



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química
Curso: Mestrado
Área de Concentração Físico-Química

PAMELA DIAS RODRIGUES

**Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) por Métodos
Químicos e Dependência do Tipo de Glicerina Bruta**

Salvador

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química
Curso: Mestrado
Área de Concentração Físico-Química

**Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) por Métodos
Químicos e Dependência do Tipo de Glicerina Bruta**

PAMELA DIAS RODRIGUES

Dissertação apresentada ao curso de mestrado em Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, área de concentração Físico-química.
Orientadora: Prof^a Dr^a Cristina Quintella

Salvador
2013

PAMELA DIAS RODRIGUES

Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) por Métodos Químicos e Dependência do Tipo de Glicerina Bruta

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

Aprovada em __/__/____

Banca Examinadora

Olívia Maria Cordeiro de Oliveira
Doutora, UFF, Brasil
UFBA

Ana Paula Santana Musse
Doutora, UFBA, Brasil
PETROBRAS

Orientador(a): Cristina Quintella
Doutora, University of Sussex, UK.
UFBA

Dedico este trabalho a toda a
minha família, a amigos e a
professores que sempre me
apoiaram nesta jornada.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À toda a família pelo incentivo e confiança.

Ao meu namorado Alex pelo apoio, amizade e carinho ao longo dessa jornada.

À minha orientadora Cristina Quintella, pela dedicação, apoio e orientação.

À equipe Lablaser, em especial a Humbervânia, Landson, Alessandra e Kamei pelo suporte, troca de conhecimento e amizade.

Ao CNPq pelo apoio financeiro através da bolsa de estudo e pela oportunidade concedida para meu desenvolvimento científico.

À Petrobras pelo financiamento e fornecimento de amostras de petróleo.

RESUMO

A recuperação avançada visa recuperar o máximo de óleo presente no reservatório após o emprego da recuperação convencional, ou onde a recuperação convencional falharia caso aplicada. Propor métodos que aumentam o tempo de vida do reservatório melhorando a recuperação do óleo é de grande interesse, já que o petróleo ainda é uma das principais matrizes energéticas do mundo. A glicerina bruta em trabalhos anteriores do grupo mostrou-se promissora quando utilizada como fluido de recuperação avançada de petróleo, apresentando altos fatores de recuperação, além disto, viabiliza também a produção de biodiesel agregando valor, uma vez que se caracteriza como um coproduto deste. O presente trabalho tem como objetivo identificar os fluidos de recuperação mais utilizados na recuperação de petróleo, demonstrar a eficiência da glicerina bruta como fluido de recuperação, bem como identificar quais as propriedades físico-químicas inerentes a este fluido permite classifica-lo como um bom fluido de recuperação, identificando também quais as influencias sob o óleo recuperado. Para isto foi realizado 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. Além disto, foram realizados 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. Foi possível identificar o fator de recuperação de diferentes glicerinas – sendo a glicerina de mamona a que apresentou maior fator de recuperação 58%. Adicionalmente foi possível identificar semelhanças físico-químicas entre as frações de óleo recuperado em diferentes etapas da recuperação e como se dá o mecanismo de recuperação destes fluidos. Havendo 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.

Palavras chave: Petróleo, Recuperação Avançada, Glicerina Bruta

ABSTRACT

Enhanced recovery seeks to recover most of the oil present in the reservoir after the use of conventional recovery or recovery where conventional fail if applied. Propose various methods to increase the lifetime of reservoir enhancing the oil recovery is of great interest, since oil is still a major energy matrices of the world. The crude glycerin in previous work group has shown promise when used as enhanced recovery of oil fluid, with high recovery factor, moreover, also enables the production of biodiesel adding value, since it is characterized as a byproduct thereof. This study aims to identify the recovery of fluids more used for oil recovery, demonstrate the efficiency of crude glycerin as a recovery fluid as well as identify the physico-chemical properties inherent in this fluid allows classifies it as a good fluid recovery include identifying which influences in the recovered oil. To this was done looking for a technological prospect patents related to improving the mobility by oil recovery injection fluids, and found 335 related patents. In addition, we performed three trials Holder recovery system, the oil fractions collected and used fresh oil were characterized by various instrumental analysis techniques. It was possible to identify the different glycerins recovery factor - being the glycerin Beaver Presented the highest recovery factor 58%. Additionally it was possible to identify physical and chemical similarities between oil fractions recovered at different stages of recovery and how is the recovery mechanism of these fluids. If there is a separation between the oil obtained from the primary and secondary recovery compared to that obtained in the advanced recovery indicating greater interaction between the crude glycerin and oil.

Keywords: Oil, Advanced Recovery, Glycerine Gross

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1. Composição de Hidrocarbonetos de um petróleo típico.	36
Tabela 2. Escopo da prospecção tecnológica	42
Tabela 3. Programação utilizada no cromatógrafo.	57
Tabela 4 Programação utilizada no espectrômetro	58
Tabela 5 Programação utilizada no espectrofluorímetro.	61
Tabela 6. Descrição dos fluidos utilizados	62
Tabela 7. Amostras de plugs utilizados	63
Tabela 8. Parâmetros utilizados – 16ª Corrida	64
Tabela 9. Saturação do plug K06	64
Tabela 10. Tratamento de dados – 16ª Corrida	66
Tabela 11. Fator de recuperação – 16ª Corrida	67
Tabela 12 Parâmetros utilizados – 17ª corrida	68
Tabela 13. Saturação do plug AA03	68
Tabela 14. Tratamento de dados – 17ª Corrida	69
Tabela 15. Fator de recuperação – 17ª Corrida	71
Tabela 16. Parâmetros utilizados – 18ª corrida	71
Tabela 17. Saturação do plug AA03	72
Tabela 18. Tratamento de dados – 18ª Corrida	73
Tabela 19. Fator de recuperação – 18ª Corrida	74
Tabela 20.	75
Tabela 21. Resultado geral obtido nos testes de injeção	75
Tabela 22. Classificação das parafinas	76
Tabela 23. Substâncias detectadas	77
Tabela 24. Comprimentos de onda de emissão e absorção dos Principais HPAs	78
Tabela 25. Tensão interfacial por gota formada.	80
Tabela 26. Tensão interfacial entre o Petróleo T em diferentes meios, à $(60 \pm 2)^{\circ}\text{C}$	81
Tabela 27. Percentual de variância do PCA dos mapas espectrofluorimétricos da fase oleosa	87
Tabela 28 Percentual de variância do PCA dos espectros de absorção da fase oleosa	92

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1. Consumo de energia primária por combustível	18
Figura 2. Mudança na produção de petróleo pelos produtores 2010-2035 (milhões de barris por dia)	19
Figura 3. Consumo de petróleo segundo regiões geográficas (bilhões de barris/dia) em 2010	20
Figura 4. Ciclo de vida de um reservatório	21
Figura 5. Processo de recuperação primária.....	22
Figura 6. Recuperação secundária por injeção de água	24
Figura 7. Recuperação avançada por injeção de polímero	25
Figura 8. Desenho esquemático de uma amostra da rocha porosa	31
Figura 9. Fluxo em um meio poroso horizontal.	33
Figura 10. Película superficial criada pelas forças intermoleculares.	33
Figura 11. Equilíbrio de forças na interface óleo-água	35
Figura 12. Exemplos de parafinas (a) lineares e (b) ramificadas	37
Figura 13 Distribuição percentual de reservas provadas de petróleo.....	39
Figura 14 Equação geral da reação de transesterificação.	41
Figura 15. Evolução anual do depósito de patentes/Preço do barril por ano	44
Figura 16. Patentes depositadas por país.	45
Figura 17. Tipo de requerente	46
Figura 18. Empresas requerentes	46
Figura 19. Inventores com maior número de patentes	48
Figura 20. Relação entre inventores e quantidades de patentes depositadas	48
Figura 21. Fotos da estufa	50
Figura 22. Fotos dos Holders	51
Figura 23. Fotos dos silos	51
Figura 24. Sistema para desaeramento de água de formação	53
Figura 25. Sistema para saturação do plug.....	53
Figura 26. Confinamento do plug	54
Figura 27. Fotos dos componentes utilizados no confinamento do plug	54
Figura 28. Esquema de um cromatógrafo gasoso.....	57
Figura 29. Principais componentes de um espectrômetro	59
Figura 30. Ilustração do funcionamento do espectrofluorímetro.....	60
Figura 31. Registro óptico de uma gota	62
Figura 32. Curva de saturação 16ª corrida.....	65
Figura 33. Curva de Recuperação – 16ª Corrida	66
Figura 34. Curva de saturação 17ª corrida.....	69
Figura 35. Curva de Recuperação – 17ª Corrida	70
Figura 36. Curva de Saturação - 18ª Corrida	72
Figura 37. Curva de Recuperação – 18ª Corrida	73
Figura 38. Cromatograma do petróleo T	77
Figura 39. Mapa espectrofluorimétrico do Petróleo T.....	78
Figura 40. Espectro de absorção molecular petróleo T.....	79
Figura 41. Exemplo do registro óptico da uma das gotas formadas.....	80
Figura 42. Tensão interfacial em função do volume da gota.....	80
Figura 43. Tensão interfacial (TIF) por gota formada.	81
Figura 44. Tensão interfacial do petróleo T em diferentes meios (60 ± 2) °C.....	82
Figura 45. Mapas fluorimétricos da fração oleosa coletada na Corrida 16.....	84
Figura 46. Mapas fluorimétricos da fração oleosa coletada na Corrida 17.....	85

Figura 47. Mapas fluorimetricos da fração oleosa coletada na Corrida 18.....	86
Figura 48. Análise de componentes principais PC1 em função de PC3 da espectrofluorimetria das frações oleosas e petróleo	88
Figura 49. Espectros de absorção da fração oleosa coletada na Corrida 16	89
Figura 50. Espectros de absorção da fração oleosa coletada na Corrida 17	90
Figura 51. Espectros de absorção da fração oleosa coletada na Corrida 18	91
Figura 52. Análise de componentes principais PC1 em função de PC3 da espectroscopia das frações oleosas e petróleo T	93
Figura 53. Ampliação da Figura 52	94

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2.OBJETIVOS	16
3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
3.1.O PETRÓLEO	17
3.2 O PETRÓLEO NA MATRIZ ENERGÉTICA DO PLANETA	18
3.3 A EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DE PETRÓLEO	20
3.3.1 Métodos de recuperação de petróleo	21
3.3.1.1 Recuperação Primária.....	22
3.3.1.2 Recuperação Secundária.....	23
3.4.3. Recuperação Avançada	24
3.4.3.1. Métodos miscíveis:.....	26
3.4.3.2. Métodos térmicos	26
3.4.3.3 Métodos químicos	27
3.5 FATOR DE RECUPERAÇÃO	29
3.6 PROPRIEDADES DAS ROCHAS E DOS FLUIDOS	30
3.6.1 Porosidade	31
3.6.2 Saturação de fluidos.....	31
3.6.3 Permeabilidade	32
3.6.4 Capilaridade	33
3.6.5 Molhabilidade	34
3.6.6 Mobilidade.....	35
3.6.7 Forças Viscosas.....	35
3.7 COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO.....	36
3.7.1 O Petróleo do Recôncavo Baiano	38
3.8 GLICERINA BRUTA (GB).....	39
4. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA	42
4.1 EVOLUÇÃO ANUAL.....	43
4.2 DESENVOLVIMENTO DA TÉCNICA POR PAÍS	44
4.3 TITULARES.....	45
4.4 EMPRESAS.....	46
4.5 INVENTORES	47
4.6 PERSPECTIVAS E GARGALOS.....	48
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	50
5.1 SISTEMAS DE INJEÇÃO HOLDER	50
5.2 PROCEDIMENTOS DE PREPARAÇÃO DO SISTEMA	52
5.2.1 Procedimento para Saturação do Corpo de Prova ou Plug.....	52
5.3 PROCEDIMENTO DE INJEÇÃO	54
5.4 PROCEDIMENTO DE QUANTIFICAÇÃO DOS FLUIDOS.....	55
5.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	56
5.5.1 Cromatografia Gasosa	56
5.5.2 Espectrometria de absorção Molecular	58

5.5.3 Espectrofluorimetria	59
5.5.4 Tensiometria	61
5.6 FLUIDOS	62
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
6.1 TESTES DE INJEÇÃO EM SISTEMA HOLDER	63
6.1.1 Corrida 16	64
6.1.2 Corrida 17	67
6.1.3 Corrida 18	71
6.2 CARACTERIZAÇÕES DOS FLUIDOS INJETADOS	75
6.2.1 Caracterização do petróleo T	75
6.2.2 Caracterização por tensiometria entre o petróleo T e diferentes fluidos de recuperação	81
6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FLUIDOS PRODUZIDOS.....	82
6.3.1 Caracterização da fase oleosa por espectrofluorimetria	83
6.3.2 Caracterização da fase oleosa por espectroscopia de absorção molecular	89
6. CONCLUSÃO.....	95
REFERÊNCIAS.....	97

1. INTRODUÇÃO

É inquestionável a importância do petróleo na matriz energética no cenário mundial. Há expectativas de que até 2035 os combustíveis fósseis ainda serão a base energética do planeta (EIA 2012).

O Brasil despontou em 2010 como o 7º maior consumidor de petróleo do mundo e ainda há expectativas de crescimento no consumo e produção de petróleo (ANP, 2011). A Bahia que é o 4º estado brasileiro em produção de petróleo possui a maioria dos reservatórios em fase avançada de exploração (campos maduros) tendo seus poços entre 30 e 60 anos de produção, podendo alguns deles estar próximos de seus limites econômicos. A maturidade de um campo, normalmente, trás consigo graves problemas como a formação de depósitos parafínicos durante produção do óleo (TEIXEIRA e col., 1998 ; QUINTELLA e col., 2004, 2005).

Apesar de menos rentáveis do que já foram no passado, os campos maduros em geral, e particularmente os baianos, possuem grande importância econômica para regiões próximas às suas localidades, pelo aumento da atividade econômica do comércio, recolhimento de impostos e absorção de mão-de-obra local (QUINTELLA, 2009). Então desenvolver métodos mais eficazes no processo de exploração e produção de petróleo, visando suprir as necessidades de consumo, aproveitando o potencial dos reservatórios já existentes e prolongando seu ciclo de vida é de extrema importância, principalmente na região do recôncavo baiano.

Além da importância dos combustíveis fósseis também é reconhecido a importância de se viabilizar a utilização de biocombustíveis como fonte de energia na tentativa de minimizar impactos ambientais causados pela utilização dos combustíveis fósseis. Segundo a Energy Information Administration (EIA, 2012), os biocombustíveis deverão apresentar um acentuado aumento nas próximas décadas. No cenário nacional o biodiesel vem sendo inserido na matriz energética principalmente depois de 2005 após a Lei que obriga a adição de biodiesel ao diesel em proporções anualmente maiores.

