

**DANILO FERNANDES QUEIROGA LEITE**

**INFLUÊNCIA DA GLICERINA NA ADSORÇÃO DE TENSOATIVOS  
EM ARENITOS E NA RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO**

**JOÃO PESSOA – PB**

**2017**

**DANILO FERNANDES QUEIROGA LEITE**

**INFLUÊNCIA DA GLICERINA NA ADSORÇÃO DE TENSOATIVOS EM  
ARENITOS E NA RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dra. Fabiola Dias da Silva Curbelo  
Coorientador: Prof. Dr. Alfredo Ismael Curbelo  
Garnica

**JOÃO PESSOA - PB**

**2017**

Catálogo na publicação  
Seção de Catalogação e Classificação

L533i Leite, Danilo Fernandes Queiroga.  
Influência da glicerina na adsorção de tensoativos em arenitos e na recuperação de petróleo / Danilo Fernandes Queiroga Leite. - João Pessoa, 2017.  
79 f. : il.

Orientador: Dra. Fabiola Dias da Silva Curbelo.  
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT/PPGEQ

1. Tensoativos. 2. Glicerina. 3. Adsorção. 4. Recuperação do Petróleo. I. Título.

UFPB/BC

CDU - 620.1(043)

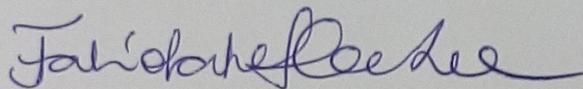
DANILO FERNANDES QUEIROGA LEITE

INFLUÊNCIA DA GLICERINA NA ADSORÇÃO DE TENSOATIVOS EM  
ARENITOS E NA RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 25 de agosto de 2017.

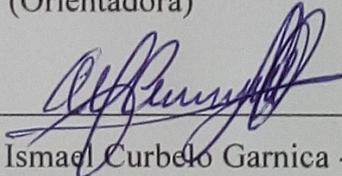
BANCA EXAMINADORA



---

Prof. Dra. Fabíola Dias da Silva Curbelo - UFPB

(Orientadora)



---

Prof. Dr. Alfredo Ismael Curbelo Garnica - UFPB

(Orientador)

---

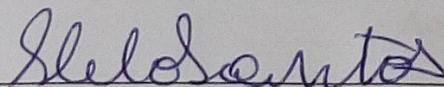
Prof. Dr. Edson de Andrade de Araújo – UFPA

Examinador Externo

---

Prof. Dra. Renata Martins Braga – UFRN

Examinador Externo



---

Prof. Dra. Sharline Florentino De Melo Santos – UFPB

Examinadora Interna

Aos meus pais, Aderaldo e Danúzia,  
exemplos admiráveis de dedicação,  
Dedico.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela saúde e por ter me concedido a força para realização desse trabalho.

Aos meus pais, alicerces de minha formação, pela educação apropriada e pelo apoio e incentivo incondicional.

Aos meus irmãos, Daniel e Diego, e namorada, Itamária, pela força, incentivo e companheirismos.

A minha orientadora, Prof. Dra. Fabíola Dias da Silva Curbelo e co-orientador, Prof. Dr. Alfredo Ismael Curbelo Garnica pela atenção, apoio, estímulo e orientações imprescindíveis dadas para a realização deste trabalho, muito obrigado por contribuírem para meu crescimento profissional.

Aos colegas e amigos do curso de mestrado, professores e técnicos de laboratórios que utilizei, pela ajuda concedida.

A instituição Universidade Federal da Paraíba (UFPB), pela oportunidade de realização deste curso.

Ao CAPES pela bolsa concedida durante dois anos.

A todos aqueles que de alguma forma colaboraram com a realização deste trabalho

## RESUMO

Ao longo do tempo, a produção de petróleo em um reservatório tende a diminuir, não só pela redução do volume de óleo no reservatório e pela queda de pressão, mas também pela mudança gradual das propriedades físico-químicas do óleo, que dificultam o seu escoamento através do reservatório até o poço, tornando sua produção cada vez mais difícil e onerosa. Devido as suas propriedades físicas, como diminuir a tensão interfacial água/óleo, os tensoativos têm sido utilizados em processos de recuperação avançada de petróleo (EOR), sendo sua adsorção na rocha tão indesejável quanto inevitável, pois, a diminuição de sua concentração pode implicar numa menor eficiência do método. Por apresentar alta viscosidade e ser um subproduto bastante produzido atualmente, a glicerina tem sido incorporada em diversos processos industriais como na fabricação de cosméticos, tintas e lubrificantes. Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da adição da glicerina na adsorção de tensoativos em arenitos (rocha reservatório) para melhorar os fatores de recuperação de petróleo durante a EOR. Foram utilizadas soluções do tensoativo óleo de côco saponificado comercial ( $OCS_{com}$ ), com e sem glicerina, e com KCl nos ensaios de adsorção e recuperação de petróleo. O adsorvente utilizado foi o arenito, o tipo de rocha mais comum encontrado nos reservatórios brasileiros. Os procedimentos experimentais foram: determinação da concentração micelar crítica (CMC); ensaio de adsorção em banho finito para avaliar a perda de tensoativo na rocha; ensaio de recuperação e adsorção em leito fixo, utilizando soluções de tensoativos com e sem glicerina; ensaio reológico das soluções de tensoativo/glicerina utilizadas na EOR em leito fixo e Análises de Termogravimetria (TGA) e Difração de Raio X (DRX). O  $OCS_{com}$  foi efetivo na recuperação de petróleo. Com a adição da glicerina, verificou-se uma melhora na mobilidade do óleo, pois esta contribui no aumento da viscosidade da solução, podendo aumentar a eficiência de varrido. As análises termogravimétricas mostraram que não houve perda de massa significativa dos componentes da solução nas temperaturas próximas as dos poços de petróleo (55 °C). O fator de recuperação obtido para a solução de tensoativo  $OCS_{com}$  mais glicerina foi satisfatório, sendo 53% maior do que sem glicerina, podendo ser indicado para uso em EOR por ser um tensoativo de origem vegetal, biodegradável, de fácil obtenção e baixo custo.

Palavras-chave: tensoativos, CMC, adsorção, glicerina, reologia, recuperação avançada de petróleo.

## ABSTRACT

Over time, the production of oil in a reservoir tends to decrease, both by reducing the volume of oil in the reservoir and by the pressure drop, as well as by the change in the physical-chemical properties of the oil, which make it difficult to flow through the reservoir to the well, making its production more difficult and costly. Due of their physical properties, such as lower water/oil interfacial tension, surfactants have been used in enhanced oil recovery processes (EOR), where their adsorption to rock is undesirable and unavoidable, since the decrease of concentration of the surfactant can reduce the efficiency of the method. Glycerin has been incorporated in many industrial processes, such as the manufacture of cosmetics, paints and lubricants, because it has a high viscosity and is a very produced by-product. This work aims to evaluate the influence of glycerin on the adsorption of surfactants in sandstones (reservoir rock) to improve the oil recovery factors during EOR. Adsorption and oil recovery tests were carried out using solutions of the surfactant designed saponified coconut oil (SCOcom), with and without glycerin, and with KCl. The sandstone was used as adsorbent because it is the most common type of rock found in Brazilian reservoirs. The experimental procedures were: determination of the critical micelle concentration (CMC); bath adsorption test to evaluate the loss of surfactant in the rock; recovery test and adsorption in fixed bed; rheology of the solutions used in fixed bed EOR, Thermogravimetric Analysis (TGA) and X-ray Diffraction (XRD). SCOcom was effective in oil recovery, an improvement in the oil mobility was observed with the addition of glycerin, as it contributed to increase the viscosity of the solution, improving the efficiency of sweeping. The Thermogravimetric analysis showed that there was no significant mass loss of the components of the solution at temperatures near the oil wells (55 °C). The recovery factor obtained for the solution of surfactant SCOcom with glycerin was satisfactory, being 53% higher than without glycerin, and it can be indicated for use in EOR because it is a surfactant of vegetable origin, biodegradable, easy to obtain and low cost.

Keywords: surfactants, CMC, adsorption, glycerin, rheology, advanced oil recovery.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Molécula tensoativa. ....	19
Figura 2: Micela. ....	20
Figura 3: Determinação da CMC utilizando algumas propriedades físicas. ....	21
Figura 4: Classificação das isotermas de equilíbrio de adsorção gás-sólido pela IUPAC. ....	24
Figura 5: Progresso na adsorção de tensoativo em superfície hidrofóbica com o aumento de concentração de tensoativo de (a) (menos concentrado) para (d) (mais concentrado). ....	27
Figura 6: Em (a) a repulsão entre cargas negativas de um tensoativo aniônico adsorvido em uma superfície hidrofóbica. Em (b) os cátions solúveis, originários da dissociação de um sal, facilitam a interação. ....	28
Figura 7: Estrutura molecular da glicerina. ....	29
Figura 8: Processo de produção de glicerina, (co-produto da produção de biodiesel). ....	29
Figura 9: Classificação reológica dos fluidos. ....	31
Figura 10: Curvas de: A) Fluxo e B) Viscosidade de fluidos Newtonianos. ....	32
Figura 11: SensaDyneTensiometer. ....	41
Figura 12: Distribuição do tensoativo numa solução aquosa. ....	42
Figura 13: Peneiras da série do tipo “Tyler”. ....	42
Figura 14: Difrátômetro. ....	43
Figura 15: Microporosímetro. ....	44
Figura 16: Balança termogravimétrica. ....	45
Figura 17: Reômetro Brookfield DVIII Ultra. ....	46
Figura 18: Banho Dubnoff. ....	47
Figura 19: Espectrofotômetro de absorção molecular Uv mini-Visível-1240. ....	47
Figura 20: Sistema em leito fixo. ....	48
Figura 21: Concentração micelar crítica do $OCS_{lab}$ + Água Destilada. ....	50
Figura 22: Concentração micelar crítica do $OCS_{lab}$ + Água Destilada + 1% NaCl. ....	51
Figura 23: Concentração micelar crítica do $OCS_{com}$ + Água Destilada + 1% KCl. ....	51
Figura 24: Concentração micelar crítica do $OCS_{lab}$ + glicerina + água Destilada. ....	52
Figura 25: Concentração micelar crítica do $OCS_{lab}$ + glicerina + água Destilada + 1% NaCl. ....	52
Figura 26: Concentração micelar crítica do $OCS_{com}$ + glicerina + água Destilada + 1% KCl. ....	52
Figura 27: Arenito com granulometria utilizada. ....	54
Figura 28: Difrátograma de raios X do arenito antes da recuperação de petróleo. ....	54
Figura 29: Difrátograma de raios X do arenito depois da recuperação de petróleo. ....	55

Figura 30: Difração de raios X referente as amostras de arenito.....	55
Figura 31: Curvas termogravimétricas das amostras estudadas. ....	57
Figura 32: Dados de viscosidade versus taxa de cisalhamento para o óleo. ....	58
Figura 33: Dados de viscosidade versus taxa de cisalhamento para a solução de tensoativo sem glicerina. ....	59
Figura 34: Dados de viscosidade versus taxa de cisalhamento para a solução de tensoativo com glicerina. ....	59
Figura 35: Isotermas de Adsorção e o ajuste ao Modelo Langmuir sem glicerina. ....	60
Figura 36: Isotermas de Adsorção e o ajuste ao Modelo Langmuir com glicerina. ....	61
Figura 37: Coluna em leito fixo utilizada para os ensaios de recuperação de petróleo.....	63
Figura 38: C (g/L) versus V (mL) para a solução de tensoativo sem glicerina. ....	64
Figura 39: Curva de ruptura C (g/L) versus V (mL) para a solução de tensoativo com glicerina. ....	64
Figura 40: Recuperação de óleo com solução de tensoativo com (a) e sem (b) glicerina. ....	65
Figura 41: Comportamento da adsorção do tensoativo sem glicerina a 28°C com 1% KCl. ....	73
Figura 42: Comportamento da adsorção do tensoativo sem glicerina a 40°C com 1% KCl. ....	74
Figura 43: Comportamento da adsorção do tensoativo sem glicerina a 60°C com 1% KCl. ....	74
Figura 44: Comportamento da adsorção do tensoativo OCScom com glicerina a 28°C com 1% KCl. ....	75
Figura 45: Comportamento da adsorção do tensoativo OCScom com glicerina a 28°C com 1% NaCl. ....	75
Figura 46: Comportamento da adsorção do tensoativo OCScom com glicerina a 40°C com 1% KCl. ....	76
Figura 47: Comportamento da adsorção do tensoativo OCScom com glicerina a 40°C com 1% NaCl. ....	76
Figura 48: Comportamento da adsorção do tensoativo OCScom com glicerina a 60°C com 1% KCl. ....	77
Figura 49: Comportamento da adsorção do tensoativo OCScom com glicerina a 60°C com 1% NaCl. ....	77
Figura 50: Curva de calibração. ....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Forma da isoterma de acordo com o fator de separação.....	26
Tabela 2: Características dos tensoativos utilizados.....	39
Tabela 3: Características da glicerina utilizada. ....	40
Tabela 4: Equipamentos utilizados durante os procedimentos experimentais. ....	40
Tabela 5: Parâmetros do experimento em leito fixo para recuperação de petróleo.....	49
Tabela 6: Valores das CMC's para as soluções de tensoativos com e sem glicerina.....	53
Tabela 7: Parâmetros do arenito em pó (-200 mesh) utilizado nos experimentos adsortivos. .	56
Tabela 8: Parâmetros do arenito granular (-10+14 mesh) utilizado nos experimentos adsortivos. .....	56
Tabela 9: Fator de separação $R_L$ obtidos do estudo de adsorção com e sem glicerina.....	62
Tabela 10: Parâmetros de Langmuir.....	62
Tabela 11: Dados do ensaio de recuperação utilizando solução de tensoativo com e sem glicerina. ....	66

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>16</b>
3.1 MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO .....	16
3.1.1 MÉTODOS QUÍMICOS .....	16
3.1.1.1 INJEÇÃO DE POLÍMEROS .....	17
3.1.1.2 INJEÇÃO DE MICROEMULSÃO .....	17
3.1.1.3 INJEÇÃO DE SOLUÇÃO DE TENSOATIVOS .....	17
3.1.1.4 INJEÇÃO DE SOLUÇÃO ALCALINA .....	17
3.1.2 APLICAÇÃO DOS TENSOATIVOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO .....	17
3.2 TENSOATIVOS .....	19
3.2.1 TENSOATIVOS IÔNICOS .....	19
3.2.1.1 TENSOATIVOS ANIÔNICOS .....	19
3.2.1.2 TENSOATIVOS CATIÔNICOS .....	20
3.2.2 COMPORTAMENTO DOS TENSOATIVOS EM SOLUÇÃO .....	20
3.2.3 CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA .....	21
3.3 ADSORÇÃO .....	22
3.3.1 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO .....	23
3.3.1.1 MODELO DE LANGMUIR .....	24
3.3.1.2 MODELO DE FREUNDLICH .....	26
3.3.2 ADSORÇÃO DE TENSOATIVOS EM SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS .....	26
3.3.3 ADSORÇÃO DE TENSOATIVOS EM SUPERFÍCIES HIDROFÍLICAS .....	28
3.4 GLICERINA .....	28
3.5 REOLOGIA .....	30
3.5.1 PARÂMETROS REOLÓGICOS .....	30
3.5.2 CLASSIFICAÇÃO REOLÓGICA .....	31
3.5.2.1 FLUIDOS NEWTONIANOS .....	31
3.5.2.2 FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS .....	32
<b>4 ESTADO DA ARTE</b> .....	<b>33</b>
<b>5.0 METODOLOGIA</b> .....	<b>39</b>
5.1 MATERIAIS UTILIZADOS .....	39

5.1.1 TENSOATIVOS .....	39
5.1.2 GLICERINA .....	40
5.1.3 ADSORVENTE .....	40
5.1.4 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS .....	40
5.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	41
5.3.1 CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC).....	41
5.3.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA .....	42
5.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	43
5.3.4 ÁREA ESPECÍFICA.....	43
5.3.5 TERMOGRAVIMETRIA (TG) .....	44
5.3.6 REOLOGIA.....	45
5.3.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	46
5.3.8 RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO .....	48
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>50</b>
6.1 CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) .....	50
6.1.1 SEM GLICERINA .....	50
6.1.2 COM GLICERINA .....	51
6.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	54
6.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	54
6.4 ÁREA ESPECÍFICA .....	56
6.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	57
6.6 REOLOGIA .....	58
6.7 ADSORÇÃO .....	60
6.7.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	60
6.8 RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO .....	63
6.9 ESTIMATIVA DA PERDA DE TENSOATIVO .....	66
<b>7 CONCLUSÕES.....</b>	<b>68</b>
<b>8 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>69</b>
<b>9 APÊNDICE .....</b>	<b>73</b>
9.1 ENSAIO EM BANHO FINITO .....	73
9.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO .....	78

## 1 INTRODUÇÃO

Com passar do tempo, a produção de petróleo no reservatório vai diminuindo devido às alterações físico-químicas, a diminuição da pressão do reservatório e as tensões interfaciais elevadas entre os fluidos do reservatório, dificultando o escoamento do óleo pelo reservatório até o poço de produção. Devido a esses problemas, as fases de produção de petróleo primárias e secundárias comumente resultam em fatores de recuperação não superiores a 45% (AHMADI e SHADIZADEH, 2013).

Com o aumento do consumo de energia no mundo, torna-se essencial maximizar a recuperação de petróleo em reservas petrolíferas com um longo histórico de produção, com a finalidade de atender essa demanda mundial (NILSSON et al., 2013). Com isso, outros métodos de recuperação de petróleo podem vir a ser utilizados com a finalidade de incrementar a produção de petróleo nesses locais. Estes métodos são comumente chamados de métodos de recuperação avançada de petróleo, cuja sigla em inglês é EOR (*Enhanced Oil Recovery*).

Os métodos de recuperação avançada de petróleo (EOR) são empregados para atuarem nos pontos onde o processo convencional não é eficiente caso fosse empregado. As baixas recuperações resultantes de um método convencional de injeção de fluidos podem ser creditadas basicamente a dois aspectos principais: alta viscosidade do óleo do reservatório e elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo (THOMAS, 2004).

Quando a viscosidade do fluido injetado é muito menor que a do fluido a ser deslocado, o primeiro se move muito mais facilmente no meio poroso, encontrando caminhos preferenciais e se dirigindo rapidamente para os poços de produção. O óleo fica retido porque o fluido injetado não se propaga adequadamente no reservatório, ficando grandes volumes de óleo retidos na rocha, no qual o descolamento não se processou. No caso de altas tensões interfaciais, a capacidade do fluido injetado de deslocar o óleo do reservatório para fora dos poros é bastante reduzida, deixando saturações residuais elevadas de óleo nas regiões já contatadas pelo fluido injetado (BASILE, 2015).

A recuperação de petróleo pelos métodos convencionais, geralmente, com baixos fatores de recuperação, requerem custos e estudos demorados para chegar até a produção do óleo, portanto acredita-se que a utilização de tecnologias capazes de aumentar o fator de recuperação dos campos já descobertos é de grande importância para a economia petrolífera. Com isso, métodos de recuperação avançada de petróleo (EOR) estão sendo estudados e utilizados em campos maduros visando o aumento da vida útil desses reservatórios (BORGES,

2009; ALVARADO e MANRIQUE, 2010; AHMADI e SHADIZADEH, 2013; PARK et al., 2015; BARATI-HAROONI et al., 2016).

As duas situações acima definem a forma de atuação dos métodos de EOR e são os pontos de partida para a sua distribuição em três categorias: Métodos Térmicos, Métodos Miscíveis e Métodos Químicos (THOMAS, 2004).

Os tensoativos são amplamente utilizados em processos industriais devido a sua grande capacidade de reduzir a tensão interfacial óleo-água. Isto faz com que sejam muito utilizados nos métodos químicos de EOR (SANTOS et al., 2007); (ALVES, 2010); (BERA et al., 2011 e 2013); (JAVORNIK, 2013); (CHEN et al., 2013), havendo, neste sentido, um crescimento significativo nos últimos anos (AHMADI e SHADIZADEH, 2013; BARATI-HAROONI et al., 2016).

Os tensoativos podem interagir formando micelas em solução ou hemimicelas nas interfaces e, estes agregados podem causar efeitos notáveis em muitos processos industriais (ZHOU e SOMASUNDARAM, 2009). Devido à sua natureza anfifílica, têm uma tendência natural de serem adsorvidos nas interfaces ou superfícies de forma convenientemente orientadas, reduzindo a tensão interfacial ou superficial. Este fenômeno é responsável pela maioria de suas características e propriedades. Além de reduzir a tensão interfacial, os tensoativos também são utilizados para mudar a molhabilidade da rocha e controlar a mobilidade dos fluidos para aumentar a quantidade de óleo recuperado dos reservatórios previamente tratados com métodos convencionais de recuperação, como a injeção de água (SHAMSIJAZEYI et al., 2014).

Apesar do potencial que a injeção de tensoativos oferece como um processo químico de recuperação avançada de petróleo, ainda existem desafios relacionados à viabilidade econômica da aplicação deste método nos reservatórios de petróleo. Um dos principais desafios é minimizar a perda de tensoativos devido à adsorção deles nas formações rochosas (SOMASUNDARAN e ZHAN, 2006; CURBELO, 2006; GURGEL, et al., 2008; EMEGWALU, 2010; BEHRENS, et al., 2013; ZENDEHBOUDI, et al., 2013; BERA, et al., 2013; SHAMSIJAZEYI, et al., 2014; PARK, et al., 2015; WANG, et al., 2015).

A adsorção de tensoativos em meios porosos é um fator fundamental que deve ser estudado nos processos de EOR em reservatórios de petróleo, pois a perda de tensoativo por adsorção reduz a eficiência da solução injetada podendo tornar o processo inviável economicamente.

Os métodos de recuperação avançada atualmente têm despertado o maior interesse em pesquisas científicas, onde se busca o desenvolvimento de tecnologias com a finalidade de

umentar a eficiência desse processo. O uso da glicerina associada à solução de tensoativo ou em microemulsão surge como uma alternativa tecnológica na EOR (QUINTELLA, et al., 2007; BORGES, 2009; VELOSO et al., 2014).

O crescente incentivo para a produção de biodiesel no Brasil tem aumentado, também, a produção de glicerina, fazendo com que novas rotas de reutilização desse subproduto sejam criadas a fim de valorizá-los. Uma dessas rotas seria a utilização da glicerina associada a tensoativos como fluido injetável em reservatórios de petróleo, se caracterizando assim como uma variação do processo de recuperação avançada (VELOSO et al., 2014; RODRIGUES, 2016).

Assim, o estudo da mistura de tensoativo e glicerina surge como uma alternativa para viabilizar a recuperação de petróleo, com a finalidade de reduzir as altas tensões interfaciais entre o fluido do reservatório e da solução de tensoativos com adição de glicerina, buscando obter altas razões de mobilidades e, conseqüentemente, incrementando o fator de recuperação do reservatório.

