

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA

LETICIA SILVEIRA DIAS DE ASSUNÇÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE EMULSÕES ÓLEO EM ÁGUA PARA
INJEÇÃO EM MEIOS POROSOS

SÃO MATEUS - ES

2022

LETICIA SILVEIRA DIAS DE ASSUNÇÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE EMULSÕES ÓLEO EM ÁGUA PARA
INJEÇÃO EM MEIOS POROSOS

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, para obtenção do título de Mestre em Energia

Orientador: Dr. Oldrich Joel Romero

Coorientadora: Profa. Rejane de Castro Santana

SÃO MATEUS - ES

2022

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

D278s de Assunção, Leticia Silveira Dias, 1990-
Síntese e caracterização de emulsões óleo em água para injeção em meios porosos / Leticia Silveira Dias de Assunção. - 2022. (recurso não paginado). : il.

Orientador: Oldrich Joel Romero.

Coorientadora: Rejane de Castro Santana.

Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Síntese de emulsões. 2. Caracterização de emulsão óleo em água. 3. Métodos de recuperação de petróleo. 4. Injeção de emulsão. 5. Recuperação avançada. 6. Análise experimental. I. Romero, Oldrich Joel. II. Santana, Rejane de Castro. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

LETÍCIA SILVEIRA DIAS DE ASSUNÇÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE EMULSÕES ÓLEO EM ÁGUA PARA INJEÇÃO EM MEIOS POROSOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovada em 23 de dezembro de 2022.

COMISSÃO EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 OLDRICH JOEL ROMERO GUZMAN
Data: 23/12/2022 14:04:03-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Oldrich Joel Romero
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Documento assinado digitalmente
 REJANE DE CASTRO SANTANA
Data: 23/12/2022 18:48:12-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof^a. Dr^a. Rejane de Castro Santana
Universidade Federal de Viçosa
Coorientadora

Documento assinado digitalmente
 ANA PAULA MENEGUELO
Data: 26/12/2022 18:26:21-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof^a. Dr^a. Ana Paula Meneguelo
Universidade Federal do Espírito Santo

Documento assinado digitalmente
 DANMER PAULINO MAZA QUINONES
Data: 27/12/2022 08:50:57-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Dr. Danmer Paulino Maza Quinones
Pontifícia Universidade Católica do Rio
de Janeiro

*“Para nós os grandes homens não são
aqueles que resolveram os problemas,
mas
aqueles que os descobriram.”*

(Albert Schweitzer)

*A Deus pela
vida. À Guilherme e Ian, os
amores
da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida que Ele me concedeu.

À toda a minha família, em especial ao meu esposo Guilherme, que sempre esteve ao meu lado durante o meu percurso acadêmico e ao meu filho Ian, foi tudo por você.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Oldrich Joel Romero Guzmán, pela confiança e por todo apoio para realizar a execução deste trabalho.

A minha coorientadora, Prof^a. Dr^a Rejane de Castro Santana, pela disposição e orientação.

Aos professores do PPGEN e a Prof^a. Dr^a. Ana Paula Meneguelo, pela boa vontade, orientação, sugestões e conversas que me ajudaram na execução deste trabalho.

Aos membros da banca e suplentes, o Prof. Dr. César Augusto Sodrê da Silva, a Prof^a. Dr^a. Taisa Shimosakai de Lira e Dr. Julian David Hunt, pela disposição e por dedicarem seu tempo neste trabalho.

Aos amigos que compartilharam comigo a caminhada do mestrado: Vitória Felício Dornelas, Cristiano Severo Aiolfi, Luana Covre Campanharo, Andressa Mathias e Pedro Ribeiro Figueiredo Couto. Pelo apoio na execução dos experimentos, pelas conversas e pelo aprendizado.

Aos amigos que acreditaram em mim, Ariadne Azeredo e Núbia Monteiro.

A Universidade Federal do Espírito Santo por toda a estrutura fornecida para desenvolvimento deste projeto.

Ao apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES).

RESUMO

A injeção de emulsões óleo-água (O/A) é um método de recuperação avançada de petróleo, que atuando no controle da mobilidade do fluido injetado, tem potencial de aumentar o volume de óleo recuperado. Para que o mecanismo funcione de forma adequada, além de conhecer as características do reservatório, é de extrema importância o entendimento das propriedades físicas da emulsão. Com essa finalidade, nesta pesquisa foram preparadas oito emulsões sintéticas, compostas por 10% de fase oleosa (óleo mineral parafínico ALOGRO M600) e 90% de fase aquosa. Foi analisada a influência da variação da concentração (0,20%, 0,30%, 0,40% e 0,50%) da mistura de dois surfactantes não iônicos (Span 80[®] e Tween 80[®]). As amostras preparadas foram caracterizadas através da sua estabilidade cinética, da viscosidade aparente e da determinação do tamanho de gotas (DTG). A emulsão selecionada para injeção no meio poroso foi sintetizada com 0,40% de concentração da mistura dos surfactantes, emulsionada na rotação de 10.000 rpm por 5 min. Os resultados revelam que essa emulsão se mostrou cineticamente estável e apresentou valor médio de tamanho de gotas na faixa de 2 μm . A emulsão apresentou comportamento pseudoplástico, com viscosidade aparente média de 98,47 mPa·s. O efeito da injeção da emulsão em um meio poroso foi estudado através do comportamento da pressão de injeção para os mecanismos de injeção de água e injeção de emulsão. Foram realizados três experimentos em duas amostras de rochas areníticas e uma carbonática, de permeabilidades diferentes. Os resultados dos experimentos de recuperação mostram que a injeção de água resulta em um fator de recuperação de 41,56% e a injeção de emulsão levou a um incremento na pressão de injeção de 0,323 kgf/cm² na amostra de rocha com maior permeabilidade.

Palavras chaves: Emulsão O/A. Estabilidade cinética. Injeção de emulsões.

ABSTRACT

The injection of oil-water emulsions (O/W) is an oil recovery method, which remained in control of the mobility of the injected fluid, has the potential to increase the volume of oil recovered. For the mechanism to work properly, in addition to knowing the characteristics of the reservoir, it is extremely important to understand the physical properties of the emulsion. For this purpose, in this research eight synthetic emulsions were prepared, composed of 10% of oil phase (paraffinic mineral oil ALOGRO M600) and 90% of aqueous phase. The influence the by the variation in the concentration (0,20%, 0,30%, 0,40% e 0,50%) of the mixture of the mixture of two non-ionic surfactants (Span 80® and Tween 80®). The prepared experiments were characteristic through their kinetic stability, appearance and droplet size experience (DTG). The emulsion selected for injection into the porous medium was synthesized with 0.40% concentration of the surfactant mixture, emulsified at a rotation of 10,000 rpm for 5 min. The results proved that this emulsion was kinetically stable and presented an average value of droplet size in the range of 2 μm . The emulsion showed a pseudoplastic behavior, with an average apparent frequency of 98.47 mPa·s. The effect of emulsion injection in a porous medium was thought through the behavior of the injection pressure for the rotation of water injection and emulsion injection. Three experiments were carried out on two samples of sandstone and one carbonate rock, with different permeabilities. The results of the recovery experiments show that the water injection results in a recovery factor of 41.56% and the emulsion injection led to an increase in the injection pressure of 0.323 kgf/cm² in the rock sample with the highest permeability.

Keywords: *Emulsion O/W. Kinetic stability. Injection of emulsions.*

SUMÁRIO

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
1.1 OBJETIVO GERAL.....	21
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	22
2.1 CONCEITOS PRELIMINARES.....	22
2.1.1 Porosidade.....	22
2.1.2 Saturação.....	24
2.1.3 Permeabilidade Absoluta e Permeabilidade Efetiva.....	24
2.1.4 Razão de mobilidades.....	25
2.2 MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DO PETRÓLEO.....	26
2.3 EMULSÕES.....	28
2.3.1 Tipo de emulsão.....	28
2.3.2 Surfactante.....	29
2.4 CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES.....	32
2.4.1 Caracterização quanto ao tipo.....	32
2.4.2 Estabilidade da emulsão.....	32
2.4.3 Reologia da emulsão.....	33
2.4.4 Distribuição do tamanho de gotas – DTG.....	34
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	36
4 METODOLOGIA.....	40
4.1 SELEÇÃO DOS MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	40
4.2 PARTE I: SELEÇÃO DA EMULSÃO ÓLEO-ÁGUA.....	41
4.2.1 Teste para determinar o tipo de emulsão.....	44
4.2.2 Testes de estabilidade das emulsões.....	45
4.2.3 Reologia da emulsão.....	45
4.2.4 Análise microscópica.....	46
4.2.5 Determinação no tamanho de gotas (DTG).....	47

4.2.6	Teste de miscibilidade dos fluidos.....	49
4.3	PARTE II: RECUPERAÇÃO DO ÓLEO.....	49
4.3.1	Procedimento de medição da porosidade.....	51
4.3.2	Descrição da bancada de escoamento em meios porosos.....	53
4.3.3	Procedimento de uso da bancada.....	55
4.3.4	Procedimento de medição da permeabilidade.....	56
4.3.5	Procedimento de saturação do testemunho com óleo.....	58
4.3.6	Recuperação do óleo.....	59
5	RESULTADOS.....	61
5.1	SÍNTESE DAS EMULSÕES.....	61
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES.....	64
5.2.1	Teste para determinar o tipo de emulsão.....	65
5.2.2	Testes de estabilidade das emulsões.....	65
5.2.3	Reologia das emulsões.....	66
5.2.4	Análise microscópica.....	68
5.2.5	Determinação no tamanho de gotas (DTG).....	70
5.2.6	Teste de miscibilidade dos fluidos.....	71
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO MEIO POROSO.....	72
5.3.1	Medição da porosidade.....	72
5.3.2	Medição da permeabilidade.....	73
5.4	RECUPERAÇÃO DO ÓLEO.....	76
5.4.1	Experimento 01 – Injeção de água em um meio poroso arenítico....	77
5.4.2	Experimento 02 – Injeção de água e emulsão em um meio poroso carbonático.....	81
5.4.3	Experimento 03 – Injeção de água e emulsão em um meio poroso arenítico.....	84
5.4.4	Análise dos experimentos de recuperação.....	87
6	CONCLUSÕES.....	88
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
	REFERÊNCIAS.....	91
	APÊNDICE A.....	95
	APÊNDICE B.....	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Consumo energético mundial de óleo 1990-2018. (b) Matriz Energética Mundial 2018. Fonte: Elaborada pela autora. Adaptada IEA (2020)	18
Figura 2. Ciclo de vida de um campo petrolífero. Fonte: ANP (2017)	19
Figura 3. Matriz rochosa e espaço poroso. Fonte: Antunes (2008)	23
Figura 4. Permeabilidade relativa versus curvas de saturação de água. Fonte: Rosa (2006)	25
Figura 5. Classificação dos métodos especiais de recuperação. Fonte: Adaptado de Lake (1989)	28
Figura 6. Tipos de emulsões. Fonte: Adaptado de Salager (2000)	29
Figura 7. Fórmulas estruturais de (a) Span 80 e (b) Tween 80. Fonte: Croda (2009)	31
Figura 8. Equipamentos utilizados na síntese das emulsões: (a) Balança analítica modelo ATX224 (Shimadzu). (b) Homogeneizador Ultra Turrax T-25 (IKA). (c) Reômetro Modular Compacto modelo MCR 72 (Anton Paar). (d) Microscópio óptico Eum 2000 séries com câmera acoplada. (e) Densímetro portátil KEM-DA-130N. (f) Analisador de partícula Malvern Mastersizer 2000 e o acessório para a introdução das amostras Hydro 2000. (g) Balança semi-analítica Marte – AD 3300. Fonte: Autor	41
Figura 9. Fluxograma da síntese da emulsão (O/A). Fonte: Autor	43
Figura 10. Diagrama esquemático da mistura das fases presentes na dispersão. Fonte: Autor	44
Figura 11. Preparo e armazenamento da emulsão: (a) Agitação no Turrax; (b) Recipiente de vidro e as devidas regiões para retirada da emulsão de uma região específica. Fonte: Autor	44
Figura 12. Fluidos utilizados para o teste de miscibilidade. Fonte: Autor.	49
Figura 13. Fluxograma das etapas dos experimentos. Fonte: Autor.	50
Figura 14. Testemunho rochoso arenítico. Fonte: Autor.	51
Figura 15. Estufa de esterilização e secagem analógica SP LABOR. Fonte: Autor	52
16. Equipamentos para realização dos processos de saturação: (a). Béquero com amostra de rocha; (b) Dessecador conectado a bomba a vácuo. Fonte: Autor	52

Figura 17. Dimensões da amostra após saturação. Fonte: Autor.	53
Figura 18. Bancada experimental antes da realização dos experimentos. (1) Bomba de microvazão; (2) Tanque; (3) sistemas cilindro pistão; (4) Core holder; (5) Transdutor 1; (6) Transdutor 2; (7) Manômetro. Fonte: Autor.	55
Figura 19. Esquema da bancada de experimento em escoamento em meios porosos. Fonte: Adaptado de Maia; Romero (2017).	56
Figura 20. Formação da região aerada na amostra de emulsão: (a) Formação de três regiões; (b) Descarte de material; (c) Região aerada formada no tubo de centrífuga; (d) Análise da emulsão no microscópio.	62
Figura 21. Resultados para as emulsões EM1, EM2, EM3 e EM4 com a comparação da fase oleosa (óleo mineral e parafínico) e da taxa de cisalhamento (10.000 e 24000 rpm) para análise da região aerada. Fonte: Autor	63
Figura 22. Resultados para as emulsões EM5, EM6, EM7 e EM8 com variação da concentração de surfactantes (0,20, 0,30, 0,40 e 0,50 %m/m) para análise da região aerada. Fonte: Autor.	64
Figura 23. Teste de gota da emulsão. Fonte: Autor	65
Figura 24. Gráfico da redução do volume de espuma no decorrer do tempo de 160 min. Fonte: Autor.	66
Figura 25. Análise da estabilidade, análise no tempo de injeção. Fonte: Autor.	66
Figura 26. Curva de escoamento da emulsão, em temperatura de 25°C. Fonte: Autor.	67
Figura 27. Curva da viscosidade com a taxa de cisalhamento da emulsão, em temperatura de 25°C. Fonte: Autor.	68
Figura 28. <i>Screenshots</i> do Microscópio da amostra após saída do Turrax: (a). Lente 10x (b) Lente 40x. Fonte: Autor.	69
Figura 29. Resultado do teste de miscibilidade. Fonte: Autor.	72
Figura 30. Variação da vazão (q) com o diferencial de pressão (ΔP) aplicado para cálculo do coeficiente da permeabilidade da AM1. Fonte: Autor.	74
Figura 31. Variação da vazão (q) com o diferencial de pressão (ΔP) aplicado para cálculo do coeficiente da permeabilidade da AM2. Fonte: Autor.	75
Figura 32. Variação da vazão (q) com o diferencial de pressão (ΔP) aplicado para cálculo do coeficiente da permeabilidade da AM3. Fonte: Autor.	75

Figura 33. Comportamento da pressão de injeção durante o Experimento 01. Fonte: Autor.	78
Figura 34. Tubos com os fluidos coletados no primeiro experimento de recuperação realizado: (a) 0 a 75 minutos de experimento; (b) 75 a 150 minutos de experimento; (c) 150 a 225 minutos de experimento; (d) 225 a 287 minutos de experimento. Fonte: Autor.	79
Figura 35. Comparação do acumulado de óleo produzido com a pressão de injeção para o Experimento 01. Fonte: Autor.	80
Figura 36. Fator de recuperação para experimento 01 (Injeção de água). Fonte: Autor.	80
Figura 37. Comportamento da pressão de injeção durante o Experimento 02 – banco de água seguida por banco de emulsão. Fonte: Autor.	82
Figura 38. 14 tubos com os fluidos coletados no segundo experimento de recuperação realizado: (a) Injeção de água: 0 a 212 minutos de experimento; (b) Injeção de emulsão: 212 a 463 minutos de experimento. Fonte: Autor.	84
Figura 39. Comportamento da pressão de injeção durante o Experimento 03. Fonte: Autor	85
Figura 40. 16 tubos com os fluidos coletados no segundo experimento de recuperação realizado: (a) Injeção de água: 0 a 200 minutos de experimento; (b) Injeção de emulsão: 200 a 340 minutos de experimento; (c) 349 a 482 minutos de experimento. Fonte: Autor.	86
Figura 41. Comparação do comportamento da pressão de injeção durante os experimentos. Fonte: Autor.	87
Figura B1. Tubos com os fluidos coletados no primeiro experimento de recuperação realizado. Fonte: Autor	97
Figura B2. Restritor de fluxo com vazamento. Fonte: Autor	98
Figura B3. Tampa rosca de entrada e saída do <i>core holder</i> . Fonte: Autor	98
Figura B4. Tubos com os fluidos coletados no primeiro experimento de recuperação realizado (a) injeção de água: $V_p(A)1$ a $V_p(A)5$ (b) Injeção de emulsão: $V_p(E)1$ a $V_p(E)9$. Fonte: Autor	99
Figura B5. Tubos com os fluidos coletados no segundo experimento de recuperação realizado. Fonte: Autor	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo do intervalo HLB (balanço hidrofílico-lipofílico) e suas aplicações 30	
Tabela 2 - Dados dos surfactantes Span 80® e Tween 80®	31
Tabela 3 - Revisão bibliográfica sobre emulsões para injeção no meio poroso	39
Tabela 4 - Materiais utilizados na síntese das emulsões.	40
Tabela 5 - Parâmetros experimentais.	43
Tabela 6 - Intervalos de tempo de análise do tamanho de gotas	48
Tabela 7 - Dados dos fluidos injetados para os experimentos de deslocamento de óleo 49	
Tabela 8 - Dados do fabricante para os testemunhos utilizados nos experimentos.	50
Tabela 9 - Parâmetros da síntese das emulsões.	61
Tabela 10 - Parâmetros da síntese de cada emulsão	62
Tabela 11 - Índice de consistência (K), índice de comportamento (n), viscosidade absoluta e aparente (η_a) obtidos do ajuste das curvas de fluxo ao modelo de Ostwald de Waele	67
Tabela 12 - Dados dos fluidos injetados para os experimentos de deslocamento de óleo	66
Tabela 13 - Mapeamento e contabilização da DTG no ImageJ.	69
Tabela 14 - Resultados da análise do tamanho de gotas da emulsão no Malvern. 70	
Tabela 15 - Descrição das medidas das massas e das dimensões das amostras.	72
Tabela 16 - Dados obtidos de porosidade da amostra de rocha	73
Tabela 17 - Porosidade dos testemunhos utilizados nos experimentos	73
Tabela 18 - Dados de vazão e diferencial de pressão para os testemunhos utilizados	73
Tabela 19 - Principais dados dos testemunhos rochosos aplicados nos testes.	75
Tabela 20 - Dados para realização dos experimentos de recuperação	76

Tabela 21 - Medição de massa após saturação com óleo	77
Tabela A.0.1 - Dados do testemunho AM1	95
Tabela A.0.2 - Dados da amostra AM2	95
Tabela A.0.3 - Dados da amostra AM3	95

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Gregos

α	Coefic. angular da reta vazão x diferencial de pressão	[--]
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento	[s ⁻¹]
ΔP	Diferencial de pressão	[Pa]
η	Viscosidade aparente	[cP]
κ	Permeabilidade	[mD]
κ_o	Permeabilidade efetiva ao óleo	[mD]
κ_w	Permeabilidade efetiva à água	[mD]
κ_r	Permeabilidade relativa à emulsão	[mD]
κ_{rw}	Permeabilidade relativa à água	[mD]
λ	Mobilidade	[mD/Pa.s]
λ_o	Mobilidade ao óleo	[mD/Pa.s]
λ_e	Mobilidade à emulsão	[mD/Pa.s]
λ_w	Mobilidade à água	[mD/Pa.s]
λ_{we}	Mobilidade à água após a injeção de emulsão	[mD/Pa.s]
μ	Viscosidade	[cP]
μ_{KCl}	Viscosidade da solução de KCl	[cP]
μ_o	Viscosidade do óleo	[cP]
μ_e	Viscosidade da emulsão	[cP]
μ_w	Viscosidade da água	[cP]
π	Pi	[--]
$\rho_{\acute{o}leo}$	Massa específica do óleo	[g/cm ³]
ρ_{KCl}	Massa específica da solução de KCl	[g/cm ³]
ρ_w	Massa específica da água / emulsão	[g/cm ³]
$\dot{\gamma}$	Tensão de cisalhamento	[N/m ²]
ϕ	Porosidade	[--]

Letras Latinas

A	Área da seção transversal do testemunho	[m ²]
d	Diâmetro do testemunho	[m]
f_R	Fator de recuperação	[--]
G'	Módulo elástico	[--]

G''	Módulo viscoso	[--]
K	Índice de consistência	[--]

L	Comprimento do testemunho	[m]
M	Razão de mobilidades	[--]
$m_{\text{óleo1}}$	Massa do testemunho antes da saturação com óleo	[g]
$m_{\text{óleo2}}$	Massa do testemunho após a saturação com óleo	[g]
$m_{\text{óleosat}}$	Massa de óleo que satura o testemunho	[g]
m_{to}	Massa de óleo coletada em um tubo	[g]
m_{tubo}	Massa de fluidos coletados em um tubo	[g]
m_{tw}	Massa de água coletada em um tubo	[g]
m_{sat}	Massa do testemunho saturado com solução de KCl	[g]
m_{sec}	Massa seca do testemunho	[g]
m_w	Massa da amostra de água	[g]
n	Índice da lei de potência	[--]
q	Vazão	[m ³ /s]
q_{inj}	Vazão dos experimentos	[mL/min]
$Sat_{\text{óleo}}$	Saturação do testemunho	[--]
$V_{\text{óleo}}$	Volume de óleo que satura o testemunho	[cm ³]
V_o	Volume acumulado de óleo coletado	[cm ³]
V_p	Volume poroso	[cm ³]
V_T	Volume total	[cm ³]
V_{tubo}	Volume de fluidos coletados em um tubo	[cm ³]

LISTA DE ABREVIações

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	American Petroleum Institute
EOR	Enhanced oil recovery
HLB	Balanco Hidrofilico Lipofilico
IEA	International Energy Agency
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo

1 INTRODUÇÃO

No panorama energético mundial, o petróleo é a maior fonte de energia primária. Seus insumos são utilizados nos setores automobilístico, agrícola, têxtil, químico e tantos outros. Em razão da sua ampla aplicabilidade, o petróleo é uma matéria prima de difícil substituição em curto prazo na matriz energética da maioria dos países (ALMADA; PARENTE, 2013).

De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA - *International Energy Agency*), houve um aumento da utilização do petróleo e seus derivados nos últimos anos (Figura 1.a), e sua participação no consumo energético do planeta representa cerca 31% (Figura 1.b) (IEA, 2020).

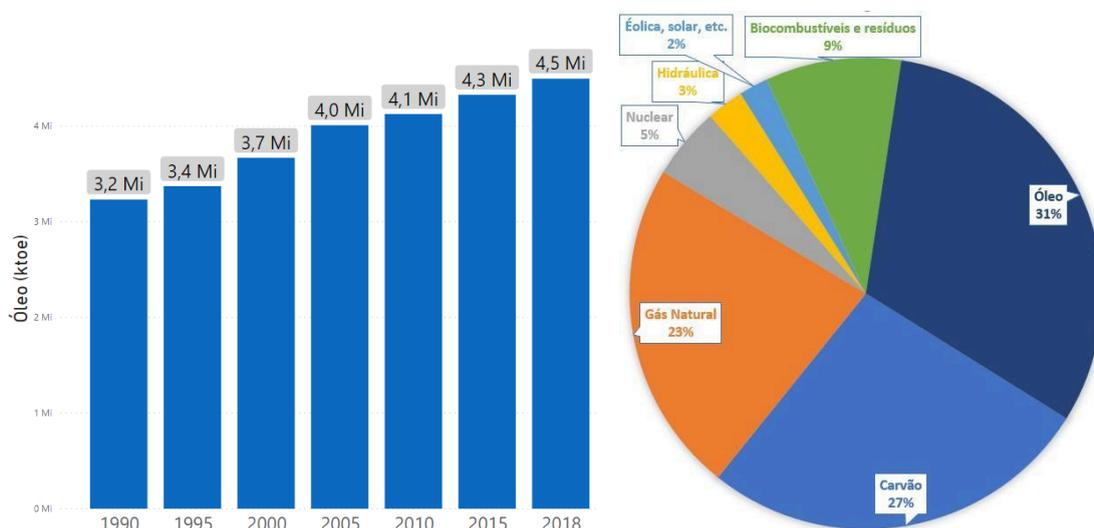


Figura 1. (a) Consumo energético mundial de óleo 1990-2018. (b) Matriz Energética Mundial 2018. Fonte: Elaborada pela autora. Adaptada IEA (2020).

