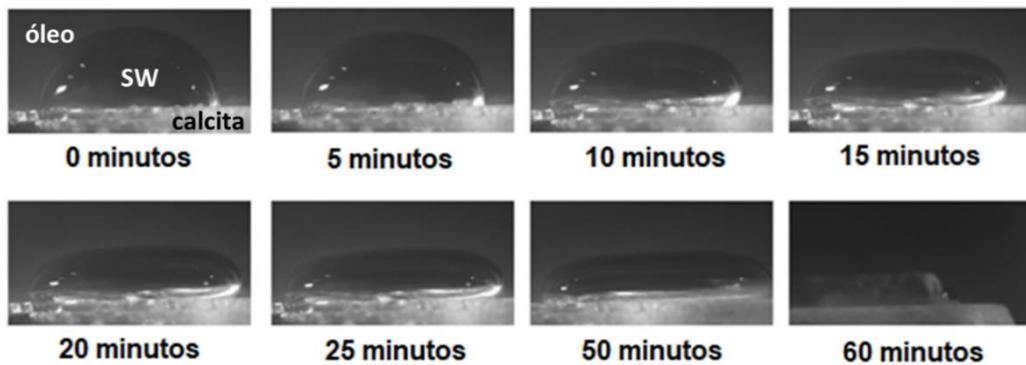


Figura 47 - Variação do ângulo de contato da gota de SW (sem diluição) sobre a superfície de calcita, imersa em condensado, em função do tempo. Após 60 minutos a gota aquosa escapou da superfície da calcita.

Como apresentado na Figura 48, o achatamento da gota é observado para todos os outros sistemas aquosos, mas a evolução desse achatamento, em relação à SW, fica mais lento à medida que em que há o aumento da diluição da fase aquosa.

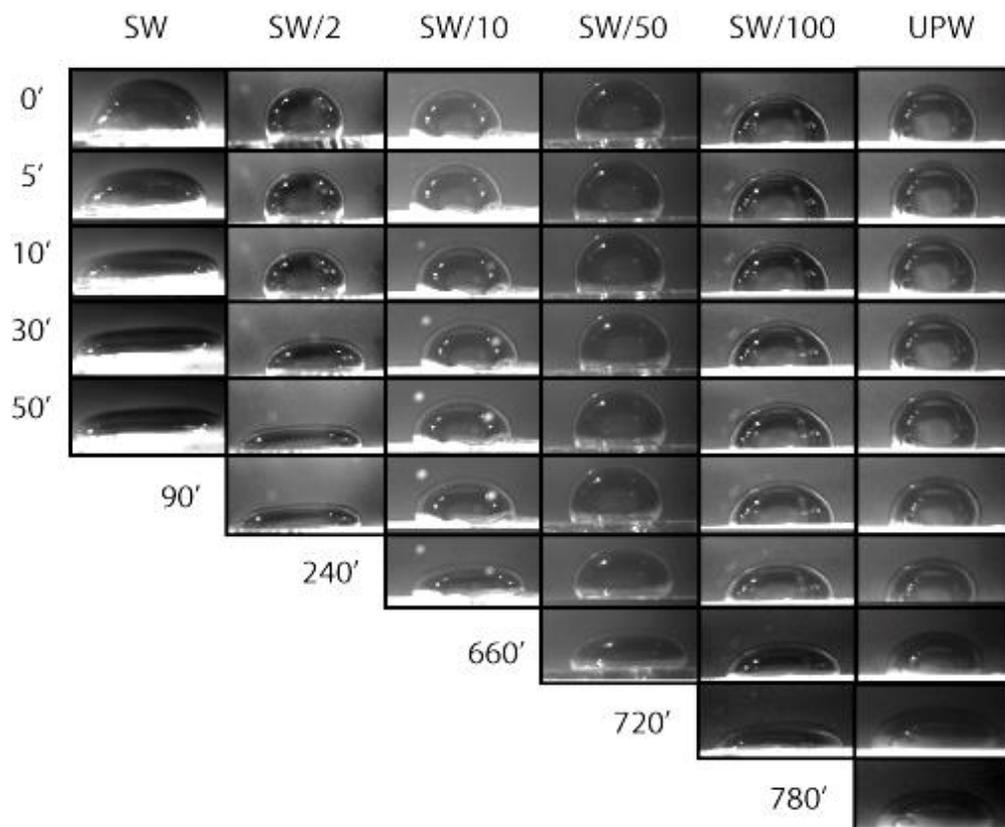


Figura 48 - Esquema comparativo das fotografias obtidas de gotas aquosas sobre a superfície de calcita, imersas no condensado. As fases aquosas são constituídas por SW e suas diluições. A água deionizada (*Ultra pure water* - UPW), é indicada para representar a situação correspondente à uma diluição infinita da água do mar. Os fatores de diluição da água do mar (SW) se encontram indicados acima das fotografias, enquanto os tempos decorridos desde o momento em que a gota foi depositada, estão indicados na lateral das fotografias.

Pode-se observar no esquema da Figura 48 que, ao longo do tempo, ocorre o achatamento da gota. A velocidade deste processo é mais rápida quanto maior a concentração salina. Porém, o ângulo de contato tende a aumentar em todas as soluções. Esse aumento do ângulo de contato pode não estar relacionado a uma mudança na molhabilidade da calcita em si, mas sim, como será mostrado, à variação do formato da gota, devido à diminuição da tensão interfacial entre as fases líquidas. Para tentarmos representar a magnitude deste efeito observado, foram construídos gráficos dos ângulos de contato em função do tempo, apresentados na Figura 49.

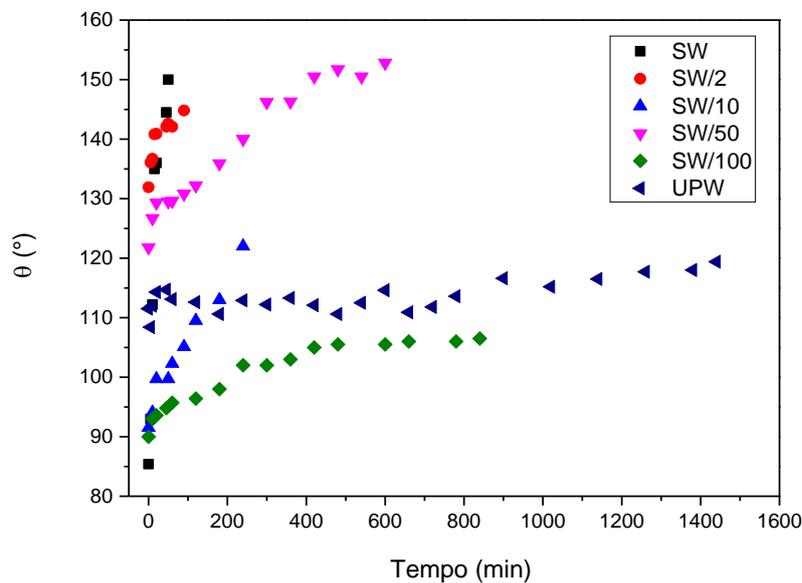


Figura 49 - Variação do ângulo de contato (θ) em função do tempo, para as gotas das fases aquosas (SW com diferentes diluições) depositadas sobre a superfície de calcita, imersas em óleo (condensado).