Com isso, o objetivo principal deste trabalho foi estudar a influência da glicerina na adsorção de tensoativos em arenitos (rocha reservatório), para melhorar os fatores de recuperação de petróleo durante a EOR.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a influência da adição da glicerina na adsorção de tensoativos em arenitos, para verificar seus efeitos na recuperação de petróleo. A adição da glicerina tem como objetivo aumentar a viscosidade da solução injetada, melhorando as eficiências de deslocamento e varrido com o intuito de aumentar a produção de petróleo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

1. Determinar as concentrações micelares críticas (CMC) dos tensoativos estudados individualmente e com adição da glicerina nas soluções e sais, NaCl e KCl;
2. Analisar o comportamento do arenito, rocha reservatório utilizado, através de ensaios de difração de raio x (DRX), área superficial (microporosímetro) e comportamento das soluções estudadas através da termogravimetria (TG);
3. Analisar o grau de adsorção em arenito das soluções de tensoativos e avaliar seus efeitos com a adição da glicerina;
4. Analisar a reologia das soluções de tensoativos/glicerina, buscando obter uma viscosidade adequada para garantir uma boa eficiência de varrido e de deslocamento;
5. Avaliar os fatores de recuperação de petróleo com a adição da glicerina nas soluções de tensoativos utilizadas.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Os métodos de recuperação especiais de petróleo, também chamados de EOR (*Enhanced Oil Recovery*) são os mais indicados para a recuperação dos campos maduros, ou seja, reservatórios onde as recuperações primária e secundária não são mais efetivas, pois buscam recuperar reservatórios que apresentam óleos com alta viscosidade e elevadas tensões interfaciais (ALVARADO e MANRIQUE, 2010).

A recuperação avançada de petróleo envolve a injeção de um fluido ou de vários tipos de fluidos no reservatório após a recuperação secundária. Os fluidos injetados e processados atuam como complemento à energia natural presente no reservatório para deslocar o óleo para um poço de produção. Além disso, os fluidos injetados interagem com o sistema reservatório rocha/óleo para criar condições favoráveis para a recuperação do óleo. Estas interações incluem a redução da tensão interfacial, redução da viscosidade e modificação da molhabilidade. As interações são atribuídas ao mecanismo físico e químico e a injeção ou produção de energia térmica (EMEGWALU, 2010).

Os principais métodos de recuperação avançada de petróleo são os térmicos, os químicos e os miscíveis (THOMAS, 2004). A classificação acima não é única e existem alguns processos que poderiam estar incluídos em uma ou outra categoria. Dentre os métodos citados, neste trabalho foi utilizado o método químico para EOR.

##### 3.1.1 MÉTODOS QUÍMICOS

Estão agrupados como métodos químicos alguns processos em que se pressupõe uma certa interação química entre o fluido injetado e os fluidos do reservatório. São eles: a injeção de polímeros, injeção de solução de tensoativos, injeção de microemulsão, injeção de solução alcalina, etc. Não existe um ponto único de ataque como nas outras categorias, sendo que alguns processos poderiam ser enquadrados dentro dos métodos miscíveis (CURBELO, 2006).

### 3.1.1.1 INJEÇÃO DE POLÍMEROS

Quando o óleo do reservatório tem viscosidade elevada, pode-se adicionar polímeros à água de injeção para transformá-la em um fluido que se desloca no meio poroso com a mesma mobilidade que o óleo. Devido a essa semelhança, o fluido injetado em vez de escolher caminhos preferenciais e se dirigir rapidamente para os poços de produção, se difunde mais no meio poroso, aumentando as eficiências de varrido.

### 3.1.1.2 INJEÇÃO DE MICROEMULSÃO

A injeção de microemulsão, dispersão de água, óleo e surfactante termodinamicamente estável, é uma tentativa de se obter um deslocamento miscível com boas eficiências de varrido. É uma mistura com a qual se tem a preocupação com a miscibilidade e com o controle da viscosidade (CURBELO, 2006).

### 3.1.1.3 INJEÇÃO DE SOLUÇÃO DE TENSOATIVOS

Ao se adicionar uma substância tensoativa à água de injeção, na verdade está se fazendo um deslocamento miscível com água. O tensoativo, também chamado de surfactante, tem a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, que é uma propriedade termodinamicamente fundamental de uma interface, ampliando a eficiência de deslocamento, pois a tensão interfacial é uma medida de miscibilidade (CURBELO, 2006).

### 3.1.1.4 INJEÇÃO DE SOLUÇÃO ALCALINA

No processo de injeção de fluidos alcalinos, a substância alcalina que se adiciona à água, em geral soda cáustica, tem a finalidade de reagir com certos ácidos orgânicos presentes em alguns óleos, produzindo dentro do próprio reservatório uma certa quantidade de substância tensoativa. Este tensoativo, assim formado, vai produzir uma série de efeitos dentro do reservatório, os quais concorrem para um ganho na produção de óleo (THOMAS, 2004).

## 3.1.2 APLICAÇÃO DOS TENSOATIVOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Os tensoativos possuem diversas aplicações na indústria de petróleo, desde o tratamento da água produzida proveniente do processamento primário de petróleo até nos processos de recuperação avançada. Geralmente, eles atuam na redução da tensão interfacial para facilitar a mobilidade do óleo que está preso nos poros da rocha, na solubilização do óleo e na formação de emulsões óleo em água. Os tensoativos podem ser usados em forma de solução, em misturas de polímeros, em misturas de substâncias alcalinas ou até mesmo sob a forma de espumas para controlar a mobilidade do fluido (CURBELO, 2006).

Os tensoativos podem ser usados no tratamento da água produzida como desemulsificantes para desestabilizar as emulsões de água em óleo, sendo solúveis em óleo para garantir a ação na superfície das gotículas de água, permitindo que as mesmas se rompam. Nas emulsões de óleo em água, os aditivos têm de ser solúveis na água, e devem agir na superfície das gotículas do óleo emulsionado, fazendo com que se coagulem e se separem da água (SILVA, 2000).

A injeção de microemulsão nos reservatórios trata-se de uma tentativa empregada para viabilizar um deslocamento miscível e com boas eficiências de varrido. Em geral, essa microemulsão procura controlar a miscibilidade e a viscosidade (VALE, 2009).

A adição de uma substância tensoativa à água, permite reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, sendo essa propriedade termodinamicamente fundamental, pois expande a eficiência de deslocamento, já que a tensão interfacial é uma medida de miscibilidade.

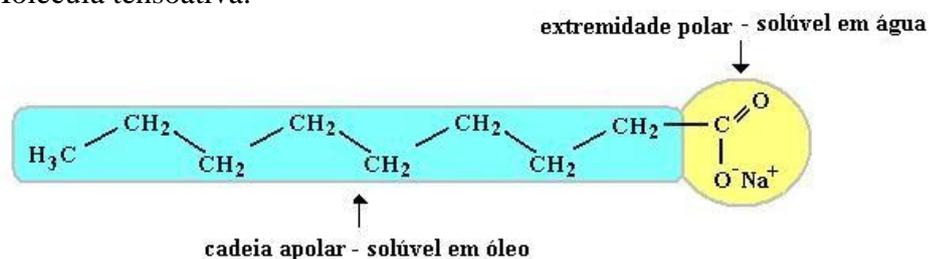
No procedimento de injeção de fluidos alcalinos, a substância alcalina que se adiciona à água, em geral soda cáustica, tem a finalidade de reagir com certos ácidos orgânicos presentes em alguns óleos, produzindo dentro do próprio reservatório certa quantidade de substância tensoativa. O tensoativo formado produz uma série de efeitos dentro do reservatório, tais como: redução da tensão interfacial, miscibilidade dos fluidos, que favorecem o aumento da produção de óleo (VALE, 2009).

Nas operações de recuperação avançada de petróleo o tipo de tensoativo a ser utilizado é o fator comumente manipulado. Na seleção de um tensoativo adequado para uma determinada aplicação de um método de recuperação avançada de petróleo, o principal fator para o sucesso econômico de tal operação é minimizar a perda do tensoativo por adsorção. Muitos tensoativos se adsorvem na superfície sólida devido às interações eletrostáticas entre os sítios carregados na rocha e a carga da cabeça polar dos tensoativos iônicos. Quando em concentrações baixas, a carga da superfície é que determina a adsorção do tensoativo. Entretanto, quando essa concentração aumenta, até a CMC, outros fatores se tornam significantes, tais como, a tendência dos tensoativos se agregarem, ou seja, formar micelas.

## 3.2 TENSOATIVOS

Os tensoativos, ou surfactantes, são substâncias que, pela sua estrutura química e propriedades, se adsorvem nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo a tensão interfacial e superficial. A estrutura molecular dos tensoativos consiste em duas partes, uma polar ou hidrofílica, com afinidade pela água e uma cauda apolar ou hidrofóbica, com afinidade a compostos orgânicos, entre eles o óleo (MITTAL, 1979). A Figura 1 mostra um esquema de uma molécula tensoativa:

Figura 1: Molécula tensoativa.



Fonte: CURBELO (2006).

Os tensoativos têm como principal objetivo agir como conciliador entre compostos sem afinidade, pela alteração da tensão interfacial. De acordo com a natureza do grupo hidrofílico, os tensoativos são classificados em iônicos, não-iônicos e anfóteros.

Entre os muitos tensoativos utilizados no processo de recuperação avançada de petróleo, foi escolhido para este trabalho o Óleo de coco (OCS), que é um tensoativo aniônico.

### 3.2.1 TENSOATIVOS IÔNICOS

Estes tensoativos são caracterizados em função da carga elétrica da parte hidrofílica, classificando-se em dois grupos: tensoativos aniônicos e catiônicos.

#### 3.2.1.1 TENSOATIVOS ANIÔNICOS

Os grupamentos funcionais deste tipo de tensoativo liberam íons carregados negativamente em solução aquosa. Alguns exemplos de tensoativos aniônicos são os amino-compostos, os sabões e os compostos sulfonados, sulfatados e fosfatados.

Constituem a maior classe de tensoativos e a mais utilizada na indústria em geral, pois nessa classe se encontram os tensoativos principais dos sabões, sabonetes, xampus e

detergentes. Os grupos polares aniônicos mais comuns são: carboxilato, sulfato, sulfonato e fosfato. Esses grupos podem ser associados a cadeias polioxietilênicas, como no alquil éter sulfato (DALTIM, 2011).

### 3.2.1.2 TENSOATIVOS CATIÔNICOS

Estes tensoativos possuem, em solução aquosa, um ou vários grupos ionizáveis que produzem íons carregados positivamente na superfície ativa. Constituem uma classe representada por poucos tensoativos (baseados no nitrogênio quaternário). (DALTIM, 2011).

Os principais representantes desta classe são os sais quaternários de amônio (LANGE, 1999; DALTIM, 2011).

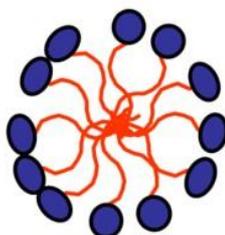
### 3.2.2 COMPORTAMENTO DOS TENSOATIVOS EM SOLUÇÃO

Quando uma molécula tensoativa é solubilizada em água, a parte polar (hidrofílica) da molécula auxilia na sua solubilização, enquanto a parte apolar (hidrofóbica) diminui sua solubilidade. De maneira semelhante, a mesma molécula tensoativa, quando solubilizada em uma fase orgânica (como um óleo) tem a parte hidrofóbica (ou lipofílica) responsável pela sua solubilidade (DALTIM, 2011).

À medida que se aumenta a quantidade de tensoativo a ser dissolvida em um dado solvente, tende-se a um valor limite de concentração que determina a saturação na interface. A partir daí, as moléculas não podem mais se adsorver e inicia-se o processo de formação espontânea de agregados moleculares, denominados micelas (VALE, 2009).

Assim, as micelas possuem as duas regiões estruturais, uma hidrofílica e outra hidrofóbica, que dinamicamente e espontaneamente se associam em solução aquosa, a partir de certa concentração, denominada concentração micelar crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais, como mostra a Figura 2.

Figura 2: Micela.



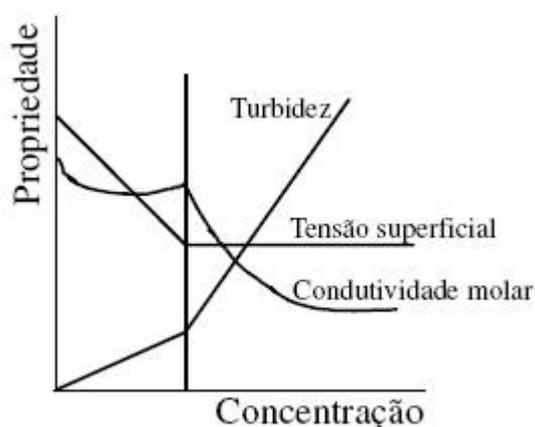
### 3.2.3 CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA

A concentração micelar crítica (CMC) é a mais importante propriedade físico-química de um tensoativo, pois representa a barreira entre concentrações em que as moléculas têm comportamento diferente, sendo importante seu conhecimento para que se possa entender as aplicações possíveis de cada tensoativo (DALTIM, 2011).

A concentração micelar crítica pode ser considerada a mais baixa concentração em que o tensoativo livre está em equilíbrio com as micelas. Em concentrações de tensoativo menores que a CMC não há a formação de micelas. Em concentrações de tensoativo mais altas que a CMC, existem micelas organizadas na solução. A partir da CMC, a adição de maior quantidade de tensoativo não interfere mais na ocupação das superfícies ou na tensão superficial da solução, mas aumenta o número de micelas da solução (DALTIM, 2011).

A CMC dos tensoativos pode ser determinada através de mudanças bruscas no comportamento de algumas de suas propriedades físicas em solução, tais como, espalhamento de luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos (Figura 3) (LANGE, 1999).

Figura 3: Determinação da CMC utilizando algumas propriedades físicas.



Fonte: CURBELO (2006).

Existem alguns fatores que influenciam a variação da CMC. Dentre os principais tem-se a estrutura química do tensoativo, temperatura e adição de outros componentes a solução (DALTIM, 2011).

Em relação à estrutura química do tensoativo, a CMC para tensoativos iônicos, cai fortemente com o aumento da cadeia carbônica, onde comparações entre diferentes classes de tensoativos somente podem ser realizadas se for considerado o mesmo número de carbonos na cadeia apolar. As CMC dos tensoativos não iônicos são muito mais baixas que as dos

tensoativos iônicos. Isso se deve à menor polaridade do grupo polar formado pela cadeia polioxietilênica, quando comparada àquela dos grupos iônicos. Quando se utilizam cadeias ramificadas ou aromáticas na parte apolar do tensoativo, necessita-se de uma concentração mais alta de tensoativo livre em solução para que ocorra a formação de micelas (DALTIM, 2011).

Em relação à temperatura, ela atua de forma diferente sobre a solubilidade dos diferentes tipos de tensoativos em água. Como a solubilidade do tensoativo interfere na CMC, espera-se que aqueles tensoativos que têm sua solubilidade alterada com a temperatura teriam o mesmo comportamento em relação a sua CMC. Os tensoativos iônicos têm sua solubilidade aumentada com o aumento de temperatura, portanto espera-se que a sua CMC aumente com a temperatura. Já os tensoativos não iônicos têm sua solubilidade diminuída com o aumento da temperatura, esperando-se, portanto, a redução da CMC (DALTIM, 2011).

Em relação à adição de outros componentes a solução, os efeitos mais sensíveis são pela adição de eletrólitos em soluções de tensoativos iônicos. A adição de um sal produz redução da CMC, podendo chegar a uma ordem de grandeza 100 vezes menor para tensoativos iônicos. Esse efeito é mais evidente em tensoativos de cadeia carbônica longa (menor solubilidade) do que em cadeia curta (maior solubilidade) (DALTIM, 2011). Em tensoativos não iônicos, a variação do teor de sal na solução interfere pouco na CMC, mesmo que o teor de sal interfira na solubilidade do tensoativo não iônico. O aumento da concentração de sal para os tensoativos não iônicos pode fazer com que a solubilidade do tensoativo fique abaixo da CMC, fazendo com que não seja atingida (DALTIM, 2011).

### 3.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida. Atualmente, a adsorção é definida como um fenômeno de superfície no qual uma concentração finita de moléculas de um fluido, por afinidade, adere a uma superfície devido a um não balanceamento das forças. Os principais elementos da adsorção são o fluido (adsortivo), a superfície na qual o fenômeno ocorre (adsorvente) e os componentes retidos pela superfície (adsorbato) (DABROWSKI, 2001).

Existem alguns tipos de adsorção que variam de acordo com a natureza das forças de interação entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material adsorvente. Podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: a adsorção física, e a adsorção química (CASTELLAN, 1978).

A adsorção física é um processo reversível no qual uma molécula entra em contato com a superfície do meio filtrante e adere a ela através de forças mecânicas. A energia, por exemplo a cessão de calor, pode causar às moléculas o desligamento da superfície adsorvente. Dessa maneira, o adsorvente pode ser regenerado e reusado.

Na adsorção física, os efeitos atrativos que ocorrem entre o adsorvente e o adsorbato são relativamente fracos, o que envolve, principalmente, interações de Van der Waals e eletrostáticas, o que compreende nas interações de polarização, tipo dipolos permanente, dipolos induzido e quadrupolo. As contribuições de Van der Waals estão sempre presentes, enquanto as contribuições eletrostáticas são significantes apenas no caso de adsorventes que possuem uma estrutura iônica, tais como zeólitas (RUTHVEN, 1984).

A energia liberada quando uma espécie é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza da entalpia de condensação de moléculas (1 a 5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (RUTHVEN, 1984). A pequena variação da entalpia é insuficiente para resultar em uma quebra de ligação, portanto uma espécie fisissorvida preserva sua identidade química, sendo assim, esse tipo de adsorção tem caráter não específico. Essa propriedade indica que o mesmo fenômeno pode ser observado para diferentes adsorbatos, sendo necessário que apresente apenas dipolo induzido (RUTHVEN, 1984). A adsorção física é do tipo não localizada, ou seja, as moléculas adsorvidas podem se movimentar livremente sobre a superfície do adsorvente.

No caso da adsorção química, ou quimissorção, tem-se um compartilhamento ou uma troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato. Esse fenômeno faz com que a adsorção perca suas características puramente físicas, passando a haver ligações covalentes ou iônicas entre os constituintes do processo adsortivo. Pode-se dizer que as energias envolvidas durante o processo de quimissorção se aproximam de valores observados em reações químicas (CRITTENDEN e THOMAS, 1998a).

O processo de adsorção pode ser influenciado por vários fatores, tais como: temperatura, natureza e concentração do adsorbato, natureza do adsorvente e seu estado de agregação, pH, tamanho de partícula, tempo de contato e velocidade de agitação (SHUKLA et al., 2002).

### 3.3.1 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Experimentalmente, um sistema adsortivo-adsorvente é considerado em equilíbrio quando por maior que seja o tempo de contato entre o adsorvente e a espécie a ser adsorvida, não há variação na concentração da fase fluida. Este equilíbrio de fases pode ser representado

por isotermas de adsorção, ou seja, curvas à temperatura constante que relacionam os dados entre a concentração do adsorbato e a massa do adsorvente.

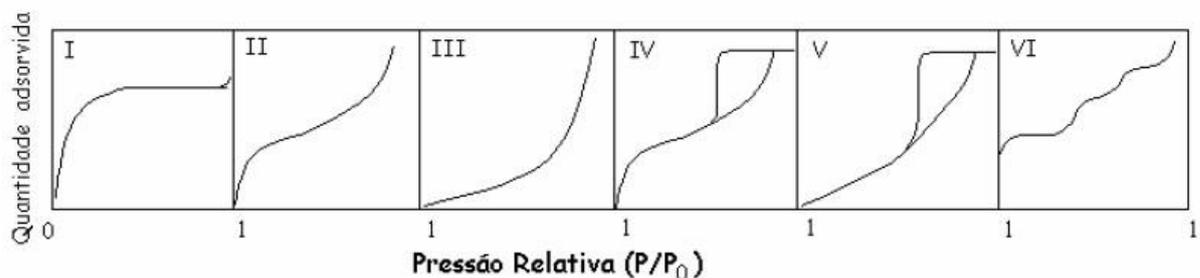
A obtenção das isotermas de adsorção se baseia no método do banho finito, onde, uma massa conhecida do adsorvente ( $W$ ) é adicionada a certo volume ( $V$ ) de solução de soluto com uma concentração ( $C_0$ ) sob agitação durante certo tempo de contato e a uma dada temperatura. A queda da concentração do adsorbato, que se encontra diluído em um componente inerte ao longo do tempo, indica a quantidade que está sendo adsorvida no sólido por massa de adsorvente ( $q$ ), expresso em (mg/g), Equação 1 (TREYBAL, 1984).

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (1)$$

Em que:  $C_0$  é a concentração inicial de adsorbato (mg/L),  $C_e$  é a concentração de adsorbato no equilíbrio (mg/L),  $V$  é o volume da solução utilizado (L) e  $W$  é a massa do adsorvente (g).

O equilíbrio é estabelecido quando a quantidade de adsorbato retida sobre o adsorvente está em equilíbrio com o restante livre na solução, ou seja, quando não ocorre mais a transferência de massa entre a fase sólida e fluida. Vários experimentos realizados com variação da concentração da solução ou da massa de adsorvente, a uma temperatura constante, onde o gráfico da quantidade de soluto sobre o adsorvente ( $q$ ) versus a concentração ( $C_e$ ) ou relação de pressão ( $P/P_0$ ) no fluido pode ser obtido, é denominada Isoterma de Adsorção, que pode ser observado na Figura 4.

Figura 4: Classificação das isotermas de equilíbrio de adsorção gás-sólido pela IUPAC.



Fonte: ARANOVICH et al. (1998).

### 3.3.1.1 MODELO DE LANGMUIR

Um dos modelos adsorptivos mais estudados é o proposto por Langmuir (1918). Este considera a formação de uma única camada sobre o adsorvente, podendo também existir a formação de multicamadas através dos mecanismos de evaporação e condensação. A isoterma

de Langmuir corresponde a um tipo altamente idealizado na qual são feitas as seguintes hipóteses:

- As moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície que são chamados “sítios de adsorção”;
- Cada sítio pode acomodar somente uma entidade adsorvida (adsorção em monocamada).
- A energia da espécie adsorvida é a mesma em qualquer ponto da superfície e é independente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas na vizinhança, ou seja, a superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético.
- A adsorção é localizada e ocorre por colisão de moléculas com sítios disponíveis.

A Equação 2 é comumente denominada de Equação de Langmuir e é utilizada nos casos no qual se considera o equilíbrio de adsorção e dessorção física em monocamada:

$$q_e = \frac{K_L C_e q_m}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Em que: “ $q_e$ ” corresponde à massa do soluto adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mg/g); “ $C_e$ ”, a concentração de equilíbrio do adsorbato (g/L); “ $K_L$ ” é a constante de equilíbrio relacionada com a energia de ligação adsorbato-adsorvente; “ $q_m$ ” é constante que representa a quantidade máxima de adsorbato que pode ser adsorvida. A determinação das constantes “ $K_L$ ” e “ $q_m$ ” podem ser realizadas a partir de uma regressão não-linear, de modo a adequar o modelo aos valores experimentais.

A forma da isoterma é indicada pelo parâmetro  $R_L$ , denominado de fator de separação, definido pela Equação (3) e observados na Tabela 1.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

Em que:  $c_0$  é a concentração inicial da solução (g/L) e  $K_L$  é a constante de Langmuir.

Tabela 1: Forma da isoterma de acordo com o fator de separação.

Fator de Separação ( $R_L$ )	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Adaptado de CURBELO, 2006.