Com a introdução contínua do biodiesel na matriz energética do país, têm-se a produção de um subproduto, a glicerina bruta (GB). A glicerina tradicionalmente utilizada na indústria de cosméticos e explosivos, terá um aumento considerável na sua oferta, não tendo estas indústrias a capacidade de absorver toda a glicerina inserida no mercado. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2011), a produção de glicerina bruta oriunda da produção de biodiesel foi de 257,9 mil m³ em 2010.

Como em média para cada 100 litros de biodiesel produzido, em uma transesterificação via catálise básica, geram-se 10 quilos de glicerina, acredita-se que o mercado químico atual não terá condições de absorver tal oferta e novas aplicações deverão ser desenvolvidas.

Como já demonstrado anteriormente em diversos trabalhos publicados por Quintella (QUINTELLA e col., 2005; QUINTELLA e col. 2006; QUINTELLA e col., 2009), a GB, mostrou-se muito eficiente em sua utilização como fluido de recuperação avançada de petróleo. A utilização da GB para este fim atende o desafio de viabilizar tecnicamente as energias renováveis, ao propor novas aplicações para o aproveitamento da glicerina bruta (co-produto da produção de biodiesel) dentre elas a problemática de depósitos parafínicos em reservatórios, e sua recuperação.

O presente trabalho, neste contexto, vem atender o desafio de identificar, algumas propriedades físico-químicas inerentes às diferentes glicerinas brutas, ou seja, advindas da produção de biodiesel de diferentes matrizes oleaginosas, promovendo sua eficiência como fluido de recuperação avançada, bem como estudar a interação das mesmas com os fluidos do reservatório.

2.OBJETIVOS

Objetivo Geral

O presente trabalho visa o estudo e a simulação experimental de injeção de fluidos em meios porosos, usando parâmetros da Bacia do Recôncavo Baiano, com o objetivo de verificar porque existe alta eficiência da glicerina bruta (com relação aos métodos tradicionais), como método de recuperação avançada de petróleo, aumentando o seu fator de recuperação, e a caracterização dos fluidos injetados e produzidos a fim de identificar quais as propriedades físico-químicas mais influenciam este comportamento.

Objetivos Específicos

- Investigar a relação entre a alta eficiência da glicerina bruta como fluido de recuperação avançada de petróleo e suas propriedades físico-químicas.
- Identificar padrões dos fluidos produzidos através das suas caracterizações físico-químicas.
- Simular o processo de recuperação avançada de petróleo utilizando a glicerina bruta como fluido de recuperação em condições semelhantes as condições encontradas nos reservatórios do recôncavo baiano
- Justificar o interesse da simulação de injeção de produtos químicos em reservatórios, aplicados a campos maduros e marginais;
- Redirecionar a Glicerina Bruta para o setor produtivo, na utilização como fluido de recuperação avançada de petróleo.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 O PETRÓLEO

O petróleo é uma matéria-prima essencial à vida moderna, sendo o componente básico de mais de 6.000 produtos. Dele se produz gasolina, combustível de aviação, gás de cozinha, lubrificantes, borrachas, plásticos, tecidos sintéticos, tintas e até mesmo energia elétrica (PETROBRAS, 2011).

O petróleo é composto por diversas substâncias químicas. Dentre os compostos existentes estão nitrogenados, oxigenados, sulfurados, mas principalmente, hidrocarbonetos. Dentre os tipos de hidrocarbonetos encontrados no petróleo, os mais comuns encontrados são as parafinas, as olefinas e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Origina-se de matéria orgânica acumulada ao longo de milhares de anos, sob camadas de sedimentos, que mais tarde tornam-se rochas sedimentares, essa matéria orgânica mantida sob alta pressão e temperatura sofre complexas reações químicas transformando-se em petróleo (SARACENO, 2007). Embora petróleos diferentes contenham essencialmente, os mesmos compostos, as propriedades físico-químicas de um petróleo dependem de suas concentrações, fazendo com que praticamente todos os óleos tenham características diferentes, pois normalmente, cada acumulação possui origem de matéria orgânica distinta. (ROSA e col., 2006).

Habitualmente o petróleo cru é classificado como leve, médio, pesado e ultrapesado, de acordo com suas propriedades físicas. A indústria petrolífera utiliza a expressão °API (grau API), do *American Petroleum Institute*, que trata-se da medida de densidade do óleo em relação à água para classificar o óleo. De acordo com a ANP o óleo é considerado leve se °API $\geq 31,1$ e ultrapesado se °API ≤ 12 . (SOUSA JUNIOR, 2009).

A identificação dos constituintes do petróleo é uma informação importante para a determinação de seu comportamento termodinâmico. E conhecer o comportamento termodinâmico é de grande importância para todas as operações de produção de petróleo, desde a estimativa das reservas existentes até projetos para sua produção nas fases primária e suplementar, seu transporte, refino e distribuição

de seus produtos. Como o petróleo é constituído principalmente de hidrocarbonetos, a variação da concentração destas substâncias influencia de maneira mais determinante o comportamento físico e termodinâmico dos óleos. Entretanto, uma análise química completa de um petróleo envolve técnicas caras e complexas, o que em muitos casos torna difícil sua execução (SARACENO, 2007).

3.2 O PETRÓLEO NA MATRIZ ENERGÉTICA DO PLANETA

Na matriz energética mundial, o petróleo destaca-se como uma das principais fontes de energia atual. Segundo o relatório anual de 2012 da Administração de Informação Energética dos Estados Unidos (EIA – Energy Information Administration) os combustíveis fósseis, embora apresentem ligeira queda, ainda serão a base da matriz energética mundial em 2035, além disto, vale destacar uma expectativa considerável de crescimento para os combustíveis renováveis (Figura 1).

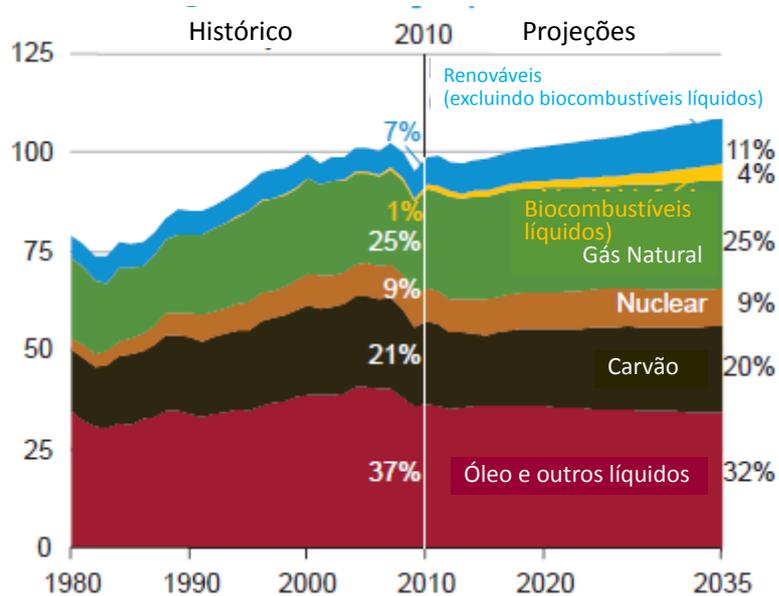


Figura 1. Consumo de energia primária por combustível
Fonte: EIA (2012)

Ainda segundo a EIA a produção de petróleo deve aumentar nas próximas décadas, destacando um potencial significativo de fornecimento de petróleo em diversos países ricos em recursos (como o Brasil, Rússia e Cazaquistão) como

mostrado na Figura 2. A ampliação da infraestrutura, maiores investimentos da perfuração e exploração além do aumento do preço do petróleo contribuirão para a produção adicional de petróleo nestas regiões. Além disto, haverá um crescimento mais acelerado da produção de petróleo *offsets* e de óleos de recuperação avançada (EOR – Enhanced oil recovery).

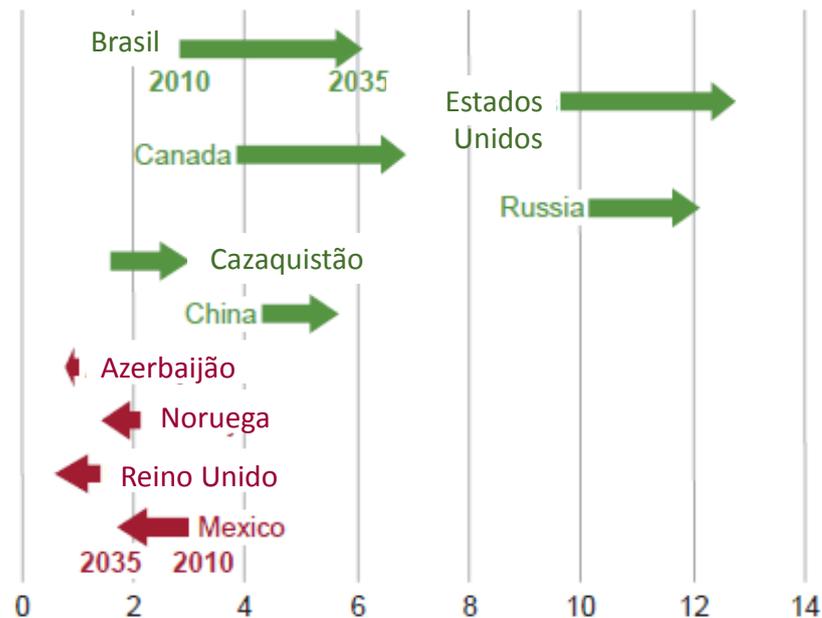


Figura 2. Mudança na produção de petróleo pelos produtores 2010-2035 (milhões de barris por dia)
Fonte: EIA (2012)

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicom bustível (ANP) em seu anuário estatístico de 2011 afirma que em 2010, o consumo mundial de petróleo totalizou 87,4 milhões de barris/dia. A região Ásia-Pacífico consumiu 27,2 milhões de barris/dia ou 31,2% do total e obteve crescimento de 5,3% em relação a 2009, com destaque para a China, cujo consumo foi de 9,1 milhões de barris/dia, 10,4% a mais que no ano anterior.

A América do Norte ocupou a segunda posição das regiões com maior consumo no mundo, após crescimento de 2,1%, atingindo 23,4 milhões de barris/dia ou 26,8% do total. Seu desempenho foi impulsionado pelas altas de consumo no Canadá – de 4,5% –, e nos Estados Unidos – de 2% –, maior consumidor de petróleo do mundo, com 21,9% do total ou 19,1 milhões de barris/dia.

As Américas Central e do Sul também registraram alta em seu consumo, em consequência de aumentos em quase todos os países, com exceção do Chile, que

apresentou baixa de 6,2%. Com isso, o acréscimo de consumo da região foi de 4,8%, atingindo 6,1 milhões de barris/dia ou 7% do total mundial. O Brasil foi o país com maior alta no consumo na região – de 8,6% – e chegou a 2,6 milhões de barris/dia ou 3% do total mundial. Assim, o país pulou para a sétima posição no ranking de maiores consumidores de petróleo no mundo (Figura 3).

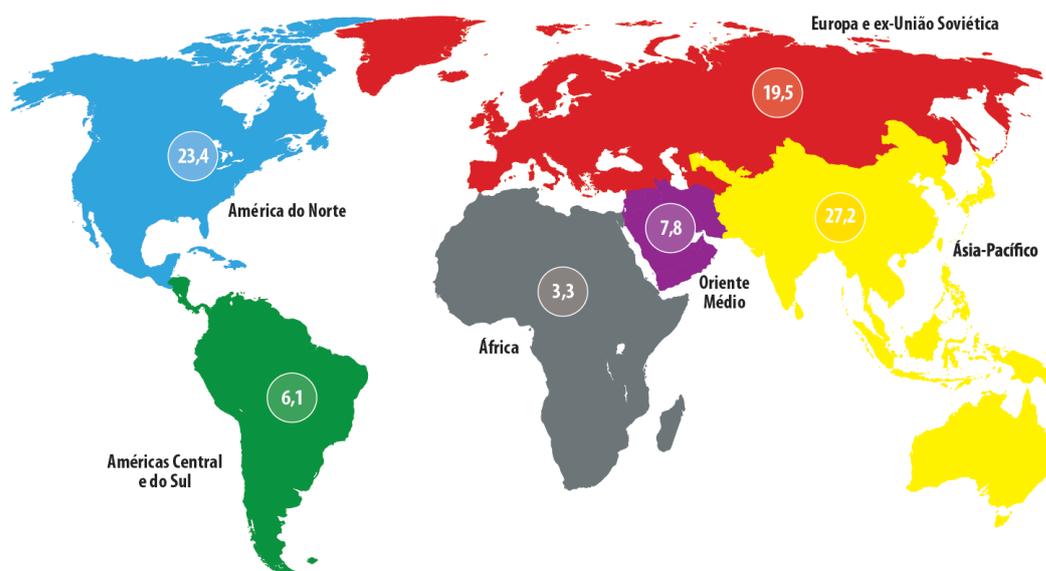


Figura 3. Consumo de petróleo segundo regiões geográficas (bilhões de barris/dia) em 2010
 Fonte: ANP (2011)

Por todos estes fatores, é inquestionável a importância do petróleo no cenário econômico mundial e torna-se importante, desenvolver métodos mais eficazes no processo de exploração e produção de petróleo, visando suprir as necessidades de consumo, aproveitando o potencial dos reservatórios já existentes e prolongando seu ciclo de vida.

3.3 A EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

A exploração e produção de petróleo é um processo complexo que envolve diversas etapas, que estão diretamente relacionadas ao ciclo de vida de um reservatório (GALPE ENERGIA 2011).

- Exploração: processo de descoberta da presença de hidrocarbonetos no reservatório;

- Avaliação: estudo de forma concisa das descobertas realizadas na fase de exploração, com o objetivo de avaliar todo o potencial;
- Desenvolvimento: formalização e execução de um plano de desenvolvimento. Inicia-se com as instalações de superfície e sub superfície, sendo traçados os princípios operacionais e procedimentos de manutenção necessários para viabilizar a produção;
- Produção: produção de hidrocarbonetos utilizando sua energia natural para sua recuperação;
- Produção complementar: produção envolvendo processos adicionais para suplementar a energia do reservatório. Geralmente ocorre um leve aumento no fator de recuperação;
- Abandono: fechamento dos poços quando a produção do reservatório já não é suficiente para cobrir os custos de operação;

A Figura 4 ilustra estas etapas.