Como o objetivo é observar a taxa com que cada gota evolui (ângulo de contato) em função do tempo e não os valores absolutos em si, foi realizada uma normalização dos dados, que consistiu em dividir o ângulo de contato (θ) pelo ângulo de contato em tempo zero (θ_0). Esta normalização, está apresentada no gráfico da Figura 50.

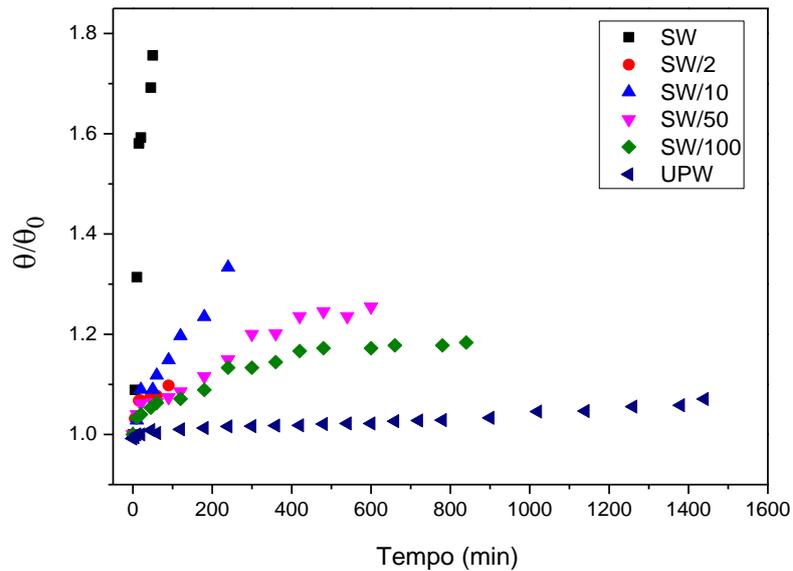


Figura 50 - Variação do ângulo de contato normalizado (θ/θ_0) em função do tempo, para as gotas das fases aquosas depositadas sobre a superfície de calcita imersa em óleo (condensado).

Com as curvas normalizadas, fica mais claro que há uma tendência cinética que está relacionada com a concentração iônica na fase aquosa. Esse resultado pode indicar que as mudanças do ângulo de contato (de fato relacionadas com o achatamento da gota) estão relacionadas com interação que está ocorrendo na interface formada pelas fases líquidas.

Ao observar os resultados de ângulo de contato medidos no tempo e correlacionando com os resultados de tensão interfacial (item 2 deste capítulo), assume-se que o processo cinético como um todo é dirigido, majoritariamente, pela queda da tensão interfacial (água-óleo). Tal processo é favorecido na presença de soluções salinas concentradas, nos quais foi visto que há menores tensões interfaciais. Diante desses resultados, a interpretação desses fenômenos se relaciona com a migração de compostos orgânicos (providos da fase oleosa) para interface com a salmoura, que sofrem blindagem eletrostática pelos íons presentes da fase aquosa. Esses compostos orgânicos podem apresentar características tensoativas, como surfactantes naturais. Pode-se então considerar a razão pela qual ocorre o achatamento da gota com o tempo e por que razão o processo é acelerado em meios aquosos com maiores forças iônicas. Pensando em uma dinâmica de reservatório carbonático a ser explorado, o fluido de injeção, no meio poroso, é passado de forma

lenta, devido a uma série de fatores (tamanho do reservatório, pressão, acesso ao meio poroso, entre outros). Logo, o fenômeno observado até então, com relação ao maior equilíbrio da gota em salmoura diluídas, aponta para mais um possível mecanismo que auxilia na interpretação do *low salinity*.

De uma perspectiva mais matemática do fenômeno pode-se fazer a seguinte avaliação: considerando que a mudança do ângulo de contato, é uma consequência da diminuição da tensão interfacial, e não da alteração da molhabilidade da calcita em si e utilizando a Equação de Young (Equação 6), têm-se:

O ângulo de contato é formado através do equilíbrio das tensões entre as fases envolvidas, como indicado na Equação de Young, Equação 6.

$$\gamma_{SL2} = \gamma_{SL1} + \gamma_{L1L2} \cos\theta \quad (6)$$

Na equação, a fase oleosa é representada por L2, a fase aquosa é representada por L1 e S representa a fase sólida (calcita). Sendo assim, γ_{SL2} representa a tensão calcita-condensado, γ_{SL1} a tensão calcita-salmoura, γ_{L1L2} a tensão condensado-salmoura e θ o ângulo formado entre a gota da salmoura e a superfície da calcita. A Equação 7 foi empregada de modo a compreender melhor a variação do ângulo de contato observada.

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SL2} - \gamma_{SL1}}{\gamma_{L1L2}} \quad (7)$$

Com o cosseno do ângulo de contato isolado na Equação 7 e considerando que as tensões interfaciais calcita-óleo e calcita-fase aquosa se mantêm constantes com a diluição, então a maior contribuição da variação deste ângulo se dá pela variação de tensão interfacial líquido-líquido (termo γ_{L1L2}), de forma que a Equação 8, pode ser escrita.

$$\cos\theta \approx \frac{C}{\gamma_{L1L2}} \quad (8)$$

Assim, o ângulo de contato está expresso pela Equação 9.

$$\theta \approx \arccos \frac{c}{\gamma_{L1L2}} \quad (9)$$

Para a análise, deve se considerar que em todos os casos, os ângulos de contato são superiores à 90° . Portanto, a análise será tratada no segundo quadrante do ciclo trigonométrico, como indicado na Figura 51.

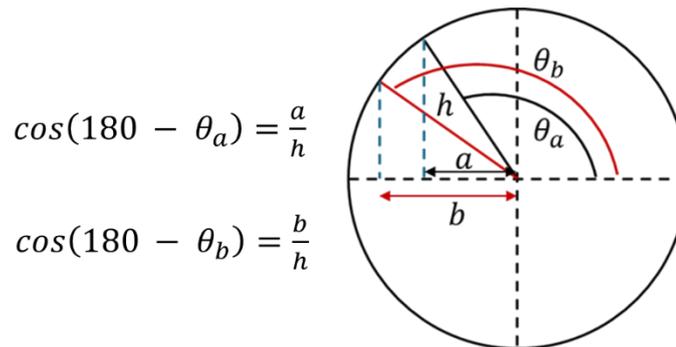


Figura 51 - Representação de dois possíveis ângulos no segundo quadrante do ciclo trigonométrico.

Como representado na Figura 51, na medida que o ângulo aumentou, como representado no caso b , em relação ao caso a , maior será $\cos\theta$, pois $b > a$. Assim, se considerarmos o denominador $(\gamma_{SL2} - \gamma_{SL1})$, na Equação 9, ele diminui com o tempo e em maior magnitude para soluções com maiores forças iônicas. Portanto, se o denominador diminui, o ângulo θ (na Equação 9) aumenta.