### 3.3.1.2 MODELO DE FREUNDLICH

A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. É, frequentemente, a melhor representação teórica para os dados obtidos experimentalmente para adsorção em fase líquida, dada por (TREYBAL, 1980):

$$q = KC_e^{1/n} \quad (4)$$

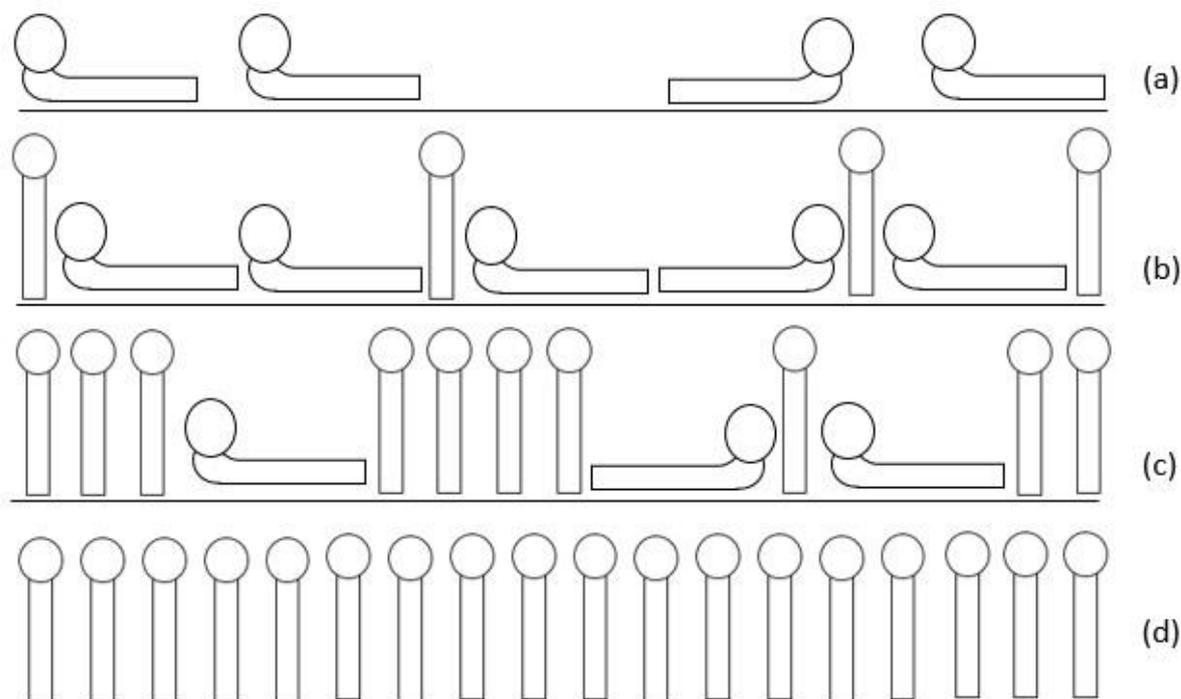
Em que:  $q$  é a massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mg/g),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio (g/L),  $K$  e  $n$  são constantes,  $n$  é, geralmente, maior que 1.

### 3.3.2 ADSORÇÃO DE TENSOATIVOS EM SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS

Superfícies hidrofóbicas normalmente são aquelas que não apresentam cargas eletrostáticas significativas para o direcionamento da adsorção. Nesse caso, a adsorção acontece por causa de outros mecanismos que não o eletrostático (DALTIM, 2011).

a) Tensoativos iônicos – tendem a se adsorver nas superfícies hidrofóbicas conforme o aumento da concentração de tensoativo na solução; suas partes polares se direcionam para a água e as partes apolares para a superfície, como mostra a Figura 5.

Figura 5: Progresso na adsorção de tensoativo em superfície hidrofóbica com o aumento de concentração de tensoativo de (a) (menos concentrado) para (d) (mais concentrado).

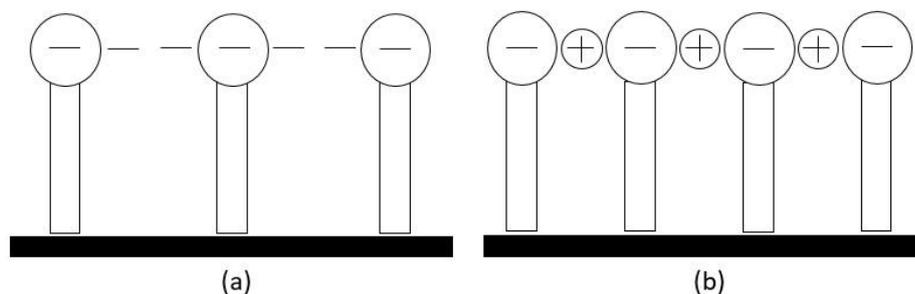


Fonte: Adaptado de DALTIN (2011).

A Figura 5 indica que caso o tensoativo seja pouco solúvel e sua concentração na solução não possa ser suficiente para que atinja o último estágio, a adsorção se limitará aos estágios anteriores. Produtos com baixa CMC podem apresentar adsorção máxima em estágios anteriores ao último mostrado, pois o consumo de tensoativo para a formação de micelas impede a formação de uma camada homogênea de adsorção.

Por apresentarem a mesma carga em suas cabeças polares podem apresentar dificuldades em formar estruturas empacotadas, isso ocorre devido a força de repulsão das cargas iguais, que faz com que cada molécula de tensoativo acabe ocupando uma área maior da superfície do que aquela que ocuparia caso essas forças não existissem. A adição de pequenas concentrações de um sal solúvel em água pode reduzir essa repulsão e aumentar o empacotamento superficial de um tensoativo iônico, conforme pode ser observado na Figura 6.

Figura 6: Em (a) a repulsão entre cargas negativas de um tensoativo aniônico adsorvido em uma superfície hidrofóbica. Em (b) os cátions solúveis, originários da dissociação de um sal, facilitam a interação.



Fonte: Adaptado de DALTIM (2011).

b) Tensoativos não iônicos – a adsorção em superfícies sólidas é regulada principalmente por sua solubilidade em água. A adsorção tende a ser maior quanto menor for a solubilidade do tensoativo, quando comparadas soluções de tensoativos de mesma concentração. Espera-se também que os tensoativos não iônicos não apresentem o efeito de repulsão eletrostática que provoca o distanciamento das moléculas de tensoativos iônicos adsorvidas, como mostrado na Figura 6.

### 3.3.3 ADSORÇÃO DE TENSOATIVOS EM SUPERFÍCIES HIDROFÍLICAS

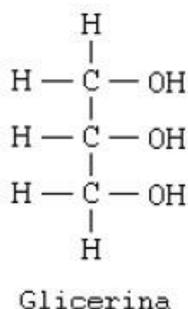
Em superfícies hidrofílicas, a adsorção passa a ser regida pelas interações das cargas dos tensoativos com as cargas das superfícies (DALTIM, 2011).

a) Tensoativos iônicos – os que mais comumente se adsorvem são os catiônicos. Isso se deve ao fato de que esses tensoativos são normalmente menos solúveis em água que os aniônicos e ao fato de que a maioria das superfícies carregadas eletrostaticamente apresentem carga negativa. A adsorção de tensoativos iônicos em superfícies hidrofílicas varia pouco com a temperatura, normalmente inversamente à CMC do tensoativo. Na temperatura em que a CMC é mínima, ou seja, baixa solubilidade do tensoativo na forma livre em solução, a adsorção tende a ser máxima (DALTIM, 2011).

## 3.4 GLICERINA

O glicerol, também chamado de glicerina, é uma molécula orgânica da função álcool cuja nomenclatura oficial (IUPAC) é propano-1,2,3-triol (Figura 7). Podendo, também, ser classificada como poliálcool (álcool com várias hidroxilas por sua cadeia). A glicerina trata-se de um coproduto do processamento do biodiesel.

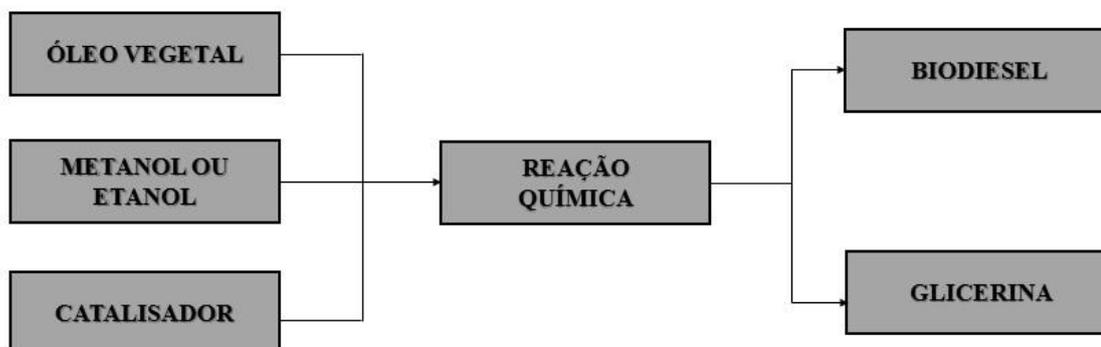
Figura 7: Estrutura molecular da glicerina.



Fonte: <http://www.infoescola.com/compostos-quimicos/glicerina/>.

O biodiesel é produzido a partir da transesterificação de óleos ou gorduras vegetais, animais ou residuais, na presença de um catalisador ácido ou básico, sendo o último mais eficiente (Figura 8). No Brasil 96,7% da produção de biodiesel é feita via rota metílica, sendo o restante feito via rota etílica (RODRIGUES, 2016).

Figura 8: Processo de produção de glicerina, (co-produto da produção de biodiesel).



Fonte: Adaptado de VELOSO et al. (2014).

A glicerina obtida no processo possui um baixo grau de pureza, apresentando-se como uma mistura de glicerina, álcalis (vindo do catalisador), ácidos, ésteres e álcoois, tendo a formulação típica de 40% a 90% de glicerina, 8% a 50% de água, menos de 2% de metanol e 0% a 10% de sais (QUINTELLA et al., 2009).

A glicerina é um composto utilizado em várias indústrias como a cosmética (na confecção de batons e maquiagens) e a de fármacos (na composição de cápsulas, supositórios e anestésicos). Porém para a utilização da glicerina, o óleo vegetal em que ela teve origem passa por uma série de tratamentos até que seja gerado o biodiesel e a glicerina que, posteriormente, pode ser purificada para produção de glicerol (MENDES e VALDÉS, 2012).

Atualmente, a glicerina está saturando o mercado, e pela lei da oferta e procura tornou-se uma matéria prima de baixo custo, desde quando ela passou a ser um subproduto gerado em excesso na produção de biodiesel (FERNANDO et al., 2007).

Recentemente se observou que o preço internacional de glicerina purificada caiu, tendo a queda sido atribuída ao aumento da oferta no mercado em razão da produção de biodiesel (QUINTELLA e CASTRO, 2009). Assim, novas rotas de reutilização desse subproduto estão sendo criadas a fim de valorizá-lo. Uma dessas rotas seria a utilização da glicerina como fluido injetável em reservatórios de petróleo se caracterizando assim como um método de recuperação avançada.

Trabalhos em escala de laboratório mostraram que glicerina bruta é extremamente eficiente para remoção de petróleos parafínicos, como os da Bacia do Recôncavo Baiano (QUINTELLA et al., 2005; BORGES, 2009; QUINTELLA e CASTRO, 2009).

Outra grande vantagem do uso da glicerina seria a sua baixa toxicidade, não causando danos ambientais ao solo e em condições de reservatório. Já foi observado que a glicerina como fluido de recuperação: Não gera ácido sulfídrico, pois não existe enxofre em quantidades significativas; A glicerina já é utilizada rotineiramente pela microbiota e conhecem-se bem os bioprodutos gerados; A glicerina tem sido utilizada em solos arenosos para aumentar o tempo de permanência da água junto às raízes de plantas, não tendo apresentado aumento de toxidez; Os resíduos de sais de glicerina têm potencial efeito como fertilizantes (VELOSO et al., 2014).

### 3.5 REOLOGIA

Reologia é o estudo da deformação e de fluxo de matéria. O estudo de reologia do fluido é importante porque permite analisar, em termos de perfil de velocidade do fluido, a viscosidade, a tensão e a taxa de cisalhamento (BENNET e MYERS, 1978).

#### 3.5.1 PARÂMETROS REOLÓGICOS

A viscosidade ( $\mu$  em mPa.s), no caso de um fluido newtoniano, é expressa através da relação entre a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e a taxa de deformação ( $\gamma$ ), demonstrada na Equação (5), abaixo:

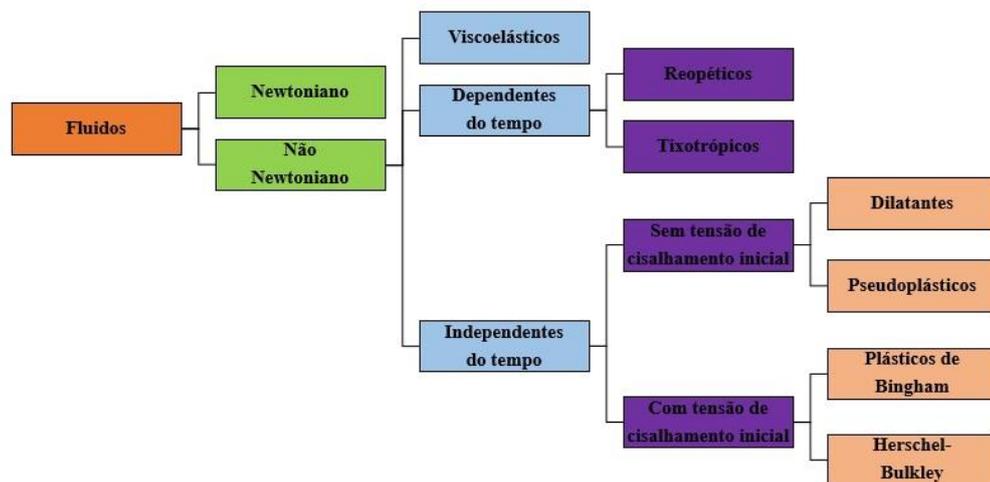
$$\tau = \mu \cdot \gamma \quad (5)$$

Há importantes propriedades reológicas que podem ser vinculadas ao desempenho do fluido, como: viscosidade aparente, viscosidade plástica, índice de fluxo, índice de consistência, entre outros.

### 3.5.2 CLASSIFICAÇÃO REOLÓGICA

A classificação reológica é determinada a partir da relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento, sendo dividida em fluidos newtonianos ou não newtonianos. Os fluidos não newtonianos são subdivididos em vários outros tipos de fluidos, conforme pode ser observado na Figura 9.

Figura 9: Classificação reológica dos fluidos.

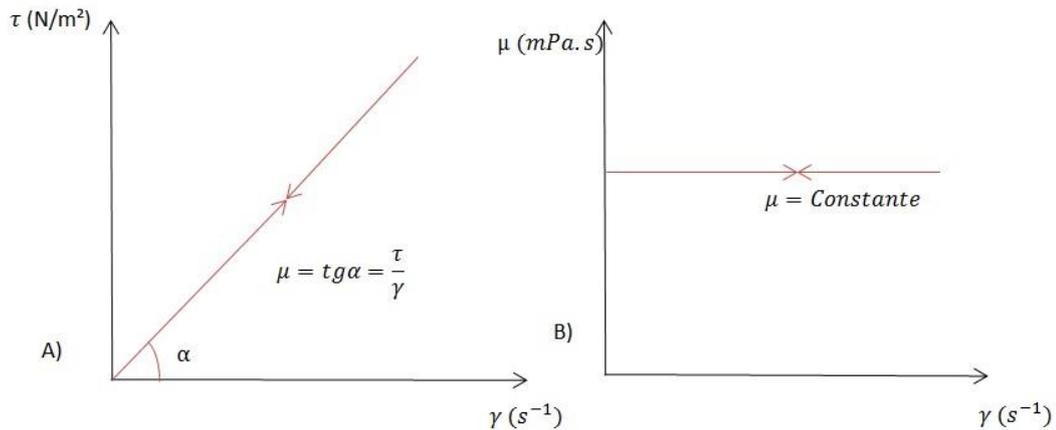


Fonte: Adaptado de SHIROMA (2012).

#### 3.5.2.1 FLUIDOS NEWTONIANOS

No escoamento de um fluido Newtoniano, existe uma proporcionalidade entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento. Newton considerou que a curva equivalente à sua equação (Equação 5), para um fluido ideal, seria uma linha reta com início na origem dos eixos (Figura 10 - A). Portanto, os fluidos são newtonianos quando a viscosidade só é influenciada pela temperatura e pressão. Uma única determinação experimental é suficiente para definir o único parâmetro reológico do fluido Newtoniano. A sua viscosidade é única e absoluta, pois a razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento é constante, conforme pode ser observado na Figura 10 A e B (MACHADO, 2002).

Figura 10: Curvas de: A) Fluxo e B) Viscosidade de fluidos Newtonianos.



Fonte: MACHADO (2002).

A equação de Newton, através da relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação, apresenta uma constante de proporcionalidade, denominada de viscosidade absoluta do fluido, conforme indica a Equação (6):

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{\partial u_x}{\partial y} \quad (6)$$

Em que:  $\tau_{yx}$ , Tensão de cisalhamento (N/m<sup>2</sup>);  $\partial u_x / \partial y$ , taxa de deformação (s<sup>-1</sup>);  $\mu$ , viscosidade (mPa.s).

### 3.5.2.2 FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS

Todo fluido, cuja relação entre tensão cisalhante e taxa de cisalhamento não é constante, é denominado de não-newtoniano, considerando ainda a temperatura e pressão constante e o escoamento laminar. Estes fluidos são classificados conforme o aspecto da curva de fluxo e sua correlação com alguma equação ou modelo matemático (MACHADO, 2002).

A viscosidade do fluido não newtoniano não é única, isto é, varia com a magnitude da taxa de cisalhamento. Ela é classificada como viscosidade aparente ( $\mu_{ap}$ ), expressa pela Equação (7).

$$\mu_{ap} = \frac{\tau}{\gamma} \quad (7)$$

## 4 ESTADO DA ARTE

Em geral, os métodos químicos de EOR são classificados em termos dos principais agentes químicos utilizados para modificar o equilíbrio estabelecido nos reservatórios após recuperação via métodos convencionais ou físicos. Assim, pode-se ter na EOR, a utilização de polímeros, tensoativos, espumas e certos produtos químicos tais como alcalino e glicerina ou misturas adequadas que os contenham, como em polímero-alcalino, polímero-surfactante, injeção de tensoativo-glicerina e polímeros e de injeção de misturas polímero-tensoativo-alcalino (ASP).

A seguir estão apresentados alguns trabalhos relacionados com esses métodos, em que, o principal objetivo é aumentar a recuperação de petróleo, com a utilização de agentes químicos.

Somasundaran e Zhan (2006), estudaram que injeções químicas para recuperação de óleo residual não são tão satisfatórias devido à perda dos produtos químicos por adsorção na rocha reservatório, precipitação e alterações resultantes na molhabilidade das rochas. A composição mineralógica das rochas reservatórios desempenha um papel importante na determinação das interações entre os minerais do reservatório e os reagentes adicionados externamente (tensoativos/polímeros) e os seus efeitos sobre as propriedades interfaciais sólido-líquido, tais como a tensão superficial e a molhabilidade. Foi observado que o efeito dos tensoativos sobre a molhabilidade depende não só do quanto é adsorvido, mas também da forma como eles se adsorvem. Assim, observaram que novos tensoativos, muitas das vezes combinados, capazes de tolerar e interagir favoravelmente as condições severas criadas pelas interações com a rocha reservatório, altos pH, temperatura ou inorgânicos são promissores para recuperação avançada de petróleo.

Levitt et al. (2006), verificaram, a eficácia na seleção dos melhores tensoativos para serem utilizados nos métodos de recuperação avançada de petróleo (EOR). Através desse processo, varreduras de salinidade para observar os tempos de equilíbrio, a viscosidade da microemulsão, as relações de solubilização de óleo em água e a tensão interfacial (IFT) foram realizadas. Os propoxi-sulfatos de álcool ramificado (APS), sulfonatos de olefina internos e sulfonatos de alfa-olefina ramificados (AOS) foram identificados como bons tensoativos para EOR utilizando este processo de rastreio, sendo estes agentes tensoativos disponíveis a um baixo custo e compatíveis com polímeros e alcalinos, tais como carbonato de sódio e, assim, são bons candidatos para ambos os processos EOR tensoativo-polímero e alcalino-tensoativo-polímero (ASP). Testaram também uma das melhores formulações em testemunhos de arenito

e dolomita e obtiveram excelente recuperação de óleo e baixa retenção de tensoativo com um óleo bruto do oeste do Texas.

Curbelo et al. (2007), verificaram que a adsorção de tensoativos a partir de soluções aquosas em meios porosos é muito importante na recuperação avançada de petróleo (EOR) de rochas reservatórios devido à perda de tensoativo, pois a adsorção nas rochas prejudica a eficácia da suspensão química injetada para reduzir a tensão interfacial óleo-água, tornando o processo economicamente inviável. Eles estudaram dois tensoativos não iônicos com diferentes graus de etoxilação, ENP95 com grau de etoxilação 9,5 e ENP150 com grau de etoxilação 15 e observaram que a extensão de adsorção era maior para ENP95 do que para ENP150, porque o tensoativo anterior tinha um grau de etoxilação menor, isto é, uma parte polar menor.

Quintella et al. (2007), na patente (PI 0506358-2), estudaram o uso da glicerina bruta ou glicerol, co-produto da produção de biodiesel nos processos de injeção para recuperação secundária do petróleo ou de sua extração ou lavagem. Foram utilizados exemplos comparativos não limitantes para avaliar a eficiência dos processos, utilizando grau de compactação do arenito de 0,42 a 0,49, com duas granulometrias 1:1 de 15 e 25 mesh, a fluxo de 0,5 mL/min, pressão média de 200 psi, utilizando uma célula micro-reservatório. A recuperação secundária com glicerina comercial, ou com o surfactante detergente laurilsulfato de sódio (LAS), com grau de pureza comercial em 1% p/p de solução aquosa ou com o polímero poli óxido de etileno (PEO) (4.000.000 g mol), no grau de pureza P.A, em 1% p/p de solução aquosa. O fator de recuperação secundária obtido com glicerina bruta foi da ordem de duas vezes superior ao obtido com cada um dos três exemplos comparativos não limitantes. Além disto, foi observado, utilizando espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), do material produzido e/ou extraído que a glicerina bruta tem eficiência para a produção e para a produção ou extração ou lavagem tanto de parafinas lineares como de parafinas ramificadas.

Borges (2009), desenvolveu um sistema experimental que simula um reservatório de petróleo, no qual foi possível fazer injeções que simule a recuperação de petróleo para reservatórios areníticos. Foi analisada a injeção para quatro fluidos: solução aquosa do polímero polióxido de etileno (PEO), solução aquosa do tensoativo linear alquilbenzeno sulfonado de sódio (LAS), e dois tipos de glicerina, a técnica (GP) e a bruta (GB) (co-produto da produção do biodiesel). Os testes mostraram que as injeções de PEO e LAS obtiveram mesmo fator de recuperação, em torno de, 40%. Já as glicerinas, técnica e bruta, tiveram fatores de recuperação distintos, 35% e 80% respectivamente, apesar de possuírem composição química semelhante.

Bera et al. (2011), observaram que o comportamento do sistema tensoativo-salmoura-óleo é o fator chave na interpretação do desempenho da recuperação de óleo por processo de microemulsão. Eles estudaram as fases aquosas contendo diferentes tensoativos alcoólicos secundários etoxilados e eletrólito (NaCl) colocadas sistematicamente em contato com óleo sintético e viram que seu comportamento de fase, tensão interfacial para maior grau de solubilização é desejável para recuperação avançada de petróleo.

Bera et al. (2013), verificaram que a injeção de soluções de tensoativos em reservatórios de petróleo é muito eficiente na sua recuperação, entretanto, observaram que a adsorção de tensoativos na superfície da rocha reservatório pode resultar na perda e redução de suas concentrações na injeção do tensoativo, o que pode torná-los menos eficientes. Assim, destacaram a adsorção de tensoativos na superfície do arenito com variação de diferentes fatores influenciadores, mostrando que as partículas de areia exibiram elevada eficiência de adsorção a pH baixo para tensoativos aniônicos e não iônicos com tendência inversa para os tensoativos catiônicos. Observaram, experimentalmente, que a adsorção do tensoativo catiônico é maior na superfície do arenito do que o tensoativo aniônico, enquanto que o tensoativo não iônico mostra o intermediário. A salinidade desempenha um papel importante na adsorção do tensoativo aniônico. Analisaram os dados e a viabilidade termodinâmica de adsorção pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e mostraram que a cinética de Langmuir e modelos de cinética de pseudo-segunda ordem adequam-se ao equilíbrio e cinética de adsorção na superfície do arenito.