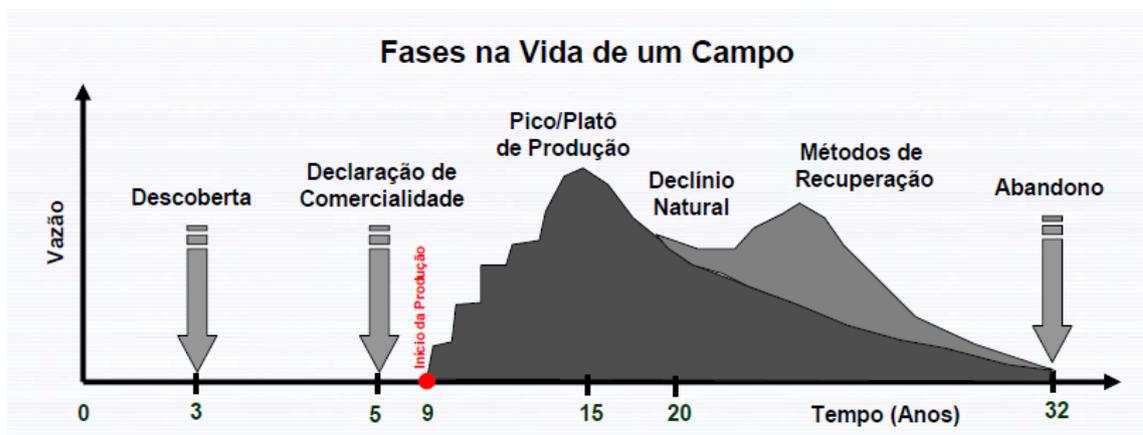


Figura 4. Ciclo de vida de um reservatório
Fonte: BORGES (2009)

3.3.1 Métodos de recuperação de petróleo

Historicamente, os métodos de recuperação têm sido subdivididos em três estágios: primário secundário e terciário, transmitindo uma ideia de cronologia de intervenção. No entanto, essa sequência cronológica não é necessariamente aplicada ou mesmo eficiente em alguns casos. Aqui iremos simplesmente dividi-lo em recuperação convencional e avançada. A recuperação convencional engloba o estágio onde apenas a energia já existente na formação é utilizada (Recuperação

Primária); e o estágio onde técnicas convencionais de recuperação são utilizadas para suplementar a energia de formação, sendo injetados apenas fluidos nativos do reservatório (na maioria das vezes solução aquosa) e assim as condições naturais não são modificadas (Recuperação Secundária). A recuperação avançada visa aumentar ainda mais o fator de recuperação através da injeção de fluidos deslocantes que contêm substâncias que naturalmente nunca estiveram em contato com o reservatório, e que são capazes de modificar as condições da formação e de mecanismo de deslocamento (LAKATOS, 2008)..

3.3.1.1 Recuperação Primária

Os reservatórios de petróleo, quando descobertos, possuem certa quantidade de energia potencial, denominada energia primária. A intensidade desta energia é determinada por diversos fatores que lhe são inerentes tais como volume e natureza dos fluidos presentes, geologia da região, pressão e temperatura predominantes deste reservatório.

O processo de recuperação primária utiliza-se desta energia natural do reservatório para produzir petróleo. Quando o processo de produção é iniciado, a energia primária é dissipada. Isto ocorre principalmente devido à descompressão dos fluidos presentes no reservatório e às resistências encontradas no escoamento destes fluidos em direção aos poços de produção. Essas resistências estão associadas às forças viscosas e capilares do meio poroso. O declínio da energia natural do reservatório ao longo do processo de produção primária acarreta no decréscimo da pressão do reservatório, e conseqüentemente na diminuição da produtividade do poço (ROSA e col., 2006).

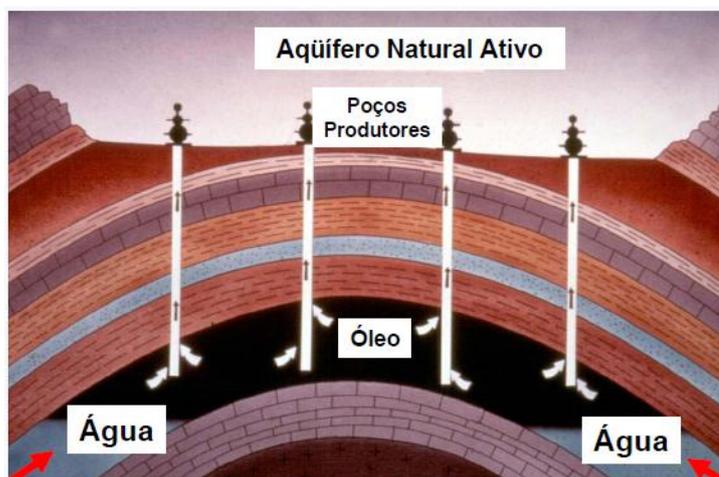


Figura 5. Processo de recuperação primária.
Fonte: ALMEIDA, (2004)

3.3.1.2 Recuperação Secundária

Para contrapor os efeitos indesejáveis da dissipação da energia primária dos reservatórios de petróleo, são tomadas medidas visando suplementar a energia do reservatório com energia secundária, por meio da injeção de fluidos ou no sentido de reduzir as resistências viscosas e/ou capilares por meio de métodos especiais como, por exemplo, métodos térmicos (ROSA e col., 2006). A escolha do método de intervenção selecionado dependerá do custo, da eficiência e do impacto ambiental causado.

É denominado de recuperação secundária, o processo pelo qual a produtividade do poço é ampliada através da suplementação artificial de energia do reservatório, podem-se também entender como recuperação secundária, as operações que conduzem à obtenção de uma quantidade adicional de óleo além daquela proporcionada pela recuperação primária.

Consiste geralmente na injeção de fluidos que apresentam baixa interação com o óleo e que já estejam presentes na formação do poço. O principal método de recuperação secundária é a injeção de solução aquosa. Este método possui diversas vantagens em relação a outros mecanismos de recuperação secundária já que é um método barato e funciona bem no deslocamento do óleo de um reservatório (BORGES, 2009).

A injeção de solução aquosa como método de recuperação secundária é responsável por mais da metade da produção de óleo no planeta, entretanto este processo possui uma eficiência de varredura do reservatório limitada, normalmente deixando uma considerável quantidade de óleo no reservatório. Isto ocorre devido à razão desfavorável de mobilidade entre o óleo e a água, causada pela menor viscosidade da água em relação ao óleo em muitos reservatórios (ROSA e col., 2006).

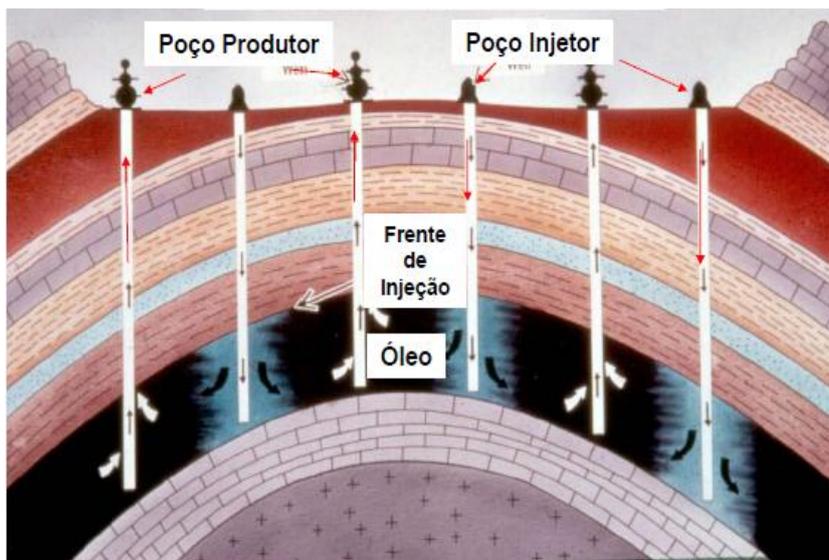


Figura 6. Recuperação secundária por injeção de água
Fonte: ALMEIDA, (2004)

3.4.3. Recuperação Avançada

Com os métodos convencionais de recuperação de petróleo (primários e secundários), geralmente, apenas cerca de 30% do óleo contido no reservatório é extraído. Portanto é evidente a necessidade de desenvolvimento e aplicação de métodos especiais de recuperação tendo com alvo esta parcela de 70% do óleo original que fica retido nos reservatórios. O baixo fator médio de recuperação é devido basicamente a três aspectos principais: a alta viscosidade do óleo, a geologia da formação e as elevadas tensões interfaciais entre os fluidos do reservatório (PAULINO, 2006).

Embora o baixo fator de recuperação nos métodos convencionais de recuperação secundária seja uma razão importante para o desenvolvimento de novos métodos mais eficientes, outra razão importante é que muitos campos onde a injeção de solução aquosa foi iniciada há muito tempo atingem estágios avançados de recuperação, ficando próximos do seu limite econômico, tornando evidente a necessidade da utilização de métodos avançados de recuperação enquanto os poços e os equipamentos de superfície ainda estejam utilizáveis (ROSA e col., 2006).

Os métodos não convencionais de recuperação onde o petróleo é recuperado de maneira assistida por meio de outras fontes de energia utilizam efeitos químicos, físicos ou biológicos. São atualmente denominados de métodos de recuperação

Como os custos relativos à recuperação avançada são altos, antes de sua aplicação em campo é necessário realizar estudos geológicos e termodinâmicos a fim de determinar a viabilidade econômica da técnica. Testes de laboratório usando amostras de testemunhos (plugs) do próprio reservatório, o óleo do próprio reservatório e o fluido potencial a ser injetado, para se estimar o comportamento da recuperação de óleo devem ser realizados.

Dos métodos mais comumente utilizados pela indústria petrolífera como métodos de recuperação avançada alguns merecem destaque e são discutidos aqui.

3.4.3.1. Métodos miscíveis:

É um processo de recuperação de petróleo caracterizado pela ausência da interface fluido deslocante/fluido deslocado em última análise significa a ausência de tensão interfacial entre os fluidos. Neste método as forças capilares e interfaciais geralmente são diminuídas, evitando problemas que causariam a retenção do óleo no reservatório. A propriedade dos fluidos responsável por essa habilidade chama-se *miscibilidade*. A miscibilidade dos fluidos é a propriedade que permite que dois ou mais fluidos se misturem e formem um sistema homogêneo composto por uma única fase, e depende da sua semelhança química e das condições de pressão e temperatura do reservatório. Dentre os métodos miscíveis de maior aplicação estão a injeção de hidrocarbonetos e a injeção miscível de CO₂ (ROSA e col., 2006).

3.4.3.2. Métodos térmicos

A recuperação térmica foi um dos primeiros métodos a ser desenvolvido para viabilizar a produção de petróleos extremamente viscosos em campos considerados não comerciais (THOMAS, 2001).

O objetivo da injeção térmica é aquecer o reservatório e o óleo nele existente para aumentar a sua recuperação. O calor envolvido no processo reduz a viscosidade do óleo, aumentando a mobilidade do óleo, aumentando a eficiência de varrido e também atuando na manutenção da pressão do reservatório, pois o óleo ao se aquecer se expande. Cabe também destacar que o calor transferido causa a vaporização das frações leves do óleo que, em contato com a formação mais fria, se

condensa, formando um solvente ou banco miscível na frente da zona de vapor, aumentando a eficiência de deslocamento (ROSA e col., 2006).

Na prática, este é um método eficiente, porém, requer investimentos pesados e procedimentos especiais de operação quando comparado com os métodos convencionais (DERAHMSN, 1989).

Existem duas categorias principais de métodos térmicos:

- Calor produzido na superfície (injeção de fluidos aquecidos como vapor e água quente).
- Calor gerado na formação (combustão in situ).

No primeiro caso, o fluido injetado carrega o calor produzido da superfície para o interior do reservatório. Enquanto que no segundo, o fluido injetado é um dos reagentes envolvidos na reação exotérmica.

Uma explicação analítica do princípio da recuperação térmica usa a Lei de Darcy, que mostra que o fluxo de fluidos no reservatório é inversamente proporcional à viscosidade, como pode ser observado na Equação 1.

$$q = \frac{KA\Delta P}{\mu L}$$

(Equação 1)

3.4.3.3 Métodos químicos

Nos métodos químicos ocorre interação química entre o fluido injetado e os fluidos presentes no reservatório. Neste método não existe um ponto único de ataque como nas outras categorias podendo agir diminuindo as forças capilares e tensões interfaciais, diminuindo a viscosidade do óleo ou melhorando a mobilidade do óleo, a depender do fluido injetado.

São considerados como métodos químicos a injeção de polímeros, soluções surfactantes, microemulsões, soluções alcalinas, solução de misturas de substâncias alcalina, surfactante e poliméricas, a chamada solução ASP, entre outros (ROSA e col., 2006).

Injeção de Polímeros

Geralmente é aplicado em reservatório moderadamente heterogêneo com crescente produção de água e razão de mobilidade entre cinco e quarenta (quanto maior a razão de mobilidade, menor a eficiência de deslocamento do petróleo). Dos métodos de recuperação avançada, é um dos poucos que podem ser aplicados a reservatórios “offshore” (no mar) (KOONS, 1976).

Este método tem como principal objetivo aumentar a viscosidade e reduzir a permeabilidade da fase aquosa, tendo esses dois fatores como resultado a melhoria da relação de mobilidade entre a fase aquosa e a fase oleosa, e uniformizando a frente de avanço, o que melhora a eficiência de varrido lateral e vertical (BORGES, 2009). Este método visa recuperar o óleo móvel remanescente que a injeção de água não deslocou, mas também pode ser aplicado desde o início do desenvolvimento de um reservatório.

Um dos problemas da técnica é que os polímeros geralmente são sensíveis à degradação mecânica, química, térmica e microbiológica. Para o método ser eficiente, as soluções poliméricas precisam permanecer estáveis por um longo período sob as condições de reservatório (CURBELO; 2006).

Injeção de Surfactantes

A injeção de surfactantes é um método especial de recuperação química que busca recuperar o óleo remanescente do reservatório, através da sua adsorção nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo a tensão interfacial entre a água, o petróleo e a rocha reservatório (THOMAS, 2001). O óleo fica preso nos

poros das rochas e, aumentando a molhabilidade da fase aquosa é possível deslocar o óleo com mais facilidade (CURBELO, 2006).

Os surfactantes utilizados são responsáveis por alterar as propriedades superficiais ou interfaciais entre os fluidos. São caracterizados por suas moléculas ambifílicas, isto é, possuem uma dupla atratividade, onde uma extremidade da molécula é atraída pela água (hidrofílica) e a outra é atraída pelo óleo, permitindo solubilizar óleo e água (ROSA e col., 2006).