Portanto, diante dos resultados apresentados até o momento, considera-se que o processo cinético observado é majoritariamente regido pela variação da tensão interfacial líquido-líquido. O peso da fase óleo sobre a gota causa seu achatamento. A deformação é facilitada pela progressiva diminuição da tensão interfacial. Como a molhabilidade da gota não deve alterar significativamente, seu achatamento faz o ângulo de contato aumentar. Para corroborar a afirmação de que a variação observada do ângulo de contato, causado pelo incremento da força iônica, é fundamentalmente função da tensão líquido-líquido, obteve-se imagens da gota aquosa imersa no óleo. A ideia foi verificar se há o mesmo efeito cinético (variação da tensão com o tempo), observada no sistema 3. Esse experimento complementar se assemelha ao sistema 2 (tensão interfacial líquido-líquido), com a diferença que o óleo, agora, é a fase majoritária (para reproduzir o meio em que foi evidenciado o

fenômeno cinético). Os resultados destes experimentos estão mostrados nas fotografias das gotas da Figura 52.

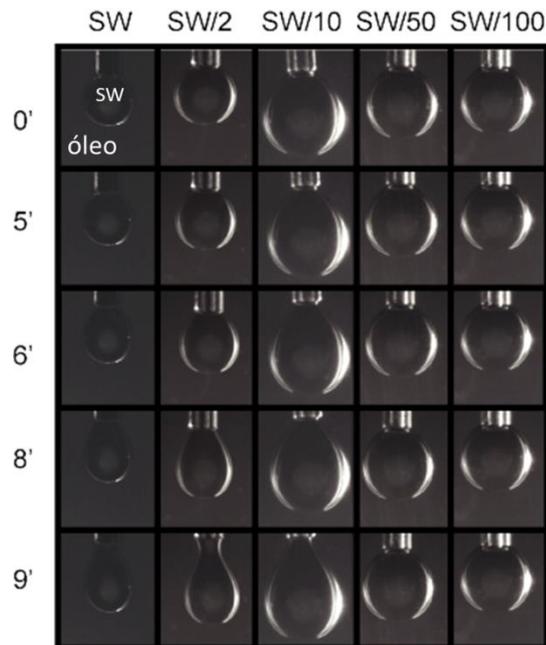


Figura 52 - Fotos de gotas da fase aquosa - diluições da salmoura (no eixo horizontal) na presença da fase oleosa (condensado) e em função do tempo (no eixo vertical).

O baixo contraste entre as fases não foi suficiente para obter os valores das tensões interfaciais (usando o software do equipamento), mesmo utilizando fonte de luz externa. Contudo, mesmo sem os valores absolutos, é possível fazer uma análise qualitativa dos resultados da Figura 52. Nela, nota-se que há diferentes formatos (da forma mais esférica para mais estendida) e volumes de gota dependendo de duas variáveis: concentração salina da fase aquosa e tempo de exposição ao meio oleoso (condensado). A distorção da gota de seu formato aproximadamente esférico (como observado para SW/100 da Figura 52), se relaciona com tensões interfaciais mais baixas. Ao analisar as figuras fica claro, mais uma vez, que existe um processo cinético de queda da tensão interfacial entre as fases líquidas e que ele está relacionado a concentração salina. Para as soluções salinas mais concentradas, a mudança no formato da gota e seu desprendimento são mais rápidas, enquanto para as soluções diluídas são mais lentas. Mediante aos resultados que serão apresentados no item 4.4., a possibilidade do efeito de diluição da fase aquosa na fase oleosa foi descartada, atribuindo o fenômeno cinético observado a queda da tensão interfacial. Tal queda é regida pela migração de espécies tensoativas para

interface, estabilizada pela blindagem de cargas através dos íons presentes na salmoura. Além disso, também há a possibilidade de a variação de densidade (aquoso-oleoso) influenciar no formato e tempo de que da gota, através da força gravitacional que é exercida, neste caso. Contudo, essa variação de densidade, quando comparamos as diferentes diluições da salmoura, frente a densidade do óleo, é mínima. Para o caso mais extremo, SW-petróleo comparado com SW/100-petróleo, há uma variação de densidade inferior a 3%. Logo, podemos atribuir o fenômeno observado, de forma majoritária, a variação da tensão interfacial.

Em resumo, de posse dos resultados até o momento, é notável que as altas concentrações de íons aceleram os processos de queda de tensão interfacial. No entanto, como foi mostrado, o aumento do ângulo de contato não implica em menor molhabilidade da fase aquosa na superfície da calcita. Consideramos que as variações da força iônica da fase aquosa resultam em alterações desprezíveis de molhabilidade. De fato, o aumento se deve a diminuição da tensão interfacial entre as fases líquidas. A gota depositada sobre a calcita vai se deformando progressivamente, causada pelo peso da fase óleo, na medida em que a tensão interfacial entre os líquidos diminui. Como a superfície da calcita não se torna mais molhável, a deformação da gota implica no aumento do ângulo de contato, como esquematizado na Figura 53. No limite da deformação, a gota escapa da superfície da calcita, pois sua superfície não está perfeitamente disposta horizontalmente.

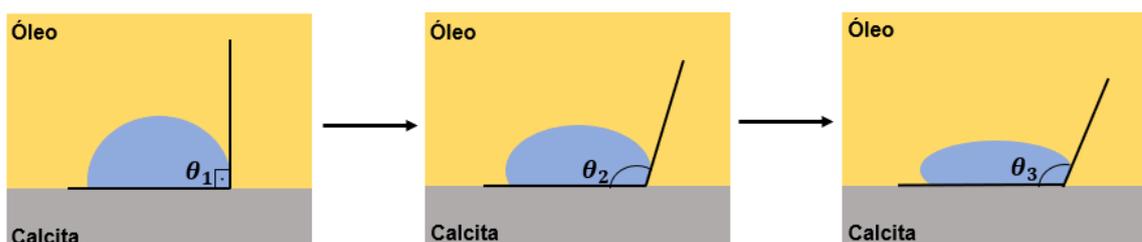


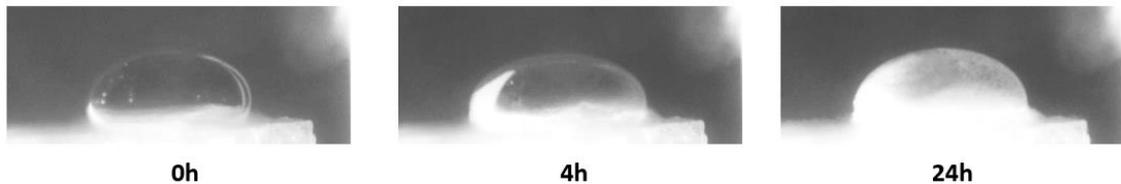
Figura 53 - Esquema representando a variação cinética do ângulo de contato da fase aquosa inserida no óleo e depositada sobre a superfície da calcita. No esquema, os ângulos em destaque seguem uma ordem crescente: $\theta_3 > \theta_2 > \theta_1$.

Com base nos fatos apresentados, podemos tentar correlacioná-los com os efeitos *low salinity*. Dos resultados obtidos, ficou demonstrado que a tensão interfacial entre as fases líquidas aumenta com a diluição da água do mar. No entanto, não existe uma razão direta para correlação da maior recuperação causada pelo efeito

low salinity, mas sim indireta, envolvendo uma variação na tensão interfacial entre as fases óleo/água. Gotas com maior tensão interfacial acabam possuindo uma maior estabilidade sobre a superfície da calcita. Conforme a diluição da salmoura ocorre, a tensão interfacial água-óleo é acrescida, aumentando o tempo de contato e residência entre a fase aquosa e sólida.