Atualmente existem 1,4 trilhão de barris de reservas comprovadas de petróleo no mundo, equivalentes a 40,3 vezes seus níveis de consumo anual. Chega-se à conclusão através da demanda e do consumo que, ainda restam mais de 40 anos de petróleo. Essa estimativa depende da descoberta de novas reservas, do aumento da produtividade dos poços e da evolução do consumo no mundo.

Para suprir as necessidades da economia mundial nas últimas décadas, a indústria do petróleo tem aumentado cada vez mais a sua produção, porém o volume produzido de petróleo dos campos petrolíferos conhecidos juntamente

com a descoberta de novos reservatórios declina a uma velocidade considerável em relação ao tempo. Com isso, constata-se que é indispensável utilizar métodos mais efetivos para extrair o petróleo dos reservatórios descobertos.

Os reservatórios de petróleo possuem uma energia associada à pressão presente nos fluidos contidos na formação. Quando a pressão do reservatório é suficiente para que os fluidos do reservatório cheguem até a superfície, a produção ocorre por elevação natural, caracterizando o reservatório como surgente. Para que ocorra a elevação natural do petróleo é necessário que a pressão seja suficiente para vencer a resistência oferecida ao escoamento no meio poroso, na coluna de produção e até na superfície, porém, menos de 10% dos poços de petróleo produzem por surgência (PRADO, 2008).

A Figura 2 ilustra o ciclo de vida de um campo petrolífero com início da etapa produtiva por surgência. A vazão de produção atinge um máximo e começa a declinar. A extensão da sua vida produtiva é possível mediante métodos convencionais (linha tracejada inferior) e/ou métodos especiais (linha tracejada superior).



Figura 2. Ciclo de vida de um campo petrolífero. Fonte: ANP (2017).

O método de recuperação mais comum é a injeção de água. Mais de 60% da produção do óleo mundial é originária de reservatórios sob injeção de água (BAKER *et al.*, 2015). Levando em consideração a alta razão de mobilidades, entre a água e o óleo e as heterogeneidades do reservatório, os

fatores finais de recuperação de óleo para esses casos são, normalmente baixas, e é ainda menor no caso de óleos pesados (FARIAS *et al.*, 2016).

Esse cenário é propício para que o avanço tecnológico no processo de recuperação do petróleo, seja o principal caminho na ampliação da oferta, motivando a pesquisa e melhoria dos métodos existentes ou propondo novas soluções.

A aplicação da maioria dos métodos de recuperação requer um alto investimento, principalmente em relação aos custos dos fluidos a serem injetados e os custos operacionais. Portanto, é necessário realizar estudos preliminares, como análise experimental e simulação numérica, para determinar a sua viabilidade técnica e econômica.

Pesquisas indicam que a injeção de emulsões pode ser utilizada como agente de controle de mobilidade permitindo a alteração da permeabilidade, de tal forma a direcionar os fluidos para regiões ainda não contatadas. Porém, a aplicabilidade desta técnica requer o entendimento do comportamento das emulsões no espaço poroso do reservatório.

A injeção de emulsões torna-se uma alternativa interessante, pois traz vantagens em relação a outros métodos, devido ao seu custo reduzido, maior resistência a altas temperaturas (quando comparada com a injeção de soluções poliméricas), e devido ao seu potencial de utilização da água de produção (água associada a produção do petróleo).

Desta forma, este trabalho tem como foco principal uma abordagem experimental da síntese e caracterização de emulsões do tipo óleo em água (O/A) e sua injeção em um meio poroso saturado com óleo. A emulsão deve atender a características adequadas, como estabilidade, tamanho de gotas e razão viscosidade óleo-emulsão, para ser injetada em meios porosos sintéticos, com o objetivo de realizar de forma comparativa, a influência da injeção desta emulsão no volume de óleo recuperado.

Para realização dos experimentos, foram utilizados dois laboratórios localizados no prédio da Pós-Graduação da Universidade Federal do Espírito

Santo – UFES, Campus São Mateus, que dispõem dos equipamentos citados no projeto.

Devido às medidas de isolamento social da Organização Mundial da Saúde durante a pandemia de Covid-19, o acesso aos laboratórios foi feito sob tempo limitado, e sob alternância de pessoas utilizando máscara de proteção a todo momento.

Os procedimentos foram realizados pela discente do curso de mestrado em Energia do Programa de Pós-Graduação em Energia, Leticia Silveira Dias de Assunção, com orientação do Prof. Dr. Oldrich Joel Romero e coorientação da Prof.^a Dra. Rejane de Castro Santana da Universidade Federal de Viçosa.

1.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar emulsões do tipo óleo em água, quanto a sua estabilidade, viscosidade e tamanho de gotas. A emulsão selecionada foi avaliada de maneira experimental através da injeção em meios porosos saturados com óleo mineral.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar emulsões óleo em água (O/A) estáveis;
- b) Avaliar as características das emulsões: viscosidade aparente, estabilidade cinética, tamanho de gotas da fase dispersa, tipo de emulsão; de modo a selecionar uma faixa adequada para aplicação na recuperação de óleo saturado em rochas;
- c) Investigar de forma experimental a recuperação de óleo contido em testemunhos sintéticos, através da injeção de água e da injeção da emulsão óleo-água;
- d) Avaliar o comportamento da pressão de injeção após a injeção da emulsão. Mantendo os parâmetros de recuperação constantes (vazão de injeção, pressão de confinamento e volume injetado).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CONCEITOS PRELIMINARES

O petróleo é definido como hidrocarboneto líquido no seu estado natural, podendo ser classificado quanto à densidade API ($^{\circ}$ API) como óleo extra-leve, leve, médio, pesado, extrapesado e asfáltico, sendo esta classificação, juntamente com o teor de enxofre, os maiores determinantes para o seu valor de mercado. O petróleo é também definido como sendo uma mistura complexa de hidrocarbonetos, contaminantes orgânicos e impurezas inorgânicas, tais como água, sais e sedimentos (BARBOSA *et al.*, 2013).

Um dos parâmetros que influenciam a composição do óleo é a sua localização. No Brasil, as bacias sedimentares possuem grande diversidade geológica, e toda essa variedade resulta na produção de diferentes tipos de óleos. Portanto, o petróleo não é um produto homogêneo e suas frações são caracterizadas através dessas qualidades físico-químicas e de sua localização de produção (FERREIRA, 2018).

O conhecimento das propriedades do sistema rocha-fluido (porosidade, permeabilidade, saturação e a viscosidade do fluido) é essencial para determinar a estimativa da quantidade de fluidos que pode ser extraído.

2.1.1 Porosidade

A porosidade de uma rocha é definida como a fração do volume total que não é ocupada pela estrutura sólida do reservatório (Figura 3). As porosidades dos reservatórios de petróleo variam de 5% a 30%, mas na maioria das vezes estão entre 10% e 20% (TIAB; DONALDSON, 2012).

A relação entre o volume de poros V_p (os espaços entre os grãos) da rocha e o volume total V_t (espaços vazios V_p mais os grãos V_g) é definida como sendo a porosidade (ϕ) da rocha (AMYX; BASS; WHITING, 1960), relação expressa pela Equação 1. A porosidade é a capacidade que o meio poroso tem de armazenar fluidos no seu interior.

$$\phi = \frac{V_p}{V_p + V_s} = \frac{V_p}{V_t} \quad (1)$$

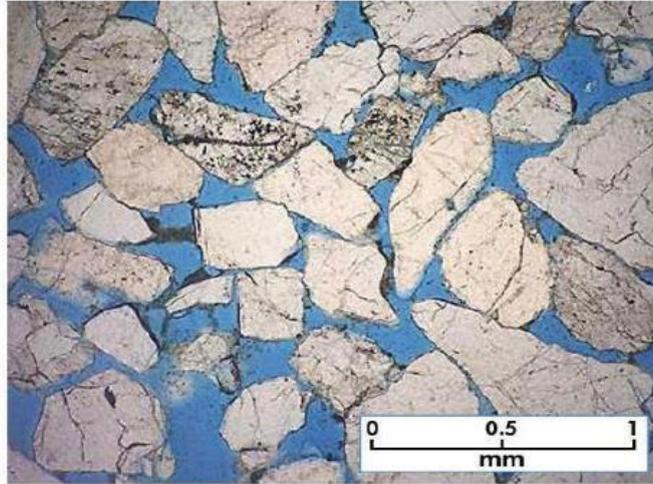


Figura 3. Matriz rochosa e espaço poroso. Fonte: Antunes (2008).

A porosidade pode ser absoluta, que envolve todos os espaços vazios da rocha conectados e não conectados, e a efetiva, que considera apenas os poros interconectados (ROSA, 2006). A porosidade efetiva é a que tem interesse prático na indústria.

A porosidade das rochas é um parâmetro importante na caracterização e exploração de reservatórios de hidrocarbonetos. As rochas carbonáticas e areníticas são dois tipos de rochas sedimentares comumente encontradas em reservatórios de petróleo e gás. A porosidade desses dois tipos de rochas pode variar significativamente devido a suas diferenças na composição e estrutura.

As rochas carbonáticas são compostas principalmente de calcita e dolomita, enquanto as rochas areníticas são compostas principalmente de minerais como quartzo, feldspato e mica. As rochas carbonáticas tendem a ter porosidades menores que as rochas areníticas devido à natureza mais compacta e homogênea de sua estrutura.

Por outro lado, as rochas areníticas têm uma estrutura mais heterogênea e granular, o que geralmente leva a uma porosidade maior em comparação com as rochas carbonáticas. No entanto, a porosidade pode variar significativamente dentro de cada tipo de rocha, o que pode afetar sua capacidade de armazenar e produzir hidrocarbonetos.

2.1.2 Saturação

Os espaços vazios do meio poroso são preenchidos normalmente com óleo, gás e água, ou algum outro fluido que venha a ser injetado, denominados fases e representados por f . De uma forma geral, a saturação da fase f (S_f), definida pela Equação 2, é a razão entre o volume da fase f (V_f) e o volume do poro (V_p) do reservatório, (ROSA, 2006).

A saturação de água existente no reservatório no momento de sua descoberta é denominada de água conata e é determinada a partir das amostras de formação. Saturação irreduzível ou saturação residual são termos usuais para se referir ao volume das fases de saturação que não podem ser mais mobilizadas durante o fluxo multifásico.

$$S_f = V \frac{V_f}{V_p} \quad (2)$$

2.1.3 Permeabilidade Absoluta e Permeabilidade Efetiva

A permeabilidade de um meio poroso é uma medida de sua capacidade de se deixar atravessar por fluidos. Em outras palavras, a permeabilidade é uma medida da condutividade de fluidos de um material. Em se tratando do escoamento monofásico tem-se a permeabilidade absoluta, e para o escoamento bifásico a permeabilidade efetiva.

A permeabilidade absoluta pode ser calculada por injeção de solução de fase aquosa através da equação de Darcy, Equação (3). Para fluxo horizontal em um cilindro de seção reta A e comprimento L , a vazão q é

$$q = kA \frac{\Delta p}{\mu L}, \quad (3)$$

onde k é a permeabilidade absoluta, ΔP é a diferença de pressão entre as extremidades do meio poroso e μ é a viscosidade do fluido. Esta equação foi estabelecida: para fluxo isotérmico, laminar e permanente; fluido incompressível, homogêneo e de viscosidade invariável com a pressão; e meio poroso homogêneo, que não reage com o fluido.

A permeabilidade efetiva representa a condutividade quando duas ou mais fases estão fluindo no meio poroso e medem a capacidade do meio para permitir que um fluido escoe na presença de outro (ROSA, 2006).

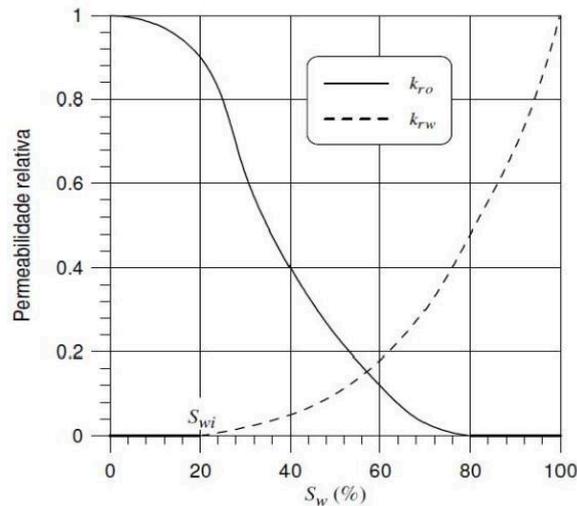


Figura 4. Permeabilidade relativa versus curvas de saturação de água. Fonte: Rosa (2006).

A permeabilidade relativa do óleo (k_{ro}), água (k_{rw}) e gás (k_{rg}) é definida como a razão entre as permeabilidades efetiva e a absoluta, podendo variar de 0 (inexistência de fluido) a 1 (meio poroso 100% saturado). A permeabilidade relativa em uma rocha saturada com óleo e água é normalmente representada como uma função da saturação de água, conforme mostrado na Figura 4 (ROSA, 2006).

2.1.4 Razão de mobilidades

Para um determinado fluido, a mobilidade (λ) é a relação entre a permeabilidade efetiva (k) deste fluido e a sua viscosidade (μ), por exemplo, a mobilidade do fluido deslocante é dada por $\lambda_d = k_d/\mu_d$, e a do fluido deslocado (óleo) é $\lambda_o = k_o/\mu_o$. De maneira que a razão mobilidades (M) entre o fluido deslocante e o óleo é dada pela Equação 4 (ROSA, 2006).

$$M = \frac{\lambda_d}{\lambda_o} = \frac{\frac{k_d}{\mu_d}}{\frac{k_o}{\mu_o}} = \frac{k_d \mu_o}{k_o \mu_d} \quad (4)$$

Quando a razão mobilidades é maior do que um ($M > 1$) é dita ser desfavorável e resulta na instabilidade na interface denominada digitação viscosa (*viscous fingering*), o fluido injetado tende a “perfurar” o banco de óleo devido a sua maior mobilidade, criando caminhos preferenciais, ocasionando a baixa eficiência de varredura do óleo. Portanto, quanto maior for a razão de mobilidades menor será a eficiência de deslocamento do óleo. A recuperação por injeção de água acaba sendo ineficiente à medida que os dedos viscosos se desenvolvem (GUILLEN; CARVALHO; ALVARADO, 2012).

Na Equação 4 se observa que a razão de mobilidades M está relacionada com a razão de viscosidades ($\frac{\mu_d}{\mu_o}$), desta forma o aumento da viscosidade do

μ_d

fluido injetado μ_d torna o processo favorável.

2.2 MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DO PETRÓLEO

As acumulações de petróleo possuem uma quantidade de energia, esta é determinada pelo volume e pela natureza dos fluidos, níveis de pressão e temperatura presentes no reservatório. O óleo presente no reservatório é recuperado de forma espontânea através do consumo da energia primária existente. O início da produção do reservatório causa uma descompressão dos fluidos presentes, e com o passar do tempo essa energia é consumida durante a sua vida produtiva.

Essas resistências ao escoamento são devidas, ou associadas, às forças viscosas presentes no meio poroso, se refletindo principalmente no decréscimo da pressão do reservatório durante a sua vida produtiva (MAIA; ROMERO, 2017). Por consequência, a produtividade do poço é reduzida, tornando-se então indispensável realizar estudos sobre métodos mais efetivos e de formas avançadas para aumentar a quantidade de petróleo extraída de campos maduros, permitindo assim que os reservatórios possam estender sua vida útil.

A produção através da energia primária é chamada de recuperação primária. A produção de petróleo nesta fase é relativamente baixa, deixando um volume considerável no interior do reservatório (ROSA, 2006).

Uma das alternativas para melhorar a eficiência é lidar com a dissipação da energia primária. A estratégia consiste em adicionar energia através da injeção de fluidos (água ou gás natural) que são imiscíveis com o óleo do reservatório, para aumentar a pressão, mantendo a vazão em níveis econômicos (ROSA, 2006).

Classificados como métodos convencionais de recuperação, o mecanismo de atuação desses fluidos é exclusivamente mecânico, com a finalidade de empurrar ou deslocar o óleo para fora dos poros das rochas, sem que haja qualquer interação química ou termodinâmica entre os fluidos ou entre os fluidos e a rocha reservatório. Uma fração considerável de óleo, denominado "óleo residual", fica retido no meio poroso, principalmente quando este é muito viscoso. A recuperação é ineficiente devido à razão de mobilidades ser desfavorável (GUILLEN; CARVALHO; ALVARADO, 2012).

Uma segunda categoria, denominada Métodos Especiais de Recuperação (EOR, do inglês *Enhanced Oil Recovery*) passam a ser utilizados. São baseados na injeção de fluidos com mecanismos de atuação que reduzem as forças que aprisionam o óleo no meio poroso, objetivando aumentar o fator de recuperação do óleo que ainda permanece no reservatório após a aplicação dos métodos convencionais. Nesta categoria destacam-se os métodos térmicos, miscíveis, químicos e outros métodos (Figura 5).

Atualmente esses métodos têm despertado o maior interesse em pesquisas científicas para o desenvolvimento de novas tecnologias. Na busca de cada vez mais aumentar a eficiência desses métodos, a injeção de emulsões surge com grande potencial de melhoria do fator de recuperação.

A emulsão atua no controle de mobilidade, de modo que esta aglomera e bloqueia parcialmente o escoamento do fluido deslocante através dos poros maiores. Como consequência, aumenta a eficiência do deslocamento. Em zonas já varridas, a emulsão injetada minimiza as regiões de canais preferenciais ocasionadas pela injeção de água, anteriormente injetada no reservatório (GUILLEN; CARVALHO; ALVARADO, 2012).



Figura 5. Classificação dos métodos especiais de recuperação. Fonte: Adaptado de Lake (1989).

Para explorar as vantagens desse método, faz-se necessário o entendimento dos processos desde a síntese da emulsão a ser injetada até o escoamento de emulsões em meios porosos. Portanto deve-se projetar adequadamente um regime de escoamento adequado, bem como empregar emulsões com gotas de tamanho de poros, capazes de realizar o bloqueio seletivo, melhorando assim a eficiência do deslocamento do óleo.

2.3 EMULSÕES

2.3.1 Tipo de emulsão

Emulsão é um sistema líquido heterogêneo formado por dois líquidos imiscíveis, onde um deles é disperso no outro em forma de gotas (BECHER, 2001). Em geral, existem três tipos de emulsões: água em óleo (A/O), óleo em água (O/A), e emulsões múltiplas. Emulsões A/O são formadas quando as gotículas de água são dispersas na fase contínua oleosa, emulsões O/A são formadas quando as gotículas de óleo são dispersas na fase contínua aquosa,

e as emulsões múltiplas são sistemas complexos ($A/O/a$ e $O/A/o$) onde uma emulsão está dispersa em outra fase contínua (Figura 6).

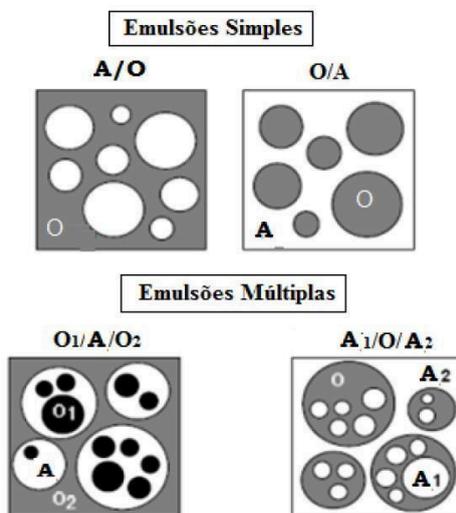


Figura 6. Tipos de emulsões. Fonte: Adaptado de Salager (2000).

As emulsões são termodinamicamente instáveis e se formam quando é fornecida energia, que, de modo geral, se dá por meio do cisalhamento. Como são dispersões instáveis, as gotas emulsionadas tendem a coalescer com o tempo, promovendo a separação de fases (MYERS, 1999).

2.3.2 Surfactante

Para que a emulsão permaneça estabilizada por um período de tempo determinado, é necessário a adição de surfactantes que atuam na interface entre os fluidos. Os surfactantes provocam a dispersão e emulsificação das gotas, e levam a uma redução da tensão interfacial durante a formação da emulsão, favorecendo sua formação e evitando a coalescência da fase dispersa (ROMERO, 2009).

O surfactante é uma substância composta por uma parte apolar afim aos óleos (hidrofóbica) e uma parte polar afim à água (hidrofílica). A palavra surfactante é uma abreviação de “*surface active agent*”, outro termo utilizado é tensoativo. Em um sistema heterogêneo de duas substâncias imiscíveis com polaridades diferentes, o surfactante se concentra na interface entre essas duas substâncias. Desta maneira, a parte hidrofílica, ou cabeça, se orienta na direção

da fase polar (aquosa) e a parte hidrofóbica, ou cauda, na direção da fase não polar (oleosa) (YANG; MCCLEMENTS, 2013).

A seleção do surfactante para preparação de emulsões O/A ou A/O requer o atendimento de valores recomendados do número do balanço hidrofílico- lipofílico (HLB) desenvolvido por Griffin (1949 apud VARGAS, 2014, p. 33). Este parâmetro utiliza uma escala numérica adimensional que varia entre 1 e 20, e descreve a natureza do agente tensoativo, sendo que os valores de HLB aumentam de acordo com a hidrofiliicidade da molécula (Tabela 1).

Tabela 1 – Resumo do intervalo HLB (balanço hidrofílico-lipofílico) e suas aplicações.

Intervalo HLB	Aplicação
3-6	Emulsificante A/O
7-9	Agente umectante
8-18	Emulsificante O/A
13-15	Detergente
15-18	Solubilizante

Fonte: LINDMAN *et al.*, (2000).

A eficiência do uso de misturas de surfactantes é estimada pelo valor de HLB da proporção determinada de dois surfactantes. Para calcular quanto de surfactante (A) deve ser misturado com o surfactante (B) para atingir um determinado valor de HLB, é utilizada a seguinte relação (CRODA, 2009):

$$\% (A) = \frac{(X - HLB_B) \times 100}{(HLB_A - HLB_B)}, \quad (5)$$

$$\% (B) = 100 - \% (A), \quad (6)$$

onde X é o valor de HLB que se deseja obter, $\% (A)$ é a porcentagem do surfactante A, $\% (B)$ a porcentagem do surfactante B, HLB_A o valor HLB do surfactante A e HLB_B o valor HLB do surfactante B. A escala proposta por Griffin (1949), estabelece que para formar uma emulsão O/A o emulsificante precisa ter um HLB no intervalo de 8-18 (LINDMAN *et al.*, 2000).

No presente trabalho será utilizado uma mistura de dois surfactantes, Span 80[®] e Tween 80[®] cujas estruturas moleculares são apresentadas na Figura

7. Os Spans e Tweens são uma gama de surfactantes não iônicos que oferecem muitas vantagens sobre os surfactantes iônicos, incluindo maior estabilidade, flexibilidade de formulação e compatibilidade mais ampla (CRODA, 2009). Segundo Almeida (2018), a mistura Span 80 e Tween 80 estabiliza melhor as interfaces das gotas na interface água/óleo que apenas as moléculas de Span 80.

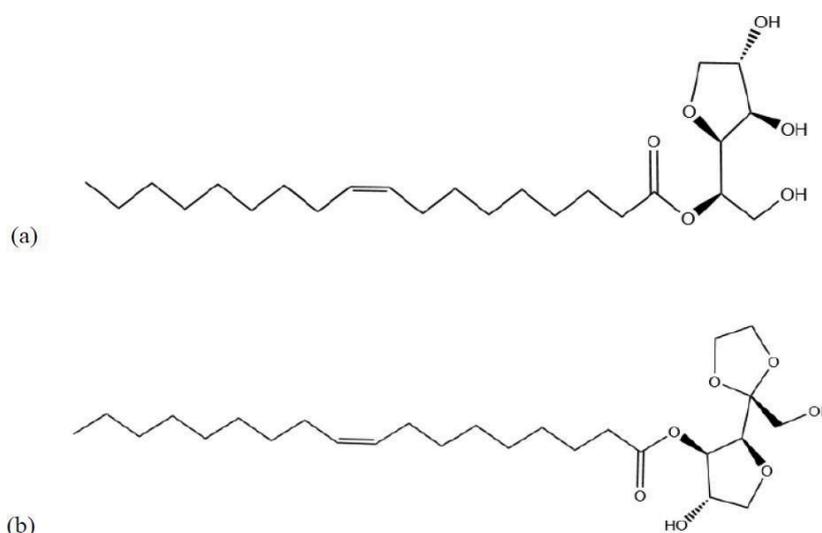


Figura 7. Fórmulas estruturais de (a) Span 80 e (b) Tween 80. Fonte: Croda (2009).