Injeção de Solução ASP (álcali-surfactante-polímero):

A tecnologia de injeção de álcalis-surfactantes-polímeros foi desenvolvida no início dos anos oitenta e vem sendo utilizada para recuperar o óleo residual. É um dos métodos mais promissores na recuperação avançada de petróleo devido ao efeito sinérgico, buscando reduzir as forças capilares, melhorar a eficiência de deslocamento do óleo, aumentar a área de contato e controlar a razão de mobilidade (CARRERO e col., 2006).

Essa técnica utiliza mecanismos similares aos da solução micelar, entretanto, a adição de álcalis à solução reduz a concentração de surfactante, já que este é capaz de produzir surfactante no interior do reservatório devido às reações químicas com os componentes do óleo. Além disso, o álcali ainda funciona reduzindo a absorção de surfactante pela formação e aumento do pH.

3.5 FATOR DE RECUPERAÇÃO

O fator de recuperação é um número que representa o que se espera produzir do reservatório em estudo. É o quociente entre o volume recuperável (volume de óleo que se espera produzir de uma acumulação de petróleo) e o volume original (quantidade de óleo existente no reservatório na época de sua descoberta) e depende fortemente do mecanismo de produção da jazida.

O fator de recuperação de um reservatório pode variar ao longo do processo produtivo podendo variar de zero, no início da produção do reservatório, até um valor máximo. Isso acontece porque a relação entre a produção acumulada e o volume original vai variando a cada instante durante a vida produtiva do reservatório (ROSA e col., 2006).

Parâmetros como a eficiência de varrido e a eficiência de deslocamento influenciam fortemente o fator de recuperação do reservatório. A eficiência de varrido depende do esquema de injeção (isto é, da maneira como os poços de injeção e produção estão distribuídos no reservatório), da razão de mobilidades entre os fluidos injetado e deslocado, do volume de fluido injetado e da variação vertical da permeabilidade. Já a eficiência de deslocamento depende das tensões interfaciais entre o fluido injetado, a rocha e os fluidos do reservatório, e do volume injetado e exprime qual o percentual do óleo que existia inicialmente dentro dos poros dessa região e foi expulso pelo fluido injetado.

Para que o fator de recuperação seja alto é necessário que tanto a eficiência de varrido quanto a eficiência de deslocamento sejam altas. Quando as eficiências de varrido são baixas, o fluido injetado simplesmente encontra caminhos preferenciais e se dirige rapidamente para os poços de produção, deixando grandes porções do reservatório intactas. Quando a eficiência de deslocamento é baixa, mesmo que as eficiências de varrido sejam altas, o fluido injetado não desloca apropriadamente o óleo para fora da região invadida (CURBELO, 2006).

3.6 PROPRIEDADES DAS ROCHAS E DOS FLUIDOS

Informações sobre as propriedades das rochas e dos fluidos presentes no reservatório constituem-se fatores decisivos para o estudo do comportamento de reservatórios de petróleo e, portanto é de fundamental importância conhecê-los (CURBELO, 2006).

3.6.1 Porosidade

A porosidade é uma das mais importantes propriedades das rochas para um estudo de reservatório, pois mede a capacidade de armazenamento de fluidos. A porosidade é definida como sendo a relação entre o volume poroso ou volume de vazios de uma rocha e o volume total da mesma, ou seja:

$$\phi = \frac{V_p}{V_t}$$

(Equação 2)

Onde ϕ = porosidade, V_p = volume poroso e V_t = volume total.

A Figura 8 ilustra uma visão ampliada de um material poroso.

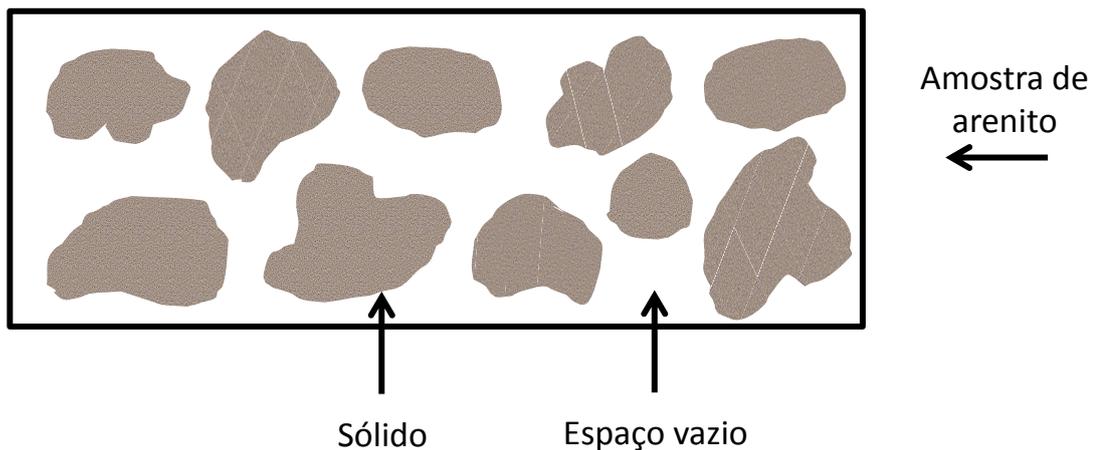


Figura 8. Desenho esquemático de uma amostra da rocha porosa

3.6.2 Saturação de fluidos

Os espaços vazios de um material poroso podem estar parcialmente preenchidos por um determinado fluido, ou por dois ou mais fluidos imiscíveis. Nestes casos conhecer o conteúdo de cada fluido presente no meio poroso é muito importante, pois as quantidades dos diferentes fluidos definem o valor econômico de um reservatório.

A saturação de um determinado fluido em um meio poroso é definida como a fração ou a porcentagem do volume de poros ocupada pelo fluido, sendo dada pelas Equações 3 e 4.

$$S_f = \frac{V_f}{V_p}$$

(Equação 3)

Onde S_f = saturação do fluido, V_f = volume do fluido e V_p = volume poroso. Em termos de porcentagem temos:

$$S_f(\%) = \frac{V_f}{V_p} \times 100\%$$

(Equação 4)

3.6.3 Permeabilidade

Permeabilidade é definida como a capacidade da rocha de permitir o escoamento de fluidos através da rede de poros interconectados. O conceito de permeabilidade aparece na lei que governa o deslocamento dos fluidos através de meios porosos, conhecida como a lei de Darcy (Equação 5).

De acordo com a lei de Darcy, a velocidade de avanço de um fluido homogêneo num meio poroso é proporcional à permeabilidade e ao gradiente de pressão, e inversamente proporcional à viscosidade do fluido.

$$q = - \frac{Ak (\Delta P + \rho gh)}{\mu L}$$

(Equação 5)

Onde Q é a vazão, A é a seção transversal ou aparente da rocha, k é a permeabilidade absoluta do meio poroso, μ é a viscosidade dinâmica, ΔP é o gradiente de pressão e L é o comprimento do meio poroso.



Figura 9. Fluxo em um meio poroso horizontal.
Fonte: CURBELO, (2006)

X

A permeabilidade é função da porosidade efetiva do meio e da conectividade e forma dos poros.

3.6.4 Capilaridade

O fenômeno da capilaridade ocorre no interior dos meios porosos que constituem o reservatório devido à presença de dois ou mais fluidos imiscíveis.

Os fenômenos capilares são resultantes das atrações entre as moléculas da massa fluida. Como ilustrado na Figura 10, uma molécula situada no interior do líquido será atraída igualmente em todas as direções pelas moléculas que a cercam, entretanto o mesmo não ocorre para as moléculas da superfície do líquido que não serão atraídas igualmente, pois estarão cercadas por moléculas de natureza diferente.

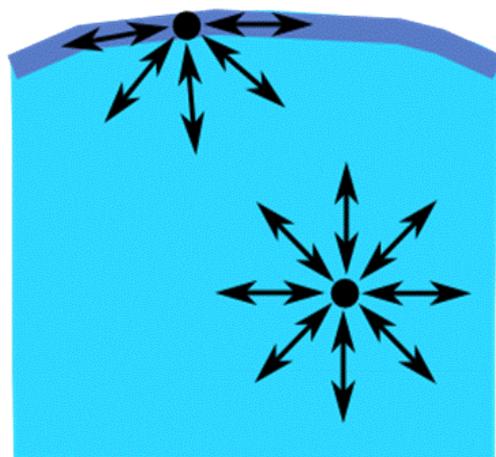


Figura 10. Película superficial criada pelas forças intermoleculares.

Quando a superfície de contato se dá entre um líquido e um gás, o fenômeno e as propriedades que ali aparecem chamam-se *superficiais*. Quando o contato é entre dois líquidos o fenômeno é denominado *interfacial*. A energia necessária para se formar uma determinada superfície chama-se *energia total livre de superfície* (E). A força que impede o rompimento da superfície por unidade de comprimento é chamada *tensão superficial* ou *interfacial*, sendo normalmente representada pelo símbolo σ . A força que tende a “puxar” uma superfície para o centro do fluido chama-se *força capilar* (F_c).

3.6.5 Molhabilidade

A molhabilidade é definida como a tendência de um fluido aderir ou espalhar-se preferencialmente sobre uma superfície sólida em presença de outra fase imiscível. Em um reservatório, a superfície sólida é a rocha e os fluidos são água, óleo e gás. A fase que “molha” preferencialmente a superfície é denominada fase molhante e, por conseguinte, a outra fase é denominada a fase não molhante.

A forma da interface entre fluidos imiscíveis resulta da interação entre as forças moleculares que atuam nas interfaces líquido-líquido e líquido-sólido. Assim, num sistema óleo-água em contato com uma superfície plana de rocha, conforme representado na Figura 11, a tensão de adesão σ_A é definida como:

$$\sigma_A = \sigma_{rocha/óleo} - \sigma_{rocha/água} = \sigma_{água/óleo} \cos \theta \quad (\text{Equação 6})$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{rocha/óleo} - \sigma_{rocha/água}}{\sigma_{água/óleo}} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde: θ é o ângulo de contato.

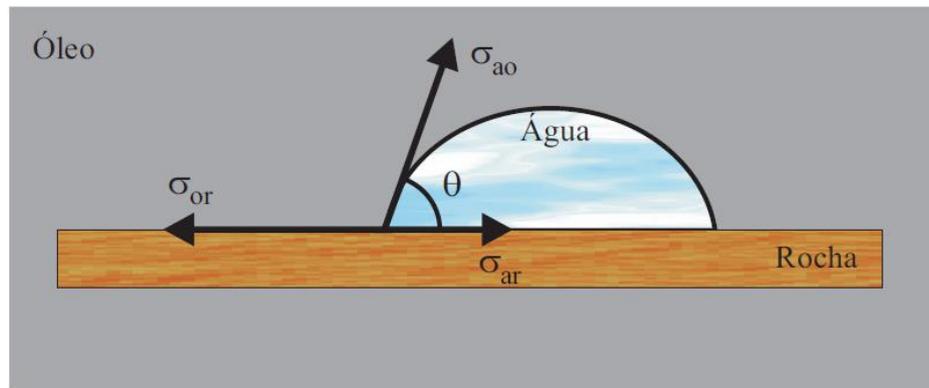


Figura 11. Equilíbrio de forças na interface óleo-água
Fonte: CURBELO (2006)

3.6.6 Mobilidade

A mobilidade de um fluido é definida como sendo a relação entre a sua permeabilidade efetiva e a sua viscosidade. Por exemplo, a mobilidade do óleo (fluido deslocado) é dada por $\lambda_o = k_o/\mu_o$ e a da água (fluido injetado) por $\lambda_a = k_a/\mu_a$. Assim como as permeabilidades efetivas, as mobilidades também dependem das saturações. A razão de mobilidade é definida pela razão λ_a/λ_o . Quanto maior for a razão de mobilidade, menor será a eficiência de deslocamento de óleo, uma vez que, devido a sua maior mobilidade, o fluido injetado tenderia a “furar” o banco de óleo, criando caminhos preferenciais entre os poços injetores e os produtores.

3.6.7 Forças Viscosas

As forças viscosas num meio poroso se refletem na magnitude da queda de pressão que ocorre como resultado do fluxo de fluido através do meio poroso. Uma das aproximações mais simples que é utilizada para calcular estas forças consiste em considerar que o meio poroso é formado por um conjunto de tubos capilares paralelos. A queda de pressão ΔP em um tubo capilar de raio r para um escoamento laminar é dada pela Equação 8.

$$\Delta P = -\frac{8\mu Lv}{r^2} \quad (\text{Equação 8})$$

onde L é o comprimento do tubo capilar, r é o raio interno do tubo capilar, v é a velocidade média no tubo capilar, μ é a viscosidade do fluido.

3.7 COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura complexa de diversas substâncias químicas. Dentre os compostos existentes estão os nitrogenados (0 – 0,5%), os oxigenados (0 – 3,5%), os sulfurados (0 – 6%), mas principalmente, hidrocarbonetos (em torno de 98%) (SARACENO, 2007).

Tipos de Hidrocarbonetos

Saturados – são aqueles que possuem átomos de hidrogênio suficientes para saturar os átomos de carbono, que por sua vez podem ser classificados como: parafínicos (cadeias retilíneas ou ramificadas com ligações simples) ou naftênicos (cadeias fechadas com ligações simples).

Insaturados são aqueles que não possuem átomos de hidrogênio suficientes para saturar os átomos de carbono, que por sua vez podem ser classificados como: aromáticos (cadeia fechadas, apresentando ligações duplas e simples alternadas, ou seja, núcleo benzênico), diolefinas (cadeias retilíneas com ligações duplas) ou acetilênicos (cadeias retilíneas com ligação tripla).

Na Tabela 1 está apresentada a composição de hidrocarbonetos um petróleo típico (THOMAS, 2001).

Tabela 1. Composição de Hidrocarbonetos de um petróleo típico.

Hidrocarboneto	Teor (%)
Parafinas Lineares	14
Parafinas Ramificadas	16
Parafinas Cíclicas	30
Aromáticos	30
Resinas e Asfaltenos	10

A composição global do petróleo pode ser definida pelo teor de hidrocarbonetos saturados, que compreende alcanos de cadeia normal e ramificada (parafínicos) e cicloalcanos (naftênicos); hidrocarbonetos aromáticos, que incluem moléculas aromáticas puras, cicloalcano-aromáticos (naftenoaromáticos) e,

usualmente, compostos cíclicos de enxofre; resinas e asfaltenos, que são componentes policíclicos, de alto peso molecular, compreendendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio (NSOs).

As parafinas

Dos diferentes tipos de hidrocarbonetos que constituem o petróleo: (alcanos, cicloalcanos, aromáticos e alcenos), as parafinas são as principais responsáveis pelas obstruções dos poros do reservatório.

As parafinas fazem parte do grupo dos alcanos, ou seja, apresentam fórmula molecular C_nH_{2n+2} , onde n é o número de átomos de carbono presentes na molécula, podendo exceder 100 carbonos, apresentando uma estrutura linear ou ramificada. Na Figura 12 estão exemplificadas parafinas de cadeia linear e ramificada.