Ahmadi e Shadizadeh (2013), investigaram a injeção de um tensoativo natural, extraído de folhas de *Zyziphus spinachristi*, em soluções aquosas para aplicações em EOR e estimulação de reservatórios carbonáticos. Os testes foram realizados em testemunhos de carbonato saturados com salmoura e óleo e foram injetadas soluções com o tensoativo extraído em seis concentrações diferentes. Os resultados mostraram que com o aumento da concentração de tensoativo, a recuperação final aumentou. Esta tendência foi atribuída à diminuição da tensão interfacial entre as fases oleosa e aquosa e ao aumento da viscosidade da fase aquosa.

Chen et al. (2013), verificaram que a injeção alcalina-surfactante tem grande potencial para melhorar a recuperação de óleo pesado devido ao efeito sinérgico entre o alcalino e o tensoativo. Foi utilizado um tensoativo sustentável chamado alkylpolyglucoside, onde foram realizados vários ensaios de injeção em meio poroso, mostrando que a recuperação do óleo pode atingir 19,4% do óleo inicial no local usando o sistema alcalino-surfactante adequado. Investigaram, também, o mecanismo de deslocamento para aumentar a recuperação de óleo pesado através de experimentos de auto-emulsificação e teste microscópico, e os resultados

indicaram que o sistema alcalino-sufactante apropriado pode formar emulsão e aumentar a eficiência de varrido e melhorar a recuperação de petróleo na região do reservatório varrida.

Nilsson et al. (2013), apresentaram o desenvolvimento de uma plataforma de arenito micro fluídico capaz de testar rápida e economicamente o desempenho de fluidos com diferentes propriedades reológicas na recuperação do petróleo. Esses dispositivos micro-fluídicos foram utilizados para examinar como o cisalhamento, cisalhamento-espessamento e fluidos visco-elásticos afetam a recuperação de petróleo. Foi observado que o tensoativo reduziu a tensão interfacial da água e aumentou a recuperação de óleo em cerca de 15%, quando comparado com o óleo deslocado pela água às mesmas taxas de fluxo. Mostraram também, que um processo de recuperação em dois estágios que começa com uma injeção inicial seguida por uma injeção com um fluido secundário pode recuperar tanto óleo quanto uma recuperação de um único estágio com esse fluido secundário sozinho, demonstrando, claramente, que os dispositivos de arenito micro-fluídico reduzem tanto o tempo como o custo necessários para investigar a eficácia de fluidos na recuperação avançada de petróleo utilizando métodos tradicionais e podem servir também como pesquisa para seleção de fluido para recuperação de óleo.

Zendehboudi et al. (2013), verificaram que a injeção de tensoativo visa reduzir as tensões interfaciais entre as fases de óleo e água para melhorar a eficiência de deslocamento durante a recuperação de óleo, porém, as perdas de tensoativos devido à adsorção na rocha do reservatório prejudicam o desempenho da injeção química, tornando o processo impraticável economicamente. Foram estudados o equilíbrio e a cinética de adsorção do novo tensoativo não iônico ZizyphusSpina Christi (ZSC), em rochas carbonáticas, realizados na faixa de temperatura de 28 a 75°C. O equilíbrio para as amostras de rocha triturada foi obtido após cerca de 2 dias. Os dados de equilíbrio foram bem ajustados pela isoterma de Freundlich para amostras carbonáticas, em que o processo de adsorção obedece ao modelo cinético de segunda ordem. Evidenciando que essa sistemática é muito útil para selecionar um tensoativo adequado para EOR.

Park et al. (2015), investigaram as propriedades fundamentais da tensão interfacial e os comportamentos de adsorção de quatro tensoativos candidatos à injeção química. Para os comportamentos de adsorção, determinaram um tempo de equilíbrio de adsorção e isotermas de adsorção, que foram analisados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Verificaram que o dodecil benzeno sulfonato era o mais apropriado devido à menor quantidade de adsorção (mg/g adsorvente) e tensão interfacial mínima entre os testados.

Wang et al. (2015), observaram a injeção de tensoativos tem grande potencial para melhorar a recuperação de óleo em reservatórios carbonáticos, pois os tensoativos são capazes de diminuir efetivamente a tensão interfacial (IFT) do óleo-água e alterar a molhabilidade, mas observaram que a perda de tensoativo durante o processo de propagação no reservatório é uma das principais preocupações na determinação da viabilidade de um projeto de injeção química. Eles estudaram o efeito do polímero na redução da adsorção do tensoativo em testemunhos do reservatório carbonático. Os resultados experimentais mostraram que quando o tensoativo sozinho foi injetado, a adsorção do tensoativo no testemunho do reservatório carbonático variou de 0,125 a 0,203 mg/g de rocha, com um valor médio de 0,163 mg/g de rocha. Quando o tensoativo foi injetado após a injeção de uma cápsula de pré-polímero, a adsorção do tensoativo reduziu para 0,0739 e 0,0848 mg/g de rocha, com uma redução média de 51,3%. Para a mistura de tensoativo-polímero injetada, a adsorção do tensoativo variou de 0,0794 a 0,0872 mg/g de rocha, com uma redução média de 48,9%, indicando que as adsorções de tensoativo e polímero ocorrem de forma competitiva nos sítios das superfícies rochosas. Com isso, eles viram que esse estudo de laboratório ajuda a compreender o efeito sinérgico do tensoativo e do polímero em formulações tensoativo-polímero.

Barati-harooni et al. (2016), verificaram que os tensoativos têm capacidade de reduzir a tensão interfacial entre o óleo residual e a água e dar um fator de recuperação elevado, mas evidenciaram também a perda de tensoativos pela sua adsorção na superfície sólida, reduzindo assim, sua eficiência na recuperação avançada de petróleo (EOR). Eles estudaram a influência da adsorção do tensoativo não-iônico *Trigonalactone-graceum* (TFG) em rochas areníticas através da condutividade e ajustaram diferentes modelos de equilíbrio e cinética de adsorção aos dados obtidos experimentalmente, determinando todos os parâmetros para cada modelo. Observaram que os modelos de Jovanovic e Brouers-Sotolongo apresentaram melhores previsões e foram mais adequados para a previsão da adsorção de tensoativos e a adsorção cinética do tensoativo foi mais adequada para um modelo de pseudo-segunda ordem, sendo modelados utilizando um método denominado GA-RBF mostrando-se preciso. Assim, os resultados podem ser úteis na seleção de tensoativos em processos de EOR, especialmente para esquemas de injeção química.

Rodrigues (2016), identificou os fluidos de recuperação mais utilizados na recuperação de petróleo, demonstrando a eficiência da glicerina bruta como fluido de recuperação, bem como quais são as propriedades físico-químicas inerentes a este fluido que permitem classificá-lo como um bom fluido de recuperação e também quais as influências sob o óleo recuperado. Foi realizada uma prospecção tecnológica buscando patentes relacionadas à melhora da

mobilidade do óleo por meio de injeção de fluidos de recuperação, sendo encontradas 335 patentes relacionadas. Foi realizado 3 ensaios de recuperação em sistema Holder, cujas frações oleosas colhidas e o petróleo in natura utilizado foram caracterizados por diferentes técnicas de análise instrumentais, identificando que o fator de recuperação para diferentes glicerinas, o da glicerina de mamona apresentou maior fator de recuperação 58%. Além disso, identificou semelhanças físico-químicas entre as frações de óleo recuperado em diferentes etapas da recuperação e como se dá o mecanismo de recuperação destes fluidos, tendo uma separação entre o petróleo obtido na recuperação primária e secundária em relação ao obtido na recuperação avançada indicando uma maior interação entre a glicerina bruta e o óleo.

A pesquisa realizada permitiu um melhor entendimento dos métodos químicos de EOR utilizados em reservatórios de petróleo buscando maiores fatores de recuperação de óleo, servindo como base para este trabalho. A partir dos trabalhos pesquisados, principalmente os trabalhos que mostraram bons resultados com o uso da glicerina no métodos de recuperação avançada de petróleo, os trabalhos de Borges (2009), Quintella et al. (2007) e Rodrigues (2016), foi possível estudar a influência da adição da glicerina na adsorção de tensoativos em arenitos e recuperação de petróleo.

## 5.0 METODOLOGIA

Neste capítulo estão apresentados os materiais e os procedimentos experimentais utilizados para a realização deste trabalho. Os procedimentos foram: determinação da concentração micelar crítica (CMC); ensaio de adsorção para avaliar a perda de tensoativo na rocha em banho finito; ensaio de recuperação em leito fixo, utilizando soluções de tensoativos com e sem glicerina; ensaio reológico das soluções de tensoativo/glicerina utilizadas na EOR em leito fixo e Análises de Termogravimetria (TGA) e Difração de Raio X (DRX).

### 5.1 MATERIAIS UTILIZADOS

#### 5.1.1 TENSOATIVOS

Foi utilizado um tensoativo iônico, o OCS, sintetizado em laboratório e obtido comercialmente. Ele foi selecionado devido a bons resultados apresentados por Curbelo (2006). A Tabela 2 mostra as características deste tensoativo.

Tabela 2: Características dos tensoativos utilizados.

Tensoativo	Nomenclatura	Características
Iônico	OCS <sub>lab</sub> (sintetizado em laboratório)	Obtido a partir da reação de saponificação do óleo de coco (índices de acidez (12,77), iodo (7,66) e saponificação (228,43), (MORETO e FETT, 1989).
	OCS <sub>com</sub> (obtido comercialmente)	Preparado com óleo natural de coco (marca polar).

O tensoativo iônico utilizado nas soluções do presente trabalho é obtido pelo processo de saponificação do óleo de côco, denominado óleo de côco saponificado (OCS<sub>lab</sub>) e da classe dos tensoativos aniônicos. O outro tensoativo utilizado, OCS<sub>com</sub>, é obtido comercialmente.

Óleo de côco é um óleo vegetal, muito utilizado industrialmente na elaboração de sabões, que apresenta em sua composição grande quantidade de ácidos graxos, como: láurico (47%), mirístico (18%), palmítico (9%), cáptico (6%), oléico (6%), esteárico (3%), linoleico (2%), entre outros, em menores proporções.

### 5.1.2 GLICERINA

A glicerina foi utilizada na fase aquosa e obtida comercialmente. A Tabela 3 mostra as características da glicerina.

Tabela 3: Características da glicerina utilizada.

<b>Reagente</b>	<b>Características</b>
Glicerina P.A./ACS (Química Moderna e NEON)	Líquido incolor e inodoro; pH de 2,67 a 24°C; Seu ponto de fusão é 18°C e evapora com decomposição a 290°C; Pressão de vapor - <0,001 hPa em 20°C; Viscosidade, dinâmica - 1.412 mPa.s em 20°C (ficha de informações da Anidrol).

### 5.1.3 ADSORVENTE

O material adsorvente utilizado neste trabalho foi o arenito, em forma de plug, gentilmente cedido pelo Laboratório de Tensoativos (LTT) da UFRN, sendo o tipo de rocha mais comumente encontrado em reservatórios de petróleo.

### 5.1.4 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Na Tabela 4 estão relacionados os equipamentos utilizados durante os procedimentos experimentais.

Tabela 4: Equipamentos utilizados durante os procedimentos experimentais.

<b>Equipamento</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
Balança analítica	Gehaka	AG 200
Tensiômetro	SensaDyne	QC6000
UV-Vis Espectrofotômetro	Shimadzu	UV mini 1240
Banho Dubnoff	Solab	SL 157
Microporosímetro	Micrometrics	2020
Difratômetro	Shimadzu	Lab X/XRD-6000
Reômetro	Brookfield	DV-III-ULTRA
Balança Termogravimétrica	TA	TGA Q50

## 5.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 5.3.1 CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC)

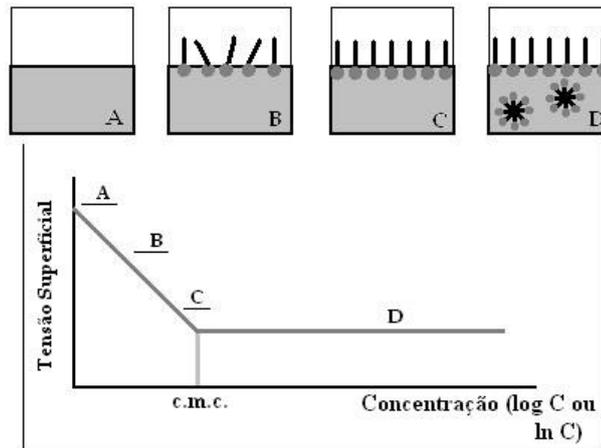
A Concentração Micelar Crítica (CMC) dos tensoativos puros com e sem glicerina foram determinadas no equipamento SensaDyneTensiometer (Figura 11). Também foram utilizados os sais, NaCl e KCl, com finalidade de produzir uma solução semelhante a injetada nos poços de petróleo.

Figura 11: SensaDyneTensiometer.



Para a determinação da CMC, análises de tensão superficial (mN/m) foram realizadas em soluções de tensoativos, em diferentes concentrações. Para isso, foram utilizados, aproximadamente 50 mL da solução. As concentrações variam desde baixas concentrações, 0,01 g/L, com valores de tensão superficial próximos aos da água ( $\gamma_{H_2O} = 72,8$  mN/m) até concentrações mais altas (aproximadamente 5 g/L). A medida que a concentração do tensoativo aumenta na solução, observa-se uma diminuição na tensão superficial e um gráfico de  $(\ln C)$ , concentração do tensoativo, versus tensão superficial mostra esta tendência onde o ponto de inflexão da curva pode ser determinado com a interseção de duas retas, sendo está o valor da CMC (Figura 12).

Figura 12: Distribuição do tensoativo numa solução aquosa.



Fonte: CURBELO (2006).

### 5.3.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

As amostras (plugs de arenito) foram quebradas e peneiradas. A análise granulométrica foi realizada através do peneiramento em peneiras da série tipo “tyler”, onde suas malhas variam entre 9 e 48 mesh (Figura 13), que corresponde ao diâmetro médio de partícula entre 1,98 e 0,29 mm.

Figura 13: Peneiras da série do tipo “Tyler”.



### 5.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A análise por difração de raios X tem como objetivo investigar e quantificar a cristalinidade de materiais diversos. Essa quantificação expõe como está disposta a microestrutura do material analisado (arenito) (HOLDE, 1998).

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro da marca SHIMADZU, modelo Lab X/XRD-6000, localizado no Laboratório de Combustíveis e Materias (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Figura 14, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA e utilizando a radiação  $K\alpha$  do cobre como fonte de radiação monocromática. Foram feitas varreduras no intervalo  $2\theta$  entre 0 e  $90^\circ$ , com um passo de  $0,02^\circ$  e velocidade de  $0,52^\circ\text{s}^{-1}$ .

Figura 14: Difratômetro.



### 5.3.4 ÁREA ESPECÍFICA

As propriedades de superfícies são fundamentais para diversas áreas de pesquisas associadas à catálise, cromatografia, deposições em superfícies, etc. Uma das medidas fundamentais em relação a essas superfícies corresponde a sua área superficial. Em partículas sólidas essa área tem sido usualmente obtida através do método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). Este procedimento utiliza dados referentes à adsorção de um gás, usualmente nitrogênio, e equações provenientes do processo de adsorção identificado pelo procedimento BET, que fornece como resultado a área específica e descreve a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida (arenito).

Embora o procedimento BET seja o mais utilizado, além dele foram feitas a determinação da área específica do arenito através de mais duas técnicas, a área superficial de Langmuir e a área superficial de ponto único em uma dada  $P/P_0$

A análise textural do arenito foi obtida no Laboratório de Carvão Ativado (LCA) da Universidade Federal da Paraíba. A determinação da área específica do arenito foi obtido por meio do equipamento Microporosímetro ASAP, modelo 2020 da marca Micrometrics, como mostra a Figura 15. O método emprega técnica de adsorção de nitrogênio a 77K, onde a amostra de aproximadamente 0,25 g foi desgaseificada a vácuo a 300°C para perder umidade e outros contaminantes e em seguida realizado a análise. Foram realizados ensaios até a temperatura de 70° e 300° C com o arenito na forma granular e em pó.

Figura 15: Microporosímetro.



### 5.3.5 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A Termogravimetria (TG) é uma técnica destrutiva no ramo de análises térmicas, na qual se monitora a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas. Seu princípio de funcionamento consiste em analisar a perda ou a agregação de massa à amostra em temperaturas variadas. O objetivo desta análise consiste em verificar, aproximadamente, a quantidade de massa (%) perdida das soluções utilizadas, a temperaturas próximas encontradas nos reservatórios de petróleo (55-60 °C), e se esses valores podem comprometer os estudos realizados.

As análises termogravimétricas foram realizadas em uma balança termogravimétrica (Figura 19) para as seguintes amostras: glicerina pura,  $OCS_{com}$  e soluções de tensoativo

(OCS<sub>com</sub>) com e sem glicerina, com 80% em volume de solução salina (1% em massa de KCl) e 20% em volume de glicerina.

As amostras foram aquecidas em uma balança TGA Q50, colocadas em um cadinho de platina, inicialmente a 25°C (ambiente) até a temperatura de 500°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio (99,998%) com fluxo de 50mL/min. Com isso foram obtidas as curvas de TG das amostras estudadas, que relacionam a perda de massa contínua com o aumento da temperatura.

Figura 16: Balança termogravimétrica.



### 5.3.6 REOLOGIA

Para investigar a influência da glicerina adicionada a solução de tensoativos no comportamento reológico a uma temperatura próxima a encontrada nos reservatórios de petróleo (55-60°C), foram obtidas curvas de viscosidade (cP) versus taxa de cisalhamento (1/s) das soluções de tensoativos com e sem glicerina e do óleo com o objetivo de obter uma viscosidade das soluções de tensoativos próxima a do óleo e assim obter melhores razões de mobilidade.

Para esse estudo reológico foi utilizado o Reômetro Brookfield DVIII Ultra, Figura 17. Este equipamento é acompanhado por cinco spindles (cilindros de diâmetros diferentes): CPE40, CPE41, CPE42, CPE51 e CPE52; onde são utilizados dependendo da viscosidade do fluido, porém neste trabalho foi utilizado apenas o CPE52.

Figura 17: Reômetro Brookfield DVIII Ultra.



O viscosímetro é acoplado a um banho termostático e a um computador, como mostra a Figura 17, sendo, portanto, controlados pelo software Rheocalc 32, onde foi permitido mensurar a viscosidade das soluções de tensoativos com e sem glicerina no intervalo de 30 à 70 °C, variando a cada 10 °C, com precisão de 1 °C. O programa utilizado fornece os valores da viscosidade, tensão de cisalhamento, taxa de deformação, torque, temperaturas do banho e do reômetro. As medidas foram feitas automaticamente a cada temperatura, variando apenas a velocidade de rotação. A faixa de rotação foi de 1 a 90 rpm.

### 5.3.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

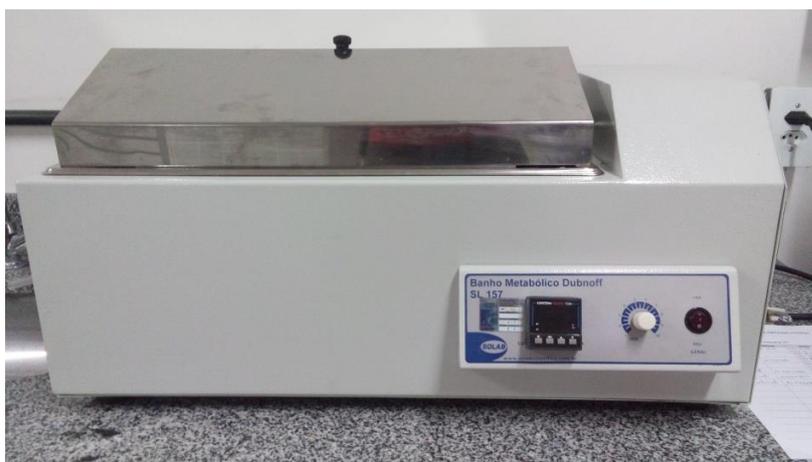
A obtenção das isotermas de adsorção se basearam no método do banho finito com o objetivo de estimar a perda de tensoativo na rocha durante sua injeção nos processos de recuperação. Os ensaios foram conduzidos em erlenmeyers de 250 mL nas temperaturas de 28, 40 e 60°C.

Cada corrida foi realizada com cerca de 12 amostras contendo, em cada erlenmeyer, massas constantes do adsorvente, 1 g, e volume constante de solução de 90 mL com concentrações variáveis de tensoativos na solução com e sem glicerina. Logo após, os erlenmeyers foram levados ao Banho Dubnoff (Figura 18), sob agitação constante com a finalidade de atingir o equilíbrio. As capacidades de adsorção ( $q$ ) foram calculadas utilizando equação (1).

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (8)$$

Em que:  $C_0$  é a concentração inicial de adsorbato (mg/L),  $C_e$  é a concentração de adsorbato no equilíbrio (mg/L),  $V$  é o volume da solução utilizado (mL) e  $W$  é a massa do adsorvente (g).

Figura 18: Banho Dubnoff.



Subsequentemente, as soluções de tensoativos com e sem glicerina nas temperaturas estudadas, foram analisadas em um espectrofotômetro de absorção molecular Uv mini-Visível-1240, Figura 19, visando-se a determinação da concentração de tensoativo na solução remanescente. Esta concentração ( $C_e$ ) foi determinada por absorbância utilizando um comprimento de onda  $\lambda$  (202–205 nm) e com ajuda de uma curva de calibração previamente determinada. A partir desses valores foram construídos as isotermas de adsorção que relacionam a capacidade de adsorção ( $q$ ) versus a concentração no equilíbrio ( $C_e$ ).

Por ser um tensoativo iônico, com adsorção em monocamada sobre o adsorvente, foi utilizado o ajuste ao modelo de Langmuir, assim como na determinação dos parâmetros característicos das Equações (2) e (5), foi utilizado a técnica da regressão não-linear com o auxílio do software Excel, de modo a verificar a consistência dos dados com um nível de confiança de 95%.

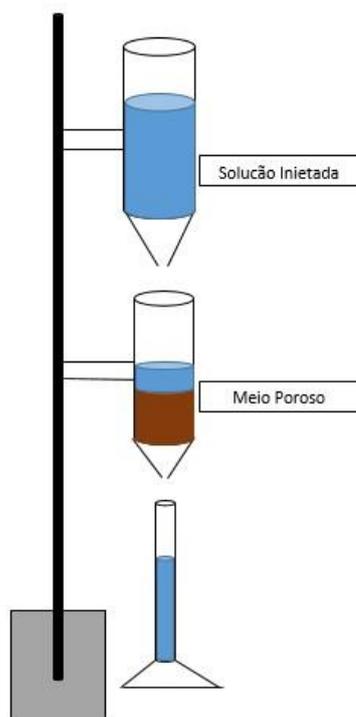
Figura 19: Espectrofotômetro de absorção molecular Uv mini-Visível-1240.



### 5.3.8 RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

Os experimentos de recuperação de petróleo em arenitos foram realizados em leito fixo a temperatura ambiente (próxima a 25 °C) em um sistema como mostra o esquema da Figura 20:

Figura 20: Sistema em leito fixo.



O método avançado de recuperação tem o objetivo de recuperar o óleo ainda existente no testemunho (óleo residual) por injeção da solução de tensoativo. Essa solução tem a função de diminuir as tensões interfaciais existentes entre os fluidos e, conseqüentemente, aumentar o volume de óleo recuperado. Foram feitas recuperações com duas soluções de tensoativo, com e sem glicerina.