Nesta pesquisa, o índice HLB utilizado é 10, o valor escolhido está relacionado à fase oleosa selecionada. Ou seja, para preparar uma emulsão do tipo O/A estável, utilizando como fase oleosa o óleo mineral parafínico, o HLB indicado, deve ser igual a 10 (Croda, 2009). Assim, a mistura de um emulsificante de alto HLB com um emulsificante de baixo HLB é bastante usado na prática (Tabela 2).

Tabela 2 – Dados dos surfactantes Span 80[®] e Tween 80[®].

Produto	Identidade química	Densidade, g/L	HLB	Solúvel em água	Solúvel em óleo
Span 80 [®]	Monooleato de sorbitano	986	4,3	Parcialmente solúvel	Solúvel
Tween 80 [®]	Polissorbato	1.102,6	15	Solúvel	Insolúvel

Fonte: Croda (2009).

2.4 CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES

Em uma emulsão, além das fases constituintes, o conhecimento de suas propriedades físicas, como tamanho de gotas e sua distribuição, além da reologia, é de extrema importância para sua aplicação.

2.4.1 Caracterização quanto ao tipo

Uma das mais importantes informações a ser determinada em uma emulsão é o seu tipo, que pode ser óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O). Diversos métodos qualitativos são capazes de identificar o tipo de emulsão formada. Estes apresentam algum grau de incerteza por uma série de fatores, principalmente porque os sistemas emulsionados são muito complexos.

Em resumo, Becher (1957) descreve que a capacidade da emulsão solubilizar preferencialmente no líquido que constitui sua fase contínua original, ou seja, uma emulsão de O/A seria solúvel em água e insolúvel em seu óleo original; e uma emulsão de A/O seria solúvel no seu óleo original e insolúvel em água.

2.4.2 Estabilidade da emulsão

Como mencionado, naturalmente as emulsões apresentam uma tendência de separar suas fases. Uma emulsão é considerada cineticamente estável quando não acontece nenhuma ou pouca mudança no tamanho de gota da fase dispersa em um determinado intervalo de tempo (BECHER, 2001). Alguns fatores influenciam na estabilidade das emulsões, dentre eles a viscosidade, o tamanho da gota, temperatura, tipo do emulsificante presente, pH, diferença de densidade, condições de armazenamento e nível de agitação (GOODWIN, 2004).

De acordo com Shaw (1980), existem diversos processos físicos que contribuem na desestabilização de uma emulsão, entre os quais, a formação de creme, a agregação, coalescência das gotículas, a inversão de fases, a difusão molecular e a relação do volume das fases.

Do ponto de vista macroscópico, para se conseguir uma emulsão relativamente estável é necessário dois fluidos imiscíveis, uma boa agitação mecânica e a presença de um agente emulsificante. Porém, de certa forma, embora existam mecanismos que impeçam a separação das fases, o que ocorre é um atraso na separação e estabilidade da emulsão por um determinado intervalo de tempo, visto que as emulsões são termodinamicamente instáveis (ATKINS, 1994).

2.4.3 Reologia da emulsão

Reologia é a ciência que estuda o escoamento de materiais e a deformação, em termos da elasticidade e da viscosidade do material. A reologia busca prever a deformação ou escoamento resultante da aplicação de um sistema de forças ao fluido (BARNES, 1989).

Uma emulsão pode ter a sua viscosidade significativamente maior do que a viscosidade das suas fases. Para emulsões bem diluídas o comportamento é Newtoniano, quando a fase dispersa tem maiores concentrações, as emulsões apresentam um comportamento não Newtoniano, sendo a viscosidade uma função da taxa de cisalhamento. (MIRANDA, 2010; VAN DER ZANDE, 2000).

De maneira geral, as propriedades reológicas de uma emulsão dependem principalmente da viscosidade da fase contínua, da distribuição do tamanho de gotas, da concentração da fase dispersa, da natureza e concentração do surfactante (CASTILLO, 2011).

A aplicação de determinada força em um fluido provoca uma deformação. A tensão de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) é a força aplicada tangencialmente em uma área necessária para produzir uma deformação contínua do fluido, calculada pela Equação 7.

$$\dot{\gamma} = \frac{F}{A} \quad (7)$$

Para os fluidos Newtonianos a viscosidade sofre influência apenas da temperatura e pressão. No caso de fluidos não newtonianos, estes são agrupados de acordo com o tipo de resposta ao cisalhamento do material.

Alguns desses fluidos exibem comportamento reológico independente do tempo sob uma tensão de cisalhamento. Entre eles estão os pseudoplásticos, que apresentam uma diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação, os viscoelásticos, que apresentam tanto características de sólido como de líquido, e os dilatantes, que apresentarem um aumento na viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação (CHHABRA, 2006).

Nesta categoria, que são os mais simples dentre os fluidos não Newtonianos, modelos matemáticos relacionam o comportamento da viscosidade com a variação da taxa de cisalhamento. Um dos mais utilizados é a lei de potência ou modelo de Ostwald-de Waele, aplicado quando a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (BARNES, 2000; CHHABRA; RICHARDSON, 2008).

2.4.4 Distribuição do tamanho de gotas – DTG

Uma das principais análises para o uso efetivo de injeção de emulsões é o tamanho de gota da fase dispersa, se esta for da mesma ordem de magnitude do tamanho de poro, as gotículas podem se aglomerar e bloquear parcialmente o escoamento através do espaço poroso, controlando assim a mobilidade do fluido deslocante. Com isso, obtém-se um deslocamento mais uniforme e um aumento no fator de recuperação. As emulsões de menor tamanho de gota apresentam maior estabilidade, sendo mais difícil a separação das fases (VAN DER ZANDE, 2000).

O conhecimento do tamanho de gota em uma emulsão e a sua distribuição do tamanho de gotas (DTG) complementa a caracterização e levantamento de propriedades macroscópicas, dependentes de uma série de fatores, como a natureza e concentração dos surfactantes, agitação para mistura das fases, temperatura, presença de sólidos, tensão superficial da película que envolve a gota, composição e fração volumétrica da fase dispersa e o tempo de cisalhamento.

O tamanho de gotas pode ser mensurado por microscopia, técnica de medição direta mediante visualização gota a gota individualmente. Para obtenção do tamanho de gota e a sua DTG, os dados medidos e coletados nos



equipamentos de medição e a caracterização são tratados por análise de imagem (BECHER, 2001).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão dos estudos científicos que contribuíram para o embasamento teórico do presente trabalho. Na Tabela 3 estão sumarizadas referências, bem como as condições de síntese de emulsões utilizadas para injeção nos meios porosos

- Montalvo (2008) estudou o escoamento de emulsões através de microcapilares. Os resultados foram satisfatórios com uma formulação composta de 30% de água, previamente filtrada, 70% de glicerina e 3 CMC (concentração micelar crítica) de surfactante. Os óleos escolhidos foram Tivela S 460 e EMCAplus 350, sendo o primeiro um óleo pesado sintético e o segundo um óleo mineral leve. Ambos os óleos foram adicionados nas emulsões em diferentes concentrações, com variação entre 10% e 50%. Os resultados mostram como a permeabilidade varia com as propriedades e características morfológicas da emulsão e parâmetros geométricos do micro- capilar. Quando o tamanho das gotas da fase dispersa é próximo do diâmetro da garganta do capilar é necessário um maior gradiente de pressão para manter o escoamento a uma determinada vazão. Estes dados definem as propriedades necessárias de emulsões em função das características do reservatório para a obtenção do efeito de bloqueio parcial desejado e servem de entrada de dados para modelo de rede de capilares de escoamento de emulsões em meios porosos.
- Romero (2009) realizou experimentos de injeção de emulsão óleo em água em arenitos inicialmente saturados apenas com água destilada, ou seja, o fluido deslocado é a água. A emulsão óleo em água (O/A) utilizada nos experimentos foi preparada com 10% em volume da fase dispersa, sendo um óleo sintético (Tivela S460), e 90% em volume da fase contínua, sendo 30% de água e 70% de glicerina. A emulsão foi injetada em duas amostras de diferentes permeabilidades e os resultados plotados de forma a obter uma curva vazão x diferencial de pressão. O escoamento de emulsões óleo-água através de um meio poroso foi estudado através de simulações numéricas. Esta englobou a modelagem monofásica em regime permanente do escoamento de emulsões monodispersas óleo em água através de um

modelo de rede de capilares. A comparação entre os dados experimentais e a simulação tiveram uma boa concordância qualitativa. Apesar dos resultados apresentados neste trabalho concluírem que a injeção de emulsão O/A pode ser usada no projeto para controle de mobilidade em operações de EOR, o estudo em questão apresenta muitas limitações.

- Nunez (2011) estudou o processo de recuperação de óleo em um meio poroso por injeção de água e emulsões O/A preparadas em laboratório. Foram utilizados dois tipos de óleo, um para preparo da emulsão (óleo Tivela 460) e o óleo Talpa 30 foi utilizado para saturar o corpo de prova. A solução água-surfactante também foi utilizada como fluido deslocante. O processo de deslocamento de óleo através de injeção alternada água-emulsão foi também estudado numericamente através de um código desenvolvido em Matlab. A partir dos resultados pode-se concluir que as emulsões não se misturam com o óleo do reservatório. E que as gotas da fase dispersa da emulsão ficam presas no meio poroso, o que indica que foram filtradas nos poros e por tanto há uma mudança na permeabilidade.
- Castillo (2011) realizou um estudo do escoamento de emulsões óleo em água através de microcapilares com garganta mediante a análise dos efeitos produzidos pelas propriedades das emulsões e pelas características geométricas do meio por onde elas escoam na relação entre queda de pressão e vazão das emulsões. As emulsões foram preparadas com diferentes concentrações de óleo (5% e 15% de Óleo SHELL Tivela S460). Os resultados obtidos representaram informações importantes na aplicação de emulsões como agentes de controle da mobilidade e no desenvolvimento do modelo de rede de capilares na recuperação avançada de petróleo.
- Farias (2013) traz um estudo sobre a injeção de emulsões como um agente na recuperação melhorada de óleos viscosos. Um estudo paramétrico foi feito de forma a identificar a influência da vazão de injeção, distribuição de tamanhos de gotas de óleo emulsionadas, concentração de óleo e permeabilidade no desempenho das emulsões injetadas. O programa foi complementado com um ensaio 3D. A injeção ocorreu primeiramente com uma solução de água do mar sintética e surfactante em um meio poroso saturado com petróleo cru originário da Bacia de Campos (20° API). A pressão teve um comportamento semelhante ao da injeção de água. Em

seguida, a pressão subiu, o que indicou o bloqueio parcial do meio poroso pelas gotas capturadas, o redirecionamento do fluxo para áreas ainda não varridas e a formação de um banco de óleo. As emulsões foram preparadas com o mesmo petróleo que foi utilizado na saturação do meio poroso. A injeção de um banco de emulsão sempre aumentou o fator de recuperação líquido final do óleo. Os resultados indicaram ganhos na produção de óleo e redução da razão água-óleo acumulada.

- Experimentos conduzidos por Vargas (2014), sobre o processo de deslocamento de óleo por injeção de emulsões em um micromodelo, revelaram que a fase dispersa da emulsão é capaz de bloquear os poros e gargantas de poro alterando a distribuição dos fluidos no meio poroso, melhorando a eficiência de deslocamento na escala de poro e com isso o fator de recuperação final. Foi preparada uma emulsão composta por 95% de água destilada e surfactante, e 5% de óleo mineral AGEKOM 500PS. A injeção ocorreu com as seguintes etapas, primeiramente foi injetado óleo mineral para deslocar a água até atingir a saturação de água irreduzível. Posteriormente, iniciou-se o processo de deslocamento de óleo por injeção de fase contínua (solução água-surfactante) com o objetivo de atingir a saturação de óleo residual e finalmente, é injetada de forma contínua emulsão no micromodelo. Os resultados mostram que, a altos números de capilaridade, as forças interfaciais são menos importantes ao reduzir o efeito de bloqueio pelas gotas da fase dispersa nos poros do micromodelo.
- Apesar dos estudos apresentados, ainda é necessário a elaboração de pesquisas para compreender melhor o escoamento de emulsões do tipo óleo em água através de meios porosos. Compreendendo o comportamento das emulsões, estas poderiam ser projetadas para serem utilizadas em larga escala como agente de controle de mobilidade em operações de recuperação avançada de petróleo.

Tabela 3 – Revisão bibliográfica sobre emulsões para injeção no meio poroso.

Referência	Composição da emulsão	Concentração do Surfactante	Rotação (rpm)/ Tempo (s)	Diâmetro de gota (µm)
Montalvo (2008)	Fase aquosa: 30% de água filtrada + 70% de glicerina Fase oleosa: óleo sintético Tivela S460	Lauril Éter Sulfato de Sódio (2,3 g/L)	13500-24000/6-60	2,0 a 37,8
Romero (2009)	Fase aquosa: 90% (70% glicerina + 30% água) Fase oleosa: 10% de óleo sintético Tivela S460	Lauril Éter Sulfato de Sódio (2,3 g/L)	13500-24000/6-30	2 a 20
Nunez (2011)	Fase aquosa: 70% solução água-surfactante Fase oleosa: 30% óleo Tivela 460	ULTRANEX NP-110 (2% <i>m/m</i>)	Varia de acordo à emulsão que se espera obter	43 a 60
Castillo (2011)	Fase aquosa: 85% a 95% de (85% Glicerina + 15% Água) Fase oleosa: 5% a 15% de Óleo Tivela S460	Lauril Éter Sulfato de Sódio (2,3 g/L)	6500-24000/15-75	2,1 a 111,17
Farias (2013)	Fase aquosa: Água do mar sintética: 99.99% + Surfactante: 2.50×10^{-5} Fase oleosa: Gotas de Petróleo 20° API 4.24×10^{-5} %	Lauril Éter Sulfato de Sódio ($1,37 \times 10^{-5}$ mol/L)	Não informa	10,04 a 74,93
Vargas (2014)	Fase aquosa: 95% água destilada e surfactante Fase oleosa: 5% óleo mineral AGECOM 500PS	Lauril Éter Sulfato de Sódio (449 mg/L)	6500/130	90 a 100

Fonte: Autor.

4 METODOLOGIA

Este capítulo descreve os procedimentos experimentais adotados e dispositivos utilizados para realizar a síntese e caracterização das emulsões óleo-água (O/A) destinada à aplicação na recuperação de óleo em meios porosos.

A estratégia usada para alcançar os objetivos previstos foi dividir o trabalho em duas partes: (i) sínteses, caracterização e seleção da emulsão do tipo óleo em água (O/A) para injeção no meio poroso, e (ii) caracterização do meio poroso e injeção da emulsão utilizando a bancada escoamento de meios porosos.

A bancada de recuperação a ser utilizada permite reproduzir as condições de pressão existentes em um reservatório de petróleo.

4.1 SELEÇÃO DOS MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

A primeira etapa do projeto foi direcionada à seleção e à aquisição dos materiais utilizados para a síntese das emulsões. Para a fase oleosa foi selecionado um óleo mineral parafínico M600 da marca Alogro. Como agente emulsificante foram utilizados os surfactantes não-iônicos Span 80 e Tween 80, adquiridos da empresa Croda (Tabela 4).

Tabela 4 - Materiais utilizados na síntese das emulsões.

Fase	Tipo	Fornecedor
Oleosa	Mineral Parafínico Alogro M600	Cadium
Surfactantes	Span 80 e Tween 80	Croda
Aquosa	Água destilada	-

Fonte: Autor.

Os equipamentos utilizados para realizar a síntese e caracterização de emulsões são: Balança analítica modelo ATX224 (Shimadzu); Homogeneizador Ultra Turrax T-25 (IKA); Reômetro Modular Compacto modelo MCR 72 (Anton Paar); Microscópio óptico Eum 2000 series com câmera acoplada; Analisador de partícula Malvern Mastersizer 2000 e o acessório para a introdução da amostras Hydro 2000; Balança semi-analítica Marte – AD 3300 (Figura 8).

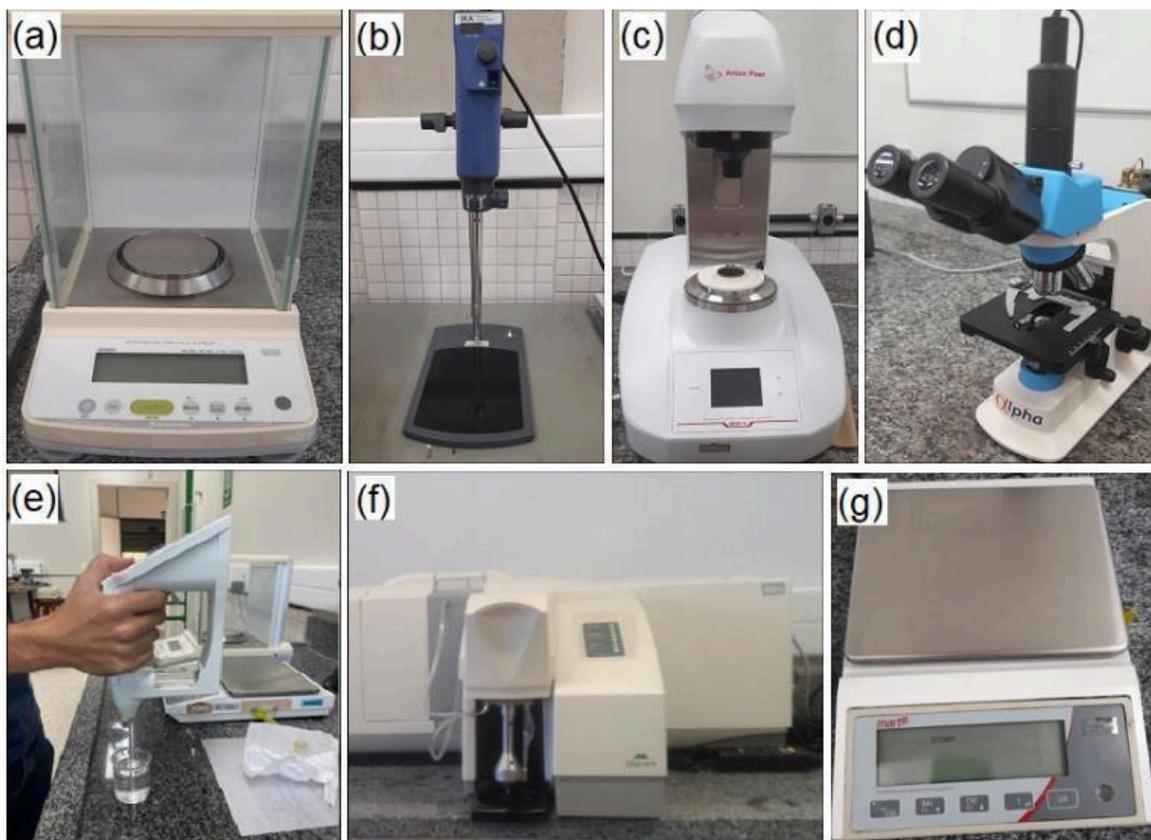


Figura 8. Equipamentos utilizados na síntese das emulsões: (a) Balança analítica modelo ATX224 (Shimadzu). (b) Homogeneizador Ultra Turrax T-25 (IKA). (c) Reômetro Modular Compacto modelo MCR 72 (Anton Paar). (d) Microscópio óptico Eum 2000 séries com câmera acoplada. (e) Densímetro portátil KEM-DA-130N. (f) Analisador de partícula Malvern Mastersizer 2000 e o acessório para a introdução das amostras Hydro 2000. (g) Balança semi-analítica Marte

– AD 3300. Fonte: Autor.

Para uso da balança analítica e do reômetro é necessário aquecimento de pelo menos 1 hora. Esse procedimento é adotado para uma garantia de melhores resultados. Os princípios de funcionamentos serão abordados ao longo da metodologia.

4.2 PARTE I: SELEÇÃO DA EMULSÃO ÓLEO-ÁGUA

A síntese realizada em laboratório teve como objetivo obter dispersões emulsionadas estáveis. E a partir disto, determinar as características das emulsões do tipo óleo em água (O/A), que são adequadas para injeção em uma amostra de rocha, através das análises das propriedades, incluindo a reologia (viscosidade aparente), o tamanho médio das gotas da fase dispersa e estabilidade cinética.

Dessa forma, a análise da emulsão foi feita de forma comparativa a partir de variações na concentração de surfactantes, na taxa de cisalhamento e no tempo de agitação para determinar o efeito da relação no desempenho da emulsão.

As emulsões devem permanecer estáveis durante o tempo de injeção na bancada de escoamento. Neste caso, cada amostra foi analisada por 72 horas. Por fim, a emulsão é selecionada para realização dos experimentos de injeção de emulsão em um meio poroso.

As emulsões foram preparadas a partir de uma mistura de surfactantes (Span 80 e Tween 80). Empiricamente foi determinado que uma combinação de surfactantes, um mais hidrofílico e outro mais hidrofóbico, é mais eficiente para estabilizar uma emulsão do que apenas um tipo de surfactante no meio. A vantagem do uso de uma mistura está relacionada ao fato de o sistema possuir em seu interior tanto moléculas de surfactante com afinidade pelo óleo quanto pela água, o que facilitaria a estabilização das novas interfaces formadas por ambos os seus lados.

O índice HLB (balanço hidrofílico-lipofílico) selecionado é 10. Utilizando as equações 5 e 6, Para atingir o HLB igual a 10, é utilizado 53,3% de Tween 80 e 46,7% de Span 80.

Os testes preliminares mostraram que a emulsão composta de 10% da fase oleosa e 90% da fase aquosa, com concentração de surfactantes em 0,40 %m/m com uma agitação de 10.000 rpm por 5 minutos, produzia uma emulsão estável para o tempo analisado, com baixa formação de região aerada (espuma). O protocolo utilizado na síntese das emulsões está sumarizado na Tabela 5.

Para HLB igual a 10, foi utilizada a concentração de 0,40% em massa da mistura de tensoativo, esta foi calculada a partir da massa total de emulsão. A massa de Tween 80 utilizada é de 2,351 g e 1,842 g de Span 80. As emulsões foram obtidas em triplicata, sendo produzido 1L para cada amostra. O Fluxograma representa as medidas e as etapas da síntese escolhida (Figura 9).

Tabela 5 – Parâmetros experimentais.

Parâmetros experimentais	Valores
A – Concentração de óleo (%m/m)	10%
B – Concentração de água (%m/m)	90%
C – Concentração de Surfactantes	0,40%
D – Taxa de cisalhamento (Turrax)	10.000 rpm
E – Tempo de agitação	5 min
F – Temperatura	25±2°C

Fonte: Autor.

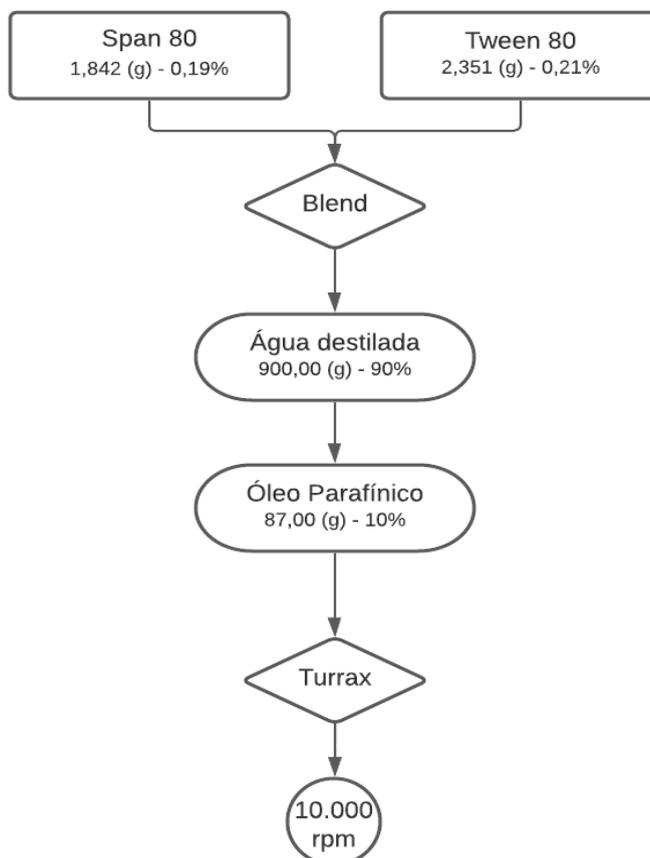


Figura 9. Fluxograma da síntese da emulsão (O/A). Fonte: Autor.

Para produzir a amostra de emulsão, mediu-se a massa do Span 80 e a massa do Tween 80. Prosseguindo, foi adicionado simultaneamente, água destilada, correspondendo a fase aquosa e o óleo mineral parafínico, correspondendo a fase oleosa da dispersão (Figura 10). Com as fases já adicionadas, a mistura é feita de forma manual antes da dispersão ser inserida no homogeneizador Ultra Turrax T-25 (IKA), que operou a uma taxa de cisalhamento de 10.000 rpm por 5 minutos (Figura 11.a).