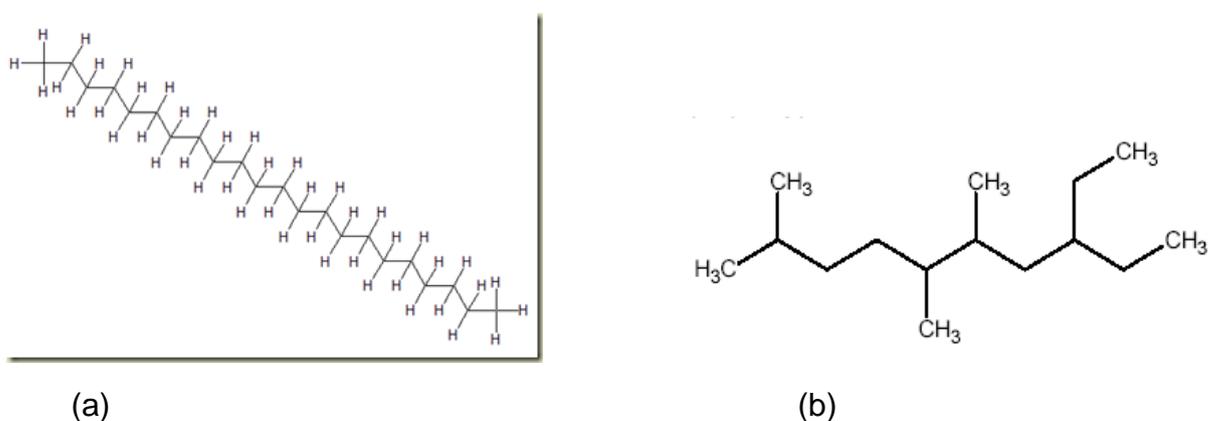


Figura 12. Exemplos de parafinas (a) lineares e (b) ramificadas

Quanto maior a cadeia da parafina, maior é sua temperatura de cristalização, isso ocorre, porque as forças intermoleculares nos alcanos, são do tipo Forças de Van der Waals, essas forças por serem forças de longo alcance são proporcionais ao tamanho das moléculas, sendo assim moléculas maiores estarão ligadas mais

fortemente umas as outras, e a temperatura na qual ela se cristaliza será maior. Isso significa que mais facilmente essas parafinas serão depositadas nos poros.

Para minimizar os danos provocados pela parafinação em reservatório, vários métodos têm sido desenvolvidos para remoção desses depósitos tais como utilização de bactérias, de polímeros, e surfactantes, efeitos térmicos por reações químicas com liberação de calor, métodos miscíveis tais como injeção de vapor ou solventes orgânicos e sistema gerador de nitrogênio (Tecnologia SGN), entre outros.

3.7.1 O Petróleo do Recôncavo Baiano

O petróleo do Recôncavo Baiano devido a sua origem de matéria lacustre de água doce, possui alto teor de parafinas, relacionada com a presença de frações mais pesadas (hidrocarbonetos com mais de 18 átomos de carbono), sendo por isso considerado parafínico. Nessa classe estão os óleos leves, fluidos de alto ponto de fluidez, com densidade inferior a 0,85g/mL, teor de resinas e asfaltenos menor que 10% e viscosidade baixa, exceto os óleos considerados pesados, presentes nos campos maduros que possuem elevado teor de n-parafina com alto peso molecular (ALVES, 2006).

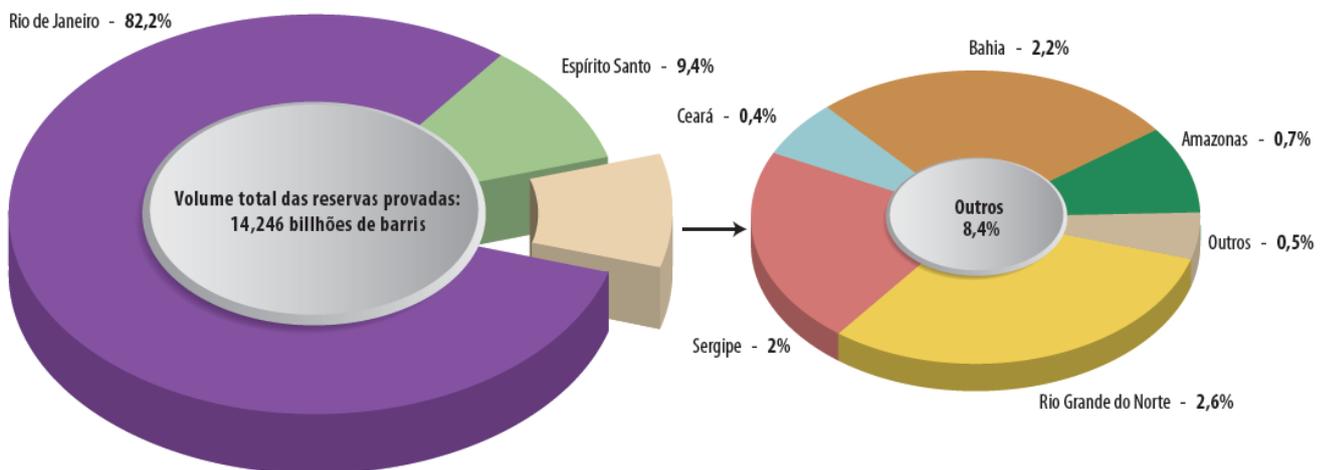
Essa característica diferencia-o dos petróleos encontrados em outras bacias sedimentares e lhes agrega alto valor comercial, mas traz um inconveniente em termos de produção e transporte, pois há ocorrência de danos devido à deposição de parafinas nas tubulações, seja durante a fase de migração do petróleo para o reservatório ou ao longo da vida produtiva (QUINTELLA, 2004).

As deposições de parafinas causam danos de formação, pois, a medida que o óleo migra através da rocha, ocorrem obstruções nos poros, diminuindo gradualmente o fluxo de petróleo do reservatório para o poço produtor. A queda da produtividade gera despesas adicionais e prejuízos para a indústria petrolífera, pois, para que o reservatório atinja um fator de produção comercial, estes reservatórios precisam ser fraturados e em alguns casos pode haver fechamento precoce do poço.

O mecanismo de cristalização das parafinas e precipitação é função do teor de parafinas originalmente dissolvidas no petróleo (no caso dos óleos do recôncavo o teor médio é de 30% p/p) e das condições termodinâmicas do reservatório.

A Bacia do Recôncavo Baiano encontra-se em estado avançado de exploração sendo a maioria de seus campos produtores maduros. Campos maduros apresentam dois problemas principais: a produção secundária para extração dos 60% a 80% do óleo, e o bombeio de petróleos viscosos em dutos (ROCHA, 2002).

De acordo com o anuário estatístico a ANP de 2011 a Bahia possui 306,9 milhões de barris em reservas provadas de petróleo o que corresponde a 2,2% das



reservas provadas do Brasil, como pode ser visto na Figura 13.

Figura 13 Distribuição percentual de reservas provadas de petróleo
Fonte: ANP (2011)

Considerando que a Bahia aparece como o quarto estado brasileiro em termos de reservas de petróleo e que as maiorias dos poços existentes estão em fase avançada de exploração, o estudo que fluidos de recuperação avançada que aumentem o fator de recuperação deste óleo é de extrema relevância.

3.8 GLICERINA BRUTA (GB)

A produção de biocombustíveis vem sendo encorajada cada vez mais no cenário mundial, sendo considerada uma forma de produção de combustíveis

“limpos”. Os biocombustíveis poluem menos por emitirem menos compostos do que os combustíveis fósseis no processo de combustão dos motores e também porque seu processo de produção tende a ser mais limpo. Na comparação com o diesel de petróleo, o biodiesel também tem significativas vantagens ambientais. Estudos do National Biodiesel Board (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado (que penetra nos pulmões); 67% menos hidrocarbonetos. Como esses percentuais variam de acordo com a quantidade de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo, no B3 essas reduções ocorrem de modo proporcional (PETROBRAS, 2011).

A produção de biodiesel pode ainda contribuir significativamente para a economia da agricultura familiar, ao utilizar como matéria-prima, oleaginosas de fácil manejo e baixo custo que podem ser cultivadas em pequena escala. No caso da produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais (OGR) existe pronunciada vertente de redução de impactos ambientais negativos, pela incorporação à cadeia produtiva do biodiesel de um material que antes não tinha destino específico, sendo em alguns casos descartado de modo inadequado. (QUINTELLA e col., 2009).

No Brasil, a Lei 11.097, de 13/01/2005, e os subsequentes atos legislativos obrigam a adição de biodiesel ao diesel em proporções que a cada ano aumentam gradativamente a partir de 2010 esta adição é de 5%, tornando obrigatória a disponibilidade de biodiesel no mercado brasileiro.

A glicerina bruta (GB) aparece como coproduto da produção do biodiesel, sendo que a produção de biodiesel por rota metílica, gera cerca de 9-10%v/v de GB. Segundo a ANP a produção de GB foi de 257,9 mil m³ em 2010.

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. No Brasil 96,7% da produção de biodiesel é feita via rota metílica sendo o restante feito via rota etílica. A Figura 14 representa a equação geral da reação de transesterificação.

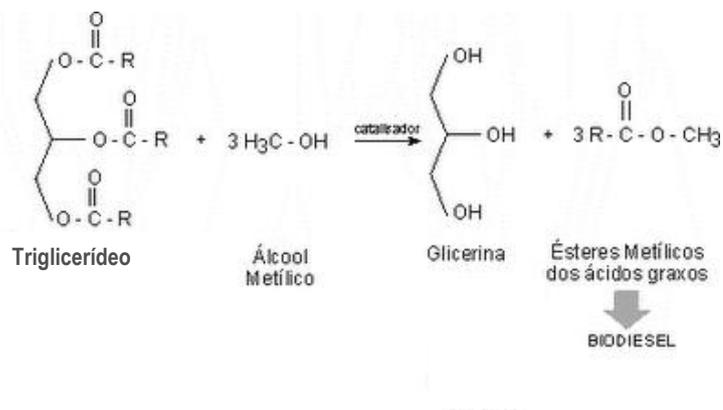


Figura 14 Equação geral da reação de transesterificação.
 Fonte: DICAS DE QUÍMICA (2012)

Como pode ser observada na reação a glicerina aparece como um produto da reação de transesterificação na proporção estequiométrica de 1:3. A mistura de produtos obtida é facilmente separada através de um processo de decantação (GEORGOGIANNI, 2007). É válido ressaltar que 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 e col., 2009).

Para que a GB tenha maior aplicabilidade comercial ela deve passar por processos de purificação que são dispendiosos. A solução aqui proposta é a utilização da GB como fluido para recuperação de petróleo, ou seja, para ser injetada em poços de petróleo, aumentando a pressão do fluido nos poros das rochas e varrendo (empurrando) o petróleo para outros poços onde ele possa ser produzido, agregando valor a glicerina bruta que pode neste caso ser utilizada sem qualquer purificação previa.

Trabalhos em escala de laboratório em 2005 e 2006 mostraram que GB é extremamente eficiente para remoção de petróleos parafínicos, como os da Bacia do Recôncavo Baiano (QUINTELLA e col., 2005; BORGES, 2009; QUINTELLA e col., 2009); o presente trabalho trás como inovação a investigação da relação entre esta alta eficiência de recuperação com as propriedades físico-químicas da glicerina bruta comparando inclusive glicerina de diferentes matrizes, verificando a interação entre estas gliceras e os fluidos de reservatório.

4. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

Para a elaboração da prospecção tecnológica foi realizada uma pesquisa no banco de dados do Espacenet em setembro de 2012 e foram utilizados termos em relação a utilização de fluidos de recuperação de petróleo com intuito de melhorar a mobilidade do óleo no poço. A busca por patentes foi realizada de maneira a procurar o maior número destas correspondentes ao tema de interesse. Foram utilizados códigos e palavras-chave que tornassem possível uma pesquisa representativa do uso de diferentes fluidos de recuperação avançada de petróleo. A estratégia de busca utilizada é mostrada na Tabela 2. Foram encontradas 335 patentes de interesse.

As patentes foram importadas para o programa de mineração de texto Vantage Point®, e os dados foram tratados aplicando “thesaurus” e lógica Fuzzi.

Tabela 2. Escopo da prospecção tecnológica

C09K8/58	x						x	x	x	x	TOTAL DE PATENTES PROCESSADAS
C09K8/582		x									
C09K8/584			x								
C09K8/588				X							
C09K8/592					x						
C09K8/594						x					
Glycer*							x				
Polymer*								x			
Alkal*									x		
Surfact*										x	
TOTAL	1795	304	2309	1719	771	330	3	118	66	148	

Os códigos de classificação internacional pesquisados foram:

C09K8/58 Composições para métodos de otimização na recuperação de hidrocarbonetos, i.e. para melhorar a mobilidade do óleo, p. ex., fluidos de deslocamento.

C09K8/582 (...) caracterizadas pelo uso de bactérias.

C09K8/584 (...) caracterizadas pelo uso de tensoativos específicos.

C09K8/588 (...) caracterizado pelo uso de polímeros específicos.

C09K8/592 (...) Composições utilizadas em combinação com geração de calor, p. ex., por injeção de vapor d'água.

C09K8/594 (...) composições utilizadas em combinação com o gás injetado.

4.1 EVOLUÇÃO ANUAL

Observa-se através da Figura 15 que, o depósito de patentes na área de estudo tem 3 grandes picos de crescimento no decorrer dos anos. Os dois primeiros picos ocorreram nas décadas de 70 e 80. O aumento no depósito de patentes nestes períodos provavelmente deve-se as crises do petróleo pelas quais o mundo passou na década de 70 devido a conflitos na região de maior produção mundial do óleo – o Oriente Médio. Devido à deficiência na oferta de petróleo no mercado, houve a necessidade de desenvolver novas tecnologias de recuperação de petróleo nas demais áreas produtoras a fim de maximizar a produção daqueles poços que não estavam sendo afetados diretamente pelos conflitos, para tentar suplementar a produção do óleo e reduzir o aumento do preço observado na época. Observe também que o aumento do número de patentes praticamente acompanha o aumento do preço do barril de petróleo.

O terceiro pico ocorre nos últimos 4 anos. Este crescimento pode estar relacionado a crise econômica mundial iniciada em 2008, e também à necessidade de aproveitamento do óleo retido em poços de campos maduros, que se encontram em fase declinante de produção.

A utilização de métodos de injeção de fluidos, que melhoram a mobilidade do óleo pode fazer com que um poço que já atingiu seu limite econômico – quando a produção do reservatório já não é suficiente para cobrir os custos de operação – volte a ser economicamente viável.