O arenito com granulometria de -10 + 14 mesh, antes de ser colocado na coluna inferior, Figura 20, foi pesado (22 g), depois embebido com uma quantidade de óleo conhecida (9,3 g), pesado novamente e aquecido em uma estufa a 80°C por 48 horas. Logo após a secagem a amostra do arenito foi pesada e por diferença de pesos foi determinada a massa do óleo retida no meio poroso (arenito).

Na Figura 20, o sistema é composto por duas colunas de vidro, onde a coluna inferior possui um diâmetro interno de 3,2 cm, de modo que se possa obter uma saturação do leito relativamente rápida.

A coluna superior, Figura 20, foi utilizada como um compartimento de alimentação do sistema por gravidade e, ao mesmo tempo, possibilitar o controle da vazão. Para a alimentação foram utilizados 250 mL de soluções de tensoativos com e sem glicerina, com concentração 80% acima da CMC para garantir a injeção da solução na forma micelar.

Na coluna inferior, Figura 20, onde encontra-se o meio poroso, passaram através desta as soluções com vazão controlada e altura de líquido constante logo acima do leito, evitando caminhos preferenciais do fluido. O sistema possui um ponto de amostragem, situado na descarga da coluna inferior, Figura 20. Em intervalos de tempos, foram coletados volumes variáveis do efluente de modo a verificar a absorvância dessas amostras. Com esses dados, foram feitas curvas que relacionam concentração, em g/L versus o volume, em mL, com o objetivo de determinar a saturação do meio.

Na Tabela 5 tem-se um resumo dos parâmetros utilizados no experimento em leito fixo para recuperação de petróleo:

Tabela 5: Parâmetros do experimento em leito fixo para recuperação de petróleo.

	<b>Diâmetro (cm)</b>	<b>Altura do leito (cm)</b>	<b>Vol. óleo no leito (mL)</b>
<b>Sem glicerina</b>	3,2	3,6	6,75
<b>Com glicerina</b>	3,2	3,0	3,0

Ao final dos ensaios, os fatores de recuperação foram estimados pela quantidade de óleo recuperado acima do leito (arenito) da coluna inferior, Figura 19, expresso em percentagem utilizando os dados da Tabela 5.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos e sua discussão, de acordo com a metodologia utilizada.

### 6.1 CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC)

A concentração micelar crítica (CMC) é a mais importante característica físico-química de um tensoativo. A partir dela é possível entender as aplicações de cada tensoativo para as mais diversas utilidades no setor industrial, por exemplo, na indústria de petróleo.

As concentrações micelares críticas do tensoativo OCS<sub>com</sub> e OCS<sub>lab</sub> foram determinadas com base de concentração, apenas com água destilada, com água destilada mais sal (NaCl e KCl, 1%) e com 80% de solução de água destilada mais sal (NaCl e KCl, 1%) e 20% de glicerina. Os valores obtidos são mostrados nas Figuras 21 a 26:

#### 6.1.1 SEM GLICERINA

As Figuras 21 a 23 mostram os valores das CMC's para o tensoativo iônico OCS utilizado. Para a CMC da Figura 21 e 22, o tensoativo utilizado foi sintetizado em laboratório (OCS<sub>lab</sub>), já para a Figura 23 foi utilizado o obtido comercialmente (OCS<sub>com</sub>).

Figura 21: Concentração micelar crítica do OCS<sub>lab</sub> + Água Destilada.

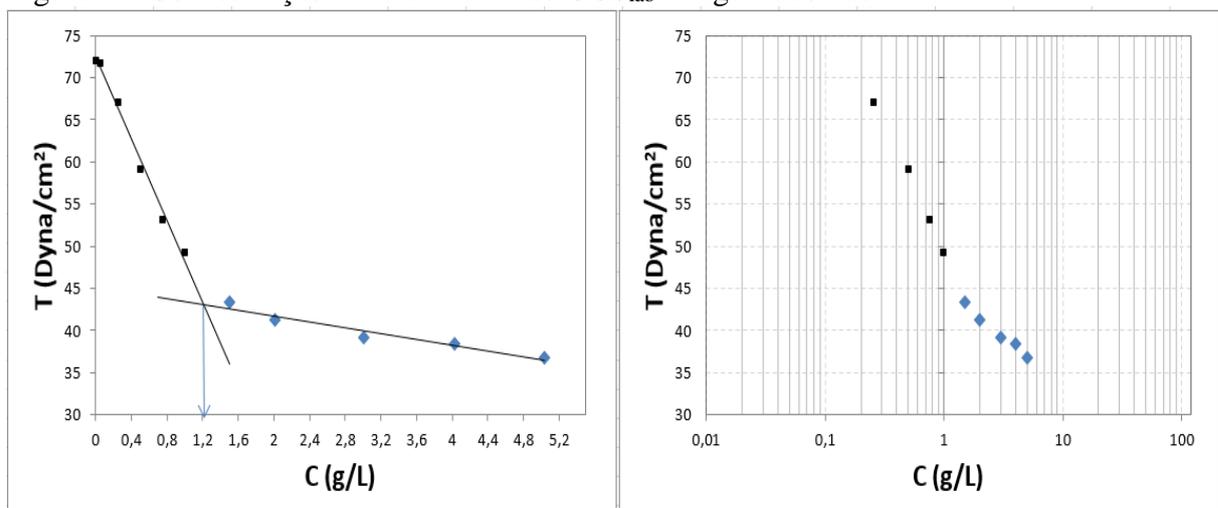


Figura 22: Concentração micelar crítica do  $\text{OCS}_{\text{lab}}$  + Água Destilada + 1% NaCl.

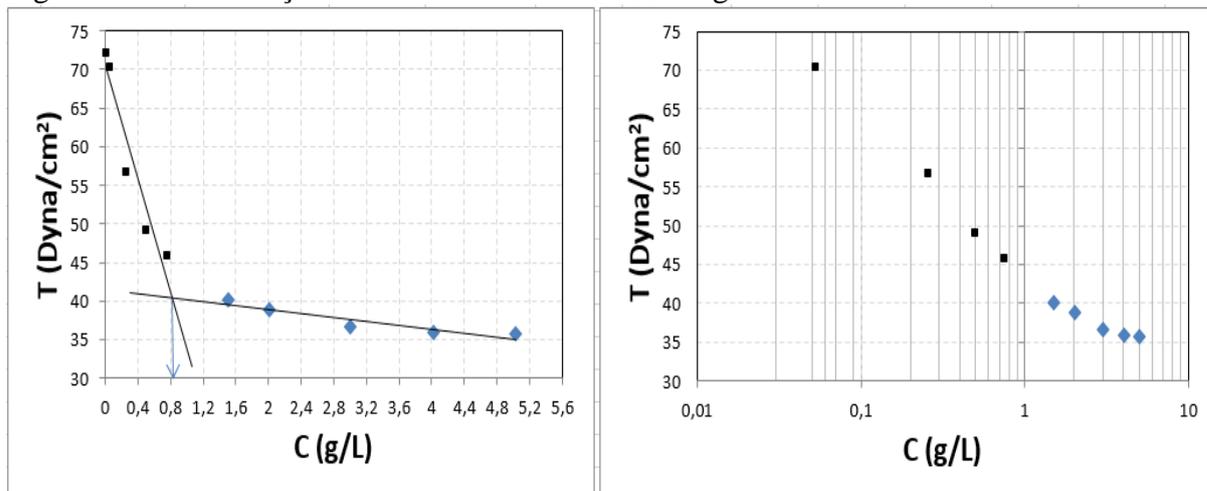
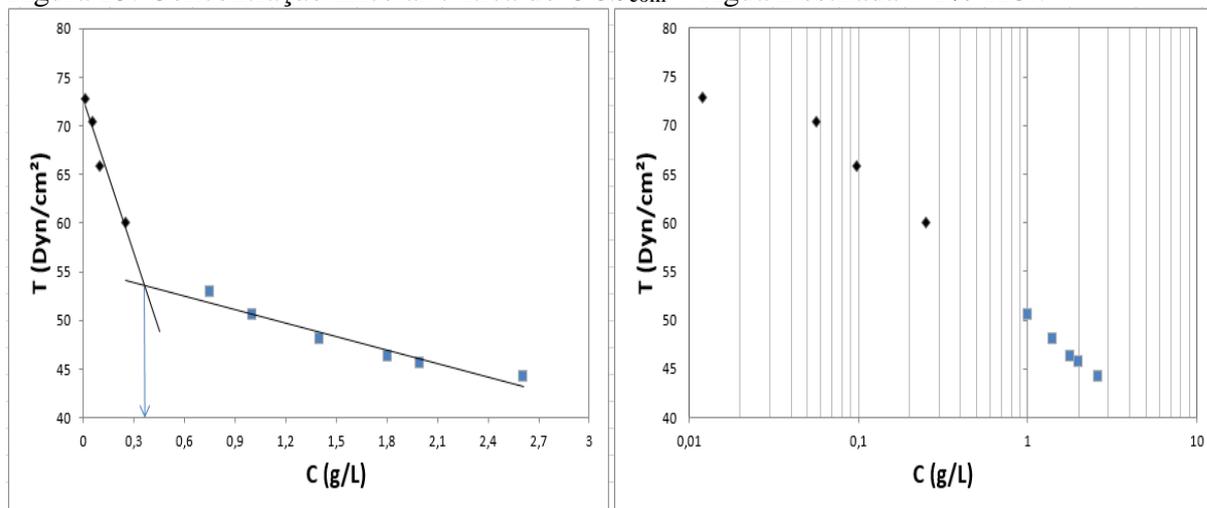


Figura 23: Concentração micelar crítica do  $\text{OCS}_{\text{com}}$  + Água Destilada + 1% KCl.



Observa-se, a partir das Figuras 21 a 23, que as CMC's do tensoativo iônico OCS determinadas com a presença dos sais, 1% NaCl e 1% KCl, foram 0,82 e 0,4 g/L, respectivamente. Estes valores foram menores do que a CMC obtida somente com água destilada, 1,21 g/L. Isso se deve à adição do sal a solução, a qual produz uma redução da CMC, devido à sua competição com a cabeça polar do tensoativo (CURBELO, 2006).

### 6.1.2 COM GLICERINA

As Figuras 24 a 26 mostram os valores das CMC's para o tensoativo iônico utilizado. Para a CMC da Figura 24 e 25, o tensoativo utilizado foi sintetizado em laboratório ( $\text{OCS}_{\text{lab}}$ ), já para a Figura 26 foi utilizado o obtido comercialmente ( $\text{OCS}_{\text{com}}$ ).

Figura 24: Concentração micelar crítica do OCS<sub>lab</sub> + glicerina + água Destilada.

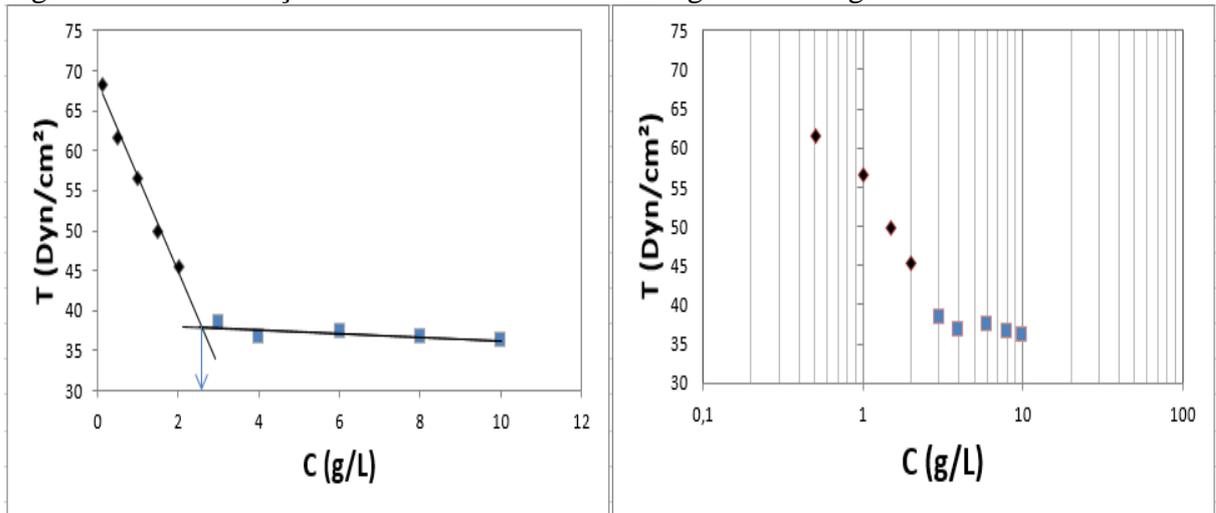


Figura 25: Concentração micelar crítica do OCS<sub>lab</sub> + glicerina + água Destilada + 1% NaCl.

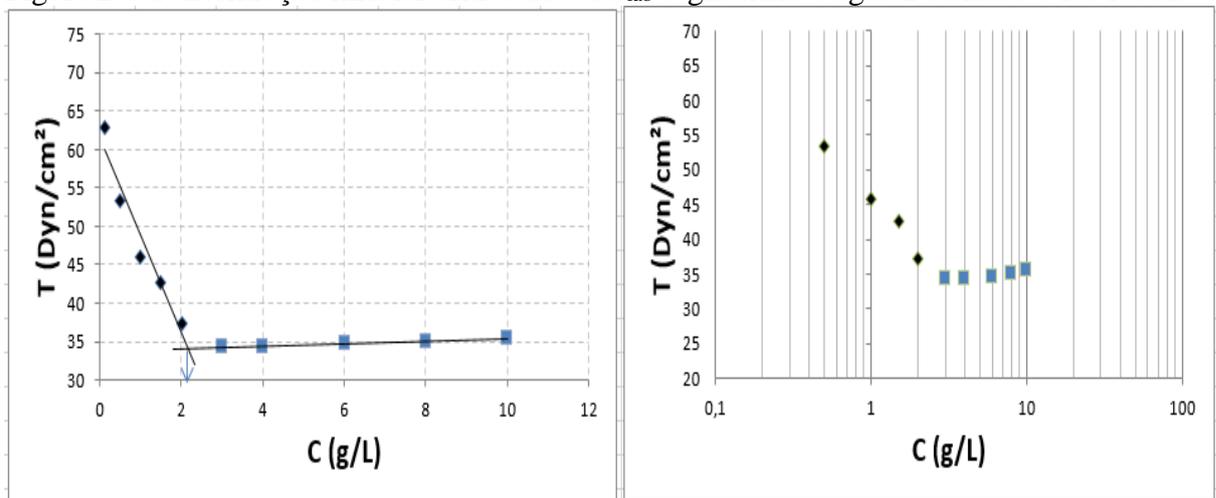
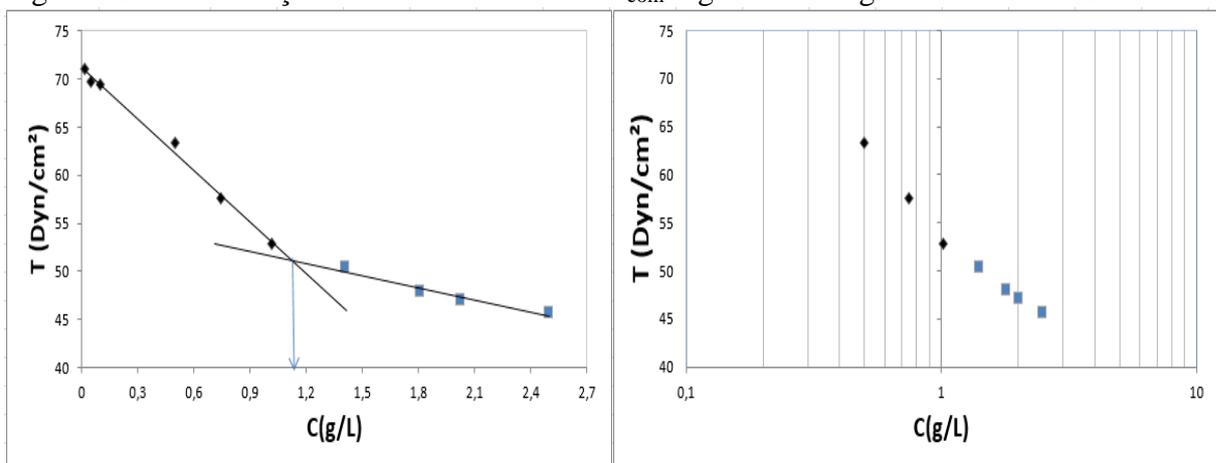


Figura 26: Concentração micelar crítica do OCS<sub>com</sub> + glicerina + água Destilada + 1% KCl.



Observa-se, a partir das Figuras 24 a 26, que as CMC's do tensoativo iônico OCS determinadas com glicerina (20% da solução) foram superiores as CMC's sem a presença da glicerina. Isso deve-se, devido ao aumento da viscosidade da solução com a presença da glicerina, havendo a necessidade de uma quantidade maior de tensoativo para chegar a concentração micelar crítica.

A Tabela 6 mostra os valores das CMC's, com e sem glicerina, do tensoativo estudado.

Tabela 6: Valores das CMC's para as soluções de tensoativos com e sem glicerina.

Tensoativo	OCS <sub>lab</sub> CMC (g/L) (água destilada)	OCS <sub>lab</sub> CMC (g/L) (sol. de água destilada+NaCl)	OCS <sub>com</sub> CMC (g/L) (sol. de água destilada+ KCl)
OCS – sem glicerina	1,21	0,82	0,40
OCS – com glicerina	2,58	2,21	1,0

Observa-se, a partir da Tabela 6, que a CMC do tensoativo OCS com a adição de 1% NaCl foi maior do que com 1% de KCl. Isso deve-se, ao íon K<sup>+</sup> exercer atração muito menor às moléculas de água do que o íon Na<sup>+</sup>, ficando portanto, com uma camada de água de solvatação muito menor que a do íon Na<sup>+</sup>.

Os valores das CMC's do tensoativo OCS<sub>com</sub> com e sem glicerina e com 1% de KCl (Tabela 6) foram utilizados como referência para preparar as soluções que foram empregadas nos estudos de adsorção e recuperação de petróleo.

Para as soluções empregadas nos estudos de adsorção é necessário o conhecimento da CMC, onde a partir dela é feita variações nas concentrações utilizadas. As soluções empregadas nos estudos de recuperação precisam de concentrações acima da CMC para que o efeito na diminuição da tensão interfacial ocorra com grande eficiência, e isso só pode ser alcançado, quando uma quantidade significativa de micelas estão presentes (CURBELO, 2006).

## 6.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Foram utilizados, após a passagem nas peneiras, o arenito, Figura 27, que passou da malha de -10 (abertura de 1,651mm) e ficou na malha +14 (abertura de 1,168mm), totalizando um diâmetro médio de partícula de 1,4095mm. As partículas retidas na faixa granulométrica de -10+14 mesh foram utilizadas para os ensaios em banho finito e em leito fixo. Este diâmetro médio é adequado para evitar empacotamento do leito e assim viabilizar o estudo de recuperação.

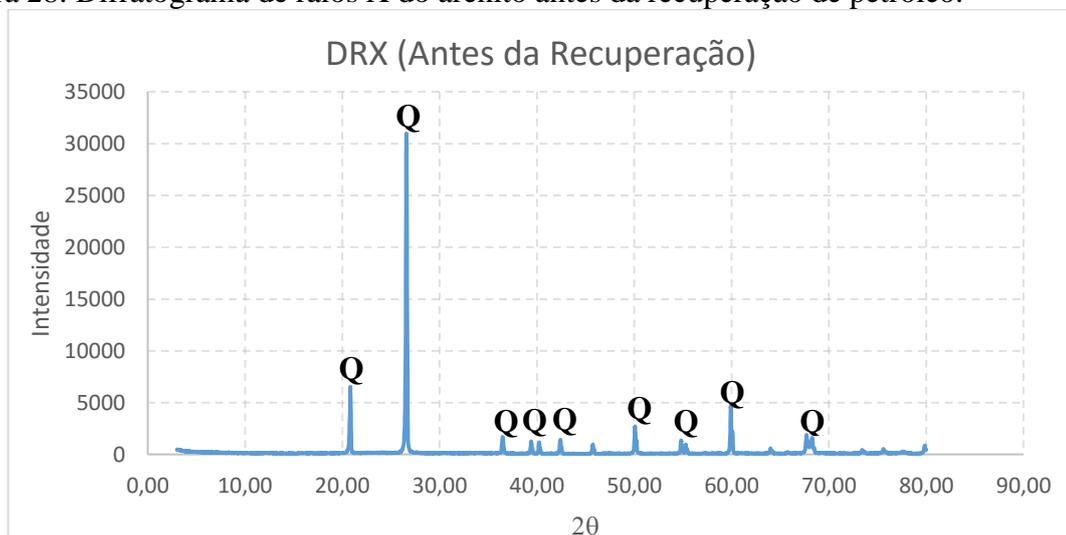
Figura 27: Arenito com granulometria utilizada.



## 6.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas referentes às análises do arenito antes e depois da recuperação são mostrados nas Figuras 28, 29 e 30.

Figura 28: Difratograma de raios X do arenito antes da recuperação de petróleo.





da intensidade dos picos principais de quartzo, localizados em  $2\theta = 21,0^\circ$ ,  $2\theta = 27,0^\circ$  e  $2\theta = 60,2^\circ$ . Essa diminuição da cristalinidade pode estar associado a adsorção na camada superficial do arenito do adsorbato (tensoativo) e do sal KCl.

#### 6.4 ÁREA ESPECÍFICA

A partir das análises de adsorção de  $N_2$  à 77 K (25 °C), e da verificação da granulometria média, o arenito utilizado possui as seguintes propriedades, expostas pelas Tabelas abaixo:

Tabela 7: Parâmetros do arenito em pó (-200 mesh) utilizado nos experimentos adsortivos.

<b>Parâmetros do arenito em pó utilizado</b>	
<b>300°C</b>	
Área superficial de ponto único em $P/P_o = 0,2165$ (m <sup>2</sup> /g)	0,1673
Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	0,110
Área superficial Langmuir (m <sup>2</sup> /g)	0,1231

Tabela 8: Parâmetros do arenito granular (-10+14 mesh) utilizado nos experimentos adsortivos.

<b>Parâmetros do arenito granular utilizado</b>	
<b>300°C</b>	
Área superficial de ponto único em $P/P_o = 0,12007$ (m <sup>2</sup> /g)	0,1563
Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	0,0914
Área superficial Langmuir (m <sup>2</sup> /g)	-

Os parâmetros expostos pelas Tabelas 7 e 8 para o arenito, mostram que a área superficial para todas as técnicas empregadas foram baixas, principalmente a temperatura de 300°C, sendo praticamente nula.

A partir do exposto pelas Tabelas 7 e 8, verificou-se que o arenito usado neste estudo não possui características de ser um bom adsorvente por possuir uma baixa área específica.