Figura 10. Diagrama esquemático da mistura das fases presentes na dispersão. Fonte: Autor.

Após preparo da emulsão no Turrax, a amostra é colocada em um recipiente de vidro que possui diversas saídas de borracha (Figura 11.b), este equipamento auxilia na retirada de volumes de uma região específica. As amostras foram retiradas com auxílio de uma seringa da região I, que se encontra no centro do recipiente.

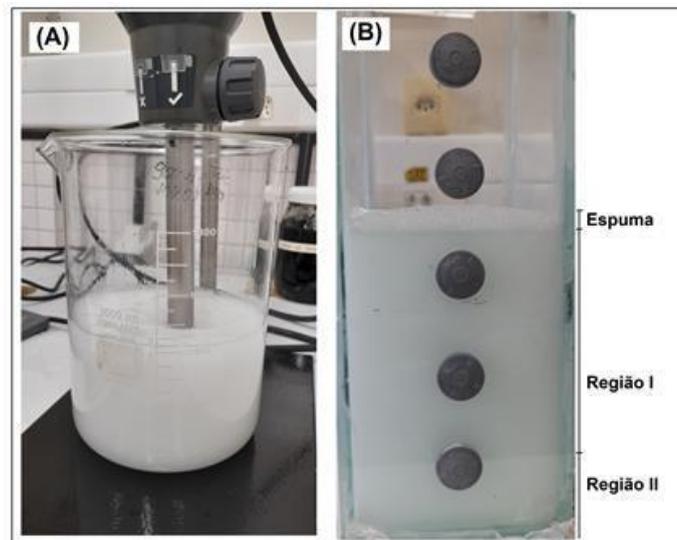


Figura 11. Preparo e armazenamento da emulsão: (a) Agitação no Turrax; (b) Recipiente de vidro e as devidas regiões para retirada da emulsão de uma região específica. Fonte: Autor

Logo após o preparo, a amostra da emulsão é submetida aos testes de estabilidade, de tipo de emulsão (teste de gota), de reologia, de microscopia e determinação do tamanho de gota (DTG). Também é realizado o teste de miscibilidade dos fluidos

4.2.1 Teste para determinar o tipo de emulsão

Para determinar o tipo de emulsão foi utilizado o teste de gota descrito por Becher (1957), também chamado de teste de Becher. Com auxílio de uma pipeta

Pasteur, é adicionada uma gota de emulsão em um béquer com 10 mL de água destilada, descartando os primeiros gotejamentos.

A partir da forma como a gota se dispersa ou não na fase de água destilada, observa-se se a emulsão é do tipo água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A). Se esta se dispersar na água, significa que é uma emulsão O/A, caso contrário, se trata de uma emulsão A/O.

4.2.2 Testes de estabilidade das emulsões

Para acompanhamento da estabilidade da emulsão, foi realizada uma análise macroscópica, esta etapa tem a finalidade de identificar a instabilidade visível (presença de sedimentação e/ou cremação). A amostra foi colocada em um tubo cônico graduado com capacidade para 15 mL, essa vidraria possui um diâmetro externo aproximado de 16 mm e altura de 121 mm. A amostra é armazenada e vedada para o acompanhamento da alteração das fases em 16 medidas durante 72 horas.

As medidas ocorreram da seguinte maneira, as primeiras 5 análises foram feitas de 20 em 20 minutos, para acompanhar a estabilidade da emulsão logo após saída do Turrax, depois as próximas 5 análises foram feitas de 40 em 40 minutos, depois 3 análises de 1 em 1 hora. Completando o tempo de 8 horas, a análise é feita no dia posterior, completando 24 horas de análise, e assim até concluir 72 horas.

4.2.3 Reologia da emulsão

Para realização das medidas de viscosidade da emulsão, foi utilizado o equipamento Reômetro Modular Compacto modelo MCR 72 da Anton Paar. Para a obtenção dos resultados, a amostra de emulsão é separada em aproximadamente 15 mL para caracterização quanto à viscosidade aparente

Este volume de emulsão é inserido na geometria de cilindros concêntricos, consiste basicamente de um par de cilindros coaxiais, onde um desses cilindros, gira enquanto o outro permanece estático (sem movimento). O torque necessário para manter o rotor a uma determinada velocidade pode ser

relacionado com a tensão de cisalhamento, enquanto que a velocidade de rotação em si é uma medida da taxa de deformação.

A taxa de cisalhamento para realização do teste variou entre 0,1 e 1500 s⁻¹. As amostras são inicialmente posicionadas no equipamento e mantidas em repouso para completa homogeneização até a temperatura indicada. Foi feito um pré-cisalhamento para garantir o estado estacionário.

O reômetro é conectado a um banho termostático, com variação de temperatura possível de -15°C a 155°C, o que permitiu realizar os testes em uma temperatura constante de 25°C.

O pós-processamento das medições foi realizada em um computador responsável pelo armazenamento dos dados coletados, com auxílio do *software* RheoCompass™, elaborando as curvas de Taxa de cisalhamento x Viscosidade aparente.

Os pontos (taxa de cisalhamento, tensão de cisalhamento) são obtidos com o sistema em equilíbrio, conforme indicações do próprio equipamento, durante as análises.

As curvas foram ajustadas pelo modelo de Ostwald Waele (Equação 8), obtendo-se os parâmetros k e n, que correspondem ao índice de consistência e índice de comportamento, respectivamente da referida correlação.

$$\dot{\gamma} = K\gamma^n. \quad (8)$$

Para índices de lei de potência com valores menores que 1, o fluido é pseudoplástico. Para índice igual a 1, o fluido é newtoniano, e para índices maiores que 1, o fluido é classificado como dilatante. Para fluidos pseudoplásticos, quanto menor o valor do índice, maior o comportamento decrescente da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento.

4.2.4 Análise microscópica

Simultaneamente com as medições no reômetro, foi efetuado a análise microscópica. Foi gotejado 3 gotas da emulsão em uma lâmina limpa, coberta por uma lamínula, e submetida a uma análise no microscópio. A microscopia

óptica possibilitou verificar o tamanho e a distribuição das partículas da fase dispersa, através da iluminação da amostra e obtenção de imagens ampliadas por meio de um conjunto de lentes de 4x, 10x, 40x.

Com o auxílio do programa Image J®, foram analisadas vinte imagens da amostra e 100 gotas de cada imagem tiveram seu diâmetro de gota determinado.

4.2.5 Determinação no tamanho de gotas (DTG)

A análise foi obtida no laboratório LaPAQui (Laboratório de Preparo de Amostras e Análises Químicas) no Centro Universitário Norte do Espírito Santo, PPGEN – CEUNES. Para a medição do diâmetro médio de gota da fase dispersa da emulsão foi utilizado o analisador de partícula Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Inglaterra), juntamente com o dispersor Hydro 2000.

Neste equipamento, o tamanho das gotas foi determinado pela incidência da radiação laser em uma célula contendo a emulsão sinterizada dispersa em água. A radiação foi difratada na superfície da gota e pelo ângulo de difração foi gerado um gráfico gaussiano que mostrou a distribuição dos tamanhos de gota.

O Malvern gera medidas estatísticas dos tamanhos de diâmetros das gotas, tais como os percentis $D_{0,1}$, $D_{0,5}$ e $D_{0,9}$, além dos diâmetros ponderados por volume, o $D_{4,3}$, e o ponderado por área, $D_{3,2}$, onde:

- $D_{(0,1)}$: Diâmetro que corta a distribuição em 10% do volume total;
- $D_{(0,5)}$: É o diâmetro da mediana. Valor que divide a distribuição obtida exatamente na metade, ou seja, 50% do volume total das partículas encontram-se abaixo deste valor e 50% acima.
- $D_{(0,9)}$: Diâmetro que corta a distribuição em 90% do volume total;
- $D_{(4,3)}$: Diâmetro médio volumétrico. Corresponde ao diâmetro da esfera que possui o mesmo volume médio das partículas constituintes do sistema;
- $D_{(3,2)}$: Diâmetro médio superficial ou diâmetro de Sauter. Corresponde ao diâmetro da esfera que possui a mesma área superficial média das partículas.

O princípio de funcionamento deste equipamento, consiste na medição dos ângulos de difração do raio laser, que são relacionados ao diâmetro da

partícula, conhecido também como difração laser e possibilita a medida de partículas com tamanho que varia entre 0,02 a 2000 μm .

Para dispersar cada medida da amostra no Malvern Mastersizer, foi preparado um volume de aproximadamente 600 mL de solução, constituída de 600 g de água destilada contendo 0,21% (3,52g) de surfactante Tween 80, visto que este possui afinidade com a fase aquosa. Essa solução é constituída da fase contínua da amostra, chamada solução mãe. Também foi utilizado álcool isopropílico e detergente neutro para a limpeza do equipamento.

O índice de refração para o dispersante utilizado foi obtido do banco de dados do equipamento (índice de refração da água = 1,33). E para o dispersado, gotas de emulsão óleo em água, foi utilizado índice de 1,47. A velocidade da bomba utilizada foi 900 rpm.

Essa etapa foi baseada na análise de uma única amostra da emulsão em diferentes intervalos de tempo após a emulsificação. Cada amostra sofreu um acompanhamento da análise do tamanho de gotas em 5 intervalos de tempo, sendo o primeiro, logo após a síntese da emulsão, outro após 160 minutos, pois em análises preliminares foi o tempo para redução da espuma formada durante o cisalhamento da amostra.

Depois foi analisado o comportamento da amostra em repouso durante o período de injeção (início, meio e fim). Espera-se realizar injeção da emulsão durante o período de 8 horas, portanto, as medidas de análise de DTG foram nos seguintes intervalos de tempo (Tabela 6):

Tabela 6 - Intervalos de tempo de análise do tamanho de gotas.

Medida	Intervalo de tempo
1	Inicial (0h)
2	Estabilização da espuma (2,6h)
3	Início da injeção (24h)
4	Durante a injeção (28h)
5	Final da injeção (32h)

Fonte: Autor.

4.2.6 Teste de miscibilidade dos fluidos

Por fim, antes de iniciar o experimento de recuperação, deve-se analisar a miscibilidade entre o fluido de injeção e o fluido que satura a amostra de rocha. Neste caso, o fluido de injeção (fluido deslocante) é a emulsão preparada em laboratório através da síntese apresentada nas seções anteriores, e o fluido que está saturando a amostra (fluido deslocado) é óleo para motor automotivo lubrificante sintético (Figura 12).

Esse teste é realizado para entender a interação/comportamento dos fluidos no meio poroso durante o período de injeção. Foi separado um volume do óleo que satura o meio poroso e a emulsão sintetizada, cujas características estão especificadas na Tabela 7. Procedese com a agitação manual para mistura dos dois fluidos e realiza-se o acompanhamento da miscibilidade entre eles de forma visual.

Tabela 7 - Dados dos fluidos injetados para os experimentos de deslocamento de óleo.

Fluido injetado	Viscosidade, cP
Óleo sintético Petronas	126*
Emulsão sintética	98,47

*Valor medido no reômetro no laboratório.

Fonte: Autor.

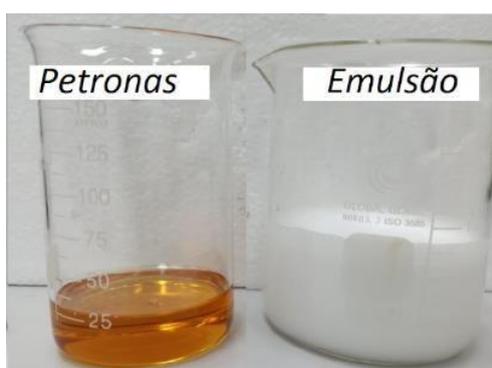


Figura 12. Fluidos utilizados para o teste de miscibilidade. Fonte: Autor.

4.3 PARTE II: RECUPERAÇÃO DO ÓLEO

A recuperação de óleo é analisada de maneira experimental na bancada de escoamento em meios porosos. As amostras de rocha utilizadas para

realização dos testes de recuperação do óleo são amostras de rochas areníticas e carbonáticas de permeabilidades e porosidades distintas.

O primeiro procedimento a ser realizado é a medição da porosidade da amostra, seguido da determinação da permeabilidade. Finalizando essas etapas, o meio poroso é limpo, seco e preparado para realizar a saturação da amostra em óleo para então, ser realizado o teste de recuperação do óleo através das injeções de água e emulsão (Figura 13).

Seguindo a metodologia adaptada de Maia; Romero (2017); Lauer (2017); e Aiolfi (2020). Os procedimentos de coleta de dados são realizados em triplicata para que os resultados obtidos tenham maior precisão.

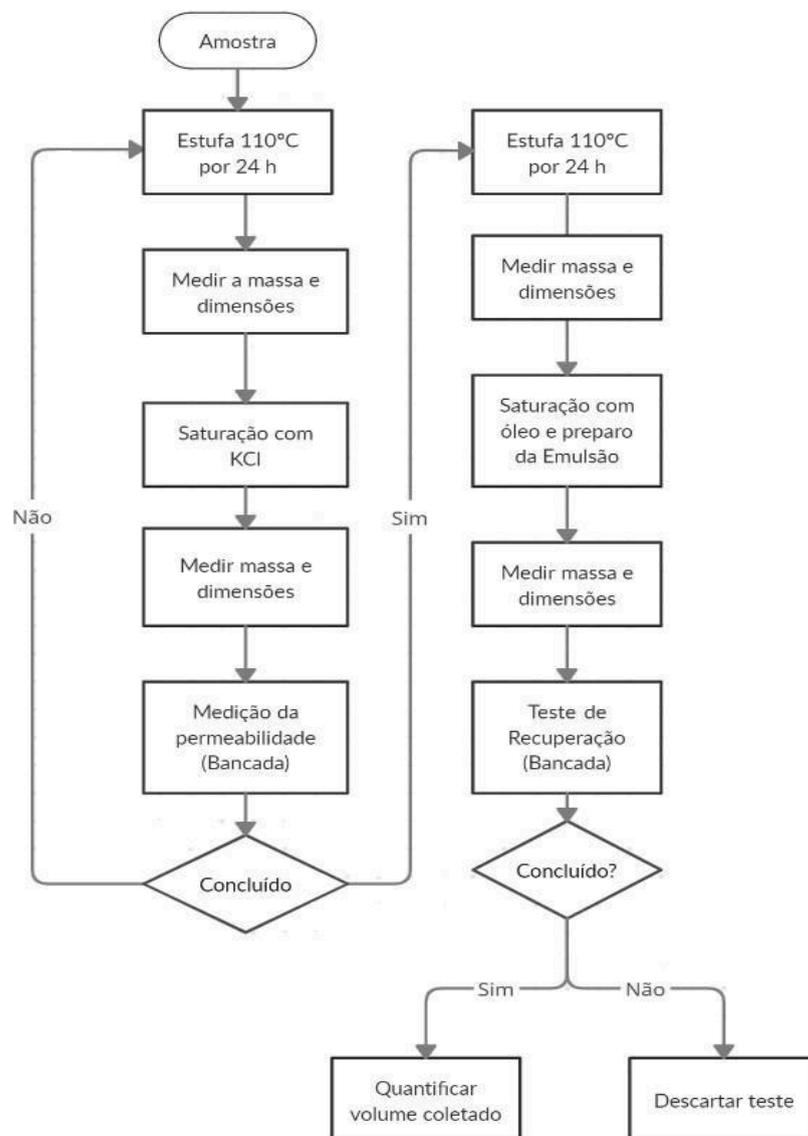


Figura 13. Fluxograma das etapas dos experimentos. Fonte: Autor.

4.3.1 Procedimento de medição da porosidade

Foram utilizados três testemunhos de rocha sintética do tipo arenito e carbonática (Tabela 8). O fabricante deste informa que, estas rochas possuem permeabilidades 200 a 800 mD e porosidade variando entre 17 a 27% em média. As amostras possuem formato cilíndrico com dimensões médias aproximadas de 3,7 cm de diâmetro e 6,3 cm de comprimento (Figura 14).

Tabela 8 - Dados do fabricante para os testemunhos utilizados nos experimentos.

Amostr a	Tipo de rocha	Nome	Propriedades físicas
AM1	Arenítica	Salt Wash	$\phi \cong 22\%$ e $k \cong 800$ mD
AM2	Carbonática	Indiana	$\phi \cong 17\%$ e $k \cong 200$ mD
AM3	Arenítica	Castle Gate	$\phi \cong 27\%$ e $k \cong 800$ mD

Fonte: Autor

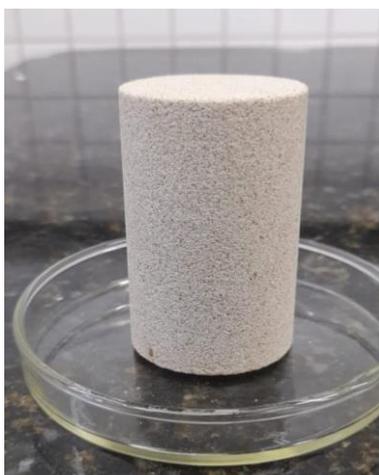


Figura 14. Testemunho rochoso arenítico. Fonte: Autor.

Inicialmente, com auxílio de um paquímetro, foi realizada a coleta das dimensões (comprimento (l) e diâmetro (d)) da amostra de testemunho de arenito. O paquímetro possui escala de 0 a 90 mm e resolução de 0,05 mm. Cada amostra foi levada à estufa por 24 horas em temperatura de 110 °C (Figura 15). Após esse período, as amostras foram transferidas para um dessecador que é evacuado e são mantidas assim por duas horas para resfriamento. Posteriormente, as amostras foram pesadas em uma balança analítica, obtendo o valor de massa seca (m_{sec}).



Figura 15. Estufa de esterilização e secagem analógica SP LABOR. Fonte: Autor.

Para saturação do meio poroso em água salina, cada testemunho foi alocado em um béquer preenchido com solução de água destilada e KCl a 3%, com um volume que não o cobriria, deixando cerca de 3 a 5 mm do testemunho fora da solução (Figura 16.a). Esta solução foi utilizada para saturar o meio poroso permitindo a quantificação das propriedades iniciais e finais das amostras, visto que a água em meios porosos pode causar o fenômeno de inchamento de argila, que modifica a característica de permeabilidade da rocha. Essa também é uma recomendação do fabricante dos testemunhos.

O béquer então é alojado dentro do dessecador interligado à bomba de vácuo a uma pressão constante de 600 mmHg (Figura 16.b). A saturação do meio poroso foi realizada seguindo seis ciclos de vinte minutos. Passado o tempo do ciclo a bomba é desligada, espera-se 20 minutos para evitar o superaquecimento da bomba. A partir do terceiro ciclo pesa-se o meio poroso ao final de cada intervalo. A rocha é retirada do dessecador, o excesso de água é removido com papel toalha e mede-se a massa saturada (m_{sat}).



Figura 16. Equipamentos para realização dos processos de saturação: (a) Béquer com amostra de rocha; (b) Dessecador conectado a bomba a vácuo. Fonte: Autor.

Após a saturação, foram realizadas novas medidas das dimensões para garantir o não inchamento do meio poroso (Figura 17). Logo depois, o testemunho foi colocado em um béquer preenchido com a solução salina para garantir sua integridade.

A porosidade do testemunho foi determinada utilizando a Equação 9:

$$\phi = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{V_T * \rho_{sol}} * 100, \quad (9)$$

onde ϕ é a porosidade da rocha; m_{sat} é a massa do testemunho saturado; m_{sec} é a massa do testemunho seco; V_T é o volume da rocha (calculado com os dados de diâmetro e comprimento) e ρ_{sol} é a massa específica da solução que saturou a rocha.

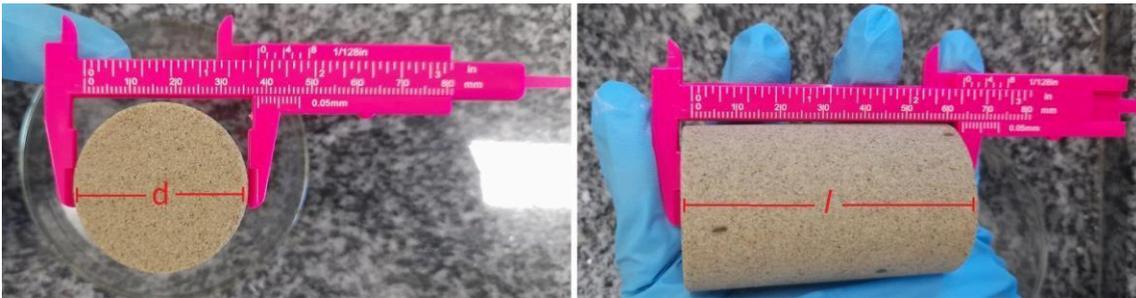


Figura 17. Dimensões da amostra após saturação. Fonte: Autor.

4.3.2 Descrição da bancada de escoamento em meios porosos

A bancada de escoamento em meios porosos é utilizada para os procedimentos experimentais pertinentes à recuperação do óleo, bem como seus componentes. Montada sobre uma mesa de mármore, seus componentes são: bomba de microvasão (JASCO PU-4580 HPLC Pump), sistemas cilindro pistão, 2 transdutores de pressão, câmara *core holder* e manômetro. Para um melhor entendimento do seu funcionamento, um esquema da bancada é mostrado na Figura 18.

A bomba (Figura 18.(2)) opera com água destilada armazenada em um tanque (Figura 18.(1)), com uma faixa de ajuste da taxa de fluxo podendo variar entre 0,001 a 10 mL/min. O sistema é composto por 8 válvulas, que regulam o caminho que o fluido irá percorrer.

Os sistemas de cilindro pistão, como o nome indica, são compostos de um pistão que se desloca no interior de cada um cilindro, (Figura 18.(3)). Dois compartimentos são assim criados que permitem separar os dois fluidos: (i) água no compartimento inferior (em contato com a bomba), e (ii) emulsão no compartimento superior. No experimento será utilizado apenas o sistema de cilindro menor para os testes de recuperação de óleo.

O *core holder* (Figura 18.(4)) será utilizado para criar um fluxo unidirecional na amostra de rocha, este é formado por duas câmaras cilíndricas concêntricas: uma câmara principal, onde parede externa é o tubo de borracha, que serve de recinto do corpo de prova, e uma câmara secundária externa à câmara principal que é preenchida com água. As duas câmaras são mantidas isoladas entre elas pelo tubo de borracha.

A câmara secundária exerce uma pressão elevada sobre a borracha para mantê-la unida à superfície do corpo de prova, evitando assim o vazamento do fluido deslocante ou deslocado entre a borracha e a amostra. Não há troca de fluidos entre as duas câmaras nem com o exterior.

A câmara principal tem duas tampas identificadas como de entrada e de saída. A tampa de entrada é conectada à bomba e/ou ao cilindro-pistão, e a tampa de saída a um tubo que leva o líquido ao vaso coletor. As duas tampas contêm umas canaletas para permitir uma distribuição uniforme do fluido na amostra.

A bancada experimental conta com dois transdutores de pressão. Como mostra a Figura 18.(5), o transdutor (T1) está instalado na entrada do *core holder* e servem para registrar a pressão com que o fluido ingressa ao *core holder* e o transdutor (T2) que permite verificar a pressão de confinamento da amostra. O manômetro (Figura 18.(7)) informa a pressão de confinamento da amostra.

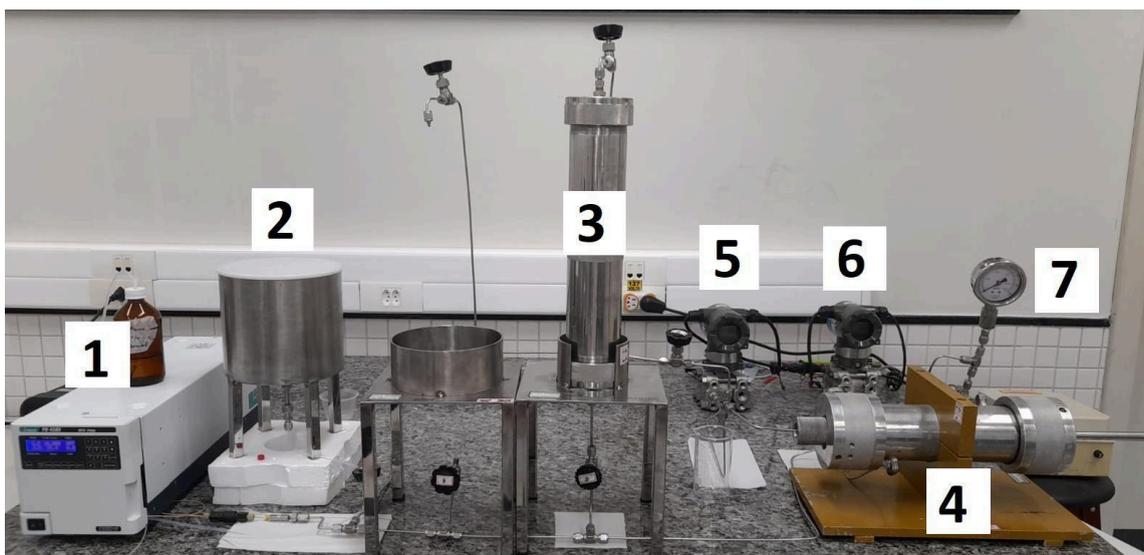


Figura 18. Bancada experimental antes da realização dos experimentos. (1) Bomba de microvazão; (2) Tanque; (3) sistemas cilindro pistão; (4) Core holder; (5) Transdutor 1; (6) Transdutor 2; (7) Manômetro. Fonte: Autor.