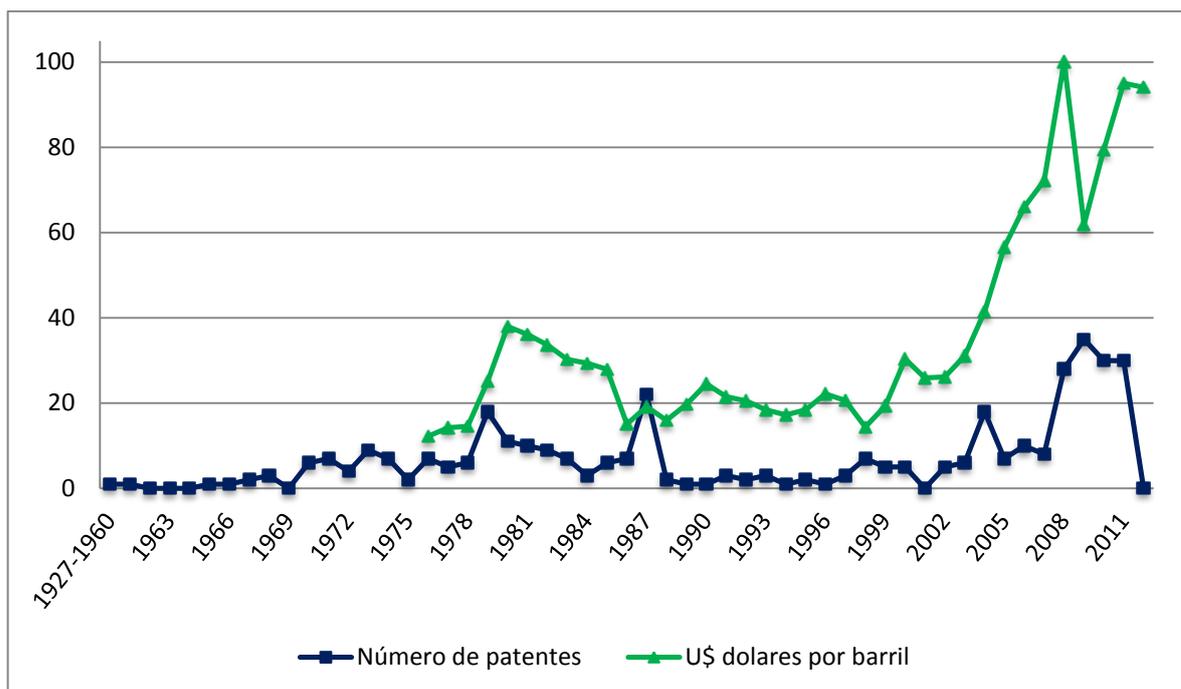


Figura 15. Evolução anual do depósito de patentes/Preço do barril por ano
Fonte: BP (2013)

4.2 DESENVOLVIMENTO DA TÉCNICA POR PAÍS

A Figura 16 mostra a distribuição das patentes depositadas na área em função do país depositante.

Observa-se que, no depósito de patentes, os Estados Unidos sai na frente dos demais países apresentando mais de 200 do total de patentes depositadas na área, seguido por China que apresenta cerca de 40 patentes depositadas.

Tamanho investimento na tecnologia por parte dos Estados Unidos deve estar relacionado ao fato dos desse país ser o maior consumidor de petróleo no mundo, além de ser o segundo em termos de produção. Além disso, as grandes empresas de exploração e produção de petróleo originalmente eram americanas, e dominavam o mercado por mais de um século e durante as crises do petróleo, a maior parte das indústrias petrolíferas americanas, decidiram estabelecer seus centros de pesquisa. Portanto estando a frente na corrida tecnológica em várias etapas da cadeia do petróleo.

Devido ao seu grande crescimento econômico e populacional a China vem despontando como um dos maiores consumidores de petróleo do mundo, superando

os Estados Unidos em termos de importação de petróleo líquido em dezembro de 2012 (DEFESANET, 2013). Há, portanto também uma necessidade de aumentar a produção dos poços de petróleo já existentes, a fim de diminuir sua dependência do país em petróleo importado.

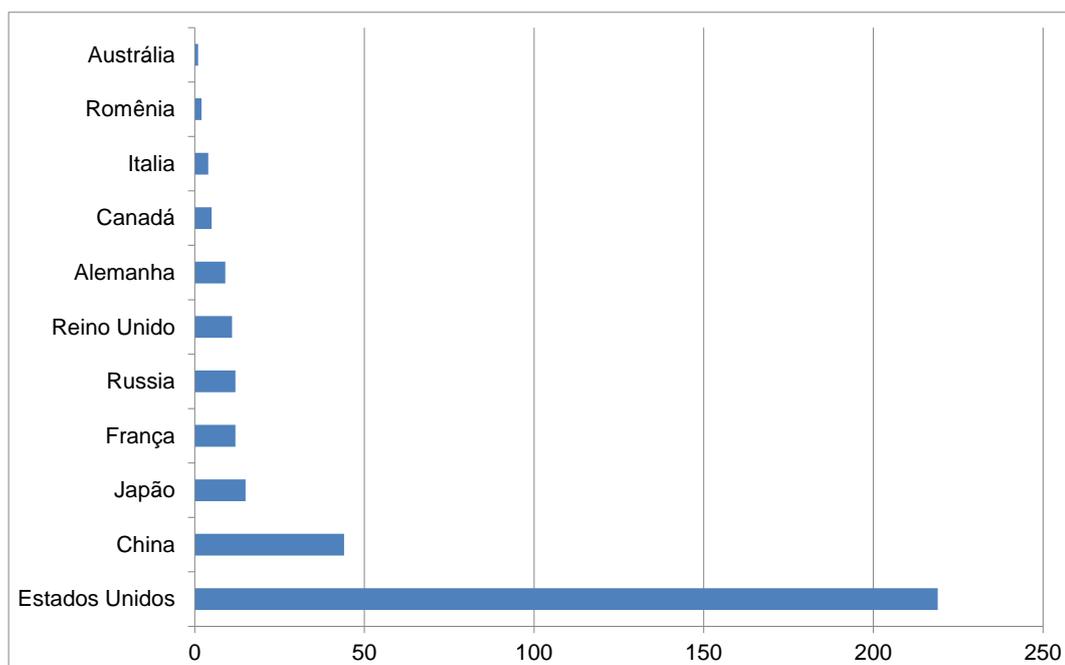


Figura 16. Patentes depositadas por país.

4.3 TITULARES

Quem mais investe na apropriação do desenvolvimento tecnológico são as empresas com 52% das patentes depositadas, seguida por patentes de pessoas físicas com 41% e apenas 7% das patentes depositadas pela academia. Indicando que esta tecnologia é, de maior interesse do setor empresarial. Esse maior interesse pode dever-se à 3 fatores principais: 1º ter vantagem competitiva e garantia de posicionamento estratégico pelas petrolíferas que é alcançado pela apropriação do conhecimento; 2º há uma necessidade de resposta rápida à demanda de mercado; 3º existe uma maior tendência de publicação de artigos e formação de RH pelas instituições de P&D&I. Adicionalmente trata-se de uma tecnologia que apresenta normalmente um custo elevado, não tornando possível ou interessante para pessoas físicas ou academia a apropriação e/ou investimento na área (Figura 17).

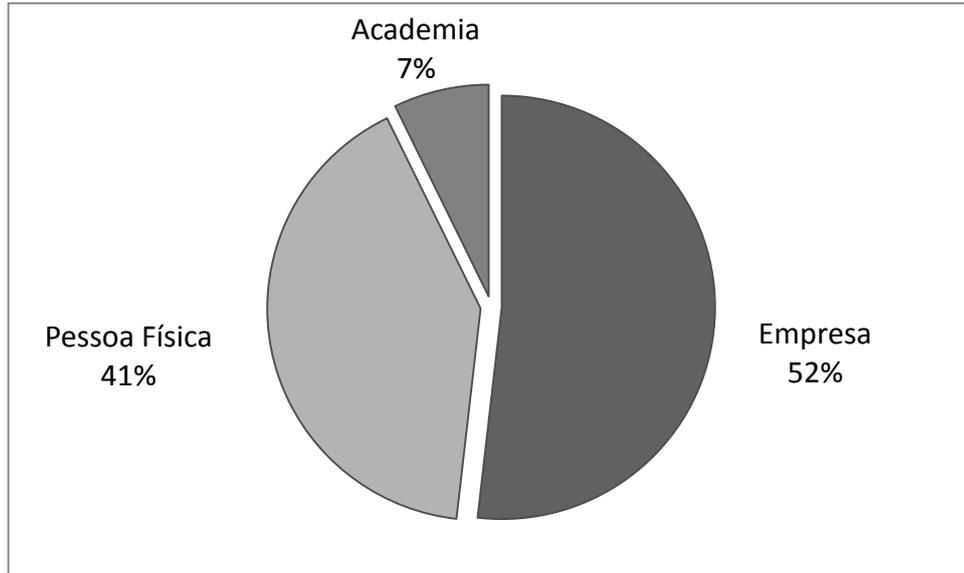


Figura 17. Tipo de requerente

4.4 EMPRESAS

A Figura 18 mostra a distribuição das patentes entre as principais empresas detentoras da tecnologia.

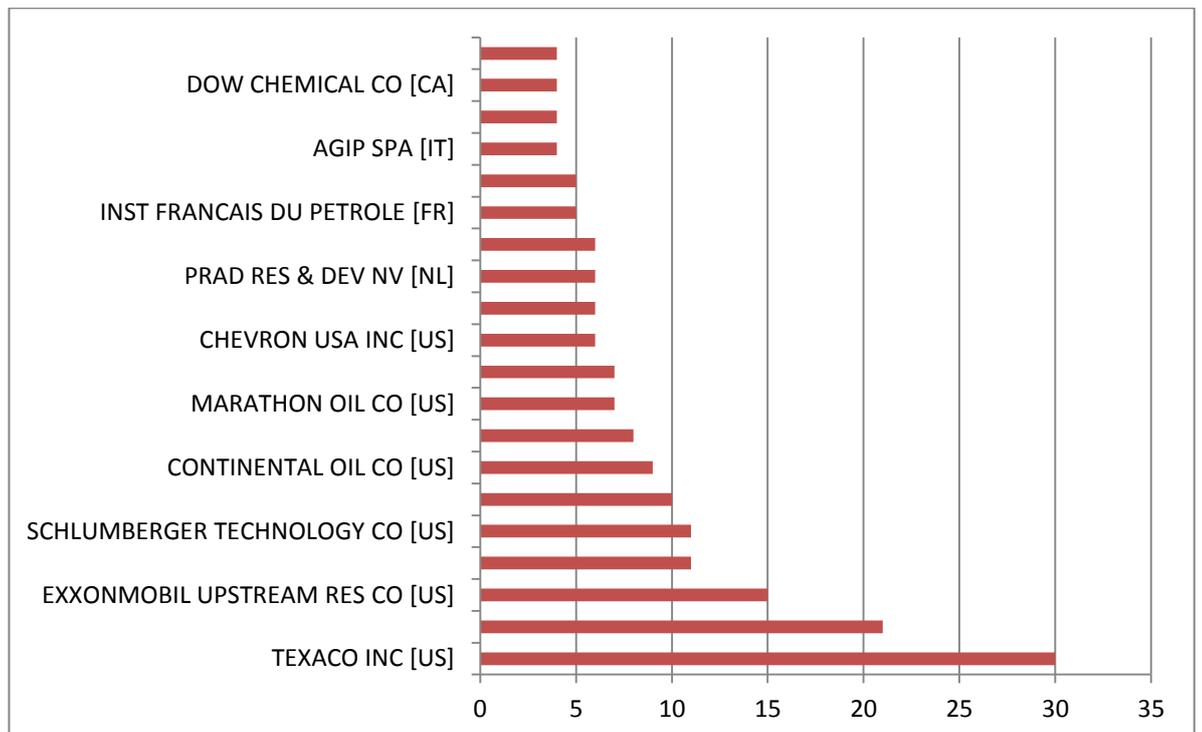


Figura 18. Empresas requerentes

Das empresas que mais depositam patentes, a Texaco se destaca com 30 patentes depositadas, seguida pela Mobil Oil Corp com 21 patentes. A história da TEXACO começou em 1901 quando Joseph Cullinan, Arnold Schlaet, Thomas Donahue e Walter Benona Sharp fundaram a *The Texas Fuel Company* na pequena cidade de Beaumont, estado do Texas, logo após a descoberta de grandes jazidas de petróleo no sudeste do estado. Em abril de 1902, uma nova empresa foi fundada, a *The Texas Company*, dedicada à produção, ao transporte e à distribuição de petróleo. Poucos meses depois, três dos poços da empresa, localizados em Spindletop, começam a produzir petróleo. A empresa começou a operar sua primeira refinaria na cidade de Port Arthur Works no Texas em 1903, processando em seu primeiro ano 318.364 barris. Desde então a Texaco é uma empresa de grande impacto da área de combustíveis e grande investidora em novas tecnologias na área do petróleo (MUNDO DAS MARCAS, 2012).

4.5 INVENTORES

A Figura 19 mostra a distribuição de patentes entre os 10 inventores que mais depositaram patentes na área.

Dos inventores que mais depositaram patentes na área, como não poderia ser diferente, os norte americanos destacam-se com o maior número de patentes depositadas.

A Figura 20 mostra os inventores com maior número de patentes e a relação entre eles. Os círculos em amarelo representam o número de patentes. Com isso é possível identificar quatro grupos de inventores, sendo três grupos dos Estados Unidos e um do Japão. O grupo dos Estados Unidos, composto por R. Willingham, James B Crews, T. Huang inventou 9 patentes relacionadas ao tema.