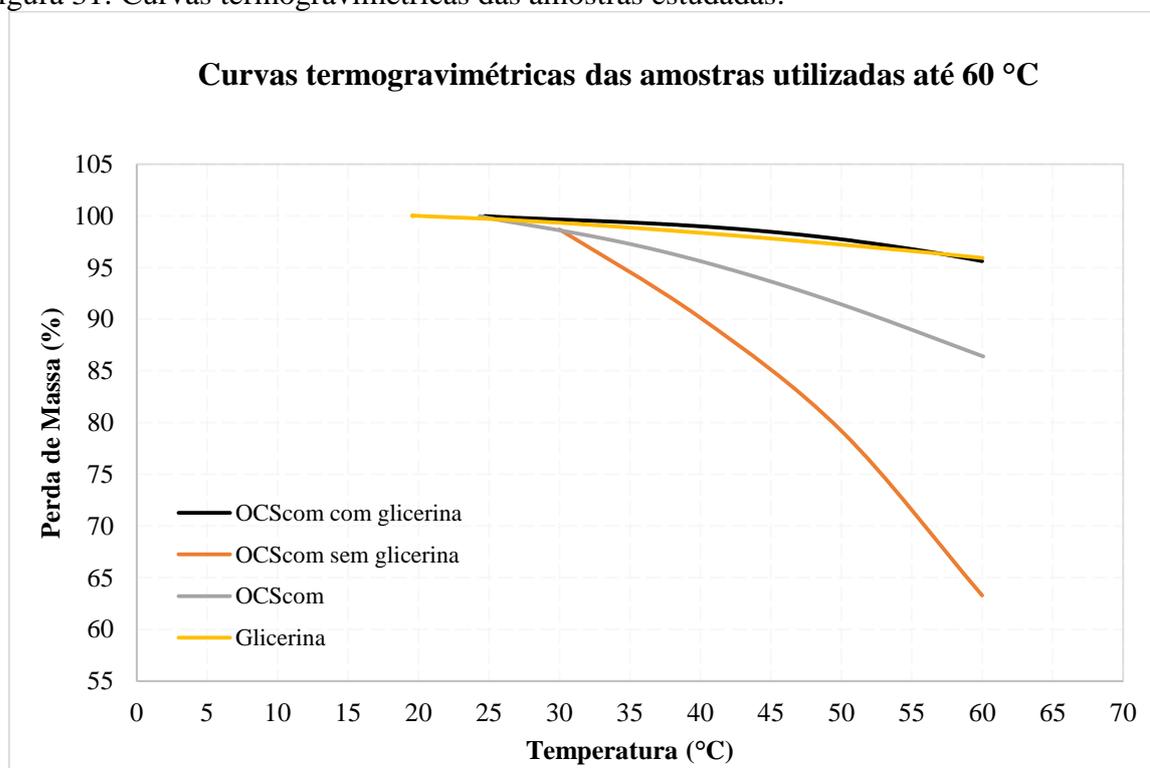
## 6.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

A análise termogravimétrica (TG) baseia-se no estudo da variação da massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. O método utilizado foi o dinâmico, que mostra a perda de massa continuamente a medida que a temperatura aumenta.

A análise das curvas TGA para os compostos e soluções utilizadas neste trabalho será focada entre as temperaturas de 55 a 60 °C que é o valor alcançado, em média, nos poços de petróleo. O objetivo desta análise é verificar aproximadamente a porcentagem de massa perdida das substâncias utilizadas e se estes valores podem comprometer os estudos realizados e a operação de recuperação efetivamente.

A Figura 31 mostra as curvas termogravimétricas das amostras estudadas, OCS<sub>com</sub>, glicerina, solução de tensoativo com e sem glicerina, que relaciona a perda de massa (%) e a temperatura em °C.

Figura 31: Curvas termogravimétricas das amostras estudadas.



Observa-se, na Figura 31, que ocorreu pouca perda de massa do composto glicerina e solução OCS<sub>com</sub> com glicerina para a faixa de temperatura adotada (55-60 °C),

aproximadamente 3,6 %, para ambos. Já para o composto  $OCS_{com}$ , na mesma temperatura, teve uma perda maior de, aproximadamente, 11,3% e a solução de  $OCS_{com}$  sem glicerina de, aproximadamente, 28%. Isso se deve, pois a solução de tensoativo sem glicerina é basicamente composta por água.

Verifica-se, através dos resultados, que o composto glicerina e a solução de tensoativo com glicerina não sofreram perdas de massa significativas na faixa de temperatura onde normalmente se encontram os poços de petróleo, podendo assim, serem utilizados para recuperação de petróleo.

## 6.6 REOLOGIA

A determinação da viscosidade da solução de tensoativo e do óleo foi feita com o objetivo de verificar sua mudança com a temperatura. Os resultados da viscosidade versus temperatura estão mostrados nas Figuras 32, 33 e 34.

Figura 32: Dados de viscosidade versus taxa de cisalhamento para o óleo.

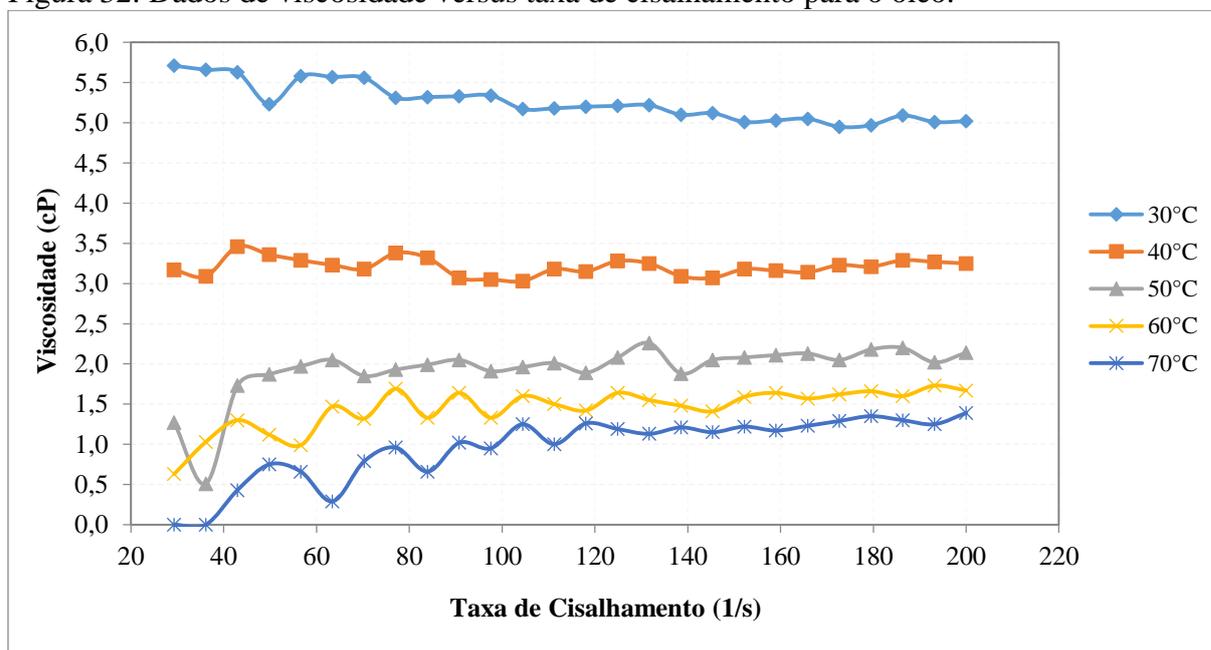


Figura 33: Dados de viscosidade versus taxa de cisalhamento para a solução de tensoativo sem glicerina.

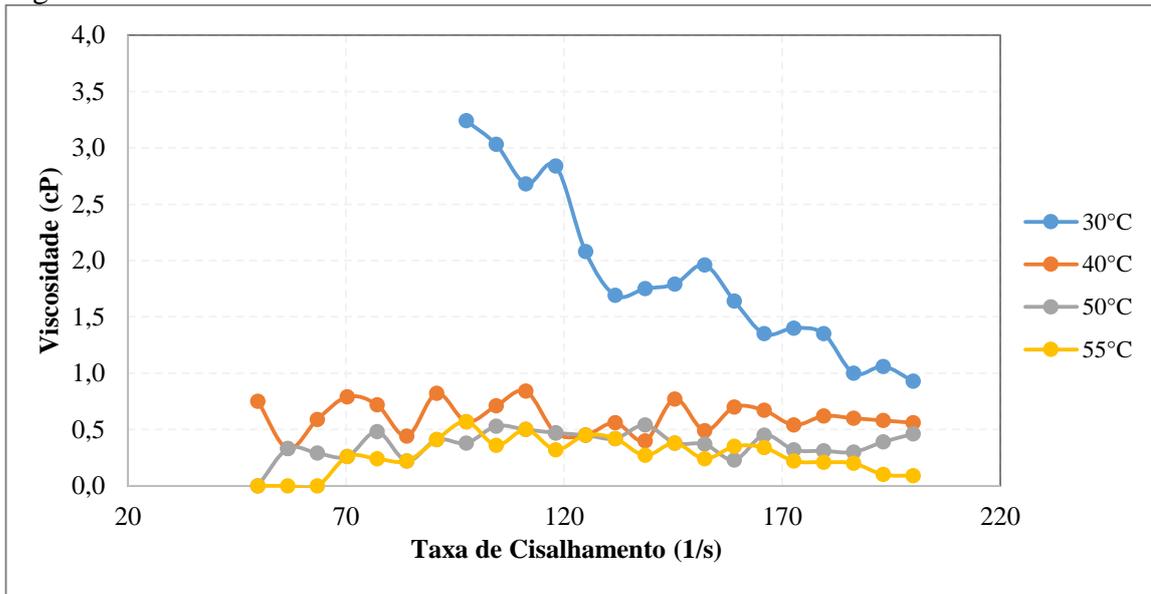
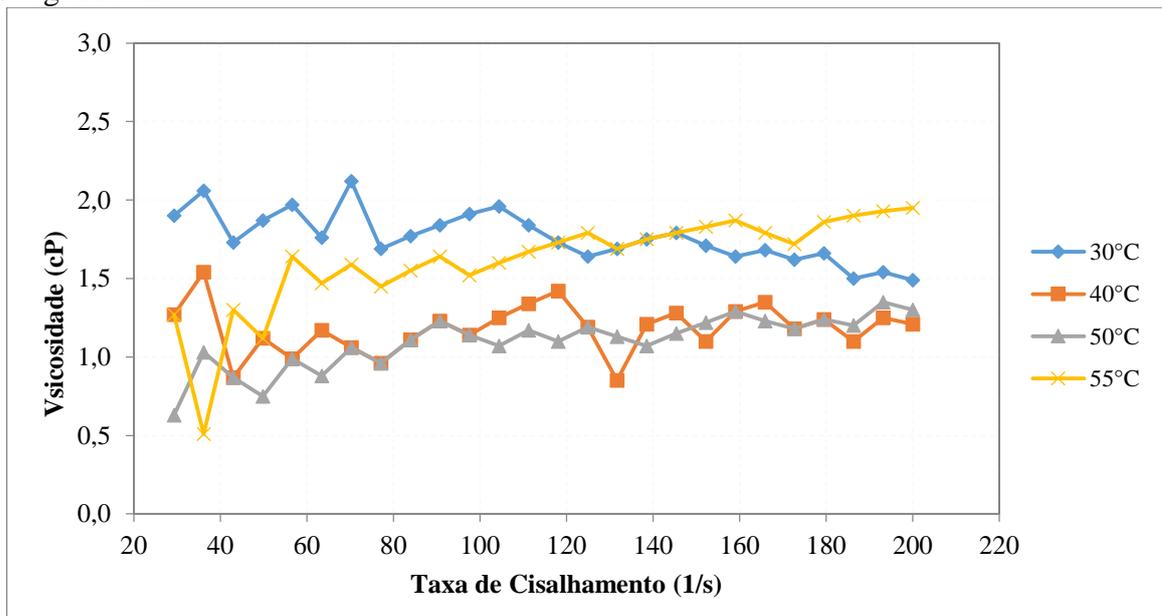


Figura 34: Dados de viscosidade versus taxa de cisalhamento para a solução de tensoativo com glicerina.



Observa-se que, a temperatura de aproximadamente 55°C, temperatura encontrada nos reservatórios de petróleo, as viscosidades tanto do óleo (Figura 32) quanto da solução de tensoativo com glicerina (Figura 34) estão próximas, sendo, em média, 1,8 cP e 1,7 cP, respectivamente. Isto indica que, a proximidade destes valores promove boas razões de mobilidade de óleo pela solução de tensoativo. Verifica-se também, na Figura 34, um aumento na viscosidade na temperatura de 55 °C, isso se deve, pois a solução já estava perdendo água, ficando mais glicerina na solução, aumentando assim, a viscosidade.

Para a solução de tensoativo sem glicerina, (Figura 33), a viscosidade a temperatura de 55°C se mostrou baixa, aproximadamente 0,4 cP. Isso se deve pela solução ser quase em toda sua totalidade composta por água.

## 6.7 ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção de tensoativo na rocha foram realizados com o objetivo de estimar a perda de tensoativo na rocha durante sua injeção nos processos de recuperação, ou seja, avaliar a quantidade de tensoativo adsorvido em arenito.

### 6.7.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os ensaios para avaliar a quantidade de tensoativo (adsorvato) adsorvido na rocha reservatório (adsorvente) foram realizados em três diferentes temperaturas, 28, 40 e 60°C, para uma faixa granulométrica de -10+14 mesh. A adsorção ocorreu por 8 horas, tempo suficiente para alcançar as condições de equilíbrio do sistema. A concentração do adsorbato ( $C_e$ ) na solução remanescente foi determinada por absorvância utilizando um comprimento de onda  $\lambda$  (202-205 nm) e com ajuda de uma curva de calibração previamente determinada. Os resultados destes ensaios encontram-se apresentados nas Figuras 35 e 36.

Figura 35: Isotermas de Adsorção e o ajuste ao Modelo Langmuir sem glicerina.

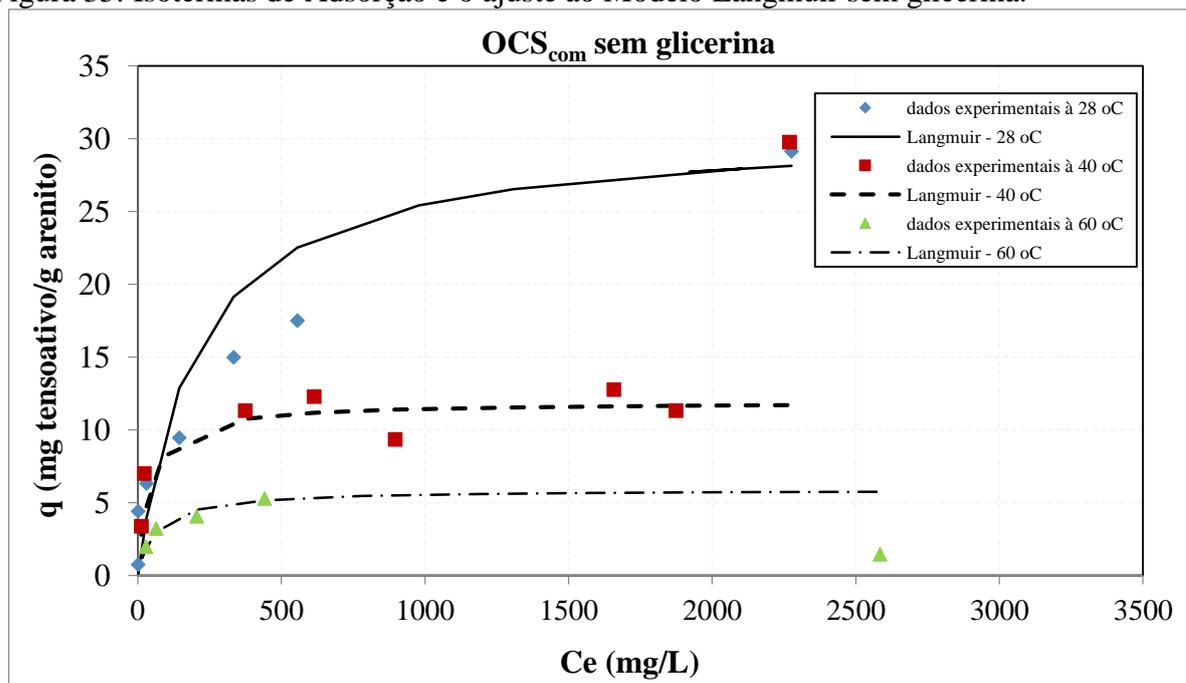
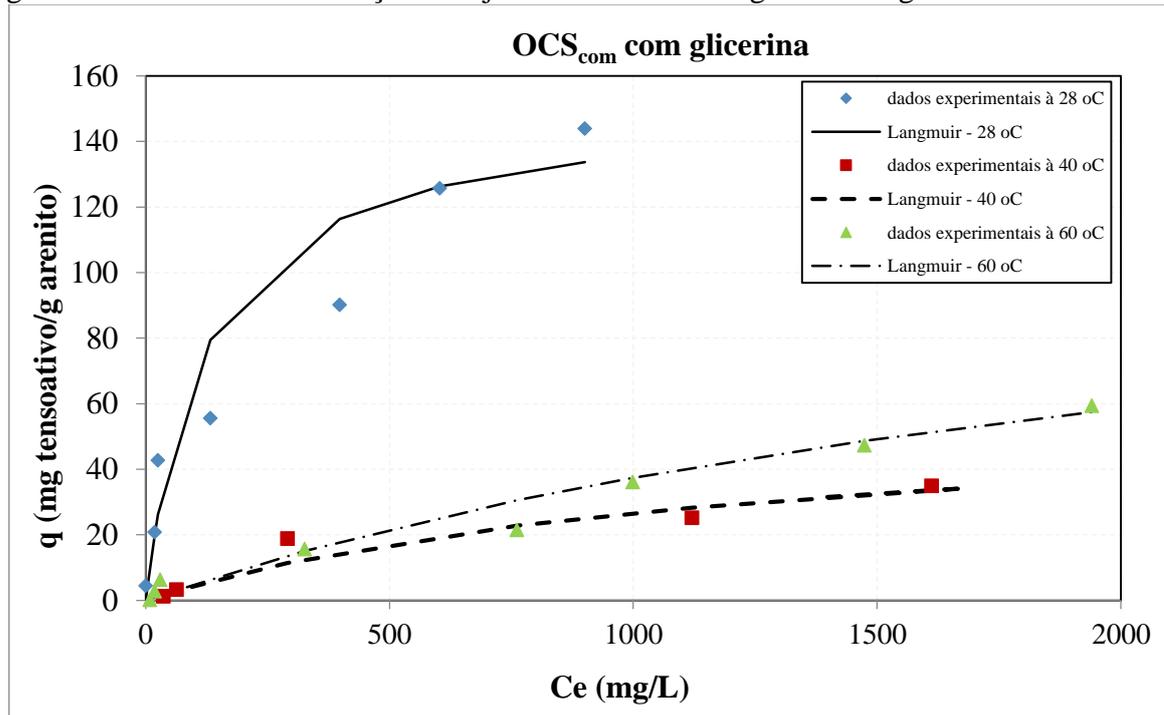


Figura 36: Isotermas de Adsorção e o ajuste ao Modelo Langmuir com glicerina.



As Figuras 35 e 36 mostram as isotermas de adsorção e o ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais, com e sem glicerina, para as temperaturas de 28°C, 40°C e 60°C, respectivamente. As isotermas indicaram uma adsorção favorável por se tratar de tensoativo iônico (aniônico) que são carregados opostamente aos íons da superfície sólida (arenito). Neste caso, as interações eletrostáticas entre os íons do tensoativo e os íons do substrato formam interações fortes entre as moléculas do tensoativo e a rocha. A temperatura de 28 °C foram observadas, nas Figuras 35 e 36, os maiores valores da capacidade adsortiva, isto, se deve, entre outros fatores ao caráter exotérmico do processo de adsorção.

Verifica-se, também, a partir das Figuras 35 e 36, que a adição da glicerina na solução, com o objetivo de aumentar a viscosidade da solução e melhorar a eficiência de varrido, aumentou a adsorção do tensoativo na rocha, devido, provavelmente, ao aumento da CMC da solução.

Os valores de  $R_L$  (equação 5) obtidos para o estudo de adsorção com e sem glicerina são mostrados na Tabela 9:

Tabela 9: Fator de separação  $R_L$  obtidos do estudo de adsorção com e sem glicerina.

Temperatura (°C)	Fator de separação ( $R_L$ )	
	Sem glicerina	Com glicerina
28	0,0712 a 0,9522	0,0459 a 0,9232
40	0,0152 a 0,4445	0,4015 a 0,9918
60	0,0235 a 0,8621	0,6466 a 0,9961

Observa-se, na Tabela 9 que os valores obtidos para as temperaturas estudadas, 28, 40 e 60 °C, principalmente para 28 °C, indicam que a adsorção do tensoativo no arenito é favorável (Tabela 1), comprovando o caráter exotérmico do processo de adsorção.

A Tabela 10 abaixo mostra os parâmetros dos Modelos de Langmuir para o OCS<sub>com</sub> com e sem glicerina, nas temperaturas estudadas.

Tabela 10: Parâmetros de Langmuir.

Modelo de Langmuir			
Solução de tensoativo sem glicerina			
Parâmetros	28°C	40°C	60°C
$K_L$ (L/mg)	200,00	40,00	65,20
$q_m$ (mg/g)	30,58	11,90	5,89
$R^2$	0,96	0,97	0,98
Solução de tensoativo com glicerina			
Parâmetros	28°C	40°C	60°C
$K_L$ (L/mg)	120,48	1250,00	2500,00
$q_m$ (mg/g)	151,51	52,82	133,33
$R^2$	0,93	0,72	0,95

Com os valores dos parâmetros do modelo de Langmuir (Equação 2) pode-se estimar a quantidade de tensoativo adsorvido, sabendo-se o valor da  $C_e$  (mg/L) do tensoativo na solução calcula-se pela Equação (1) o valor de  $q$  (mg/g), e conhecendo a quantidade do arenito (adsorvente) estima-se a quantidade perdida de tensoativo adsorvida conseqüentemente.

## 6.8 RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

O experimento em leito fixo, Figura 37, teve como principal objetivo verificar o percentual de óleo recuperado. Para a alimentação, foram utilizadas soluções de tensoativos,  $OCS_{com}$ , com e sem glicerina, com concentração 80% acima da CMC, 1,80 g/L e 0,72 g/L, respectivamente, para garantir a injeção da solução na forma micelar. As soluções passaram pelo leito fixo até uma determinada quantidade de solução até que não fosse mais possível recuperar o óleo ou que sua recuperação fosse muito baixa.

Figura 37: Coluna em leito fixo utilizada para os ensaios de recuperação de petróleo.



As Figuras 38 e 39 mostram os dados de concentração do tensoativo da solução remanescente (efluente) versus o volume utilizado.

Figura 38: C (g/L) versus V (mL) para a solução de tensoativo sem glicerina.