4.3.3 Procedimento de uso da bancada

Antes de proceder com os testes é necessário observar o correto funcionamento da bancada e seus componentes (Figura 19). A bomba deve ser ligada em sua vazão máxima de 10 mL/min, por um período de 15 minutos antes de sua utilização para estabilizá-la. Outro passo importante é fechar todas as válvulas do sistema (identificadas com V1, V2, V3, V4, V5, V6, V7 e V8) para evitar vazamentos e verificar o volume de água destilada no tanque, é suficiente para a realização dos testes, o mesmo tem capacidade máxima de 3 litros.

Para os testes de permeabilidade e recuperação de óleo, o *core holder* contendo amostra, será pressurizado através da linha inferior, com água sendo bombeada a vazão máxima pela válvula 7. O acompanhamento da pressão de confinamento será feito através do transdutor 2 (T2) e do manômetro. I

Para a injeção dos fluidos deslocantes o caminho será realizado pela linha superior, que consiste pela válvula 1 (V1) e válvula 2 (V2) para água, e válvula 5 (V5), válvula 6 (V6) e válvula 2 (V2) para que neste estudo será uma emulsão O/A.

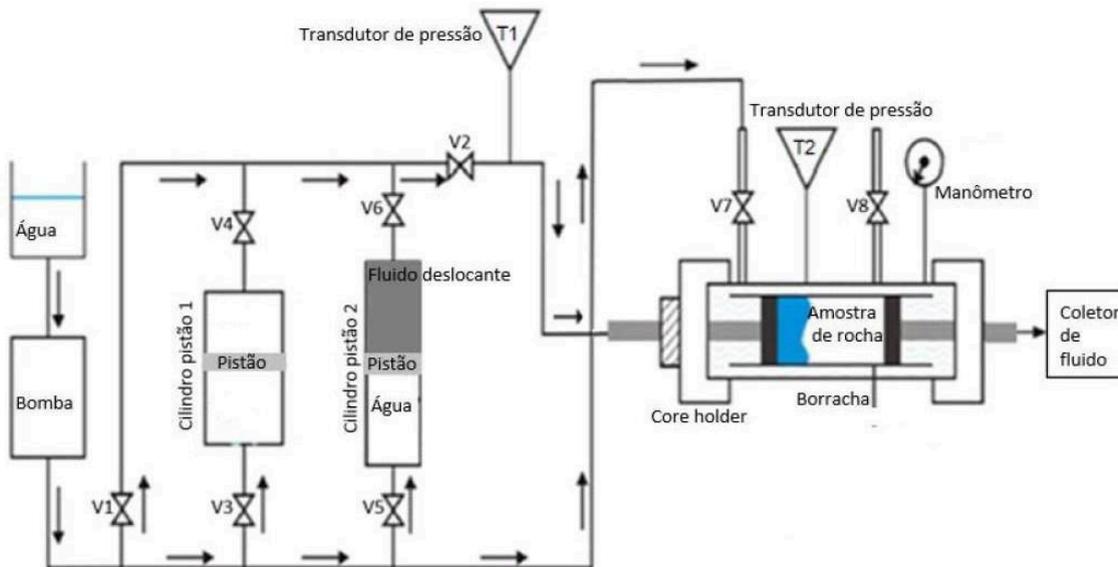


Figura 19. Esquema da bancada de experimento em escoamento em meios porosos. Fonte: Adaptado de Maia e Romero (2017).

4.3.4 Procedimento de medição da permeabilidade

Para realização do teste de permeabilidade, a amostra de testemunho foi confinada dentro da borracha de vedação do *core holder*. Esta foi colocada entre as linhas sem que haja nenhum espaço entre as linhas de injeção, de maneira que a face da amostra que ficou voltada para baixo durante o procedimento de medição de porosidade ficasse voltada para a entrada da linha de injeção. A medição experimental da permeabilidade de um meio poroso envolve deslocar algum fluido por este meio em vazões diferentes e acompanhar a variação de pressão dessa injeção.

Com base no que já foi dito no tópico anterior, manteve-se o mesmo fluido para realizar o deslocamento, (solução de cloreto de potássio, *KCl*, à 3% em massa). O fluido foi injetado no meio poroso em diferentes vazões e foi registrada a pressão de injeção através do transdutor T1, posicionado antes do testemunho.

Com os dados de vazão e o diferencial de pressão entre as seções de entrada e saída do testemunho é possível determinar a permeabilidade através da lei de Darcy. Para determinar a permeabilidade (k) experimentalmente deve-se obter o coeficiente angular (α) em um gráfico de vazão (q) versus diferencial de pressão (ΔP). Para construir esse gráfico, a solução de *KCl* com viscosidade

($\mu_{KCl} = 0,9869 \text{ g/cm}^3$) foi deslocada através do testemunho com área aberta ao fluxo (A) e comprimento (L). A partir da Equação 3, a permeabilidade é calculada da seguinte maneira:

$$k = \alpha \frac{\mu_{KCl} L}{A} . \quad (10)$$

Para obter os dados usados na construção do gráfico $q \times \Delta P$ foram seguidos os passos:

- Pressurização da câmara com uma vazão de 10 mL/min, por um período de 30 minutos.
- Os experimentos são conduzidos em diferentes vazões (8,5; 9; 9,5 e 10 mL/min), mantendo-se a pressão de confinamento no *core holder* em 2200 psi.
- A célula de transferência número 2 é preenchida com uma solução de KCl à 3%.
- O monitoramento da pressão é realizado através do transdutor T1, seta-se a vazão inicial e é realizada a leitura da pressão a cada 3 minutos no transdutor T1.
- Os dados são coletados utilizando uma tabela do *Excel* para acompanhamento da pressão, esta deve estar variando em um limite de $\pm 0,005 \text{ kgf/cm}^2$ (resolução do transdutor).
- Após a pressão convergir, isto é, manteve-se constante por 3 medidas consecutivas, troca-se o valor da vazão na bomba.
- Os valores de vazão são definidos de forma decrescente e a convergência dos valores de pressão ocorrem entre 15 e 20 minutos aproximadamente.
- Com os dados coletados, a bomba opera por 30 minutos injetando água destilada para remover a solução salina do testemunho a uma vazão de 10 mL/min.
- No final do experimento, a bomba é desligada, as válvulas fechadas, o *core holder* é despressurizado.
- O período de tempo total para montagem da bancada experimental e realização do teste é de aproximadamente 4 (quatro) horas.

4.3.5 Procedimento de saturação do testemunho com óleo

A saturação do testemunho visa preencher seus poros com o óleo que posteriormente será deslocado pela injeção de água ou da emulsão. Inicialmente, as rochas foram mantidas em uma estufa a 110 °C por 24 horas. Após esse período, os testemunhos foram transferidos para um dessecador e mantidos por 2 horas para resfriamento. Após isso, os testemunhos foram pesados em uma balança analítica obtendo o valor de massa seca antes da saturação ($m_{\text{óleo1}}$). Nessa etapa, foram repetidas as medidas de comprimento e diâmetro da rocha. Todas as medidas foram feitas em triplicata.

Após o passo anterior, foram seguidas as etapas conforme procedimento para saturação do testemunho com a solução de KCl para medição da porosidade, apenas substituindo a solução pelo óleo de saturação.

Ao encerrar o 6º ciclo, a rocha foi retirada do dessecador, o excesso de óleo foi removido com papel toalha e a massa saturada ($m_{\text{óleo2}}$) foi obtida por meio da balança analítica. O procedimento foi realizado em triplicata. Após a saturação, o testemunho foi recolocado no béquer preenchido com óleo para garantir sua integridade.

A massa de óleo que satura o meio poroso ($m_{\text{óleosat}}$) pode ser determinada utilizando a Equação 11:

$$m_{\text{óleosat}} = m_{\text{óleo2}} - m_{\text{óleo1}}, \quad (11)$$

Para determinar o volume de óleo que satura o meio poroso ($V_{\text{óleo}}$), aplica-se a Equação 12:

$$V_{\text{óleo}} = \frac{m_{\text{óleosat}}}{\rho_{\text{óleo}}}, \quad (12)$$

sendo $\rho_{\text{óleo}}$ a massa específica do óleo.

Para determinar a saturação de óleo do testemunho ($Sat_{\text{óleo}}$), basta dividir o volume de óleo que o satura pelo volume poroso do mesmo (V_p), conforme a Equação 13:

$$Sat_{\text{óleo}} = \frac{V_{\text{óleo}}}{V_p} \quad (13)$$

4.3.6 Recuperação do óleo

Posteriormente a saturação da amostra, que teve como objetivo agregar óleo no interior dos poros da rocha, foram realizados os procedimentos de recuperação de óleo, baseando-se na metodologia de Guillen; Carvalho; Alvarado (2012).

Para fins de comparação, inicialmente foi injetado água destilada simulando a injeção de água. O volume de água injetado é 2 vezes o volume poroso do testemunho. Em um segundo momento é efetuada a troca de água pela emulsão através da alteração do caminho das linhas da bancada de escoamento. A injeção de água ocorreu pelo caminho da V1 e V2,

Após o período estipulado, foi injetado o volume de emulsão através do destino pertinente ao conjunto de cilindro-pistão menor, a água do tanque, passa pela bomba e segue para a válvula V5, que impulsiona a emulsão contida na parte superior do cilindro em direção ao testemunho pela válvula V2.

Para todos os experimentos de injeção, a vazão utilizada foi $q_{inj} = 0,25$ mL/min. Os fluidos produzidos na saída do *core holder* foram coletados em tubos de centrífuga cônicos posicionados próximo à saída do sistema. Inicialmente os tubos secos foram pesados e foram registrados seus valores de massa.

Cada tubo permaneceu coletando fluidos no experimento pelo tempo equivalente ao necessário para se injetar um determinado volume poroso, de acordo com o volume poroso de cada do testemunho. Quando esse tempo foi atingido, o tubo foi retirado do suporte e substituído pelo próximo, que estava reservado em um dessecador.

A pressão do transdutor T1 foi anotada a cada 2 minutos de teste. Os tubos com fluido coletados foram pesados e o valor de sua massa anotado. Estes foram vedados e armazenados em um suporte para aguardar a separação das fases produzidas.

A partir do momento em que o óleo deixou de ser produzido em volume considerável na saída de fluidos, manteve-se o experimento pelo tempo equivalente ao de injeção de pelo menos 2 volumes porosos do testemunho e, após esse passo, o mesmo foi encerrado.

Com as coletas finalizadas, a bomba foi desligada, as válvulas fechadas, o *core holder* foi despressurizado, o testemunho foi retirado e pesado, obtendo a massa pós recuperação registrada.

Ao final dos experimentos foi comparado o fator de recuperação de óleo pela injeção de água com a injeção de emulsões. Com este passo, espera-se que a injeção de emulsões recupere um volume maior de óleo quando comparada com a injeção de água.

5 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados, divididos em três categorias:

- Síntese das emulsões;
- Caracterização da emulsão selecionada;
- Recuperação do óleo através da injeção de água e da emulsão.

5.1 SÍNTESE DAS EMULSÕES

Como citado anteriormente, o protocolo de síntese foi definido através de testes preliminares experimentais, tais como: fase oleosa, concentração dos surfactantes Tween 80 e Span 80 (% m/m), taxa de cisalhamento e tempo de agitação (Tabela 9).

Tabela 9 - Parâmetros da síntese.

Parâmetros experimentais	Valores
A – Teor de água (% m/m)	90%
B – Concentração de Surfactante (% m/m)	0,20%, 0,30%, 0,40% e 0,50%
C – Taxa de cisalhamento (Turrax)	10.000 rpm e 24.000 rpm
D – Tempo de agitação	5 min e 1 min
E – Temperatura	25±2°C

Fonte: Autor

Inicialmente foi sintetizada uma emulsão na qual se observou a formação de três regiões, uma destas sendo a região aerada. A presença da região areada impossibilitou a análise das características da emulsão (Figura 20).

A produção de espuma durante a produção da emulsão pode provocar transbordamento do fluido no recipiente, provocando perda de material, reagentes, além de provocar futuros problemas durante seu bombeamento e injeção, inviabilizando o seu uso. Portanto, foram realizados testes para averiguar o fator causador da espuma, neste processo um total de 8 emulsões foram sintetizadas (Tabela 10).

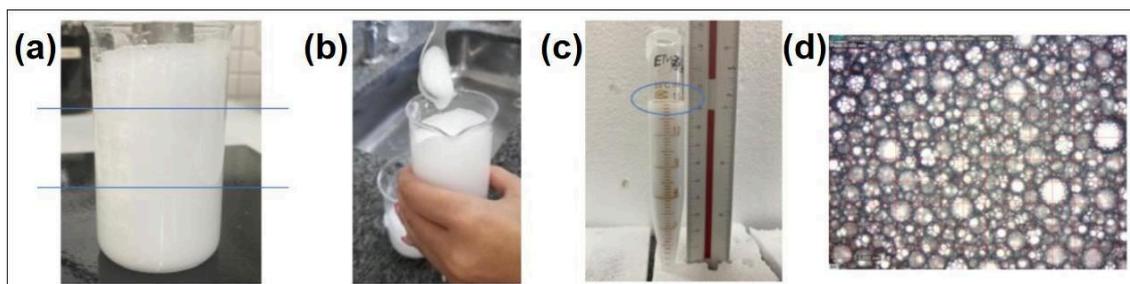


Figura 20. Formação da região aerada na amostra de emulsão: (a) Formação de três regiões; (b) Descarte de material; (c) Região aerada formada no tubo de centrifuga; (d) Análise da emulsão no microscópio.

Tabela 10 - Parâmetros da síntese de cada emulsão.

Nome da amostra	Fase oleosa	Concentração de Surfactantes (% m/m)	Taxa de cisalhamento (rpm)	Tempo (min)
EM1	Óleo mineral	0,50%	10.000	1
EM2	Óleo parafínico	0,50%	10.000	1
EM3	Óleo mineral	0,50%	24.000	5
EM4	Óleo parafínico	0,50%	24.000	5
EM5	Óleo parafínico	0,20%	10.000	1
EM6	Óleo parafínico	0,30%	10.000	1
EM7	Óleo parafínico	0,40%	10.000	1
EM8	Óleo parafínico	0,50%	10.000	1

Fonte: Autor

A primeira alteração foi a substituição do óleo parafínico por um óleo mineral. Nesta análise, avaliou-se também se o aumento na rotação durante a emulsificação da dispersão teria alguma influência na formação da espuma. Optou-se por comparar a taxa utilizada de 10.000 rpm em 5 minutos para 24.000 rpm em 1 minuto.

Os resultados das emulsões (EMU1, EMU2, EMU3 e EMU4) mostraram que durante a emulsificação das 4 amostras foi visualizada a região aerada para ambos óleos e ambas rotações, visualmente a EMU2 formou um volume menor de espuma (Figura 21). O que realmente foi observado é que, na rotação de 24.000 rpm (EM3 e EM4), a espuma diminuía mais rápido do que na rotação de

10.000 rpm. Este resultado foi irrelevante, visto que o tempo para a redução do volume da espuma, é de aproximadamente 30 minutos e a injeção ocorre após 24 horas da síntese.

Neste caso, optou-se por sintetizar a emulsão a uma taxa de 10.000 rpm durante 5 minutos para realização dos testes de caracterização e para não haver perda do material, como mencionado anteriormente.

Continuando à procura de formas de reduzir a região aerada, foram realizados alguns testes com a concentração da mistura dos surfactantes Span 80 e Tween 80. Todos os demais parâmetros foram mantidos fixos, a rotação em 10.000 rpm a 5 minutos e inclusive o HLB foi mantido em 10. Foram sintetizadas 4 amostras com concentrações variando entre 0,20 a 0,50% (EM5, EM6, EM7 e EM8) (Figura 22).

A amostra EMU8 tem os mesmos parâmetros da EMU2, porém a síntese foi repetida para comparação da influência da concentração na formação da espuma com as demais.

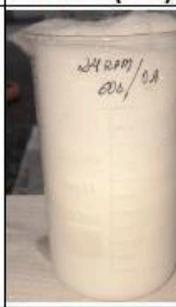
Emulsão	Início (t=0)	Final (t=30 min)	Emulsão	Início (t=0)	Final (t=30 min)
EMU1			EMU3		
EMU2			EMU4		

Figura 21. Resultados para as emulsões EM1, EM2, EM3 e EM4 com a comparação da fase oleosa (óleo mineral e parafínico) e da taxa de cisalhamento (10.000 e 24000 rpm) para análise da região aerada. Fonte: Autor.

A concentração em que menos espuma foi formada foi a de 0,40 %m/m (EM7), e nesta concentração foi realizado uma mistura dos surfactantes. Com este método, ocorre a mistura dos dois surfactantes antes da adição do óleo e da água, simultaneamente, antes da agitação. As amostras EM5, EM6 e EM8 apresentaram um volume de espuma acima e/ou transbordou do béquer, por este motivo foram descartadas.

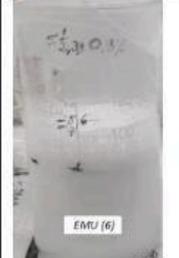
Emulsão	Início (t=0)	Final (t=30 min)	Emulsão	Início (t=0)	Final (t=30 min)
EMU5			EMU7		
EMU6			EMU8		

Figura 22. Resultados para as emulsões EM5, EM6, EM7 e EM8 com variação da concentração de surfactantes (0,20, 0,30, 0,40 e 0,50 %m/m) para análise da região aerada. Fonte: Autor.

A partir dos resultados preliminares, foi escolhida a emulsão EM7, composta por 90% de fase aquosa, 10% de fase oleosa e 0,4% de concentração da mistura dos surfactantes, emulsionada na rotação de 10.000 rpm por 5 min.

A emulsão EM7 foi selecionada para os testes de caracterização devido a sua baixa formação de espuma, e por apresentar uma estabilidade adequada para os parâmetros necessários para os testes de recuperação.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES

Definida a emulsão para injeção sendo a EM7, a partir deste momento chamada apenas de emulsão. Prosseguiu-se com os testes de caracterização.

5.2.1 Teste para determinar o tipo de emulsão

A Figura 23 evidencia o momento em que se gotejou uma gota da formulação em um béquer com água destilada. A gota se dispersa rapidamente, confirmando que a fase externa é aquosa e se misturou mais facilmente com a água do béquer. Portanto a emulsão é classificada como uma emulsão óleo em água (O/A).



Figura 23. Teste de gota da emulsão. Fonte: Autor

5.2.2 Testes de estabilidade das emulsões

A análise da estabilidade das emulsões baseou-se inicialmente em seu comportamento instantâneo, ou seja, se a emulsão teve quebra imediatamente após se cessar o fornecimento de energia (saída do Turrax). Se ocorrer essa quebra a emulsão é considerada instável, pois não será possível a sua caracterização adequada.

Para avaliação da redução da espuma da emulsão foi utilizado um gráfico da porcentagem da redução do volume de espuma *versus* o tempo (Figura 24). O acompanhamento da espuma revela que, com aproximadamente 160 minutos após a saída do Turrax, a redução do volume da espuma começa a estabilizar, ou seja, após uma rápida diminuição da região aerada, o volume de espuma em relação ao volume inicial é a mesmo e se mantém constante em 55%.

Após o preparo da emulsão, esta foi alocada em tubos centrífugos graduados de 15mL, lacrados com plástico filme a temperatura do ambiente para acompanhamento diário da estabilidade.

Para avaliação da estabilidade física da emulsão, ou seja, estabilidade visual, analisou se haveria a separação de água da emulsão, sedimentação, ou a separação do óleo, cremação, por um período de 32h, porém não foi observada esta alteração (Figura 25). A emulsão não apresentou separação de fases visual durante o tempo analisado, apenas uma pequena formação de espuma que corresponde a 1% do volume total do fluido, e devido a isto, esta foi submetida aos testes de caracterização.

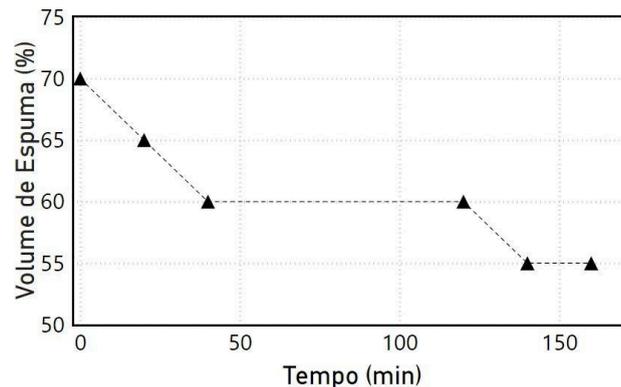


Figura 24. Gráfico da redução do volume de espuma no decorrer do tempo de 160 min. Fonte: Autor.

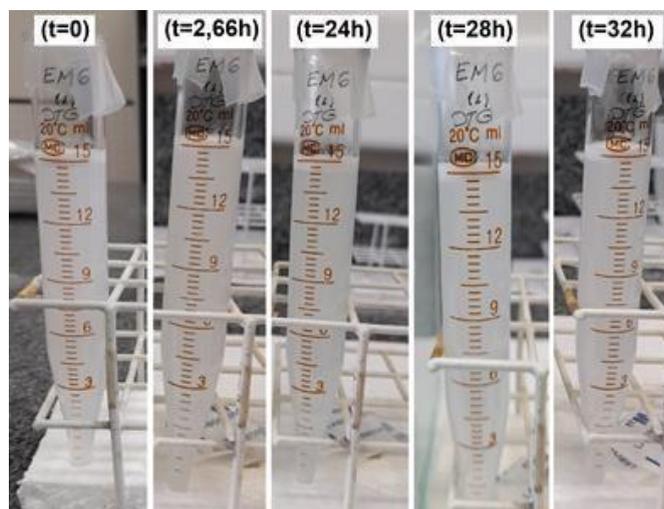


Figura 25. Análise da estabilidade, análise no tempo de injeção. Fonte: Autor.

5.2.3 Reologia da emulsão

A Figura 26 mostra os 39 pares de pontos formando a curva de escoamento da emulsão, em temperatura de 25 °C, e o respectivo ajuste do modelo reológico de Ostwald de Waele.

A curva referente ao modelo reológico empírico e ajustou bem aos dados experimentais, com coeficiente de determinação resultante do ajuste foi 0,9984, indicando que o modelo pode, estatisticamente, representar o comportamento reológico da emulsão (Tabela 11). O índice de comportamento ($n=0,6798$) evidencia que o fluido é pseudoplástico.

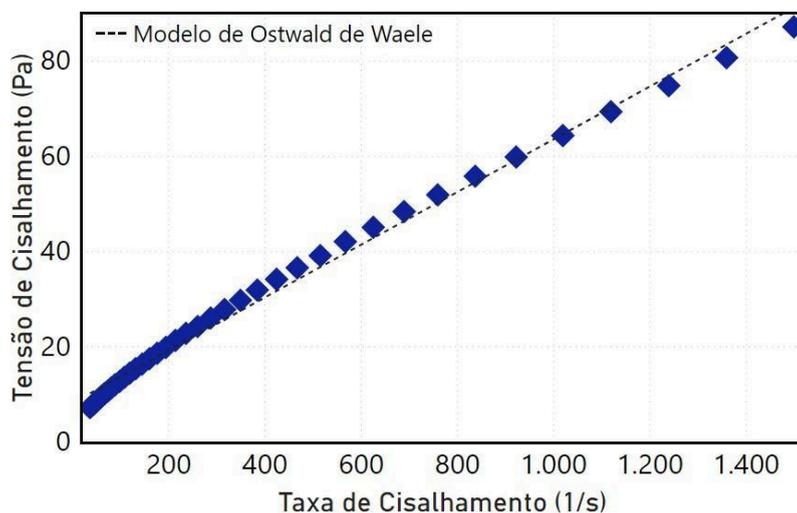


Figura 26. Curva de escoamento da emulsão, em temperatura de 25°C. Fonte: Autor.