Um ponto importante a ser destacado é que, durante o experimento cinético, após muitas horas em que as fases estiveram em contato (mais facilmente observável nas soluções diluídas), foi possível observar a formação de uma camada na interface água-óleo, indicando a migração de espécies para a interface, como mostrado na Figura 54. Com o intuito de investigar que espécies estariam particionando entre as fases e que tipo de processo ocorre na interface, foi realizada a troca da fase sólida. Ao invés de depositar a gota da fase aquosa sobre a superfície da calcita, ela foi colocada diretamente na superfície da cubeta (vidro). O objetivo desta alteração da superfície sólida foi verificar se a formação da camada na interface água-óleo se manteria. O resultado comparativo se encontra mostrado na Figura 54.

Calcita – UPW



Vidro – UPW

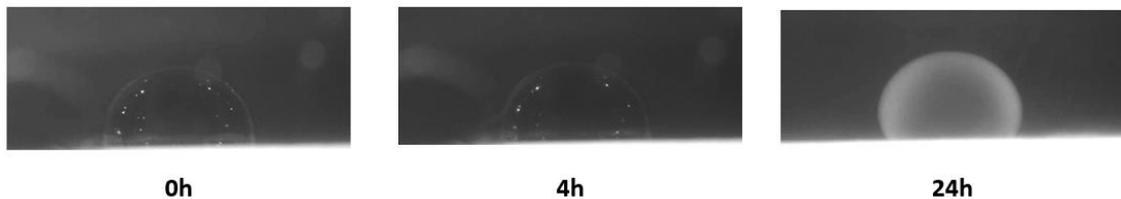


Figura 54 - Formação cinética de camada na interface da gota aquosa (deionizada) no meio oleoso (condensado) sobre diferentes superfícies (calcita e vidro).

Observando as imagens da Figura 54, é possível notar que há formação de camadas nas interfaces, no entanto, a camada é formada mais rapidamente sobre a calcita (veja as fotos comparativas para exposição por 4 horas) e mais concentrada próxima da superfície do mineral (região mais branca perto da base). No caso do experimento formado na superfície de vidro, a camada formada se encontra

homogeneamente distribuída. Interpretamos que a camada (que envolve uma separação de fase) deve estar associada com uma cristalização de espécies nas interfaces. No caso da calcita, os íons cálcio devem estar participando do processo.

Para verificar a questão cinética, mediu-se os ângulos de contato em função do tempo, para a gota de água imersa no óleo e depositada sobre as duas superfícies. Os dados para a variação do ângulo de contato normalizado (θ / θ_0) podem ser observados no gráfico da Figura 55. Como pode ser observado na figura, não se vê diferenças entre as curvas no intervalo de tempo considerado.

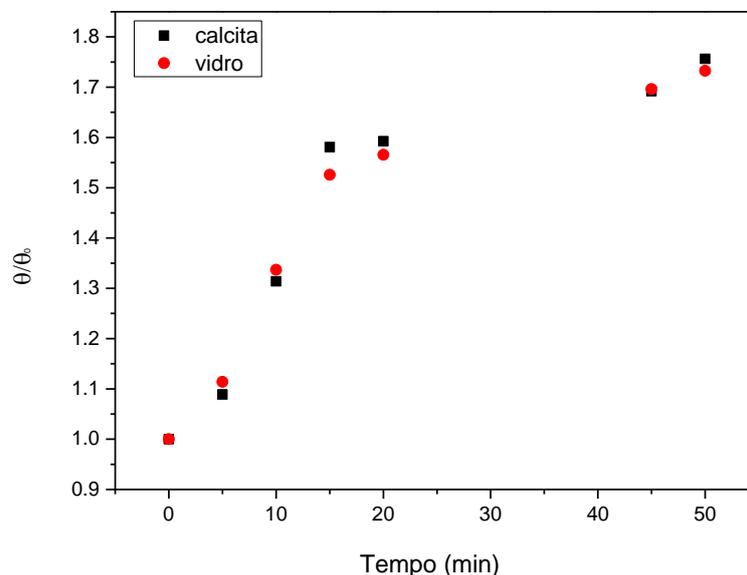


Figura 55 - Variação do ângulo de contato normalizado (θ / θ_0), para gota de SW nas diferentes superfícies (vidro e calcita) na presença do óleo condensado, em função do tempo.

Diante desses resultados, podemos considerar a migração de espécies entre as fases (oleosa e sólida) para a interface com a água. Diante disso, foram realizados experimentos para análise da composição química da fase aquosa, com o intuito de determinar quais componentes estão participando da migração e mudanças na interface.

4.4 Migração de componentes entre as fases

Para estudar a possível reatividade na deformação da gota observada, foi preparado um sistema trifásico contendo cristal de calcita, UPW e óleo, visando coletar a fração aquosa e realizar análises instrumentais para identificar qualquer dissolução de compostos orgânico e/ou inorgânicos (item 2.2 do capítulo 3). O sistema foi mantido em repouso por uma semana, a fim de maximizar qualquer migração para a fase aquosa. A composição da fase aquosa foi investigada em duas partes.

4.4.1 Determinação inorgânica

Foi realizada uma análise de ICP-OES para determinação de componentes inorgânicos presentes no sistema. A curva de calibração referente a determinação de íons cálcio encontra-se no gráfico da Figura 56.

Para a amostra 1, o sistema continha os três componentes: UPW, calcita e óleo; e para a amostra 2, o sistema continha: UPW, vidro (fundo da placa) e óleo. A comparação dos resultados obtidos para as duas amostras forneceu informações sobre a migração dos íons cálcio. A concentração de cálcio determinada na amostra 1 (gota depositada sobre a calcita) foi de 45 mg L^{-1} enquanto para amostra 2 (gota depositada sobre o fundo da placa de vidro) foi de 0 mg L^{-1} . Esse resultado mostra que o cálcio provém da calcita e não do óleo. Esta informação é relevante para uma possível estruturação de um modelo que explique os efeitos cinéticos encontrados até o momento. A extração do cálcio do carbonato (calcita) mostra que sua superfície é ativa durante o contato com a fase aquosa pura. Porém, é importante ressaltar que no efeito de deformação da gota a interação calcita-água só é pertinente para salmouras muito diluídas, pois a migração do cálcio para a fase aquosa começa a se tornar necessária. Em sistemas concentrados (água do mar com baixa diluição) o cálcio já se encontra disponível no meio. Além disso, a formação da camada esbranquiçada na interface UPW-Calcita, mostrada na Figura 54, está relacionada com os íons cálcio. No entanto, o Ca^{2+} por si só não explica todo o fenômeno, é necessário a presença de um contra-íon, de carga negativa e com características tensoativas, o que explicaria os efeitos observados. Assim, procedeu-se a investigação sobre possíveis componentes orgânicos que poderiam ser extraídos do óleo para a fase aquosa.