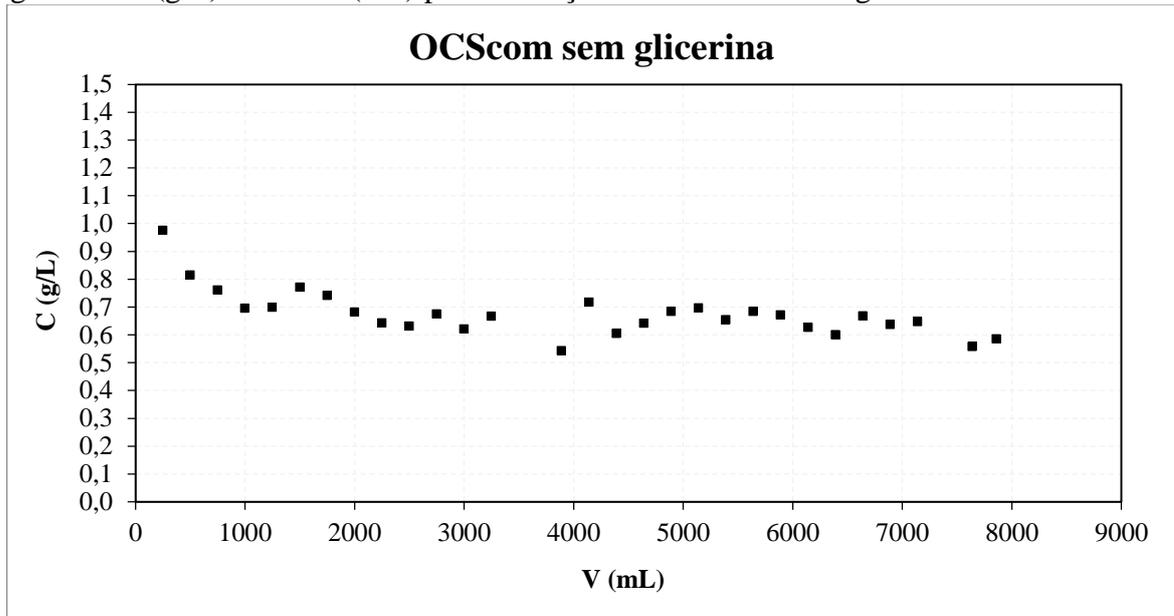
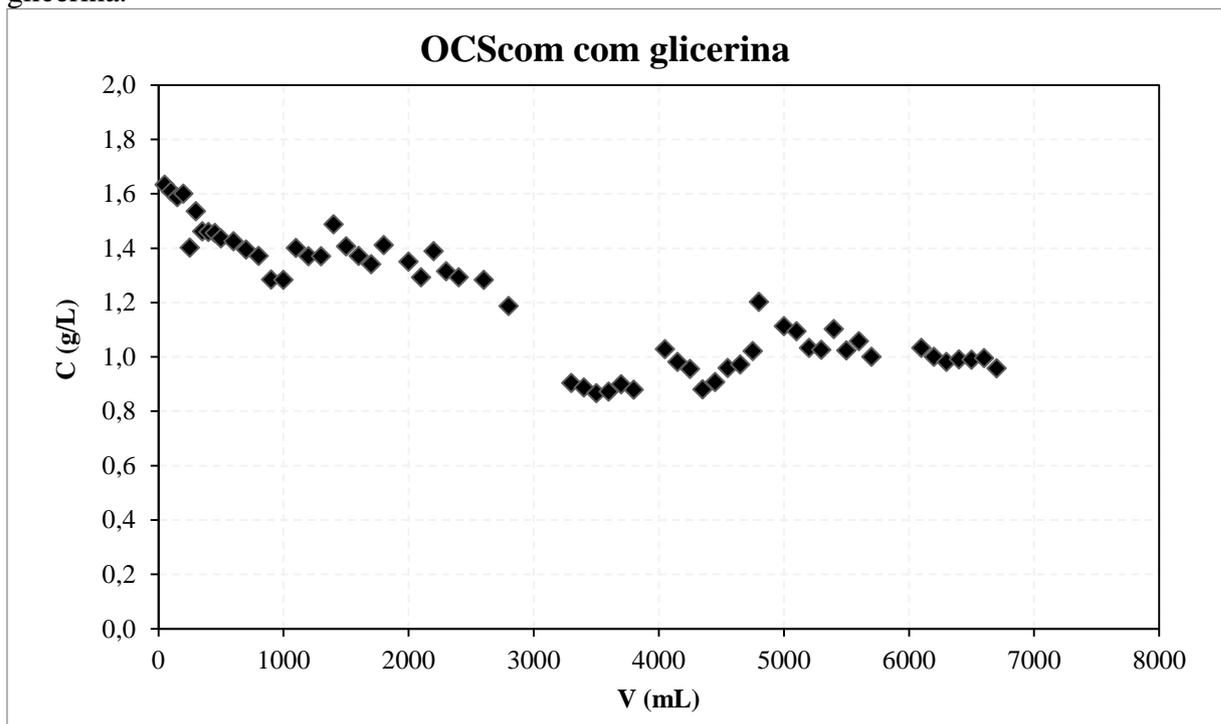


Figura 39: Curva de ruptura C (g/L) versus V (mL) para a solução de tensoativo com glicerina.



Na Figura 38, observa-se que a saturação do meio poroso (arenito) foi alcançada quando o volume da solução utilizado atingiu o valor de aproximadamente 1000 mL, sendo a concentração do tensoativo igual a, aproximadamente 0,7 g/L, valor aproximadamente igual ao apresentado pela solução (0,72 g/L) inicial.

Na Figura 39, observou-se que a saturação do leito não foi atingida, entretanto o experimento foi interrompido quando não foi observado mais óleo recuperado na solução que encontra-se acima do leito (arenito). Com isso, a recuperação de óleo efetiva, utilizando a solução de tensoativo com glicerina (Figura 42), encontra-se na concentração de aproximadamente 1,0 g/L, correspondendo a um volume de solução de aproximadamente 3300 mL.

O fator de recuperação total de óleo, para as soluções de tensoativos com e sem glicerina, Figura 40, foi estimado, aproximadamente, pela quantidade de óleo recuperado, expresso em porcentagem, mostrado na Tabela 11.

Figura 40: Recuperação de óleo com solução de tensoativo com (a) e sem (b) glicerina.



(a)

(b)

Tabela 11: Dados do ensaio de recuperação utilizando solução de tensoativo com e sem glicerina.

<b>Solução de tensoativo sem glicerina</b>		
<b>Volume de solução que passou no leito (mL)</b>	<b>Volume inicial de óleo no leito (mL)</b>	<b>Volume de óleo recuperado (mL)</b>
9760,0	6,75	1,2
<b>Quantidade de óleo recuperado - Estimativa (%)</b>		
18%		
<b>Solução de tensoativo com glicerina</b>		
<b>Volume de solução que passou no leito (mL)</b>	<b>Volume inicial de óleo no leito (mL)</b>	<b>Volume de óleo recuperado (mL)</b>
6750,0	3,0	1,0
<b>Quantidade de óleo recuperado - Estimativa (%)</b>		
33%		

A Tabela 11, mostra que a solução de tensoativo com glicerina recuperou mais óleo do que a solução de tensoativo sem glicerina, 33% e 18%, respectivamente. Isso deve-se, provavelmente, a maior adsorção da solução de tensoativo com glicerina no arenito, fato este confirmado quando são comparadas as isotermas de adsorção com e sem glicerina (Figuras 35 e 36). Este resultado foi similar ao obtido por Borges (2009), a qual obteve um fator de recuperação para glicerina técnica de 35%.

Finalmente, a solução de tensoativo com glicerina pode vir a ser um bom agente químico para ser utilizado como método de recuperação avançada de petróleo. Além disso, o tensoativo OCS<sub>com</sub> está disponível a um baixo custo e é biodegradável, assim como a glicerina, um subproduto do biodiesel (QUINTELLA et al., 2007).

## 6.9 ESTIMATIVA DA PERDA DE TENSOATIVO

A partir dos dados obtidos da solução de tensoativo com e sem glicerina, é possível estimar a quantidade de tensoativo perdida para o arenito (adsorvente). A quantidade de soluto (tensoativo) adsorvida por unidade de massa de adsorvente (arenito) até a saturação do leito é obtida utilizando a Equação (2) e os dados da Figuras 35, 36, 38, 39 e Tabela 10 na temperatura de 28 °C.

Para a solução de tensoativo sem glicerina, tem-se:

$$q_L = \frac{K_L C_e q_m}{1 + K_L C_e} = \frac{200 \frac{L}{mg} * 720 \frac{mg}{L} * 30,58 \frac{mg}{g}}{1 + 200 \frac{L}{mg} * 720 \frac{mg}{L}} = 30,58 \text{ mg/g} \quad (8)$$

Para a solução de tensoativo com glicerina, temos:

$$q_L = \frac{K_L C_e q_m}{1 + K_L C_e} = \frac{120,48 \frac{L}{mg} * 1000 \frac{mg}{L} * 151,5152 \frac{mg}{g}}{1 + 120,48 \frac{L}{mg} * 1000 \frac{mg}{L}} = 151,51 \text{ mg/g} \quad (9)$$

As Equações (8) e (9), mostram que para 1 g de arenito, 30,58 e 151,51 mg de tensoativos foram perdidos. Como o leito era composto por 22 g de arenito, aproximadamente 0,7 e 3,3 g de tensoativo foram perdidos por adsorção durante os ensaios. Além disso, o valor de  $q_L$  encontrado na Figura 38 e 39 nas concentrações de 720 mg/L (sem glicerina) e 1000 mg/L (com glicerina), são próximos dos encontrados nas Equações (8) e (9), 24 e 136 mg de tensoativo/g de arenito, respectivamente, mostrando que o ajuste está coerente.

Para 7,86 L de solução de tensoativo sem glicerina, em uma concentração de 0,7 g/L, Figura 38, aproximadamente 5,7 g de tensoativos foram utilizados até esse volume. Para o outro experimento (Figura 39), foram utilizados 6,8 L de solução de tensoativo com glicerina, utilizando aproximadamente 6,7 g de tensoativos a uma concentração de 1,0 g/L.

Verifica-se que a perda de tensoativo por adsorção no ensaio de recuperação para a solução de tensoativo sem glicerina, foi baixa, aproximadamente 12,3 % de tensoativo, mas recuperou pouco óleo (18%). Já para o ensaio de recuperação para a solução de tensoativo com glicerina, a perda de tensoativo foi maior, aproximadamente 49%, porém recuperou mais (33%). Essa maior adsorção do tensoativo para a solução com glicerina, deve-se, ao aumento da quantidade de tensoativo na solução para obtenção da CMC, conseqüentemente, o tensoativo adsorvido tomou o lugar do óleo presente no arenito (inversão da molhabilidade), recuperando uma maior quantidade de óleo, devido também ao aumento da viscosidade da solução pela presença da glicerina, melhorando a eficiência de varrido do óleo.

A estimativa da perda de tensoativo para o arenito (rocha reservatório) realizada, foi a temperatura de 28 °C, temperatura esta, onde ocorrem as maiores perdas. No poço, a temperatura do reservatório é de aproximadamente 55 °C, sendo possível minimizar ainda mais a perda por adsorção e aumentar o fator de recuperação utilizando solução de tensoativo com glicerina..

## 7 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo principal, estudar a influência da adição da glicerina na adsorção de tensoativos em arenitos e na recuperação de petróleo através de um tensoativo iônico, OCS. A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que:

A solução de tensoativo com glicerina analisada não sofreu perda de massa significativa a temperatura próximas encontradas em reservatórios de petróleo (55-60 °C).

A viscosidade da solução de tensoativo OCS<sub>com</sub> com glicerina foi praticamente igual ao do óleo, podendo, a partir dessa solução, obter boas razões de mobilidade, com boas eficiências de varrido e de deslocamento pela presença da glicerina.

O modelo de adsorção de Langmuir representou adequadamente os dados de equilíbrio de adsorção

A adição da glicerina a solução de tensoativo aumentou a adsorção consideravelmente.

Os maiores fatores de recuperação foram obtidos para a solução de tensoativo com glicerina, sendo 53%, maior do que o mesmo sem glicerina, podendo, com isso ser utilizado nas soluções de tensoativos para EOR.

A perda de tensoativo foi maior para a solução de tensoativo com glicerina (49%), porém recuperou mais óleo (33%).

## 8 REFERÊNCIAS

- ARANOVICH, G.; DONOHUE, M. Analysis of Adsorption Isotherms: Lattice Theory Predictions, Classification of Isotherms for Gas-solid Equilibria, and Similarities in Gas and Liquid Adsorption Behavior, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 200, p. 273 - 290, 1998. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5398>.
- AHMADI, A. M.; SHADIZADEH, S. R. Implementation of a high-performance surfactant for enhanced oil recovery from carbonate reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*.110, pages 66–73, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2013.07.007>.
- ALVARADO, V., MANRIQUE, E. Enhanced Oil Recovery: An Update Review. *Journal Energies* 2010, 3, 1529-1575. doi:10.3390/en3091529.
- ALVES, J. V. A. Desenvolvimento de sistemas à base de tensoativos para uso na recuperação avançada de petróleo. 2010. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Áreas de Concentração: Tecnologia dos tensoativos, Natal/RN, Brasil.
- BARATI-HAROONI, A.; MARGHMALEKI, A. N.; TATAR, A.; MOHAMMADI, A. H. Experimental and modeling studies on adsorption of a nonionic surfactant on sandstone minerals in enhanced oil recovery process with surfactant flooding. *Journal of Molecular Liquids*, v. 220, p. 1022-1032, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.090>.
- BASILE, F. R.. Avaliação da Injeção de WAG-CO2 para a Recuperação de Petróleo e Armazenamento Geológico de Dióxido de Carbono. 2015. Tese de Doutorado. PUC-Rio.
- BEHRENS, E. J. Investigation of loss of surfactants during enhanced oil recovery applications-adsorption of surfactants onto clay materials, Norwegian University of Science and Technology – NTNU, Department of Chemical Engineering, 2013.
- BENNET, C. O., MYERS, J. E. Fenômenos de Transporte, Quantidade de Calor e Massa, McGraw-Hill do Brasil LTDA, 1978.
- BERA, A.; KUMAR, T.; OJHA, K.; MANDAL, A. Interfacial tension and phase behavior of surfactant-brine-oil system, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 383, 114–119, 2011a. doi:10.1016/j.colsurfa.2011.03.035.
- BERA, A.; KUMAR, T.; OJHA, K.; MANDAL, A. Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Applied Surface Science*, 284, 87-99, 2013b. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.029>.
- BORGES, S. M. S. Recuperação avançada de petróleo (EOR) com a utilização da glicerina bruta (GB) co-produto da produção de Biodiesel. Mestrado (Dissertação). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Bahia-UFBA, Salvador, BA, 2009.
- CASTELLAN, G. W. Adsorção sobre sólidos: in fenômenos de superfície. 3a ed. ed. Livros Técnicos e Científicos Editora, 1978.

CHEN, L.; ZHANG, G.; GE, J.; JIANG, P.; TANG, J., LIU, Y. Research of the heavy oil displacement mechanism by using alkaline/surfactant flooding system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 434, Pages 63-71, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.035>.

CRITTENDEN, B.; THOMAS, J. *Adsorption technology & design*. 2. ed. 1998

CURBELO, F. D., SANTANNA, V. C., NETO, E. L. B., DUTRA, T. V., DANTAS, T. N. C., NETO, A. A. D., e GARNICA, A. I. (2007). Adsorption of nonionic surfactants in sandstones. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 293, n. 1, p. 1-4, 2007. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.06.038.

CURBELO, F. D. S. *Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos*. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2006.

DABROWSKI, A. *Adsorption: From Theory to Practice*. *Advances in colloid and interface science*, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DALTIN, D. *Tensoativos: química, propriedades e aplicações*. 1ª ed., Blucher. São Paulo/SP, 2011.

EMEGWALU, C. C. *Enhanced oil recovery for norne field's e-segment using surfactant flooding*, Master Thesis, Department of petroleum engineering and applied geophysics, NTNU, Norwegian, 2010.

FERNANDO S., ADHIKARI S., KOTA K., BANDI R., *Glycerol based automotive fuels from future biorefineries*, *Fuel* 86 (2007) 2806–2809. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.03.030>.

GURGEL, A.; MOURA, M. C. P. A.; DANTAS, T. N. C.; Barros Neto, E. L.; Dantas Neto, A. A. Review on chemical flooding methods applied in enhanced oil recovery. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. v. 2, n. 2, p. 83-95, 2008.

JAVORNIK, G. *Aplicação de nanofluidos na recuperação avançada de petróleo*. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2013.

HOLDE, K. E. *Van. X-ray diffraction*, 1998. [s.l: s.n.]

LANGE, K. R., *Surfactants: A Practical Handbook*, Alemanha, 1999.

LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 1914, p. 1361–1403, 1918.

LEVITT, D., JACKSON, A., HEINSON, C., BRITTON, L. N., MALIK, T., DWARAKANATH, V., & POPE, G. A. Identification and evaluation of high-performance EOR surfactants. *Symposium on Improved Oil Recovery*. Society of Petroleum Engineers, 2006. <https://doi.org/10.2118/100089-MS>.

MACHADO, J. C. V.; *Reologia e Escoamento de Fluidos: ênfase na indústria do petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

MENDES, D.B.; VALDÉS S., J.C. Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento. Dissertação (Mestrado em agroenergia). Universidade Federal do Tocantins- UFT, Tocantins, 67f 2012.

MITTAL, K. L., *Solution Chemistry of Surfactants*, 1ª Ed., New York, Plenum Press, 1979.

MORETO, E; FETT, R. Óleos e Gorduras Vegetais: Processamento e Análises; Editora da UFSC: Florianópolis, pp. 126, 141, 144, 1989.

NILSSON, M. A.; KULKARNI, R.; GERBERICH, L.; HAMMOND, R.; SINGH, R.; BAUMHOFF, E.; ROTHSTEIN, J. P. A. Effect of fluid rheology on enhanced oil recovery in a microfluidic sandstone device. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*.202, pages 112–119, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnnfm.2013.09.011>.

PARK, S.; LEE, E. S.; SULAIMAN, W. R. W. Adsorption behaviors of surfactants for chemical flooding in enhanced oil recovery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, p. 1239-1245, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.040>.

QUINTELLA, C. M. A. L. T. M. H.; LIMA, Â. M. V.; MUSSE, A. P. S.; BORGES, S. M. S.; ALMEIDA, P. M. M.; TORRES, E. A. Recuperação secundária ou produção de petróleo, com uso de glicerina bruta ou glicerol co-produto da produção de biodiesel, em injeção e extração ou lavagem, patente de inovação, PI 0506358-2, RPI – Revista de Propriedade Intelectual, nº 1910, pg. 89, 2007.

QUINTELLA, C. M.; CASTRO, M. Glicerina Bruta oriunda da produção de biodiesel: transformando este produto em coproduto com alto valor agregado e baixo custo preparativo, uma oportunidade de negócio. *Bahia Análise & Dados*, 2009.

RODRIGUES, P. D. Recuperação avançada de petróleo (EOR) por métodos químicos e dependência do tipo de glicerina bruta. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2016. <http://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/19130>.

RUTHVEN, D. *Principles of adsorption and adsorption processes*. v. 19. 1985.

SANTOS, F. K. G.; ALVES, J. V. A.; DANTAS, T. N. C.; Neto, A. A. D.; JUNIOR, T. V. D.; NETO, E. L. B. Seleção de tensoativos não iônicos para uso na recuperação avançada de petróleo. 4o PDPETRO, Campinas, SP. 21-24 de Outubro de 2007.

SILVA, C.R.R. Água produzida na extração de petróleo. 2000. Monografia (Especialista em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2000.

SHAMSIJAZEYI, H.; VERDUZCO, R.; HIRASAKI, G. Reducing adsorption of anionic surfactant for enhanced oil recovery: Part II. Applied aspects. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 453, pages 168–175, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.021>.

SHIROMA, P. H. Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e CMC: influência da concentração do NaCl. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2012.

SOMASUNDARAN, P.; ZHAN, L. Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 52, 198–212, 2006. doi:10.1016/j.petrol.2006.03.022.

SHUKLA, A.; ZHANG, Y. H.; DUBEY, P.; MARGRAVE, J. L.; SHUKLA, S. S. The Role of Sawdust in the Removal of Unwanted Materials from Water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 95, n. 1–2, p. 137–152, 2002.

THOMAS, J. E. (org). *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. 2a Ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2004.

TREYBAL, R. E., *Operaciones com transferencia de masa*, Edicion Revolucionaria, edição impressa sob a licença No. 164 de 24 de Dezembro de 1984.

TREYBAL, Robert E. *Mass transfer operations*, McGrall Hill, 3º Edition, 1980.

VALE, T. Y. F. Desenvolvimento de tensoativos e sistemas microemulsionados para a recuperação de petróleo. 2009. 135 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

VELOSO, Y; CRUZ, A.; MACHADO, L.; SANTANA, A. P. S. C. Método de recuperação avançada de petróleo utilizando injeção de glicerina bruta e polímeros. *Cadernos de Graduação, ciências exatas e tecnológicas*, Aracaju. V.2, p. 37-48, 2014.

WANG, J., HAN, M., FUSENI, A. B., & CAO, D. Surfactant adsorption in surfactant-polymer flooding for carbonate reservoirs. In: *SPE Middle East Oil & Gas Show and Conference*. Society of Petroleum Engineers, 2015. <https://doi.org/10.2118/172700-MS>.

ZENDEHBOUDI, S., AHMADI, M. A., RAJABZADEH, A. R., MAHINPEY, N., & CHATZIS, I. Experimental study on adsorption of a new surfactant onto carbonate reservoir samples—application to EOR. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 91(8), n. 8, p. 1439-1449, 2013.

ZHOU, Q.; SOMASUNDARAN, P. Synergistic adsorption of mixtures of cationic gemini and nonionic sugar-based surfactant on silica, *Journal of Colloid and Interface Science*, 331, pages 288-294, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jc>.

## 9 APÊNDICE

### 9.1 ENSAIO EM BANHO FINITO

As Figuras abaixo mostram os dados referente as leituras obtidas depois do ensaio em banho finito pelo espectrofotômetro Uv mini-Visível-1240.

Figura 41: Comportamento da adsorção do tensoativo sem glicerina a 28°C com 1% KCl.

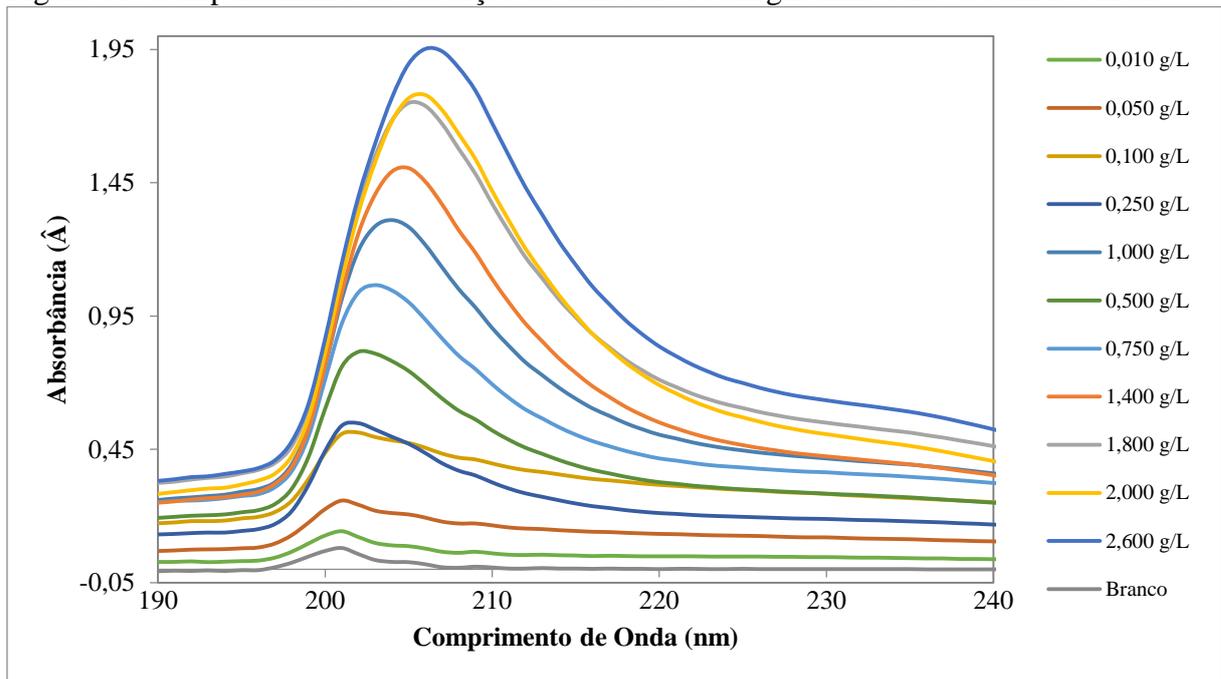


Figura 42: Comportamento da adsorção do tensoativo sem glicerina a 40°C com 1% KCl.