Tabela 11 - Índice de consistência (K), índice de comportamento (n), viscosidade aparente média (η_a) obtidos do ajuste das curvas de fluxo ao modelo de Ostwald de Waele.

K (mPa.s ⁿ)	n	R ²	η_a a 200 s ⁻¹ (mPa.s)	Comportamento
0,5677	0,6798	0,9984	98,47	Pseudoplástico

Fonte: Autor

A curva de viscosidade da emulsão, construída a partir dos dados de viscosidade aparente fornecidos pelo reômetro em cada taxa de deformação testada, está representada na Figura 27. O comportamento da curva mostra um decréscimo da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento, o que remete a um comportamento pseudoplástico.

A viscosidade aparente variou entre 190 mPa.s e 58 mPa.s. A viscosidade aparente média foi 98,47 mPa.s. E a partir deste resultado é possível calcular a razão de viscosidades óleo-fluido deslocante (Tabela 12).

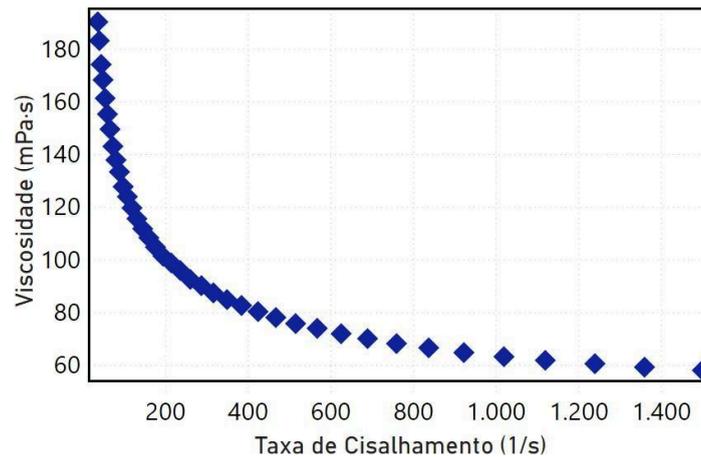


Figura 27. Curva da viscosidade com a taxa de cisalhamento da emulsão, em temperatura de 25°C.

Fonte: Autor.

Tabela 12 - Dados dos fluidos injetados para os experimentos de deslocamento de óleo.

Fluido injetado	Viscosidade, cP	Razão de viscosidades
Água destilada	1	126
Emulsão	98,47	1,29

Fonte: Autor.

5.2.4 Análise microscópica

A microscopia evidenciou a formação de uma emulsão formada por uma fase interna (dispersa), óleo, com gotas de diferentes tamanhos, e outra externa (contínua), água, ou seja, uma emulsão polidispersa.

A presença dos surfactantes Tween 80 e Span 80 é visualizada na fase externa das gotículas, formando uma interface entre fases. É possível concluir que os surfactantes utilizados foram eficazes na formação e estabilização das gotas.

Com a análise microscópica foi possível verificar o tamanho e a distribuição das partículas da fase dispersa (Tabela 13), através de imagens ampliadas por meio de um conjunto de lentes de 10x (Figura 28.a) e 40x. (Figura 28.b).

Após realizadas todas as medições referentes aos diâmetros de bolha através do ImageJ, os valores foram reunidos em histogramas para ser melhor contabilizados e para o cálculo do valor médio do diâmetro $D_{méd}$. Para determinar

primeiramente a média do diâmetro de cada intervalo, foi multiplicado o resultado pela frequência absoluta do intervalo.

Os resultados foram coletados em 0h, 2,6h, 24h, 28h e 32h. A escolha do intervalo de tempo foi baseada, como na análise de estabilidade, no tempo em que a amostra é preparada até o final do experimento de injeção no meio poroso (Tabela 13).

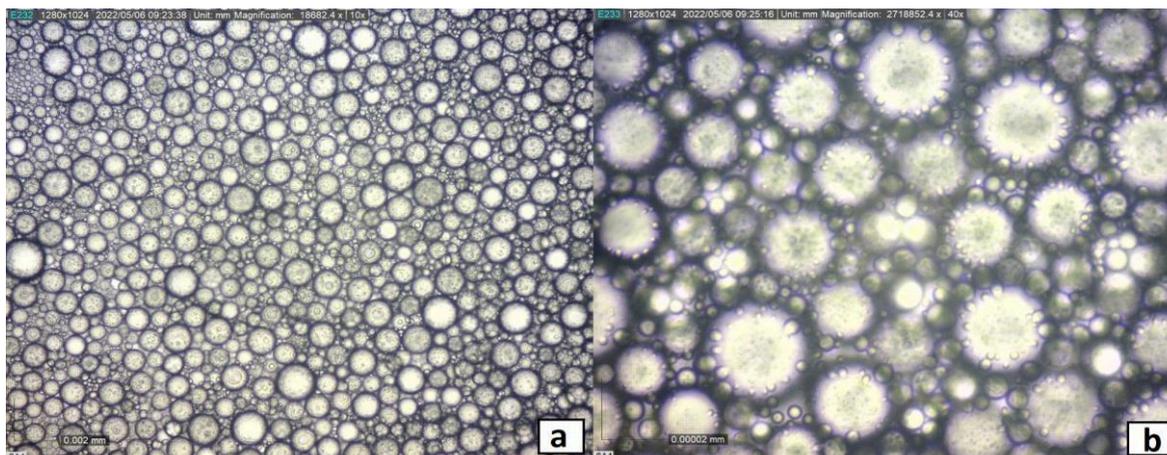


Figura 28. Screenshots do Microscópio da amostra após saída do Turrax: (a). Lente 10x (b) Lente 40x. Fonte: Autor.

Tabela 13 - Mapeamento e contabilização da DTG no ImageJ.

Intervalo de tempo	$D_{méd}(\mu\text{m})$	Desvio Padrão
Inicial (0h)	26,531	0,33
Estabilização da espuma (2,6h)	25,310	0,41
Início da injeção (24h)	20,241	0,15
Durante a injeção (28h)	20,420	0,71
Final da injeção (32h)	27,262	0,09

Fonte: Autor.

As emulsões apresentaram uma dispersão com valor central próximo à faixa de 20-27 μm . Essa análise foi realizada desta maneira, pois é uma característica geral de uma DTG de emulsão polidispersa, possuir gotas com tamanhos consideravelmente diferentes umas das outras.

A análise ocorreu de maneira conjunta com outro equipamento, que será abordado na próxima seção, onde será melhor discutido.

5.2.5 Determinação no tamanho de gotas (DTG)

De forma a complementar a análise microscópica, foi utilizado o analisador de partículas Mastersizer 2000, Malvern Instruments na mesma amostra de emulsão no mesmo intervalo de tempo descrito na Tabela 8.

Os resultados obtidos são representados na tabela 14.

Tabela 14 - Resultados da análise do tamanho de gotas da emulsão no Malvern.

Amostra	D(0,1) μm	D(0,5) μm	D(0,9) μm	D(3,2) μm	D(4,3) μm
Emulsão (0h)	8,939	32,642	68,312	19,070	36,081
Emulsão (2,6h)	3,061	8,403	64,229	2,317	18,000
Emulsão (24h)	0,201	2,171	5,071	0,581	2,413
Emulsão (28h)	0,197	2,118	5,028	0,567	2,377
Emulsão (32h)	0,594	11,933	31,020	1,361	13,901

Fonte: Autor

Os resultados foram considerados satisfatórios e coerentes visto que os parâmetros considerados mais importantes foram atingidos: Residual: < 1%; Obscuridade: entre 10 e 20%; e reprodutibilidade dos gráficos das distribuições obtidas após minutos dentro do equipamento, isto é, as distribuições obtidas em análises posteriores a 5 e 10 minutos dentro do equipamento de uma mesma amostragem foram semelhantes às analisadas imediatamente (em torno de 1 minuto de mistura), salvo a diminuição do diâmetro de gotas esperado pela coalescência.

Desse modo, foi possível determinar o diâmetro de partículas na faixa de 0,02 a 2000 μm pela incidência da radiação laser em uma célula contendo a amostra dispersa de gotas de emulsão O/A. Todas as amostras se enquadram nas margens dos parâmetros qualidade da análise (obscuridade e residual).

Em ambas análises de diâmetro a determinação do tamanho de gotas teve o mesmo comportamento. No tempo de 0 horas, ou seja, logo após saída do Turrax, o diâmetro atingiu o maior tamanho quando comparado com os outros intervalos de tempo analisados. Neste momento a emulsão está em um período de instabilidade, e esta foi a razão de realizar a análise após a saída da agitação.

No intervalo de aproximadamente 160 minutos, a mesma amostra volta para análise no equipamento. Em ambas análises o diâmetro teve um decaimento no tamanho de gotas da fase dispersa. Esse decaimento pode ser devido a redução do volume de espuma, os surfactantes que estavam na interface ar-água na espuma foram deslocados para a interface óleo-água, passando a atuar na estabilização das gotas e resultando em um tamanho de gotas reduzido após este período de aproximadamente de 2 h.

Para os intervalos que ocorreram no tempo de injeção, entre 24 e 28 horas, os diâmetros de gotas atingem tamanhos menores, chegando a um petronasvalor de 2 μm na análise D(0,5). Ao final do experimento, os diâmetros de gotas aumentam, o que significa a ocorrência da coalescência das gotas.

Mesmo com valores distintos da análise no microscópio, as distribuições observadas foram muito parecidas, principalmente no comportamento da redução e aumento no tamanho do diâmetro das gotas durante os intervalos analisados. Na análise microscópica, a leitura das gotas maiores é mais perceptível, ou seja, as gotas menores podem não ser contabilizadas, o que explicaria a diferença entre os valores das duas análises. Portanto, considerou-se a confiabilidade do método satisfatória.

5.2.6 Teste de miscibilidade dos fluidos

A Figura 29 representa o resultado do teste de miscibilidade, é possível observar que, mesmo após a mistura entre a emulsão e o óleo, se formou uma região com duas fases distintas. O teste de miscibilidade feito com agitação manual foi apenas para identificar a miscibilidade entre os fluidos (emulsão e óleo), pois durante o processo de injeção existem outros fatores que podem ocasionar na desestabilização da emulsão.

Portanto, dentro dos termos analisados, a emulsão sintetizada mostrou-se imiscível em meio ao óleo sintético Petronas. Surgindo assim a possibilidade de saturar o meio poroso com este óleo.

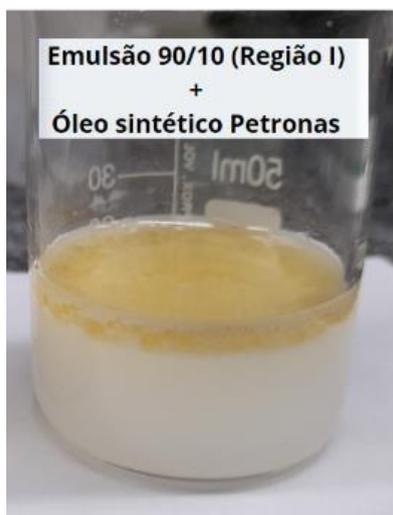


Figura 29. Resultado do teste de miscibilidade. Fonte: Autor.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO MEIO POROSO

5.3.1 Medição da porosidade

Foram obtidos os seguintes dados da amostra do testemunho. A Tabela 15 sintetiza a média dos valores medidos em triplicata. Todos as medidas e o desvio padrão estão listados nas Tabelas A.0.1 a A.0.3 do APÊNDICE A.

Tabela 15 - Descrição das medidas das massas e das dimensões das amostras.

Parâmetro	AM1	AM2	AM3
Massa seca (g)	150,3987	150,493	154,086
Massa saturada (g)	165,5199	167,3127	168,2266
Comprimento (cm)	6,37	6,32	6,29
Diâmetro (cm)	3,68	3,74	3,71

Fonte: Autor.

Pelas informações obtidas no teste de porosidade, podemos obter a massa da água através da seguinte operação: $m_{sat} - m_{sec}$. Utilizando algumas correlações matemáticas, chegamos ao volume de poroso, que pode ser encontrado dividindo a massa da água pela massa específica da solução de saturação. Foi considerada a viscosidade da solução de KCl como a viscosidade da água. Definindo o volume total como sendo a área *versus* o comprimento, e utilizando os dados da Tabela 15, tem-se os seguintes resultados (Tabela 16).

Tabela 16 - Dados obtidos de porosidade da amostra de rocha.

Parâmetro	AM1	AM2	AM3
Massa da água (g)	15,1212	16,8196	14,1398
Volume total (mL)	67,7524	69,4305	67,9968
Volume poroso (mL)	15,3219	17,0429	14,3275

Fonte: Autor.

Portanto, através dos valores acima, conclui-se que as porosidades das amostras analisadas estão entre 21 a 25% (Tabela 17). Esses valores são condizentes com os valores informados pelo fornecedor da amostra, e o resultado é satisfatório, visto que, os valores de porosidade são maiores do que os valores frequentemente encontrados nos reservatórios de petróleo.

Tabela 17 - Porosidade dos testemunhos utilizados nos experimentos.

Propriedades	AM1	AM2	AM3
Porosidade (ϕ), %	24,38	24,55	21,07

Fonte: Autor

5.3.2 Medição da permeabilidade

Como descrito na Seção 4.3.4, o fluido foi injetado no meio poroso em diferentes vazões, as vazões utilizadas foram 10; 9,5; 9 e 8,5 mL/min e foi registrado o diferencial da pressão de injeção, medido através do transdutor T1 em kgf/cm². Os valores de vazão foram convertidos para m³/s e os dados de pressão para Pa (Tabela 18).

Tabela 18 - Dados de vazão e diferencial de pressão para os testemunhos utilizados.

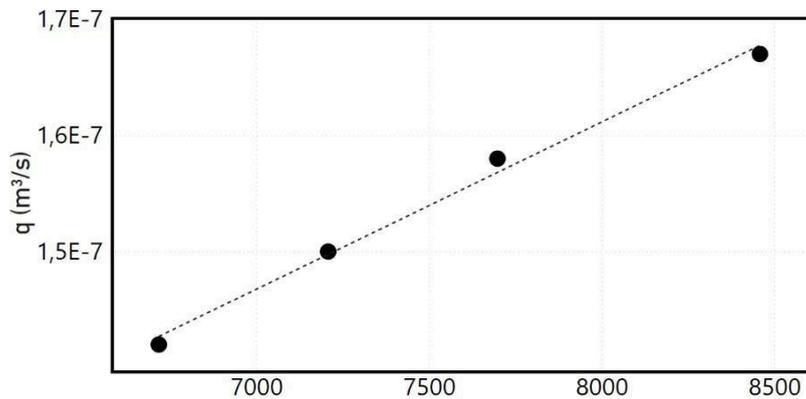
Vazão (m³/s)	ΔP (Pa)
--------------------------------	-----------------------------------

Com dados da Tabela 18 e das características físicas dos testemunhos detalhadas na seção 4.3.1, é possível construir uma curva Q-P (vazão x ΔP) para cada amostra (AM1, AM2 e AM3).

A permeabilidade da AM1 é determinada pelo coeficiente angular da linha de tendência formada por esta curva (Figura 30). A reta que melhor ajusta os dados (por mínimos quadrados), com R^2 igual a 0,9927, é $y = 1x10^{-11}x + 5x10^{-8}$ e possui um coeficiente angular (α) = $1x10^{-11}$.

Sendo $\alpha = q \text{ — } (\frac{m^3}{s})$, substituímos na equação $k = \alpha \frac{\mu_{KCl} L}{\Delta p}$, detalhada na

Equação 10, pag. 60, ainda, considerando a viscosidade da solução de KCl como a viscosidade da água, obtém-se a permeabilidade da AM1 é $k_{AM1} = 606,83 \text{ mD}$.



	AM1	AM2	AM3
$1,42 \times 10^{-7}$	8458,24	63179,34	9316,32
$1,58 \times 10^{-7}$	7698,22	60752,19	8605,33
$1,50 \times 10^{-7}$	7207,89	59697,98	8164,036
$1,42 \times 10^{-7}$	6717,56	57589,55	7502,08

Fonte: Autor

Figura 30. Variação da vazão (q) com o diferencial de pressão (ΔP) aplicado para cálculo do coeficiente da permeabilidade da AM1. Fonte: Autor.

O mesmo procedimento foi aplicado para determinação da permeabilidade das outras duas rochas. Para amostra AM2, Figura 31, a reta que melhor ajusta os dados é $y = 5x10^{-12}x + 5x10^{-8}$, com R^2 igual a 0,9847, e possui um coeficiente angular (α) = $5x10^{-12}$. Aplicando na Equação 10, a permeabilidade da AM2 é $k_{AM2} = 291,45 \text{ mD}$.

Para amostra AM3, Figura 32, a reta que melhor ajusta os dados é a $y = 1x10^{-11}x + 4x10^{-8}$, com R^2 igual a 0,9949, e possui um coeficiente angular (a) $= 1x10^{-11}$. Aplicando na Equação 10, a permeabilidade da AM3 é $k_{AM3} = 589,56 \text{ mD}$.

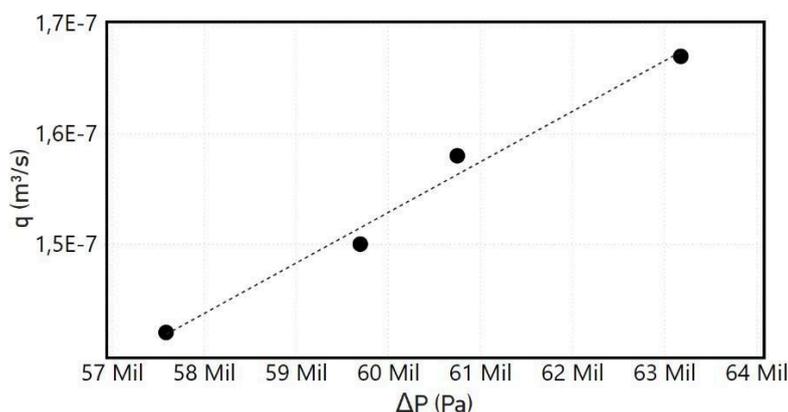


Figura 31. Variação da vazão (q) com o diferencial de pressão (ΔP) aplicado para cálculo do coeficiente da permeabilidade da AM2. Fonte: Autor.

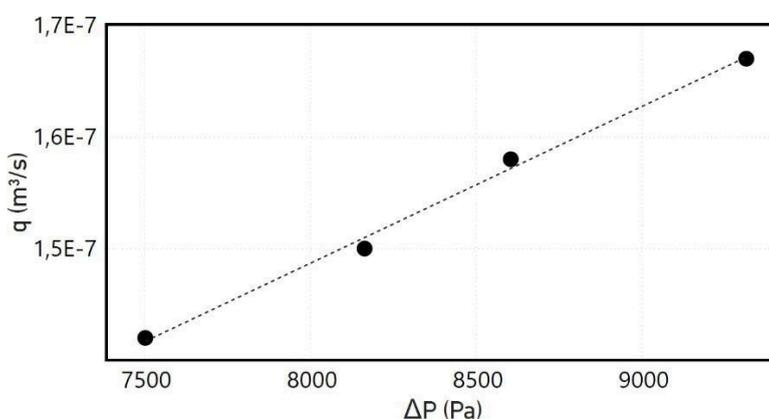


Figura 32. Variação da vazão (q) com o diferencial de pressão (ΔP) aplicado para cálculo do coeficiente da permeabilidade da AM3. Fonte: Autor.

Todos os valores medidos nos procedimentos de caracterização dos testemunhos estão sumarizados na Tabela 19.

Tabela 19 - Principais dados dos testemunhos rochosos aplicados nos testes

Propriedades	Unidade	AM1	AM2	AM3
Comprimento (L)	cm	6,37	6,32	6,29
Diâmetro (d)	cm	3,68	3,74	3,71
Massa seca (m_{sec})	g	150,3987	150,4931	154,0868
Massa saturada (m_{sat})	g	165,5199	167,3127	168,2266
Volume total (V_T)	cm^3	67,75	69,43	67,99
Volume poroso (V_p)	cm^3	15,32	17,04	14,33
Porosidade (ϕ)	%	22,61	24,55	21,07
Permeabilidade ao KCl (k)	mD	606,83	291,45	589,56

Fonte: Autor.

Os valores de porosidade medidos estão condizentes com as informações descritas pela fornecedora. Também todos os testemunhos demonstraram valores dentro da faixa de permeabilidade informado.

5.4 RECUPERAÇÃO DO ÓLEO

A partir dos resultados obtidos durante a caracterização destas emulsões, foi selecionada para injeção na bancada *core-holder*, a amostra composta por 90% de fase aquosa, 10% de fase oleosa e 0,4% de concentração da mistura dos surfactantes, emulsionada na rotação de 10.000 rpm por 5 minutos. Essa emulsão foi utilizada nos experimentos de recuperação de óleo.

Todos os experimentos, ocorreram nas mesmas condições de pressão de confinamento (2200 psi) e vazão de injeção (0,25 mL/min) Foram realizados três experimentos de injeção para recuperação de óleo. No experimento 01, foi injetada apenas água destilada em uma amostra de arenito. No experimento 02, além da injeção de água, injetou-se a emulsão sintetizada em uma amostra de rocha carbonática. No experimento 03, também se injetou água seguida de emulsão, porém a rocha utilizada foi um arenito (Tabela 20).

Tabela 20 - Dados para realização dos experimentos de recuperação.

Experimento	Fluido injetado	Testemunho
01	Água destilada	Salt Wash $\phi = 23\%$ $k = 607$ mD
02	Água destilada + Emulsão.	Indiana $\phi = 25\%$ $k = 291$ mD
03	Água destilada + Emulsão	Castle Gate $\phi = 21\%$ $k = 590$ mD

Fonte: Autor.

Através dos dados obtidos no processo de saturação do meio poroso em óleo, foi encontrado o valor da massa do óleo em cada amostra. O fabricante do óleo detalha que a massa específica do óleo ($\rho_{\text{óleo}}$) é 0,85 g/cm³, com essa informação, calcula-se a saturação de óleo a rocha através da Equação 13, os valores são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Medição de massa após saturação com óleo.

Parâmetro	AM1	AM2	AM3
Massa do óleo (g)	12,6969	13,8633	11,9037
Volume de óleo (mL)	14,9375	16,3098	14,0044
Saturação (%)	97,49%	95,70%	97,74%

Fonte: Autor.

5.4.1 Experimento 01 – Injeção de água em um meio poroso arenítico

No primeiro experimento realizado foi injetado no meio poroso apenas água destilada. A razão para realizar este teste, foi avaliar o comportamento da injeção e estimar quanto de óleo poderia ser recuperado para, posteriormente, comparar com a injeção de emulsões, verificando assim, a eficácia do método de recuperação por injeção de emulsão.

O processo de injeção de água na amostra arenítica a uma vazão constante de 0,25 mL/min teve duração de 287 minutos. O meio poroso estava saturado de óleo a 97,49%.

As condições de pressão de injeção foram acompanhadas conforme a Seção 4.3.6, e os tubos com os volumes de fluidos foram coletados seguindo a mesma Seção.

A Figura 33 representa o comportamento da pressão de injeção medida do Transdutor 1, posicionado na entrada do *core-holder*, durante o tempo total do experimento. A partir deste gráfico, é possível observar que há um pico de pressão em 5 minutos do início do teste. Nesse momento ocorre o *breakthrough*, caracterizando o primeiro volume de água sendo produzida juntamente com o óleo, ou seja, a água atingiu o plano de saída.

Considerando o tempo necessário para que houvesse o *breakthrough* e dado o comprimento da amostra AM1 (Tabela 19), estima-se que a velocidade média da água no meio poroso seja de 0,021 cm/s.

Essa velocidade de injeção, por sua vez, é a velocidade com que o fluido injetado no poço atravessa o meio poroso, geralmente expressa em metros por pés por segundo (ft/s), convertendo para unidades aproximadamente igual a

0,000688 ft/s ou 59,52 ft/dia. A velocidade de injeção pode variar bastante dependendo das características do poço e das necessidades operacionais.

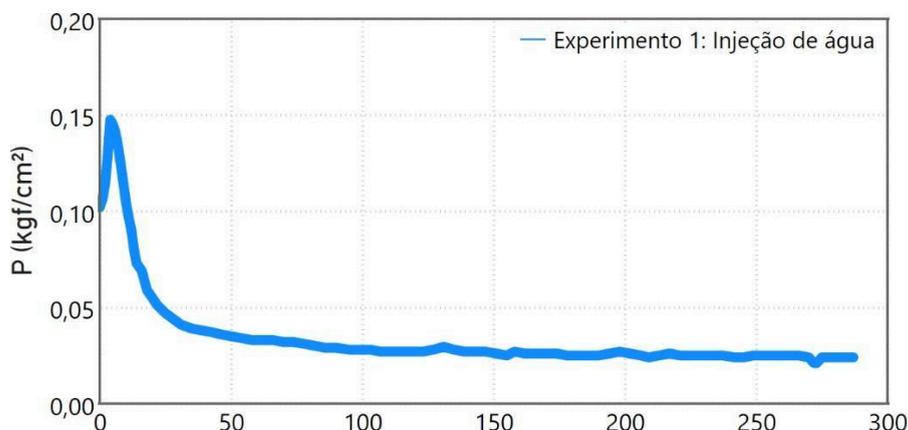


Figura 33. Comportamento da pressão de injeção durante o Experimento 01. Fonte: Autor.