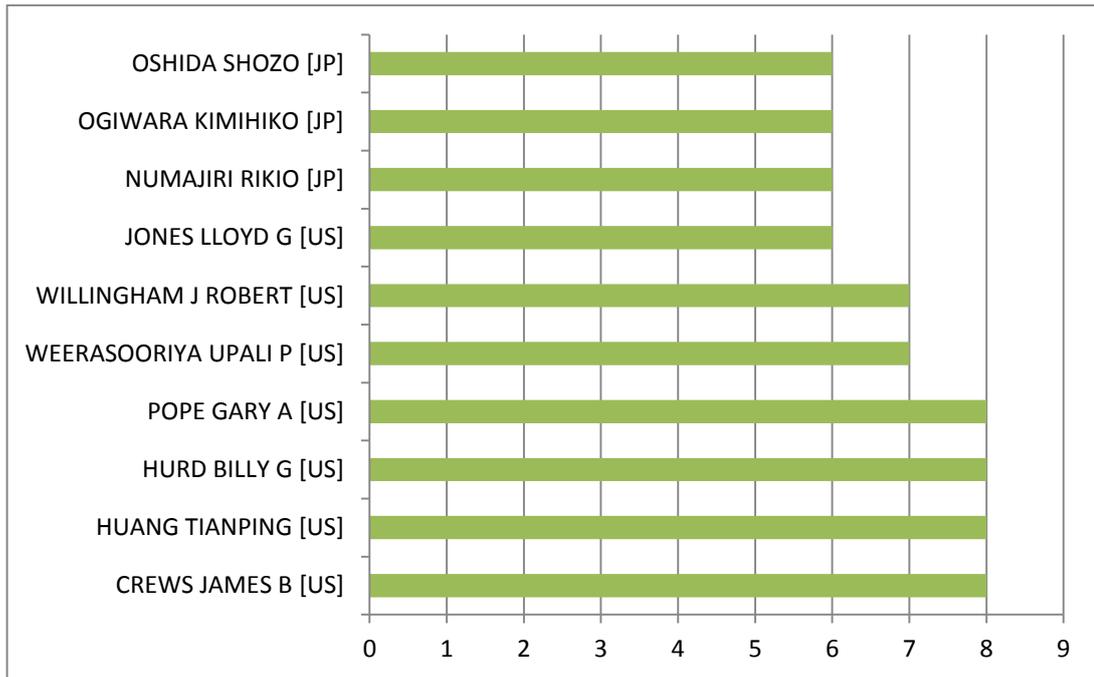


Figura 19. Inventores com maior número de patentes

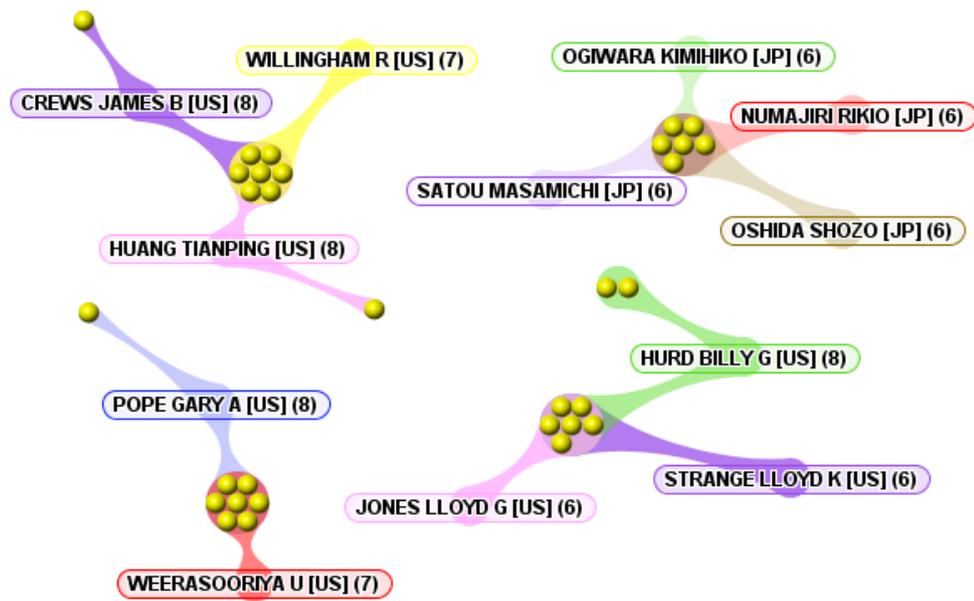


Figura 20. Relação entre inventores e quantidades de patentes depositadas

4.6 PERSPECTIVAS E GARGALOS

A tecnologia mostrou-se com alto potencial de desenvolvimento, pois ainda tem poucas patentes relacionadas e trata-se de uma possibilidade de suplementar o

ciclo de vida dos reservatórios de petróleo já existentes, gerando maior aproveitamento do óleo remanescente do reservatório.

A utilização de glicerina bruta como fluido de recuperação avançada apresenta-se como uma alternativa interessante para transpor o gargalo tecnológico, pois o número de patentes é bastante reduzido e sua utilização além de melhorar o fator de recuperação em campos maduros e ser um método mais barato comparado a outros produtos químicos, também influencia o setor produtivo do biodiesel, pois dá nova utilidade para um dos seus coprodutos, melhorando a eficiência do processo.

Embora os métodos de recuperação avançada de petróleo seja uma técnica já bastante explorada, observa-se um crescimento acentuado nos últimos anos, na apropriação da tecnologia relativa a composição de métodos de otimização na recuperação de óleo, através do depósito de patentes. Demonstrando a preocupação em tornar a recuperação de reservatórios em estado declinante de produção mais efetiva.

Como já esperado os Estados Unidos se destacam no desenvolvimento da tecnologia já que é o maior consumidor e segundo produtor de petróleo no mundo.

A Texaco aparece como a principal empresa que investe na tecnologia de recuperação avançada de petróleo.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção serão descritos: o sistema experimental utilizado nos testes de recuperação avançada de petróleo e os métodos de caracterização dos fluidos utilizados nas simulações e dos fluidos recuperados.

5.1 SISTEMAS DE INJEÇÃO HOLDER

O sistema de injeções Holder foi projetado de forma que simulasse em escala de bancada, o mais próximo possível, uma situação de recuperação avançada de petróleo *in situ*.

Para tanto, o sistema é composto por:

- Estufa termostaticada;
- Dois Holders;
- Três silos;
- Um transdutor de pressão;
- Duas bombas de HPLC;
- Dois manômetros;
- Túbulos, válvulas, algumas vidrarias e conexões.

Estufa

A estufa é de madeira (Figura 21), forrada por placas de alumínio e portas de madeira e vidro duplo. Possui uma chapa aquecedora, um circulador de ar e um termostato regulado para funcionar a uma temperatura de $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ – temperatura média dos reservatórios do Recôncavo.



Figura 21. Fotos da estufa
[Fonte própria, 2011]

HOLDERS

Os Holders (Figura 22) têm corpo de aço inox e são compostos por: corpo principal, porta, êmbolo da porta, êmbolo de saída e borracha de viton.

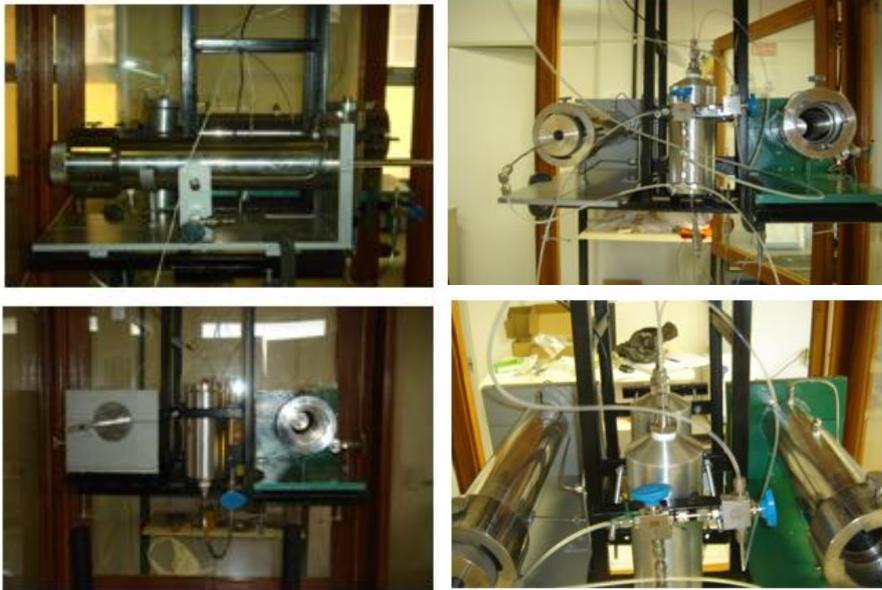


Figura 22. Fotos dos Holders
[Fonte própria 2011]

Silos

Os silos (Figura 23) são de alumínio (corpo principal) e fibra de vidro (êmbolo). Armazenam os fluidos que serão injetados durante as simulações de recuperação avançada. São acoplados às conexões que saem da bomba em sua porção inferior e as conexões que vão para o holder pela parte superior.

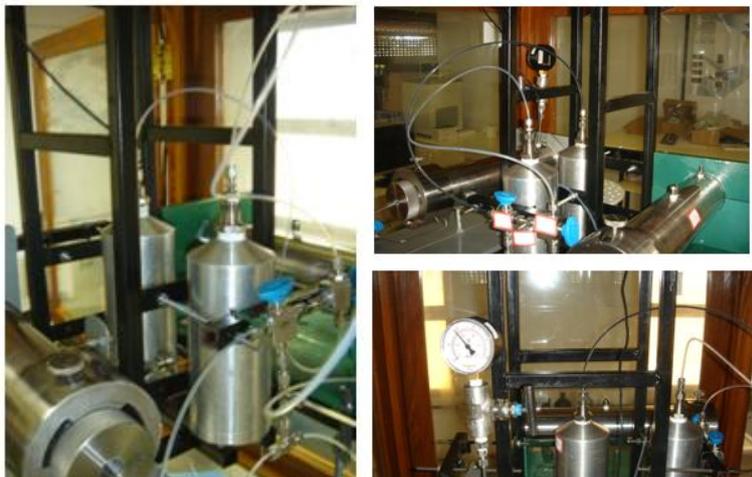


Figura 23. Fotos dos silos
[Fonte própria, 2011]

Transdutor de pressão

O transdutor de pressão indica a diferença de pressão do sistema. É usado para nos fornecer a pressão (em psi) e, conseqüentemente, cálculo de permeabilidade dos fluidos.

Bomba HPLC

As bombas de HPLC injetam água destilada nos holders para fazer o confinamento dos testemunhos na parte superior dos êmbolos dos silos na injeção dos fluidos.

Manômetros

Os manômetros indicam a pressão de confinamento dos testemunhos nos holders. Trabalham numa pressão de 1000 psi.

Válvulas, conexões e tubos.

As válvulas, conexões e tubos completam o sistema transportando e direcionando os fluidos.

5.2 PROCEDIMENTOS DE PREPARAÇÃO DO SISTEMA

Antes de realizar os testes de injeção, alguns procedimentos prévios se fazem necessários para que os testes de bancada sejam tão próximos do real quanto possível.

5.2.1 Procedimento para Saturação do Corpo de Prova ou Plug

A saturação previa do plug é importante, pois visa simular a rocha preenchida por água de formação, já que, em situação real, a rocha é preenchida por água de formação e não por ar. O procedimento de saturação do plug envolve 4 etapas que serão descritas a seguir.

1ª Etapa – Filtração da água de formação

A água de formação preparada (100000ppm NaCl), deve ser submetida a uma filtração simples, a fim que sejam retirados quaisquer partículas sólidas que eventualmente possam estar presentes e bloquear os poros do plug.

2ª Etapa – Desaeramento da água de formação

O desaeramento da água de formação utilizada na saturação é uma etapa importante pois desta maneira garantimos que os espaços vazios do meio poroso (plug) serão preenchidos pela água de formação e não por ar. Para isso é necessário montar um sistema simples de vácuo, como o mostrado na Figura 24, tomando o cuidado de verificar que a agitação da água não seja turbulenta, e de desligar o sistema somente quando se verificar que não há mais formação de bolhas.

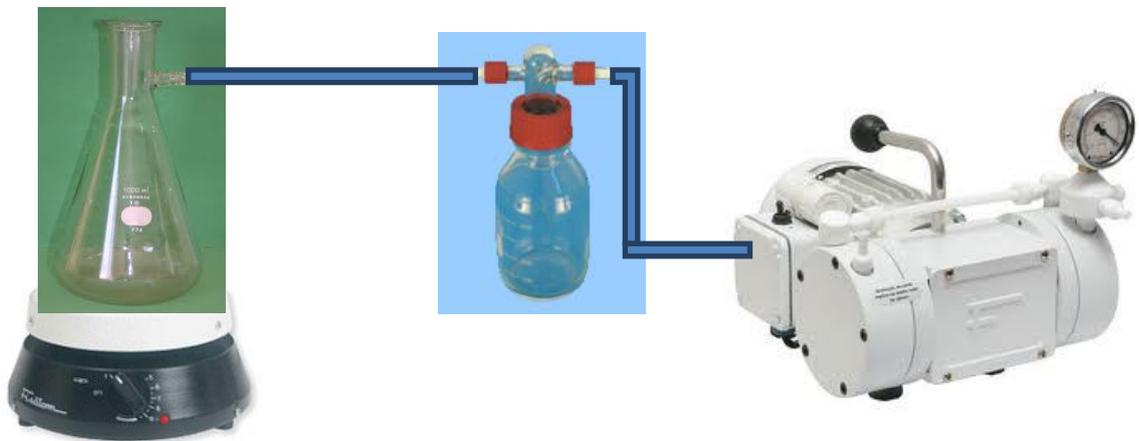


Figura 24. Sistema para desaeramento de água de formação
[Fonte própria, 2012]

3ª Etapa – Saturação do plug

O plug seco e vazio que será utilizado no teste de injeção é colocado em um béquer e coberto pela água de formação anteriormente desaerada. O béquer é então colocado em um dessecador e o sistema de vácuo, mostrado da Figura 25 é montado. Deve-se tomar o cuidado de desligar o sistema quando se verificar que não há mais formação de bolhas.

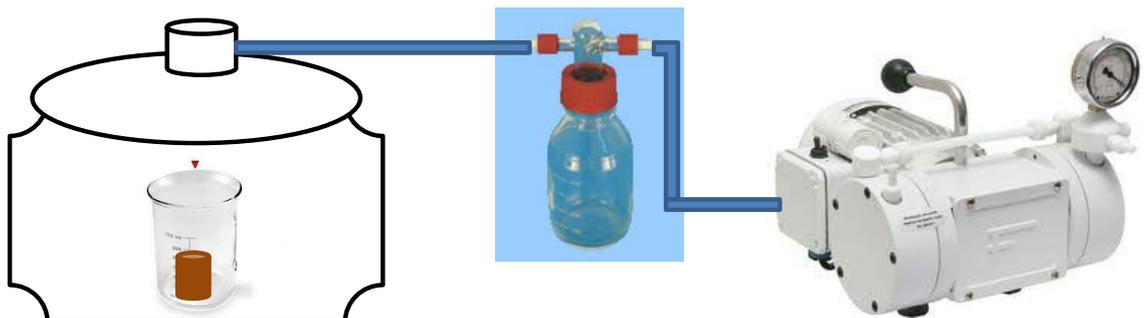


Figura 25. Sistema para saturação do plug
[Fonte própria, 2012]

4ª Etapa – Cálculo do volume poroso

Para se saber o volume poroso do plug utilizado basta conhecer o peso do plug seco, o peso do plug saturado e a densidade da água utilizada na saturação. Por diferença se obtêm a massa de água saturada e sabendo sua densidade obtêm-se o volume poroso do plug.