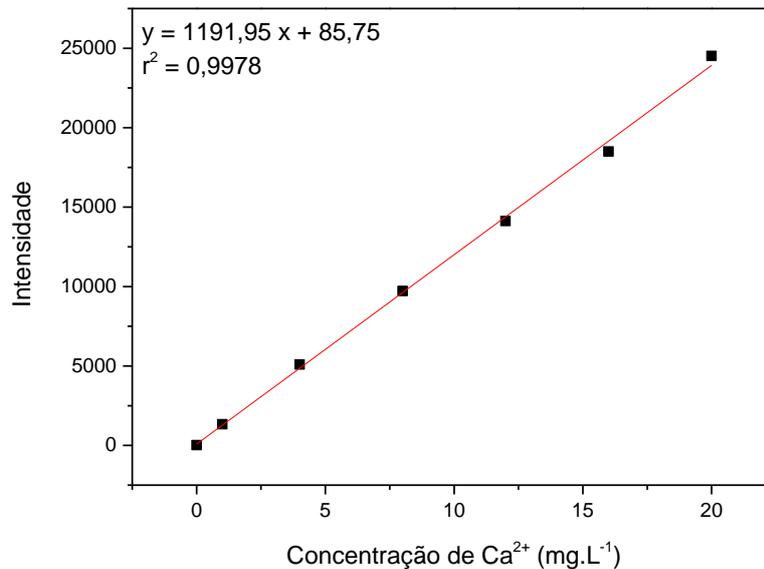


Figura 56 - Curva de calibração referente a quantificação de íons cálcio na amostra 1 (UPW, calcita e condensado) e na amostra 2 (UPW, vidro e condensado). Para a amostra 1, foi obtido um sinal de intensidade de 2752, resultando em uma concentração de 2,237 mg.L⁻¹ de íons Ca²⁺. Considerando a diluição realizada para a análise da amostra (1:20), têm-se a concentração final de 44,74 mg.L⁻¹. Para a amostra 2, a intensidade do sinal obtido não foi suficiente para quantificação do íon.

4.4.2 Determinação orgânica

Foi realizada uma análise de cromatográfica (CG-MS) para determinação de componentes orgânicos presentes no sistema. A fração aquosa recolhida das amostras 1 e 2 (gotas depositadas em calcita e vidro, no meio oleoso) e diluídas em metanol. O intuito dessa análise não é realizar a quantificação em si, mas sim observar a possibilidade de obtenção de picos cromatográficos e espectros de massas, que comprovariam a presença de compostos orgânicos, provindos da migração da fase oleosa para fase aquosa. A coluna utilizada no método foi a DB-WAX (30m x 0,53mm x 1 µm), na temperatura de 200°C, com fluxo de 2 mL/min, utilizando Hélio como gás de arraste e injetando 1 µL de amostra. O cromatograma resultante pode ser visualizado na Figura 57.

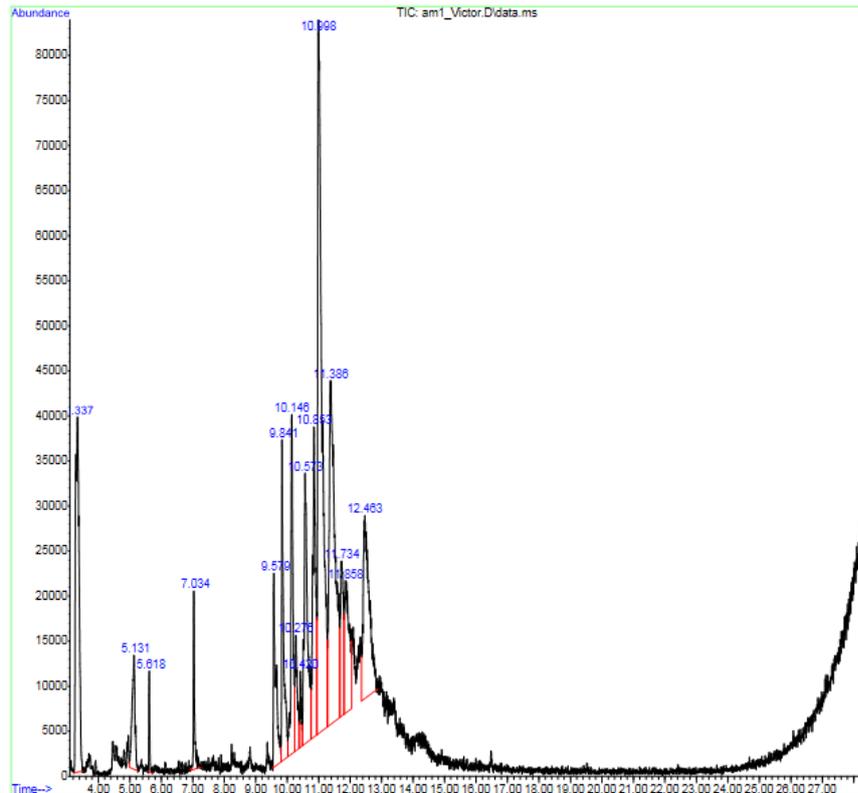


Figura 57 - Cromatograma GC-MS da amostra aquosa submetida ao sistema com calcita e condensado.

Observando o cromatograma da Figura 57, pode-se notar que a presença de compostos orgânicos foi detectada na fase aquosa, reforçando o fato de que houve extração de componentes da fase oleosa (condensado) para a fase aquosa (UPW). Devido à grande complexidade estrutural do óleo, não foi possível determinar qual(is) composto(s) orgânico(s) é(são) responsável(is) por esse efeito de redução da tensão interfacial e formação da camada interfacial, juntamente com os íons cálcio. No entanto, este resultado indica que as interpretações propostas até então são concordantes, uma vez que de fato há migração de compostos orgânicos para a fase aquosa, levando à formação de um complexo (possivelmente um sal orgânico de cálcio). Estas moléculas que apresentam propriedades superficiais são estabilizadas na interface em soluções aquosas de maior força iônica, reduzindo a tensão interfacial.

Por fim, após analisar os resultados das determinações inorgânica e orgânica, fica mais claro um processo de migração de íons para a interface. No caso da UPW, a participação da fase sólida é mais pronunciada, devido à falta de íons para

a blindagem de cargas na interface, com as moléculas orgânicas provindas da fase oleosa. A formação observada na Figura 54 é favorecida pela cinética lenta em meios aquosos diluídos, pois depende da dissolução de íons Ca^{2+} da calcita. Essa interpretação explica e corrobora com as formações das camadas observadas.

5. RESULTADOS E DISSCUSSÃO (EFEITOS DA ADIÇÃO DE ÍONS CU(II))

5.1 Ângulo de contato e microscopia óptica

Estudos recentes mostraram que os íons Cu(II) promovem grande capacidade de recuperação de petróleo em rochas carbonáticas, usando água do mar ou suas diluições [9]. Foram propostos dois mecanismos para explicar o aumento da recuperação do petróleo. Um dos mecanismos envolve a formação de complexos das frações ácidas do petróleo com os íons Cu(II). Assim, o deslocamento destas frações da superfície da calcita (ou das rochas carbonáticas) resulta na dessorção da fração óleo da superfície, como mostrado na Figura 23 do Capítulo 1. O outro possível mecanismo se relaciona com a mudança da molhabilidade, causada pela formação da atacamita na superfície da rocha carbonática. A elucidação da contribuição destes efeitos ainda não foi concluída e, por este motivo, os estudos foram estendidos neste trabalho.