A partir deste momento a água começa a ser produzida conjuntamente com o óleo. Provavelmente, esse momento ocorreu rápido devido às condições do meio poroso, por se tratar de um arenito permeável, os caminhos preferenciais foram ocupados pela água injetada, já que este é um fluido de baixa viscosidade quando comparado com óleo.

Após 22 minutos da queda da pressão, é possível observar uma estabilização da pressão, por volta de 0,032 kgf/cm², e quando o experimento atinge 160 minutos a pressão atinge valores entre 0,027 a 0,024 kgf/cm² até o final do experimento. Ou seja, essa estabilização da pressão pode descrever que o fluxo de água está ocorrendo de maneira mais fácil, e também é uma indicação que o óleo produzido foi recuperado dentro das condições que este método permite, já que esse método tem uma média de recuperação baixa, deixando bastante óleo residual.

Para coleta dos fluidos produzidos na saída do *core holder*, foram posicionados tubos de centrifuga graduados de 15 mL, limpos, secos e pesados anteriormente. Cada tubo permaneceu coletando o fluido por um tempo de 0,25 do volume poroso, no caso da amostra AM1, esse tempo foi de aproximadamente 15 minutos.

A Figura 34 mostra os 16 tubos com os fluidos coletados no experimento 01 em ordem crescente de tempo da esquerda para direita nomeado como V1 a

V16. O fluido amarelado é óleo e o fluido transparente é água. Os fluidos são imiscíveis entre si, e devido a diferença de densidade a água tende a permanecer no fundo dos tubos.

A Figura 34.a mostra os 4 primeiros tubos coletados, onde é possível ver um volume de óleo considerável sendo recuperado no tubo V1, sem a produção de água ocorrendo de forma simultânea, no tubo V2 a água já aparece na coleta, evidenciando o *breakthrough*. Também é possível observar que nos tubos V3 e V4 o volume de óleo produzido reduziu drasticamente.

Nas coletas V5 a V8 a produção de óleo já apresenta uma estabilização. E a partir da Figura 34.b é possível ver que os resultados vistos na coleta corroboram com os dados de pressão coletados.

Após as 8 primeiras coletas finalizadas, e a produção de óleo estabilizada, o experimento foi mantido pelo tempo de injeção equivalente a mais dois volumes porosos, chegando ao total de 4,4 volumes porosos injetados, exatos 75 mL de água, totalizando 16 tubos coletados. Na Figura 34.c e 34.d, há apenas a produção de água nos tubos V9 a V16.

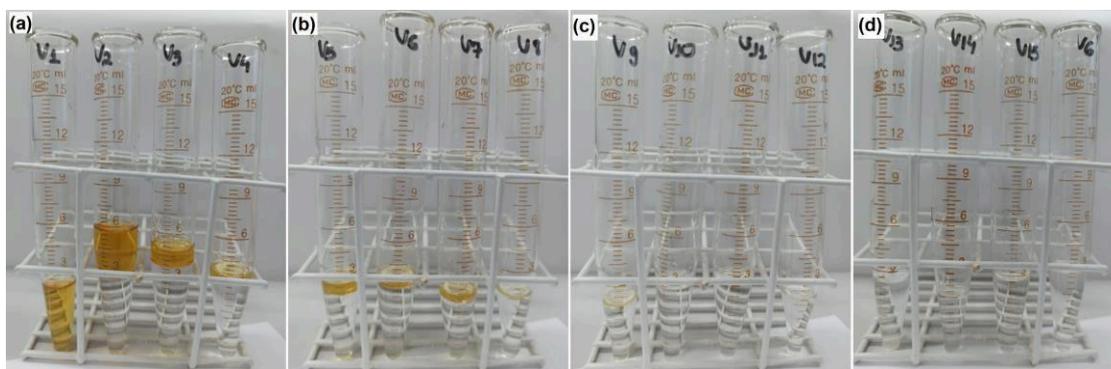


Figura 34. Tubos com os fluidos coletados no primeiro experimento de recuperação realizado: (a) 0 a 75 minutos de experimento; (b) 75 a 150 minutos de experimento; (c) 150 a 225 minutos de experimento; (d) 225 a 287 minutos de experimento. Fonte: Autor.

Com os valores acumulados do volume de óleo recuperado coletados é possível gerar o gráfico que correlacionando em conjunto com curva da pressão de injeção. A partir da Figura 35 e das imagens dos volumes coletados, observamos que após o *breakthrough* o percentual de água que é produzido aumenta e o de óleo diminui.

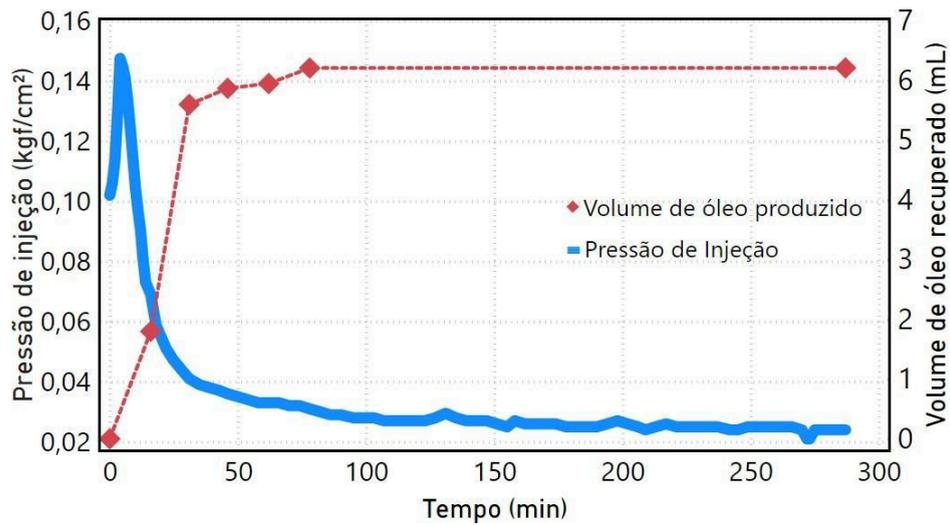


Figura 35. Comparação do acumulado de óleo produzido com a pressão de injeção para o Experimento 01. Fonte: Autor.

O fator de recuperação para esse experimento foi calculado através da Equação 14:

$$f_R = V \frac{V_o}{V_{\acute{o}leo}}, \quad (14)$$

Onde V_o é o volume de óleo medido após a coleta e $V_{\acute{o}leo}$ é o volume de óleo inicialmente no testemunho.

Ao final do experimento de injeção de água, o volume acumulado de óleo recuperado foi de aproximadamente 6,208 mL, com um fator de recuperação de 41,56% (Figura 36).

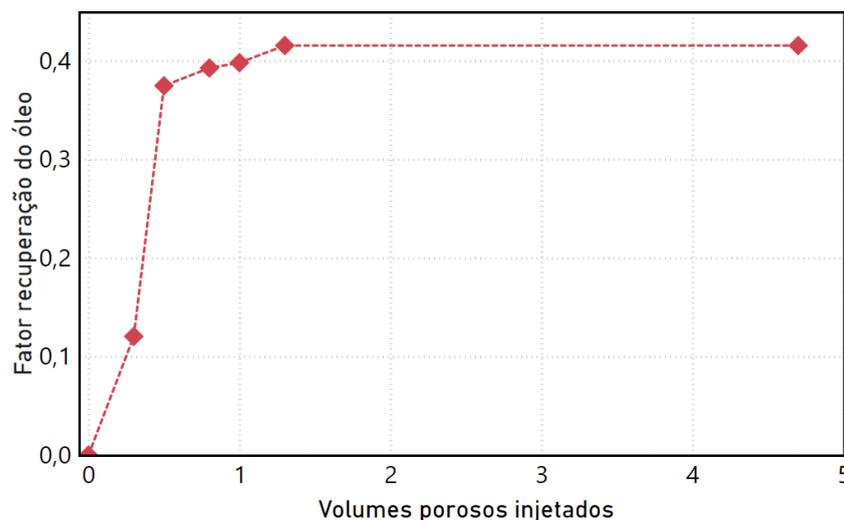


Figura 36. Fator de recuperação para experimento 01 (Injeção de água). Fonte: Autor.

5.4.2 Experimento 02 – Injeção de água e emulsão em um meio poroso carbonático

O segundo experimento baseia-se na injeção de um banco de emulsão logo após a injeção de água no meio poroso. Nesta etapa foi utilizada uma rocha de origem carbonática, com permeabilidade menor que a utilizada no experimento anterior. A finalidade desta alteração é acompanhar como a pressão de injeção iria se comportar quando comparado com o próximo experimento, que será utilizada um meio poroso arenítico.

Como apresentado na Tabela 12, a razão de viscosidades óleo-emulsão é de 1,29. Portanto, o objetivo neste experimento é avaliar como a mudança de fluido injetado irá alterar a pressão de injeção comparando com a curva obtida no experimento anterior, onde foi utilizado apenas água para deslocar o fluido.

Para coleta dos fluidos produzidos na saída do *core holder*, foram posicionados tubos de centrífuga graduados coletando o fluido por um tempo de 0,50 do volume poroso, no caso da amostra AM2, esse tempo foi de aproximadamente 33 minutos em cada coleta.

Este processo de injeção de água destilada seguida de injeção de emulsão deu-se por 463 minutos de duração, a uma vazão constante de 0,25 mL/min. O meio poroso utilizado é uma amostra de rocha carbonática saturada de óleo a 95,70%.

A Figura 37 representa o acompanhamento da pressão de injeção no Experimento 02, no início tem-se a injeção de água até por volta de 212 minutos e logo após trocou-se o para emulsão injetada até o final do teste. Como no experimento anterior, observou-se um pico de pressão de 0,136 kgf/cm² em 6 minutos do início do teste, também um *breakthrough* precoce, mas agora a rocha utilizada é menos permeável, o que pode explicar que *breakthrough* ocorreu um pouco mais tarde.

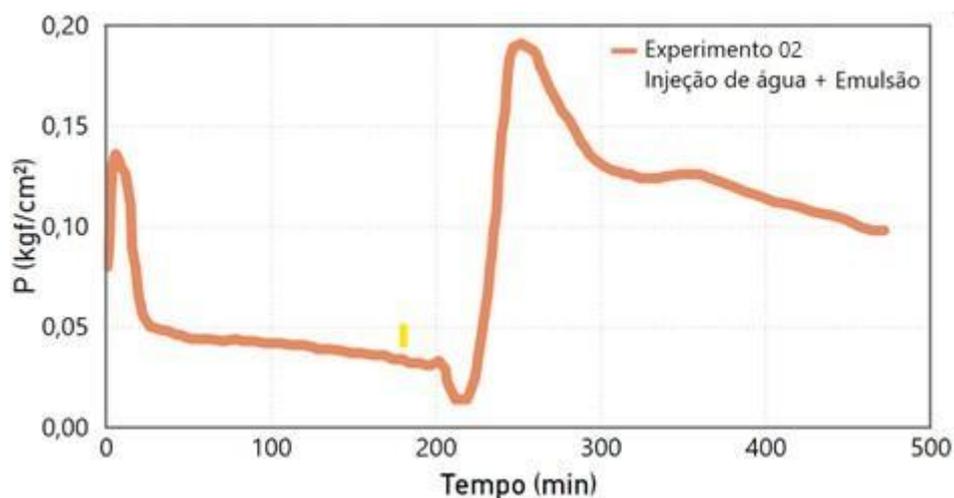


Figura 37. Comportamento da pressão de injeção durante o Experimento 02 – banco de água seguida por banco de emulsão. Fonte: Autor.

Apesar da rocha ter características diferentes da rocha utilizada no experimento anterior, a curva da pressão de injeção de água manteve basicamente o mesmo comportamento. Por volta de 31 minutos da queda da pressão, é possível observar uma estabilização da pressão, por volta de 0,030 kgf/cm², e quando o experimento atinge 202 minutos a pressão tem uma nova queda, atingindo um valor mínimo de 0,012 kgf/cm².

Neste momento, o fluido de injeção foi alterado para emulsão, injetando assim um total de aproximadamente 3 volumes porosos de água. A troca do caminho dos fluidos ocorre realizando o fechamento da válvula V1 e abertura das válvulas V5 e V6 simultaneamente, direcionando o fluxo da bomba para a célula de transferência. Essa perturbação no sistema pode ter causado a queda de pressão ocorrida no tempo de 202 minutos.

Nos próximos pontos dos gráficos, é observado um novo pico de pressão de 0,191 kgf/cm² ocorrendo em 256 minutos. O aumento da pressão é devido a entrada da emulsão no meio poroso. A emulsão é mais viscosa que a água, portanto a bomba precisa de mais trabalho para que o fluxo atravesse o testemunho. O pico de pressão neste ponto é bem maior que o pico de pressão da injeção da água, isso deve-se ao fato que a emulsão atua como um agente de controle de mobilidade, bloqueando parcialmente os poros com maior permeabilidade. Assim, para permitir um deslocamento mais uniforme do óleo,

esta vai bloquear estes poros da rocha e conseqüentemente levar a um incremento rápido da pressão de injeção.

Logo após o pico de aumento da pressão, tem-se a queda devido a produção do óleo, que neste momento começa a ser produzido em um volume considerável. À medida que o experimento tem andamento, o comportamento de diminuição da pressão de injeção segue até 335 minutos, seguido também da diminuição do volume de óleo recuperado.

Por volta de 350 minutos, o experimento atingiu uma estabilização da pressão e uma redução de óleo produzido, o que indica que o fluxo da emulsão não enfrenta maior resistência para atravessar o meio poroso e o óleo passível de recuperação já foi deslocado. O experimento prosseguiu por mais 110 minutos de injeção de emulsão e foi finalizado seguindo os procedimentos citados anteriormente.

A Figura 38 mostra os 14 tubos com os fluidos coletados no experimento 02, em ordem crescente de tempo da esquerda para direita nomeado como V_{E1} a V_{E14} . O fluido amarelado é óleo, o fluido transparente é água, e a dispersão esbranquiçada é a emulsão. Durante as condições de confinamento dentro do *core holder* a emulsão teve uma forte interação com o óleo da amostra.

A Figura 38.a mostra os 6 primeiros tubos coletados, apenas com a injeção de água, onde é possível ver um volume de óleo considerável sendo recuperado no tubo V_{E1} , sem a produção de água ocorrendo de forma simultânea, no tubo V_{E2} a água já aparece na coleta, evidenciando o *breakthrough*. Também é possível observar que nos tubos V_{E3} a V_{E6} o volume de óleo produzido reduziu drasticamente.

Nas coletas V_{E7} a V_{E8} (Figura 38.b) a produção de óleo já apresenta um aumento devido a injeção da emulsão no meio poroso, mostrando que o método foi eficaz em realizar a recuperação do óleo contido no meio poroso. E a partir dos tubos V_{E9} a V_{E12} a produção de óleo tem um decaimento, chegando a produzir apenas emulsão nos tubos V_{E13} e V_{E14} . Mais uma vez, a coleta de fluidos recuperados corrobora com os dados de pressão coletados.

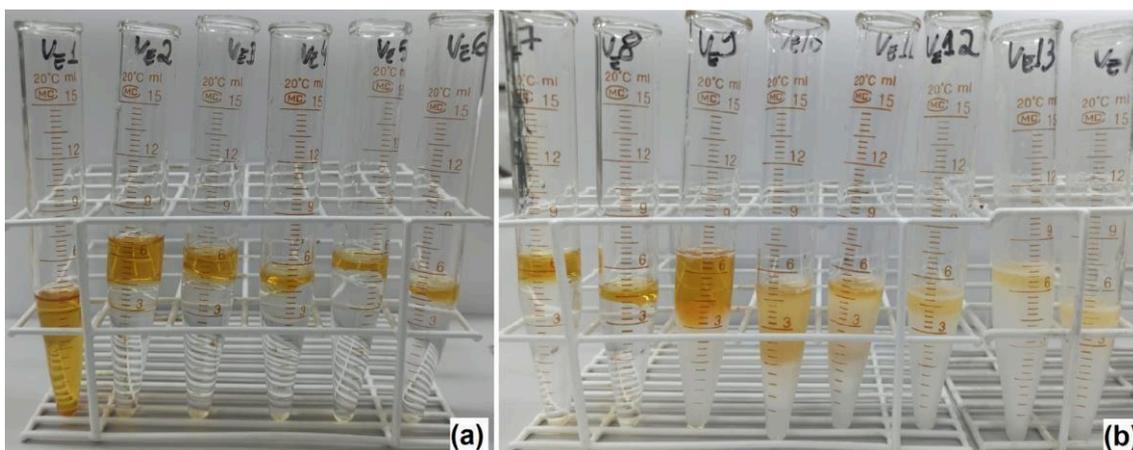


Figura 38. 14 tubos com os fluidos coletados no segundo experimento de recuperação realizado: (a) Injeção de água: 0 a 212 minutos de experimento; (b) Injeção de emulsão: 212 a 463 minutos de experimento. Fonte: Autor.

Após as coletas finalizadas, e a produção de óleo estabilizada, o experimento foi mantido pelo tempo de injeção equivalente a 8 volumes porosos, aproximadamente 116 mL, sendo 53 mL de água e 63 mL de emulsão.

5.4.3 Experimento 03 – Injeção de água e emulsão em um meio poroso arenítico

O terceiro experimento baseou-se na injeção de um banco de emulsão logo após a injeção de água no meio poroso. Nesta etapa foi utilizada uma rocha de origem arenítica, com permeabilidade maior que a utilizada no experimento anterior.

A finalidade da alteração do meio poroso foi acompanhar como a pressão de injeção iria se comportar quando comparado com o experimento 01, que utilizou uma rocha com características parecida, porém injetou-se apenas água. E outra comparação é, acompanhar como a emulsão se comporta em meio poroso com permeabilidade maior, se haverá um incremento no volume de óleo produzido quando comparado com o experimento 02.

Os tubos foram posicionados na saída do *core holder* coletando o fluido por um tempo de 0,50 do volume poroso, no caso da amostra AM3, esse tempo foi de aproximadamente 30 minutos para cada tubo.

Este processo de injeção de água destilada seguida de injeção de emulsão deu-se por 482 minutos de duração, a uma vazão constante de 0,25

mL/min. O meio poroso utilizado é uma amostra de rocha arenítica, saturada de óleo a 97,74%.

A Figura 39 representa o acompanhamento da pressão de injeção no Experimento 03, no início tem-se a injeção de água até por volta de 203 minutos e logo após trocou-se o fluido de injeção para emulsão. Como nos experimentos anteriores, observou-se um pico de pressão em 12 minutos do início do teste (*breakthrough*).

Em torno de 26 minutos até 100 minutos de experimento, a pressão de injeção manteve-se entre de 0,080 a 0,060 kgf/cm², e quando o experimento atinge 200 minutos a pressão tem uma nova queda, atingindo um valor mínimo de 0,036 kgf/cm². Neste momento, o fluido é alterado para emulsão, causando a perturbação e descompressão da pressão de injeção. Ao total, foram injetados aproximadamente 3,5 volumes porosos de água.

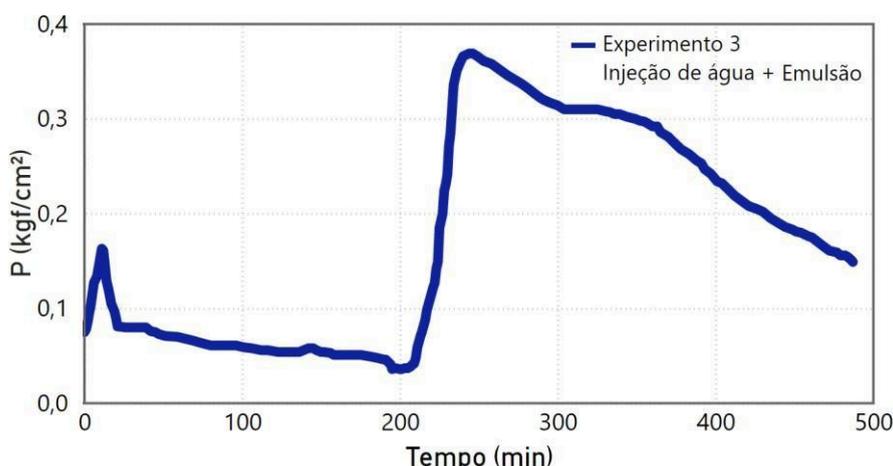


Figura 39. Comportamento da pressão de injeção durante o Experimento 03. Fonte: Autor.

Logo após o início da injeção, ocorre um novo pico de pressão de 0,369 kgf/cm² ocorrendo em 246 minutos. O aumento da pressão, como no experimento anterior é devido a entrada da emulsão no meio poroso. A pressão de injeção nesta amostra teve um pico bem maior, quando comparado com experimento 02. Esse comportamento pode estar associado a permeabilidade desta amostra, maior que a anterior. Provavelmente o tamanho do diâmetro de gotas se assemelhar com as restrições deste testemunho e as gotículas de óleo presentes na emulsão bloquearam os poros de forma mais efetiva.

A pressão tem comportamento similar ao do experimento anterior, após o aumento da pressão, tem-se a queda devido a produção do óleo, este comportamento é esperado, visto que o escoamento da emulsão começa a fluir de maneira mais fácil. À medida que o experimento tem andamento, o comportamento de diminuição da pressão de injeção segue até 304 minutos, se estabiliza até 340 minutos, e depois volta a ter um decréscimo.

Quando o experimento atingiu 6 volumes porosos de injeção de água e emulsão, ocorreu um decaimento da pressão e não existe mais óleo sendo recuperado, o experimento prosseguiu por mais 2,5 volumes porosos de injeção de emulsão.

A Figura 40 mostra os 16 tubos com os fluidos coletados no experimento 02 em ordem crescente de tempo da esquerda para direita nomeado como VE1 a VE16. Também neste experimento, como trata-se dos mesmos fluidos utilizados no experimento anterior, nas mesmas condições de pressão de confinamento e vazão de injeção, também foi observada a interação entre a emulsão e o óleo de saturação.

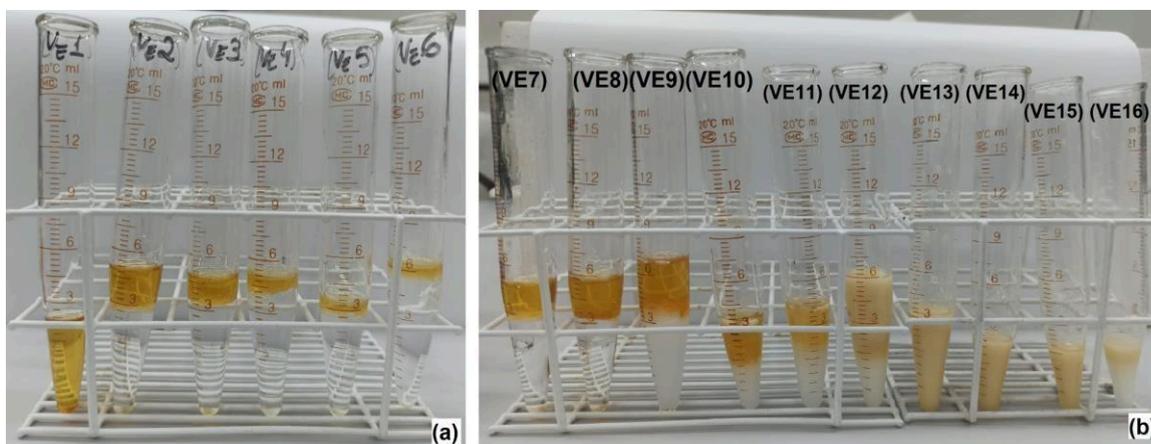


Figura 40. 16 tubos com os fluidos coletados no segundo experimento de recuperação realizado: (a) Injeção de água: 0 a 200 minutos de experimento; (b) Injeção de emulsão: 200 a 340 minutos de experimento; (c) 349 a 482 minutos de experimento. Fonte: Autor.

Após as coletas finalizadas, e a produção de óleo estabilizada, o experimento foi mantido pelo tempo de injeção equivalente a 8,5 volumes porosos, aproximadamente 120,5 mL, sendo 50 mL de água e 71 mL de emulsão.

5.4.4 Análise dos experimentos de recuperação

De forma comparativa, a Figura 41 representa o gráfico do comportamento da pressão de injeção para os três experimentos de recuperação.