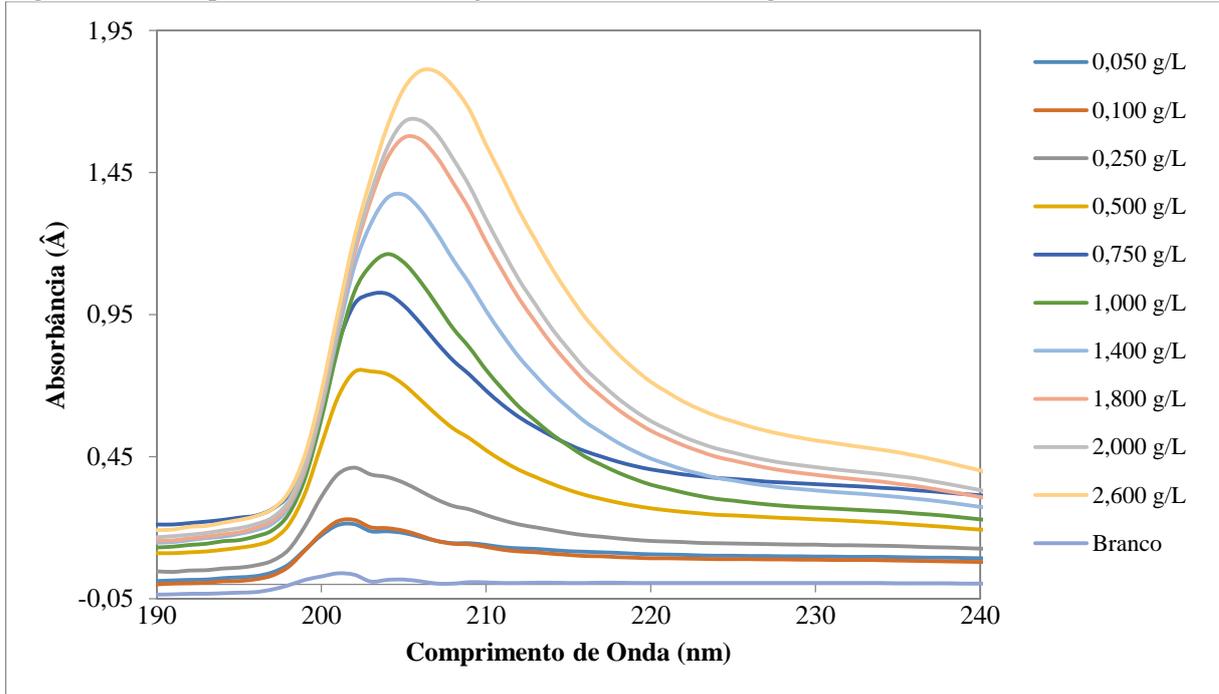


Figura 43: Comportamento da adsorção do tensoativo sem glicerina a 60°C com 1% KCl.

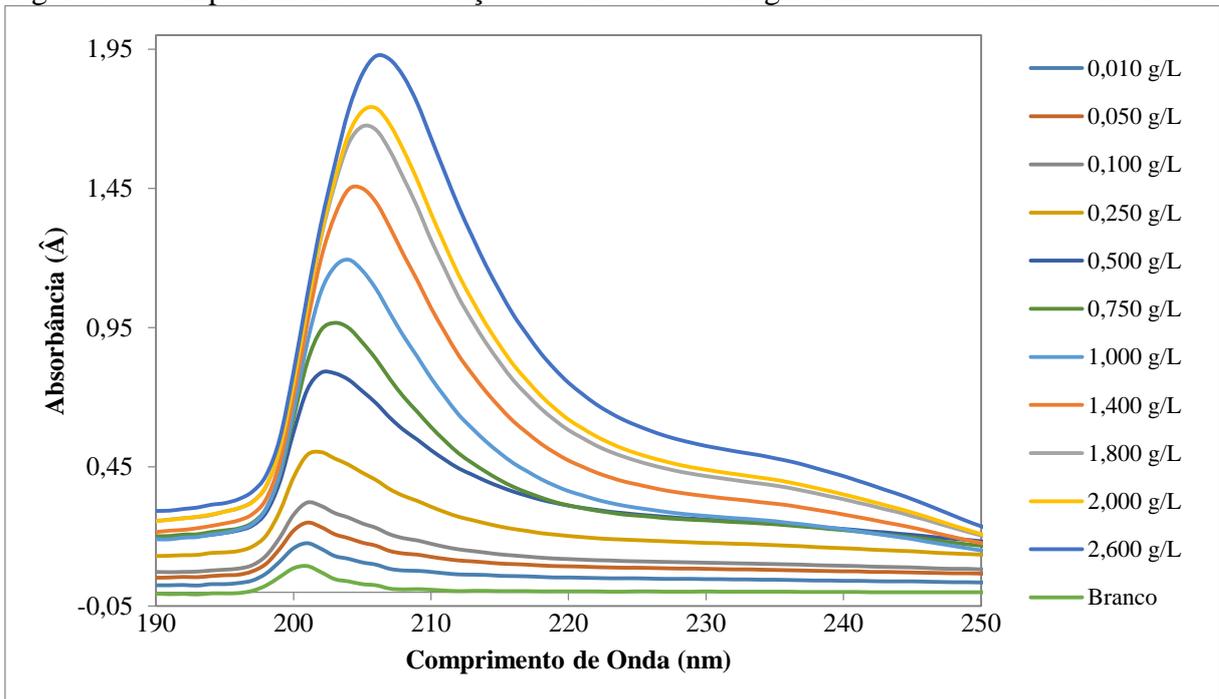


Figura 44: Comportamento da adsorção do tensoativo OCScom com glicerina a 28°C com 1% KCl.

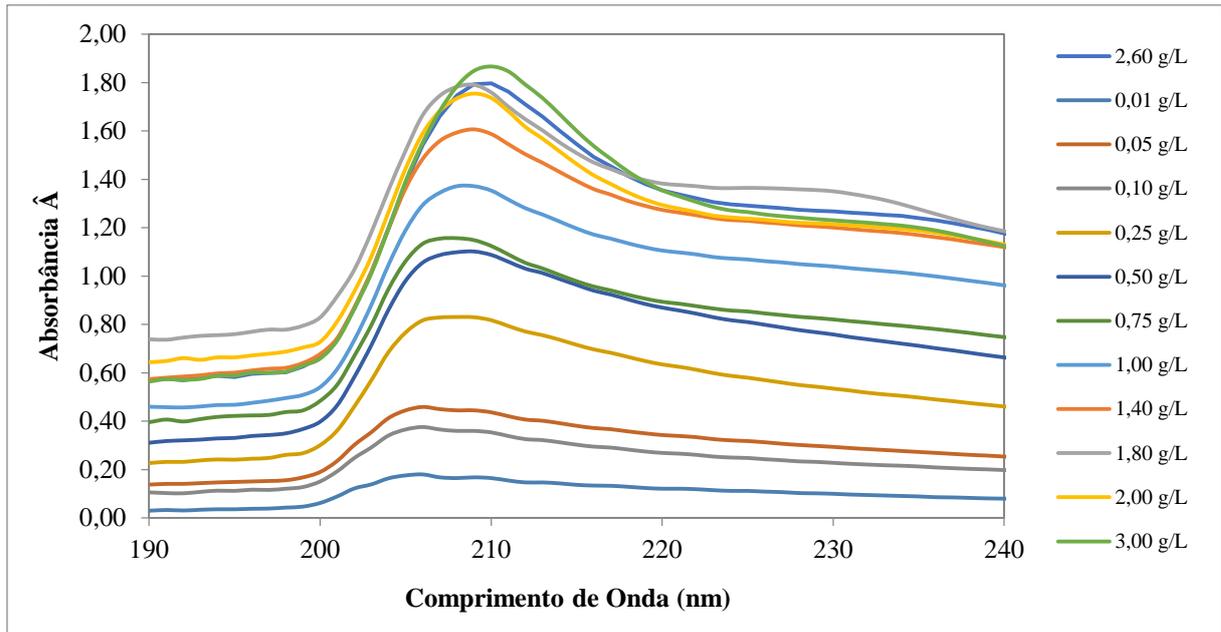


Figura 45: Comportamento da adsorção do tensoativo OCScom com glicerina a 28°C com 1% NaCl.

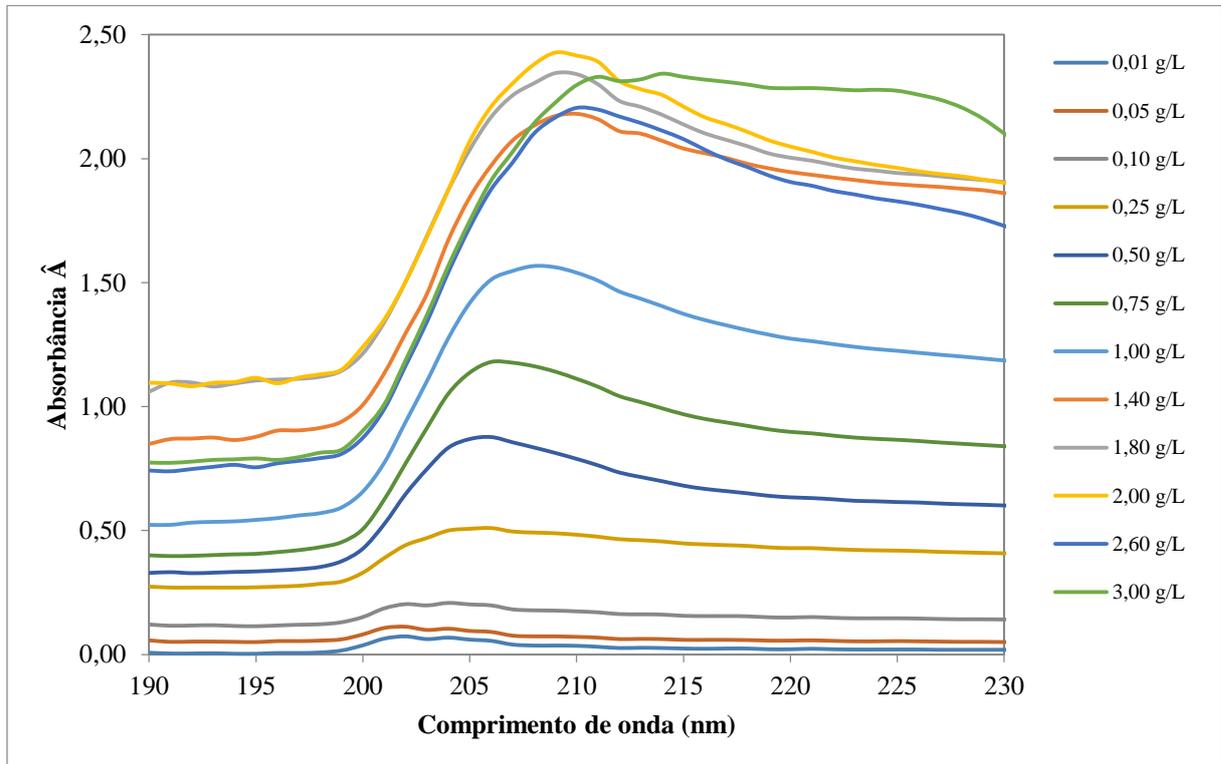


Figura 46: Comportamento da adsorção do tensoativo OCScom com glicerina a 40°C com 1% KCl.

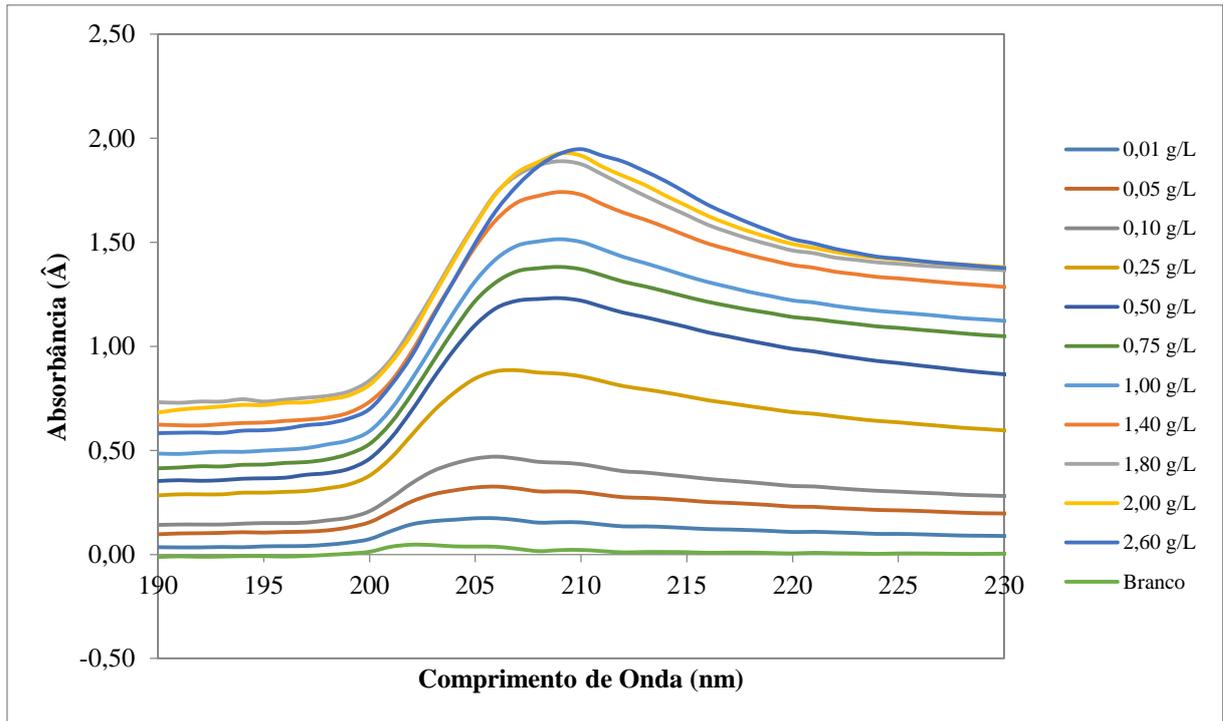


Figura 47: Comportamento da adsorção do tensoativo OCScom com glicerina a 40°C com 1% NaCl.

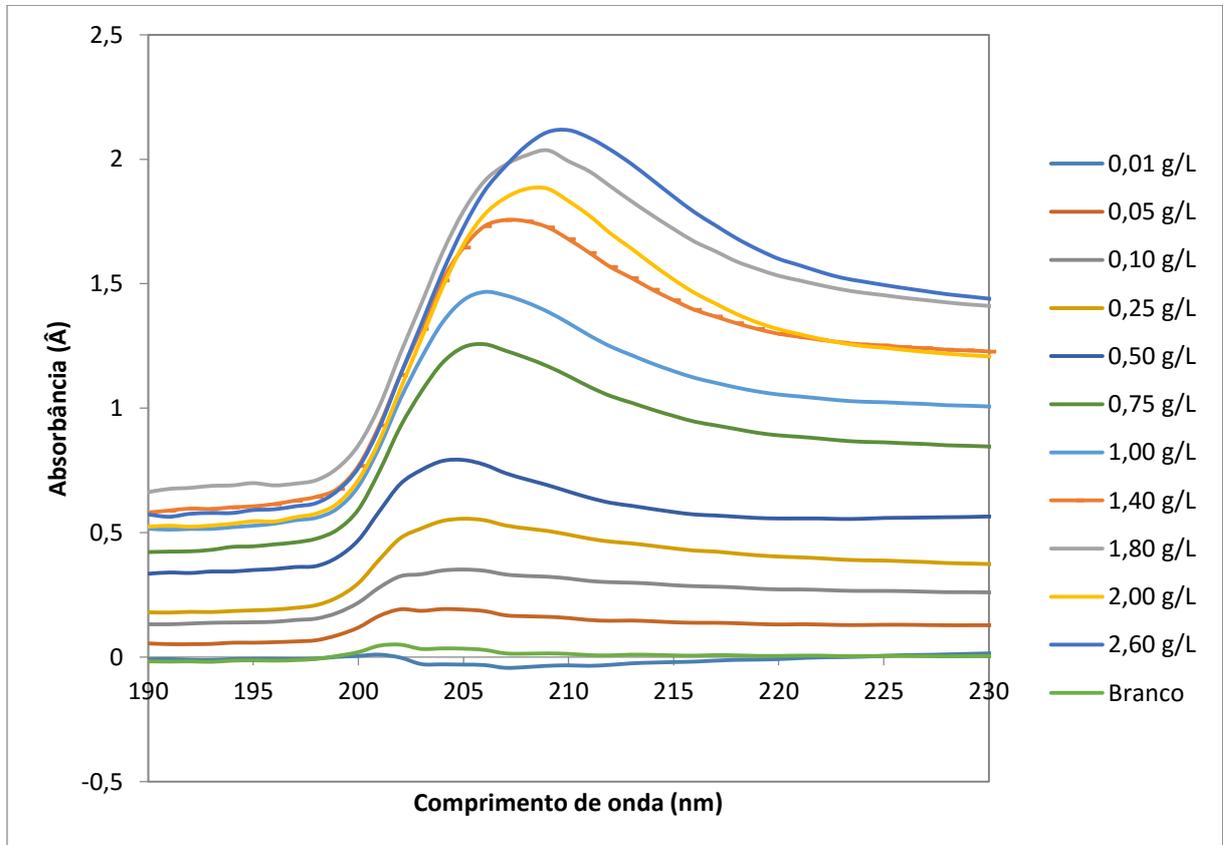


Figura 48: Comportamento da adsorção do tensoativo OCScom com glicerina a 60°C com 1% KCl.

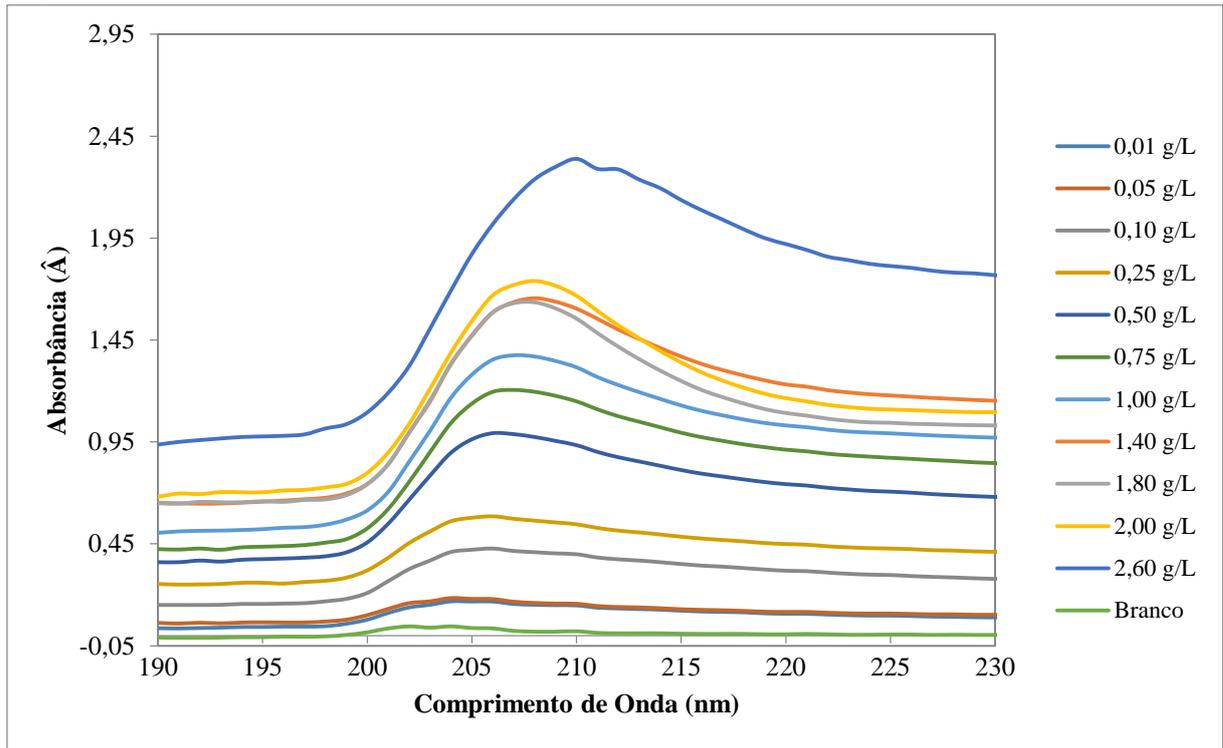
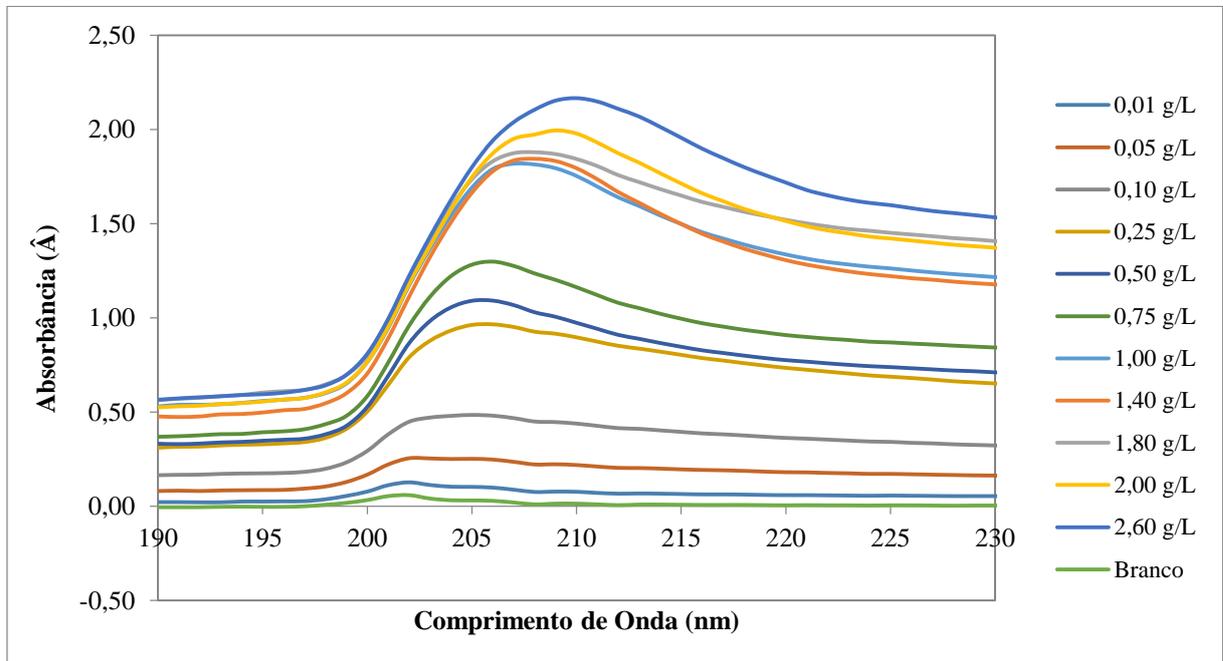


Figura 49: Comportamento da adsorção do tensoativo OCScom com glicerina a 60°C com 1% NaCl.



Observa-se, a partir das Figuras 41 e 49, que as leituras feitas no equipamento espectrofotômetro de absorção molecular, Uv mini-Visível-1240, mostram o comportamento da adsorção do tensoativo OCS<sub>com</sub>, com e sem glicerina nas temperaturas de 28,40 e 60 °C, que

relacionam o comprimento de onda em nm versus absorvância em  $\hat{A}$ . A partir desses gráficos, foram obtidos a concentração de adsorbato na solução remanescente.

## 9.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO

A curva de calibração foi obtida utilizando os dados do comportamento da adsorção do tensoativo OCS<sub>com</sub> sem glicerina a temperatura de 28 °C, no equipamento espectrofotômetro Uv mini-Visível-1240. Essa curva é importante para que se possa obter os valores de concentração final das soluções de tensoativos com e sem glicerina depois do ensaio em leito fixo. A Figura 50 mostra a curva e a regressão linear obtida com os dados:

Figura 50: Curva de calibração.