Foi identificado que quando a calcita é imersa em água do mar contendo Cu(II), ocorre a formação de uma fase mineral na sua superfície, a atacamita, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. [33] Visando compreender a formação deste mineral, cristais de calcita foram separados e mergulhados por tempos diferentes em soluções salinas (SW) contendo $1,00 \text{ g L}^{-1}$ de Cu(II). Como pode ser observado na Figura 58, os cristais de calcita ficam cobertos pela atacamita, de coloração azul-esverdeada.

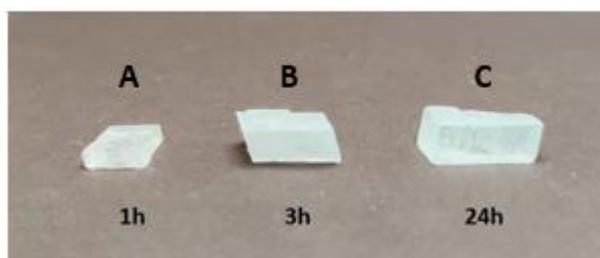


Figura 58 - Cristais de calcita expostos a fase aquosa - SW com a presença de CuCl_2 - por diferentes tempos. As amostras de calcita ficaram submersas na solução por 1, 3, e 24h, respectivamente para os cristais A, B e C.

Foram então realizadas medidas de microscopia óptica da superfície dos cristais de calcita e medidos os ângulos de contato para gotas de SW e gotas de

petróleo bruto, sobre as suas superfícies. Os resultados estão apresentados no conjunto de fotos da Figura 59.

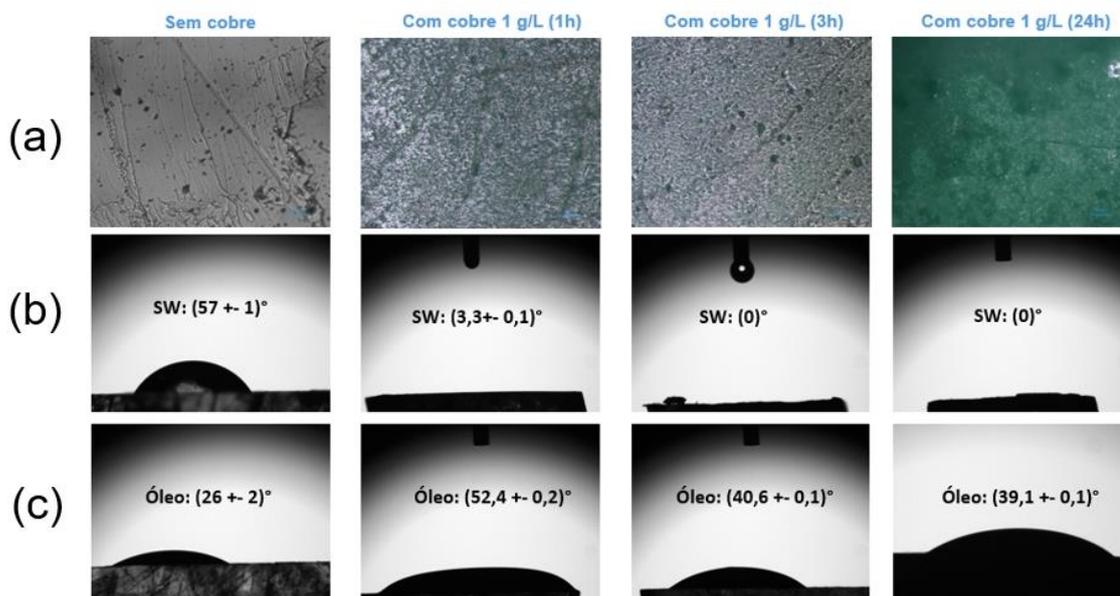


Figura 59 - (a) Microscopias óticas de escala micrométrica da superfície da calcita recoberta com cobre. Os cristais ficaram em contato com as soluções salinas por diferentes períodos e, após a exposição, medido a sua molhabilidade ao (b) sistema aquoso (SW) e (c) oleoso (petróleo bruto). A primeira coluna é referente a calcita pura, a segunda coluna referente a calcita exposta a salmoura dopada com cobre por 1h, a terceira coluna referente a calcita exposta a salmoura dopada com cobre por 3h e a quarta coluna referente a calcita exposta a salmoura dopada com cobre por 24h.

Ao analisar-se os resultados apresentados na Figura 59 (a), pode-se notar que, com o passar do tempo, a calcita vai sendo recoberta em maior extensão pela atacamita. A atacamita ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) altera a molhabilidade da calcita, principalmente pela presença dos grupos OH. Como mostrado ao longo da linha (b) da Figura 59, com uma hora de contato com a solução de Cu(II), a molhabilidade da superfície é total, com ângulo de contato próximo de zero. É interessante notar, que a superfície da calcita recoberta com atacamita, fica mais oleofóbica, pois o ângulo de contato da gota de óleo aumenta em relação à superfície da calcita sem o recobrimento. Portanto, o aumento da hidrofiliabilidade da superfície, combinada com o aumento da oleofobicidade, faz com que maior desprendimento de óleo seja obtido pela adição de solução de Cu(II) no processo de recuperação avançada.

5.2 Partição dos íons cobre (II) entre as fases água-óleo

O sistema contendo calcita, água salina dopada com cobre (II) e petróleo mostrou-se completamente diferente do sistema *low salinity*. Seus fenômenos foram mais diretos, no sentido de que a molhabilidade teve uma mudança imediata e não cinética. Essa mudança de molhabilidade se deve a alteração da superfície na formação do novo mineral (atacamita). Mas, com isso, alguns pontos foram levantados e, um deles, a partição do cobre. Diante disso, um último experimento foi proposto:

Em três frascos distintos, foram adicionadas as fases líquidas (aquosa-SW e oleosa-petróleo), mantendo o volume da fase aquosa constante em 10 mL. No primeiro frasco, a fase aquosa não continha Cu(II), mas sim no segundo frasco, onde uma massa conhecida de Cu(II) foi adicionada. Por fim, no terceiro frasco, a fase aquosa continha uma massa conhecida de Cu(II) e, além disso, um pedaço de calcita. Com esses três sistemas, é esperado uma partição diferente para os íons Cu(II), após uma semana de contato entre as fases de cada sistema. Esse tempo foi escolhido para ficar de acordo com o experimento do item 3.2.2. Na Figura 60 é possível visualizar os frascos com os diferentes sistemas.

A coleta da fase aquosa foi realizada através da remoção da fase oleosa, utilizando agulha e seringa e removendo-a da parte superior, após a separação das fases óleo e água (com o passar dos dias). A fase aquosa foi transferida para um tubo de centrifugação, para separar a pequena porção de fase oleosa que era carregada no momento da remoção. Após a centrifugação, o sobrenadante (fase oleosa) continuou sendo descartado, utilizando apenas a fase aquosa restante para realizar medidas.

Recolhida a fase aquosa, separando-a das demais (oleosa e sólida), foi realizado as medidas de ICP-OES para cobre, determinando a concentração de cobre (II) para cada sistema. Os dados referentes a quantificação das amostras encontram-se no gráfico da Figura 61. Através disto, foi realizado o balanço de massa para o cobre e sua tendência de partição entre as fases, que pode ser observado na Tabela 5.