Analisando os dados, o comportamento durante a injeção de água para ambos testes apresentou faixas de valores semelhantes. No início de ambos experimentos, ocorre o primeiro pico de pressão, e uma redução drástica até a estabilização. Esse comportamento, como mencionado anteriormente, está relacionado com o *breakthrough*, e com a produção da água juntamente com o óleo recuperado.

Uma outra análise destes dados é que após o início da injeção, ambas curvas dos experimentos 02 e 03 atingem um pico de pressão maior que a da água, devido a entrada da emulsão no meio poroso. Em ambos experimentos de injeção, ocorreu o mesmo comportamento, porém agora, com faixas de valores bem distintos

O experimento 03 atingiu uma pressão de injeção maior que o experimento 02. Como as permeabilidades das amostras utilizadas são bem diferentes (291,45 mD para a amostra AM2 e 589,56 mD para amostra AM3) é possível afirmar que o aumento da permeabilidade pode afetar a alteração na pressão de injeção, tendo em vista que, a emulsão atua como agente de controle de mobilidade.

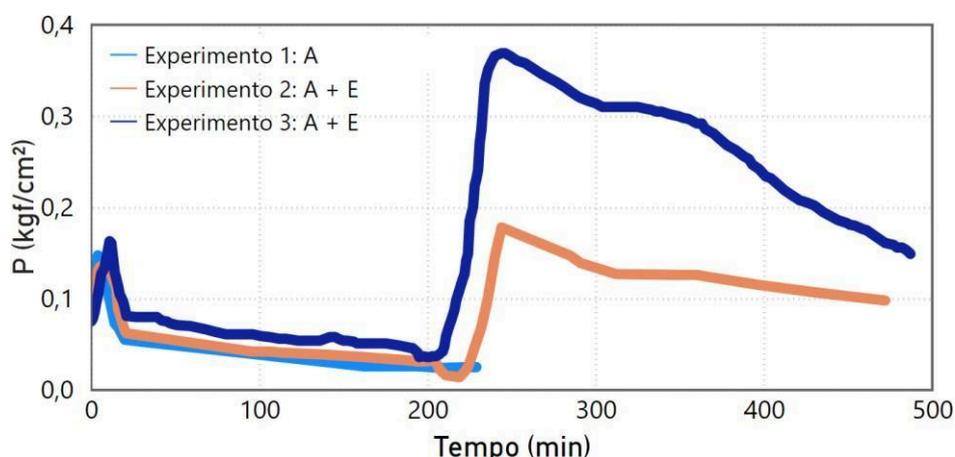


Figura 41. Comparação do comportamento da pressão de injeção durante os experimentos. Fonte: Autor.

6 CONCLUSÕES

O trabalho experimental desenvolvido se baseia na síntese de uma emulsão modelo destinada à aplicação na recuperação de óleo em meios porosos. Foram realizados três experimentos: o primeiro utilizou apenas água como fluido deslocante em meio poroso arenítico; o segundo utilizou injeção de água seguida de emulsão em meio poroso carbonático; e o terceiro injeção de água seguida de emulsão em meio poroso arenítico. Os resultados deste estudo permitem concluir:

- 1) As oito emulsões foram preparadas utilizando quatro tipos de concentração de surfactantes, e diferentes taxas de cisalhamento e o tempo de agitação. A emulsão selecionada para injeção foi a emulsão composta por uma concentração em massa de 90% de fase aquosa e 10% de fase oleosa, agitada a uma taxa de cisalhamento de 10.000 rpm por 5 minutos. A seleção foi baseada inicialmente pela baixa formação de uma região aerada e pela estabilidade cinética, após a escolha foram realizados os testes de caracterização da emulsão.
- 2) As dispersões foram caracterizadas quanto ao tipo de emulsão, a sua viscosidade, estabilidade e tamanho de gotas da fase dispersa. A dispersão sintetizada foi classificada como emulsão óleo em água, com estabilidade cinética adequada para a finalidade do estudo, que neste cenário exigiu pelo menos 32 horas de estabilidade. Essa também se mostrou com tamanho do diâmetro de poros adequado para análise de recuperação em meios porosos, visto o tamanho de diâmetro médio de gotas está dentro da faixa de tamanho de poros das rochas analisadas.
- 3) A análise do tamanho de gotas da emulsão foi um fator decisivo para escolha da síntese da dispersão, por isso, foram aplicadas duas análises de DTG. Ambas foram conclusivas, identificando o tamanho médio de gotas é de 2 μm durante o período de injeção.
- 4) A variação da viscosidade da emulsão com a taxa de cisalhamento mostrou um comportamento pseudoplástico. O valor da viscosidade aparente obtido pelo ajuste aos dados de fluxo foi 98,47 mPa.s.

- 5) A razão de viscosidades óleo-emulsão é igual a 1,29, demonstrando que a viscosidade do óleo de saturação e da emulsão possuem valores relativamente próximos. Esse valor é importante, pois o aumento da viscosidade da emulsão em comparação com a água, torna o processo mais favorável.
- 6) Os dados coletados nos procedimentos de medição da porosidade e permeabilidade das amostras rochosas utilizadas, foram condizentes com as informações indicadas pelo fabricante das amostras.
- 7) Os experimentos de recuperação mostram que a injeção de água resulta em um fator de recuperação de 41,56%.
- 8) A injeção de emulsão foi avaliada de forma comparativa com a injeção de água, o que levou a um incremento na pressão de injeção de 0,323 kgf/cm².
- 9) O pico de pressão que ocorre logo após a emulsão ser injetada foi cerca de 50% maior no experimento 02 quando comparado com experimento 03, mostrando que a emulsão foi mais eficaz no meio poroso com maior permeabilidade, o que corrobora que o comportamento da injeção favorece a recuperação de óleo.
- 10) A interação entre a emulsão injetada e o óleo dificultou a quantificação do volume recuperado. Com isso o fator de recuperação do óleo não foi apresentado.
- 11) O principal desafio encontrado foi a realização dos testes de recuperação devido a interação entre os fluidos de injeção e saturação, foram testadas diversas faixas de concentração de surfactantes sem sucesso no limite de tempo para o desenvolvimento desta Dissertação, esse assunto é melhor abordado no APÊNDICE B.

O trabalho realizado tem importância nos estudos energéticos por utilizar um mecanismo capaz de aumentar a eficiência no processo de extração de petróleo, visto que, a demanda global de petróleo crescerá em ritmo superior à capacidade de produção mundial. E esta deve permanecer como a mais importante fonte de energia primária a nível mundial nas próximas décadas.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base em tudo que foi abordado neste estudo, além do grande desafio que é a falta de conhecimento de como as emulsões escoam e bloqueiam um meio poroso, em função das características morfológicas e da geometria dos seus poros, o estudo esbarrou em uma grande problemática que é sintetizar uma emulsão estável que não tenha interação com o fluido deslocado.

Esperamos que o estudo traga resultados positivos e contribua para a ampliação dos conhecimentos, com isso, para que haja sequência neste trabalho, sugere-se:

- 1) Avaliar outros surfactantes para síntese da emulsão, para que não ocorra a interação entre os fluidos deslocante e deslocado;
- 2) Ajustar a concentração de surfactante utilizada na composição da dispersão, para a mínima possível, reduzindo assim a interação com os outros fluidos;
- 3) Alterar o óleo de saturação para um óleo com uma viscosidade aparente diferente para analisar a razão mobilidade e a razão de viscosidades óleo-fluido deslocante;
- 4) Utilizar vazões diferentes para avaliação do fator de recuperação;
- 5) Realizar um estudo com injeção cíclica, alternando a injeção de água com a injeção de emulsão;
- 6) Realizar a injeção de água salina;
- 7) Avaliar a injeção de emulsões com teor de sal, como NaCl;
- 8) Melhorar o sistema de coleta dos volumes produzidos;
- 9) Melhorar a medida de quantificação dos volumes produzidos;
- 10) Automatizar a medida de valores de pressão de injeção;
- 11) Realizar um estudo com modelagem numérica para fins comparativos com a bancada de escoamento porosos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIOLFI, C. S. Abordagem experimental da recuperação de óleo por injeção de soluções poliméricas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santos, 2020.

ALMADA, L.P. & PARENTE, V. 2013. Oil & Gas industry in Brazil: A brief history and legal framework. *Panorama of Brazilian Law*, 1: (1) pp. 223-252.

ALMEIDA, M. L. Estabilidade de emulsões de água-em-óleo sob ações eletrocisalhantes e campos elétrico e centrífugo – Rio de Janeiro: UFRJ/ COPPE, 2018.

AMYX, J. W., BASS, D. M., WHINTING, R. L., 1960. *Petroleum Reservoir Engineering: Physical Properties*. McGraw-Hill.

ANP - Agência Nacional do Petróleo (2019). Anuário estatístico 2019, disponível em <http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuario-estatistico/2019/anuario-2019-texto-secao-1.pdf>> Acesso em: 27 de maio 2021.

ANTUNES, P. T. Curso de geologia para não geólogos - ANP, 2008.

ATKINS, P.W. *Kimia Fisika*, Erlangga, Jakarta, 1994.

BAKER, R. O., YARRANTON, H. W., JENSEN, J. *Practical reservoir engineering and characterization*. 1. ed. Oxford. 2015.

BARBOSA, L. L.; SAD, C. M. S.; MORGAN, V. G.; SANTOS, M. F. P.; CASTRO, E. V. R. (2013). Time-Domain Proton Nuclear Magnetic Resonance and Chemometrics for Identification and Classification of Brazilian Petroleum. (11a ed.) *Energy & Fuels*, 1520-5029.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. *An Introduction to Rheology*. 1. ed. Nova Iorque: Elsevier, 1989.

BECHER, P. *Emulsion theory and practice*. 3. ed. American Chemical Society, 2001.

BECHER, P. *Emulsions theory and practice*. 3. Ed., New York, Oxford University

Press Inc., 1957.

CASTILLO, O. A. F. R. Análise experimental do escoamento de emulsões óleo em água através de micro-capilares com garganta. Dissertação (mestrado)– Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2011.

CHHABRA, R. P. Bubbles, Drops, and Particles in Non-Newtonian Fluids. 2. ed. [S. I.]: CRC Press, 2006.

CHHABRA, R. P.; RICHARDSON, J. F. Non-newtonian flow and applied rheology. [S. I.: s. n.], 2008.

CRODA, Fichas Técnicas - Span and Tween (2009), disponível em < <https://www.croda.com/en-gb/careers/our-locations/latin-america/brazil>> Acesso em: 10 de abril de 2021.

CURBELO, F. D. D. S. Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos. Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2006.

FARIAS, M. L. R. Recuperação avançada de óleos pesados por injeção em emulsões diluídas de óleo em água. Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2013.

FARIAS, M. L. R.; CAMPOS, E. F.; SOUZA, A. L. S.; CARVALHO, M. S. Injection of dilute oil-in-water emulsion as an enhanced oil recovery method for heavy oil: 1D and 3D Flow Configurations; *Transp Porous Med*, 2016.

FERREIRA, F. G. Classificação de Petróleos (Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.

GOODWIN, J.W. Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction. England, John Wiley and Sons LTD, 2004.

GUILLEN, V. R.; CARVALHO, M. S.; ALVARADO, V. Pore scale and macroscopic displacement mechanisms in emulsion flooding, *Transp Porous*

Med (2012) 94:197–206.

IEA – International Energy Agency (2020), disponível em <<http://www.iea.org>>
Acesso em: 10 de nov. 2020.

LAKE, L. W.; Enhanced Oil Recovery. Englewood Cliffs, N.J., Ed. Prentice Hall. 1989.

LAUER, J. Efeito do controle da mobilidade e da redução da tensão interfacial no fator de recuperação do óleo: Uma Abordagem Experimental. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santos, 2017.

LINDMAN, B.; ALEXANDRIDIS, P.; Amphiphilic block copolymers: self-assembly and applications, Elsevier, 2000.

MAIA, L. F. A.; ROMERO, O. J. R. Desenvolvimento de uma bancada experimental para estudos de recuperação de óleo contido em uma amostra de rocha: aplicação da injeção de água. Revista Iberoamericana de Ingeniería Mecánica. Vol. 21, N.º 1, pp. 63-76, 2017 2017.

MIRANDA, A. C. Formação de emulsões no escoamento multifásico de óleo e água em meios porosos. Dissertação de Mestrado, DEM, PUC-RIO, 2010.

MONTALVO, M. E. D. A. Escoamento de emulsões óleo em água através de micro-capilares Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)– Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

MYERS, D. Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principle sand Applications. 2.ed. New York: John Wiley& Sons. p. 253-293, 1999.

NUNEZ, V. R. G. Análise do processo de recuperação de óleo por injeção de emulsões. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) –Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

PRADO, M. Two phase flow and nodal analysis. MSc lecture Material. African University of Science and Technology. Abuja 1-528, 2008.

ROMERO, M. I. Escoamento de Emulsões em Meios Porosos: Experimentos e

Modelo de Rede de Capilares. Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2009.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S. & XAVIER, J. A. D. Engenharia de reservatórios. Rio de Janeiro - RJ, Editora Interciência: PETROBRAS, 2006, pg 91-95;141;549.

SALAGER, J.L.; Emulsion properties and related know-how to attain them. In: MARTI-MESTRES, G.; NIELLOUD, F. Pharmaceutical emulsion sand suspensions, cap. 2 e 3, New York, Marcel Dekker Inc., 2000.

SHAW, D.. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. London: Butterworth & Co, 1980.

TIAB, D.; DONALDSON, E. C. Porosity and permeability. In: PETROPHYSICS. (Third Edition): Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties. Elsevier, 2012. p. 85–219.

VAN DER ZANDE, M. J.; CURRIE, P. K.. Droplet break-up in turbulent oil-in-water flow through a restriction. PhD Thesis, TU Delf University of Technology 2000.

VARGAS, K. M. C. Processo de deslocamento de óleo em micro modelos de meios porosos por injeção de emulsão de óleo em água. Dissertação (Mestrado)

– Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2012.

YANG, Y.; MCCLEMENTS, D. J.; Formation and stability of emulsions using a natural small molecule surfactant: Quillaja saponin (Q-Naturale®) Food Hydrocolloids, 2013, 141, 473. 2013.

APÊNDICE A

DADOS PARA O CÁLCULO DA POROSIDADE DAS AMOSTRAS ROCHOSAS

Tabela A.0.1 - Dados da amostra AM1

Medida	Massa seca (g)	Massa saturada (g)	Diâmetro (cm)	Comprimento (cm)
1	150,4121	165,5731	3,68	6,37
2	150,3987	165,5012	3,68	6,37
3	150,3976	165,4855	3,68	6,37
Média	150,3987	165,5199	3,68	6,37
Desvio padrão	0,0081	0,0467	0,00	0,00

Fonte: Autor.

Tabela A.0.2 - Dados da amostra AM2

Medida	Massa seca (g)	Massa saturada (g)	Diâmetro (cm)	Comprimento (cm)
1	150,5098	167,3631	3,74	6,32
2	150,4984	167,3012	3,74	6,32
3	150,4991	167,2855	3,74	6,32
Média	150,4931	167,3127	3,74	6,32
Desvio padrão	0,0064	0,0410	0,00	0,00

Fonte: Autor.

Tabela A.0.3 - Dados da amostra AM3

Medida	Massa seca (g)	Massa saturada (g)	Diâmetro (cm)	Comprimento (cm)
1	154,0993	168,2731	3,71	6,29
2	154,0824	168,2119	3,71	6,29
3	154,0701	168,1863	3,71	6,29
Média	154,0868	168,2266	3,71	6,29
Desvio padrão	0,0147	0,0446	0,00	0,00

Fonte: Autor.

APÊNDICE B

PROBLEMAS E DESAFIOS ENCONTRADOS NA EXECUÇÃO DOS EXPERIMENTOS

Houveram alguns desafios enfrentados durante a execução dos experimentos. Esses desafios surgiram principalmente vindos da própria bancada, sendo em parte devido à falta de manutenção adequada durante o período em que esteve inutilizada.

Já havia sido identificado que a bomba de microvazão Waters 515 HPLC, utilizada para bombear os fluidos de injeção, não estava funcionando de maneira adequada. A mesma apresentava oscilação da vazão, ou seja, o fluido bombeado não era o que indicava no painel da bomba. Esta precisou ser substituída, resultando em cerca de 6 meses de inatividade para licitação de compra e instalação da nova bomba de microvazão modelo PU-4580 HPLC Pump da marca JASCO.

Após instalação da bomba, foram realizados alguns testes preliminares, e constatados alguns problemas com a camisa de borracha do core holder (câmara de confinamento). Ao realizar a pressurização da câmara, o fluido começava a ser produzido devido ao vazamento da camisa (Figura B1).

A camisa é fabricada em *vitton* e as existentes no laboratório possuíam furos ou danos devido ao ressecamento. Então, foi necessário parar os testes e realizar a compra de novas camisas, porém não é simples encontrar comercialmente uma sobressalente com as dimensões requeridas pela bancada, resultando mais atrasos no cronograma.

Nos experimentos que ocorreram após a troca da camisa de borracha, foi observado que a pressão de confinamento estava se reduzindo de forma muito brusca. Quando realizada a troca do fluido de injeção, de água para emulsão,

realizado de forma simultânea através do fechamento da válvula V1 e abertura das válvulas V5 e V6.

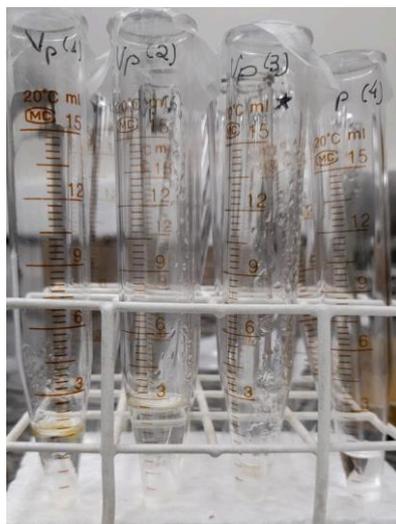


Figura B1. Tubos com os fluidos coletados no primeiro experimento de recuperação realizado.
Fonte: Autor.

Neste exato momento foi identificado um vazamento no restritor de fluxo, que fica localizado após a saída da bomba de microvazão (Figura B2). Essa conexão estava apresentando problemas, e não estava sendo possível realizar a pressurização do *core holder*.

Essa parte foi a que mais ocasionou atrasos no cronograma estipulado, pois para chegar nesta etapa do experimento, que é a injeção da emulsão, eram necessários 5 dias de outros testes anteriores. E após este não ser concluído, todos eram descartados, já que algumas amostras apresentaram desintegração quando alocadas muito tempo dentro do óleo de saturação.

Com isso, foi realizada uma alteração na própria linha da bancada, esta foi retirada de uma parte da bancada que está em desuso, não alterando a configuração para realização dos experimentos.

O restritor de fluxo foi alterado para uma ligação direta com a bancada. Esta decisão foi tomada pois caso contrário teríamos que verificar uma solução com a empresa que fabricou a bancada, que fica localizada no município de Aracruz-ES.



Figura B2. Restritor de fluxo com vazamento. Fonte: Autor.

Em contato com o técnico que realizou a instalação da bomba, esse restritor atuava como uma barreira para entrada de bolhas de ar na bomba de microvasão. Porém, como não estava sendo possível realizar os testes devido a conexão (feita de material plástico) não aguentar a alta pressão de confinamento do core holder, foi decidido que esta seria substituída desta maneira.

Após resolução dos desafios anteriores, foi dada continuidade nos testes de recuperação. No início do primeiro teste iniciado após as alterações, foi observado um vazamento nas tampas do *core holder*, o teste foi interrompido, as tampas foram lubrificadas com graxa para melhor vedação (Figura B3).



Figura B3. Tampa rosca de entrada e saída do *core holder*. Fonte: Autor.

Agora com a bancada em pleno funcionamento, o principal impedimento para continuação dos testes foi com a emulsão sintetizada. No primeiro experimento de recuperação realizado após todas as modificações na bancada, o teste foi interrompido após 3h e 44 min de duração, e a pressão medida no Transdutor 1 se encerrou em 0,529 kgf/cm².

Foram coletados 9 tubos e os resultados indicam visualmente que a partir do momento em que a emulsão foi injetada, ocorre um aumento do volume de óleo recuperado, porém com o andamento da injeção não estava sendo possível quantificar o volume de óleo recuperado, devido a interação entre a emulsão e o óleo de saturação. Foi aguardado um período de 5 a 30 dias para ver se haveria separação, porém não houve e o teste foi descartado (Figura B4).

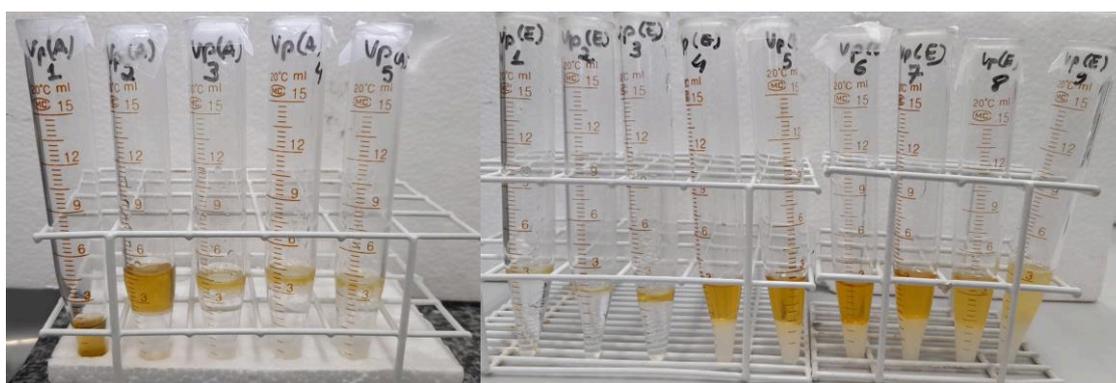


Figura B4. Tubos com os fluidos coletados no primeiro experimento de recuperação realizado (a) injeção de água: Vp(A)1 a Vp(A)5 (b) Injeção de emulsão: Vp(E)1 a Vp(E)9. Fonte: Autor.

O experimento seguinte consistiu na troca do óleo, para um óleo PETRONAS SELENIA PERFORM F 5W-30. O intuito foi averiguar a interação entre os fluidos. O teste foi iniciado com a injeção da emulsão, e já no início do experimento foi observado um vazamento nas tampas do *core holder*, o teste foi interrompido, as tampas foram lubrificadas com graxa para melhor vedação.

Continuando o teste, houveram mais vazamentos, agora na linha que conecta o Transdutor 2. A linha sofreu um aperto, e então houve o vazamento no restritor, porém decidiu-se seguir com os testes para analisar a interação (Figura 46). Foram coletados 3 tubos, e é possível observar que a interação foi bastante evidente.

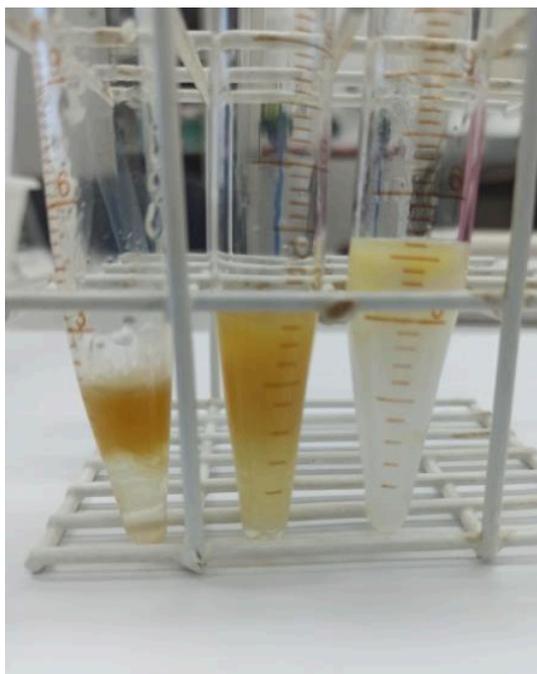


Figura B5. Tubos com os fluidos coletados no segundo experimento de recuperação realizado.
Fonte: Autor.

No terceiro experimento, o óleo de saturação foi alterado para o LUBRAX 5W-30 API SN. Como no teste anterior, já foi iniciada a injeção da emulsão para análise da interação, porém o teste foi encerrado assim que a interação ficou evidente.

Foram sintetizadas algumas emulsões com outros surfactantes, variando a concentração. Também foi realizada a troca do óleo de saturação para outros óleos (mineral e lubrificante), porém os resultados não foram analisados devido aos atrasos no cronograma, e não seria possível em tempo hábil, realizar os testes de recuperação. Devido a este motivo, algumas possibilidades de realizar a injeção com análise do fator de recuperação ficaram como sugestão para trabalhos futuros.