Analisando apenas as fotos da Figura 60, pode-se observar uma diferença visual da interação entre as fases. Quando se faz a comparação entre o frasco 1

(salmoura + petróleo) e o frasco 2 (salmoura + cobre + petróleo), nota-se que o tempo de separação, após a mistura, é diferente. Para o frasco 1, a separação ocorre em cerca de 5 segundos, após deixar o frasco em repouso. Já para o frasco 2, em cerca de 10 segundos. Isso aponta para uma possível diferença de interação com relação a presença do cobre (II) no meio. Contudo, quando se faz a comparação do frasco 1 e 2 com relação ao frasco 3 (salmoura + cobre + petróleo + calcita), o padrão de separação de fase volta ocorrer em 5 segundos e, além disso, um pouco de óleo fica mais retido com o sólido, interagindo com o mineral. Isso aponta para uma nova possível interação, em que o cobre pode estar deixando a fase aquosa e migrando para a fase sólida. O balanço de massa para o cobre (II) irá auxiliar em uma melhor compreensão dos fenômenos observados.



Figura 60 - Frascos contendo as fases aquosa, oleosa e sólida. No frasco da esquerda tem-se SW e o petróleo, no frasco do meio SW, Cu(II) e o petróleo e no frasco da direita SW, Cu(II), o petróleo e a calcita.

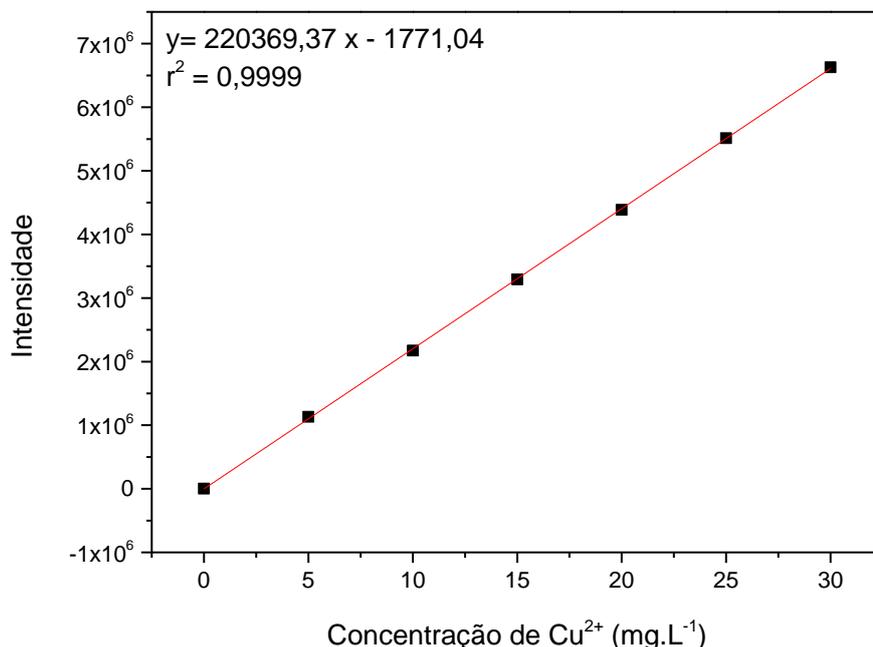


Figura 61 - Curva de calibração referente a quantificação de íons cobre no frasco 1 (SW e petróleo), no frasco 2 (SW, cloreto de cobre II e petróleo) e no frasco 3 (SW, cloreto de cobre II, cristal de calcita e petróleo). Para o frasco 1, não foi obtido um sinal de intensidade suficiente para determinação de Cu²⁺, visto que não foi adicionado. Para o frasco 2, foi obtido um sinal de intensidade de 635712,3, resultando em uma concentração de 2,898 mg.L⁻¹ de íons Cu²⁺. Para o frasco 3, foi obtido um sinal de intensidade de 19827,0, resultando em uma concentração de 0,104 mg.L⁻¹.

Tabela 5 - Dados do balanço de massa de cobre (II) na fase aquosa para os três sistemas, considerando a diluição realizada para a análise da amostra (1:60)

Cobre	Frasco 1	Frasco 2	Frasco 3
Massa conhecida adicionada (g)	0,0000	1,75.10 ⁻³	2,20.10 ⁻³
Massa determinada por ICP-OES (g)	0,0000	1,74. 10 ⁻³	1,04.10 ⁻⁴
Porcentagem de Cu(II) presente na fase aquosa (%)	0	99,43	2,84

Analisando os dados da Tabela 5, fica evidente que a partição do cobre é predominantemente para a fase sólida. Isso pode ser afirmado, pois, no Frasco 2 cerca de 99% do cobre ficou na fase aquosa quando não se tinha a calcita no sistema. Quando ela é adicionada (frasco 3), o teor de cobre na fase aquosa cai para cerca de 3%. Logo, a interação entre o cobre e a calcita que era notável apenas de forma visual qualitativa, pôde ser quantificada. Esse experimento também indica que a partição do

cobre para fase oleosa ocorre, mas de forma bem reduzida, quando comparado a partição para fase sólida. A interação cobre-carbonato de cálcio, levando a formação da atacamita, é, portanto, o mecanismo majoritário que resulta na maior eficiência na recuperação de óleo de rochas carbonáticas.

Em resumo, os resultados com o cobre (II) mostram que a presença deste cátion, levando a formação da atacamita na fase sólida, faz com que a contribuição da interface sólido-líquida seja majoritária nos fenômenos observados.

6. CONCLUSÃO

Através de medidas de tensão superficial/interfacial e ângulo de contato não foi possível estabelecer uma conclusão direta (aumento da molhabilidade) entre os efeitos de diluição da água do mar (*low salinity*) com a maior recuperação de petróleo em rochas carbonáticas. No entanto, observou-se efeitos cinéticos que podem contribuir, de forma indireta, com a interpretação de mais um mecanismo envolvido no processo de recuperação de petróleo através da diluição da água do mar. No contato das três fases (óleo-calcita-fase aquosa) há migração de íons e moléculas orgânicas para a interface líquida. Essas moléculas orgânicas possuem atividade superficial capazes de diminuir a tensão entre as fases, sendo mais compactadas na interface oleosa com soluções aquosas que apresentam maior força iônica. Com isto, observa-se uma diminuição da tensão interfacial entre as fases líquidas e conseqüente deformação da gota aquosa imersa na fase óleo e depositada sobre a calcita. Essa diminuição da tensão interfacial, regida cineticamente pela concentração salina, acaba impactando na estabilidade da gota aquosa sobre a calcita. Quanto mais diluída a fase aquosa, maior é a tensão interfacial entre as fases líquidas. Conseqüentemente, a gota de salmoura diluída resiste mais tempo em contato com a superfície do cristal, quando comparada com a gota de salmoura sem diluição. Como a dinâmica de injeção em reservatório é lenta, dada a complexidade do: acesso ao meio poroso; tamanho de reservatório; deslocamento do fluido de injeção; entre outros, o tempo de contato entre a fase aquosa e a fase sólida é um importante fator a ser considerado. Desta forma, olhando para o efeito cinético constatado, pode-se construir uma relação indireta entre a diluição da água do mar e o aumento de recuperação de petróleo em rochas carbonáticas.

A molhabilidade da calcita pode ser muito alterada, se nas soluções aquosas salinas são adicionadas pequenas quantidades de Cu(II). Neste caso, forma-se na superfície da calcita o mineral atacamita, que é muito mais hidrofílico e menos oleofílico. Assim, o considerável ganho observado na recuperação de petróleo quando íons cobre são injetados junto com água do mar é agora explicado pela grande alteração de molhabilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MERCURE, J.-F et al. Macroeconomic impact of stranded fossil fuel assets. **Nature climate change**, v. 8, n. 7, p. 588-593, 2018.
- [2] CLEWS, R. J. **The petrochemicals industry**. Elsevier 2016.
- [3] THOMAS, J. E. (org.). **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.
- [4] ENEH, O. C. A review on petroleum: Source, uses, processing, products and the environment. **Journal of applied sciences**, v. 11, n. 12, p. 2084-2091, 2011.
- [5] ALYFEI, N. **Fundamentals of reservoir rock properties**. 2. ed. Hamad Bin Khalifa University Press, 2021, p. 11.
- [6] SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgar Blucher, 1970.
- [7] GBADAMOSI, A. O. et al. An overview of chemical enhanced oil recovery: recent advances and prospects. **International Nano Letters**, v. 9, p. 171-202, 2019.
- [8] GBADAMOSI, Afeez et al. Recent advances on the application of low salinity waterflooding and chemical enhanced oil recovery. **Energy Reports**, v. 8, p. 9969-9996, 2022.
- [9] BERNARDINELLI, O. D. et al. Mechanism for enhanced oil recovery from carbonate reservoirs by adding copper ions to seawater. **Fuel**, v. 305, p. 121605, 2021.
- [10] KAKATI, A.; KUMAR, G.; SANGWAI, J. S. Oil recovery efficiency and mechanism of low salinity-enhanced oil recovery for light crude oil with a low acid number. **ACS omega**, v. 5, n. 3, p. 1506-1518, 2020.
- [11] OLAYIWOLA, S. O.; DEJAM, M. A comprehensive review on interaction of nanoparticles with low salinity water and surfactant for enhanced oil recovery in sandstone and carbonate reservoirs. **Fuel**, v. 241, p. 1045-1057, 2019.
- [12] SHENG, J. J. Critical review of low-salinity waterflooding. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 120, p. 216-224, 2014.
- [13] YOUSEF, A. A. et al. Laboratory investigation of novel oil recovery method for carbonate reservoirs. In: **SPE Canada Unconventional Resources Conference?** SPE, 2010. p. SPE-137634-MS.
- [15] SONG, Jin et al. Evaluating physicochemical properties of crude oil as indicators of low-salinity-induced wettability alteration in carbonate minerals. **Scientific reports**, v. 10, n. 1, p. 3762, 2020.

- [14] ZHANG, P.; TWEHEYO, M. T.; AUSTAD, T. Wettability alteration and improved oil recovery by spontaneous imbibition of seawater into chalk: Impact of the potential determining ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , and SO_4^{2-} . **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 301, n. 1-3, p. 199-208, 2007.
- [16] LAGER, A. et al. Low salinity oil recovery. An experimental investigation1. **Petrophysics-The SPWLA Journal of Formation Evaluation and Reservoir Description**, v. 49, n. 01, 2008.
- [17] AUSTAD, T. et al. Low salinity EOR effects in limestone reservoir cores containing anhydrite: a discussion of the chemical mechanism. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 11, p. 6903-6911, 2015.
- [18] AL-BAYATI, A. et al. Wettability alteration during low-salinity water flooding. **Energy & Fuels**, v. 36, n. 2, p. 871-879, 2022.
- [19] AUSTAD, T.; REZAEIDOUST, A. PUNTERVOLD, T. Chemical mechanism of low salinity water flooding in sandstone reservoirs. In: **SPE Improved Oil Recovery Conference?** Spe, 2010. p. SPE-129767-MS.
- [20] MEHRABAN, Mohammad Fattahi; FARZANEH, Seyed Amir; SOHRABI, Mehran. Debunking the impact of salinity on crude oil/water interfacial tension. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 5, p. 3766-3779, 2021.
- [21] EMADI, A.; SOHRABI, M. Visual investigation of oil recovery by low salinity water injection: formation of water micro-dispersions and wettability alteration. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition?** SPE, 2013. p. D021S030R004.
- [22] FATTAHI MEHRABAN, M. et al. Novel insights into the pore-scale mechanism of low salinity water injection and the improvements on oil recovery. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 10, p. 12050-12064, 2020.
- [23] ALHAMMADI, M.; MAHZARI, P.; SOHRABI, M. Fundamental investigation of underlying mechanisms behind improved oil recovery by low salinity water injection in carbonate rocks. **Fuel**, v. 220, p. 345-357, 2018.
- [24] MOKHTARI, R.; AYATOLLAHI, S. Dissociation of polar oil components in low salinity water and its impact on crude oil–brine interfacial interactions and physical properties. **Petroleum Science**, v. 16, n. 2, p. 328-343, 2019.
- [25] MOKHTARI, R.; AYATOLLAHI, S.; FATEMI, M. Experimental investigation of the influence of fluid-fluid interactions on oil recovery during low salinity water flooding. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 182, p. 106194, 2019.
- [26] LEE, Y. J.; ELZINGA, E. J.; REEDER, R. J. Cu (II) adsorption at the calcite–water interface in the presence of natural organic matter: kinetic studies and molecular-scale characterization. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, n. 1, p. 49-61, 2005.

- [27] POLAT, A.; ASLAN, S. Kinetic and isotherm study of copper adsorption from aqueous solution using waste eggshell. **Journal of Environmental Engineering and Landscape Management**, v. 22, n. 2, p. 132-140, 2014.
- [28] WEI, D. et al. The rock-fabric/petrophysical characteristics and classification of the micropores hosted between the calcite and dolomite crystals. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 193, p. 107383, 2020.
- [29] YASUDA, K. et al. Effective UV/Ozone irradiation method for decontamination of hydroxyapatite surfaces. **Heliyon**, v. 3, n. 8, 2017.
- [30] SÁNCHEZ, V. M.; MIRANDA, C. R. Modeling acid oil component interactions with carbonate reservoirs: a first-principles view on low salinity recovery mechanisms. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 33, p. 19180-19187, 2014.
- [31] Solubility Product Constants at 25 °C. Disponível em: <https://www.chm.uri.edu/weuler/chm112/refmater/KspTable.html>. Acesso em: 02 abr. 2024.
- [32] LAURÉN S. Pendant drop method for surface tension measurements. **Biolin Scientific Blog**, 2020.
- [33] MALCHEREK, T.; WELCH, M. D.; WILLIAMS, P. A. The atacamite family of minerals—a testbed for quantum spin liquids. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials**, v. 74, n. 6, p. 519-526, 2018.
- [34] DEAN, J. A. **Handbook of organic chemistry**. New York: McGraw-Hill Book Co., 1987
- [35] NEUMANN, L. F. **Investigação experimental sobre a geração, visualização e avaliação da condutividade de fraturas ácidas em carbonatos microbiais**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.