5.3 PROCEDIMENTO DE INJEÇÃO

Para iniciar a injeção dos fluidos para a simulação de recuperação avançada de petróleo, inicialmente os silos são preenchidos e acoplados ao sistema. A borracha de viton é lubrificada com um silicone apropriado e encaixada no Holder. Em seguida o plug anteriormente saturado é colocado dentro dele e ajustado pelos êmbolos de entrada e saída do Holder.

Só então o Holder é fechado e inicia-se o confinamento do plug (Figuras 26 e 27) que consiste na injeção de água na lateral do Holder, para que a borracha de viton vede as laterais do plug e evite caminhos preferenciais durante o procedimento de injeção dos fluidos.

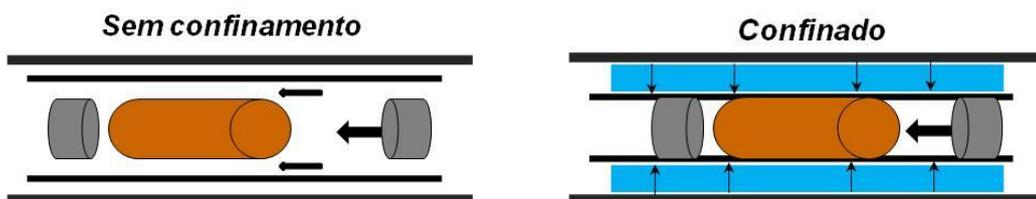


Figura 26. Confinamento do plug
[Fonte própria, 2011].

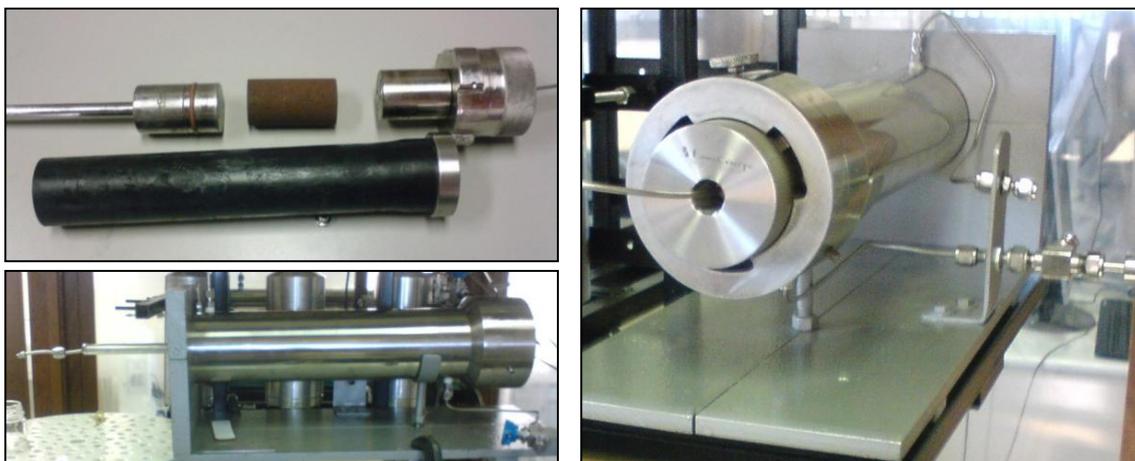


Figura 27. Fotos dos componentes utilizados no confinamento do plug
[Fonte própria, 2011]

Quando a pressão de confinamento chegar em 1000 psi e o sistema é mantido a uma temperatura constante de 60°C, aguarda-se um tempo para que a pressão de confinamento estabilize em 1000 psi (simular a pressão do reservatório) e só então se inicia a Corrida (injeção os fluidos).

Os fluidos de recuperação são injetados numa vazão constante de 1mL/min na seguinte ordem: óleo, água de formação e fluido de recuperação. Bastando para isso ajustar as válvulas determinando qual fluido será injetado, evitando queda de pressão do sistema.

As amostras são coletadas a cada 20mL de fluido injetado, em frascos de vidro previamente pesados sendo estes tampados imediatamente após coleta.

5.4 PROCEDIMENTO DE QUANTIFICAÇÃO DOS FLUIDOS

Para calcular a fração aquosa e a fração oleosa que ficou retido e que foi recuperado na corrida são utilizados os seguintes procedimentos:

1. Calcular o volume oleoso retido no sistema:

- a) Determinar o volume total de óleo injetado;
- b) Determinar o volume que saiu sem nenhuma aplicação dos métodos de recuperação.
- c) Subtrair o valor total injetado pelo volume que saiu para obtenção da fração retida no sistema.

2. Calcular as frações recuperadas do sistema:

- a) Os frascos são destampados e pesados em balança de precisão com todas as frações coletadas;
- b) Com auxílio de pipeta Pasteur, a fração oleosa é separada da fração aquosa, sendo esta última pesada.
- c) Por diferença obtém a massa da fração oleosa:
$$Peso_{\text{fração oleosa}} = Peso_{\text{total}} - Peso_{\text{vazio}} - Peso_{\text{fração aquosa}}$$
- d) O peso da fração oleosa é multiplicada pela densidade para obtenção do volume oleoso recuperado.
- e) Para calcular o fator de recuperação divide-se o volume oleoso recuperado pelo volume oleoso retido originalmente no plug.

5.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Os fluidos utilizados nos testes de injeção e os fluidos recuperados foram submetidos a análises instrumentais de caracterização. Os métodos escolhidos para as análises qualitativas foram: cromatografia gasosa com o objetivo de detectar as parafinas presentes no petróleo utilizado, espectrometria de absorção molecular e espectrofluorimetria com o objetivo de identificar semelhanças na composição dos fluoroforos entre o petróleo injetado e recuperado e tensiometria com o objetivo de determinar quais glicerinas brutas apresentavam a maior capacidade de diminuição da tensão superficial com o petróleo utilizado.

5.5.1 Cromatografia Gasosa

A Cromatografia Gasosa (CG) é um método de separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária FE (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura.

As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluido. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, no qual as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa e relativa (SKOOG, 2005).

Na Figura 28 é ilustrado como se dá o processo de análise por cromatografia gasosa.

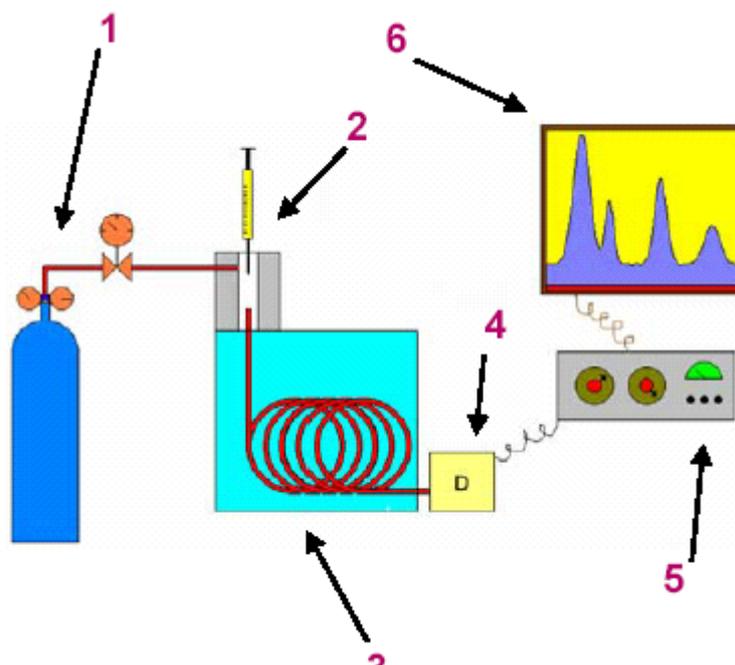


Figura 28. Esquema de um cromatógrafo gasoso
 1 - Reservatório de Gás e Controles de Vazão / Pressão.
 2 - Injetor (Vaporizador) de Amostra.
 3 - Coluna Cromatográfica e Forno da Coluna.
 4 - Detector.
 5 - Eletrônica de Tratamento (Amplificação) de Sinal.
 6 - Registro de Sinal (Computador).

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando um cromatógrafo a gás VARIAN, modelo 3900, com detector por ionização em chama (FID), em uma coluna de polidimetilsiloxano, com 30m de comprimento e 0,1nm de espessura.

Para a realização das análises: pesou-se aproximadamente 0,02g da amostra e adicionou-se 5 mL de heptano, filtrou-se a solução por gravidade, utilizando um papel de filtro. Após a filtração da solução, injetou-se a amostra em triplicata. A programação utilizada no cromatógrafo esta mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Programação utilizada no cromatógrafo.

Volume injetado	1,5 (µL)
Pressão de H	5,5 (Kgf/cm ³)
Temperatura do injetor	280 (°C)
Tempo de retenção	6,5 min

5.5.2 Espectrometria de absorção Molecular

A Espectrometria de Absorção Molecular baseia-se na transição eletrônica que ocorre por absorção de fótons. Em condições normais de temperatura (ambiente ou próxima dela) as moléculas estão no estado vibracional de menor energia, ou estado eletrônico fundamental. Deste modo, a absorção do fóton de radiação excita as moléculas para um estado eletrônico de energia maior e para os diversos níveis vibracionais e rotacionais deste estado eletrônico. O espectro de absorção é, portanto, composto por um conjunto de bandas associadas às diversas transições vibracionais e rotacionais possíveis dos dois estados eletrônicos envolvidos na transição e dependerá das regras de seleção espectroscópicas válidas para cada molécula (SKOOG, 2005).

As análises foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Lambda 25. O espectro foi varrido na faixa de comprimento de onda de 200-900nm que corresponde a faixa do UV-VIS. A programação utilizada no espectrômetro está mostrada na Tabela 4.

Tabela 4 Programação utilizada no espectrômetro

Faixa de varredura	200 – 900 nm
Taxa de scan	460 nm/min

Para a realização das análises diluiu-se a solução obtida para a cromatografia gasosa antes da filtração, tomando-se uma alíquota de 0,1mL e diluindo para um volume de 0,5 mL com heptano. A solução foi colocada em uma cubeta de quartzo e então analisada

A Figura 29 ilustra o funcionamento do espectrofotômetro de absorção molecular. Uma fonte de luz branca incide sobre um monocromador que seleciona os comprimentos de onda. Esta radiação é dividida passando por uma cubeta de referência e uma cubeta de amostra, a variação converge em um espelho, passando pela fotomultiplicadora e chegando o sinal no processador.

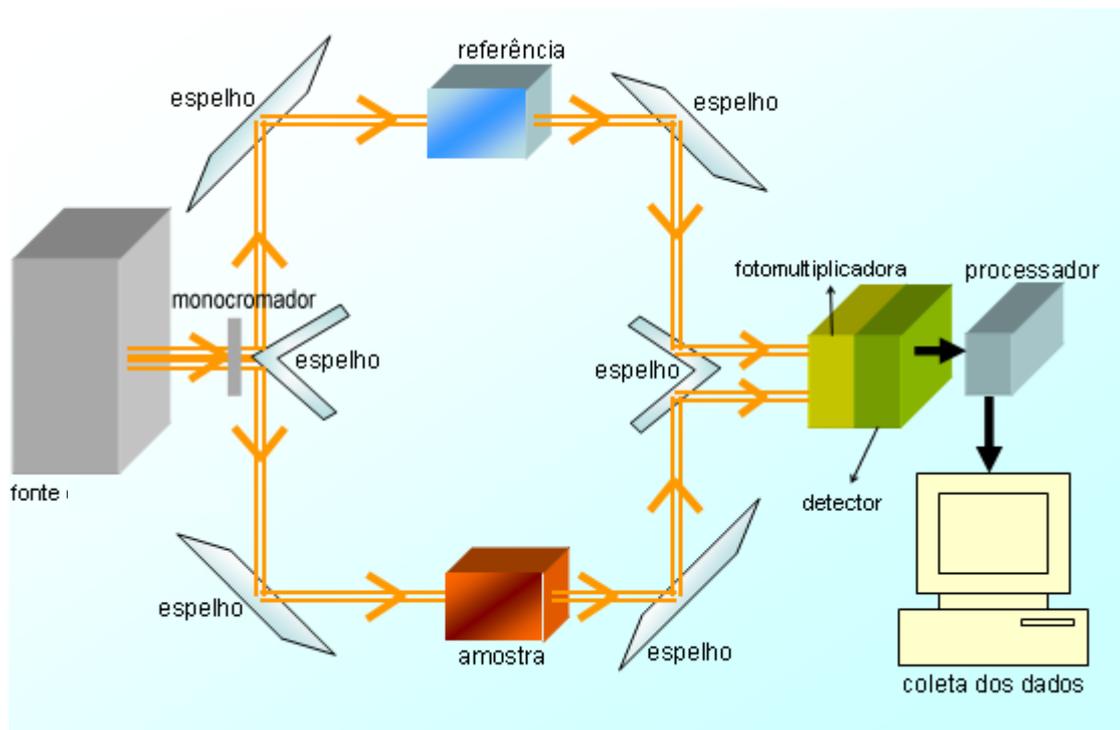


Figura 29. Principais componentes de um espectrômetro

5.5.3 Espectrofluorimetria

A luminescência molecular é a emissão de radiação eletromagnética proveniente de moléculas que foram excitadas, ao retornarem ao seu estado fundamental. Esse fenômeno é denominado de fotoluminescência onde a absorção de fótons de luz (h_{ex}) é o responsável pela excitação da molécula pela elevação de elétrons de valência de um orbital menos energético para um orbital de maior energia. A luminescência molecular é formalmente dividida em fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado envolvido no processo e o tempo de vida do estado excitado. Se o estado excitado envolvido é singleto, onde o spin do elétron no orbital excitado mantém sua orientação original, tem-se a fluorescência.

A fluorescência é um fenômeno luminescente mais comum que a fosforescência, competindo eficientemente com processos de desativação não-radiativos do estado excitado. Como consequência direta disso, é possível observar

facilmente fluorescência na temperatura ambiente e diretamente em solução, o que torna o procedimento experimental fluorimétrico bastante simples (VOGEL, 2002).

A Figura 30 ilustra o funcionamento do espectrofluorímetro. Uma fonte de luz branca incide sobre um monocromador que seleciona o comprimento de onda de excitação desejado, essa radiação é então polarizada chegando à amostra que sofre excitação por absorção de fótons. As moléculas que foram excitadas emitem radiação eletromagnética quando retornam ao seu estado fundamental. Essa radiação passa pelo polarizador e pelo monocromador que seleciona o comprimento de onda de emissão, chegando ao detector.

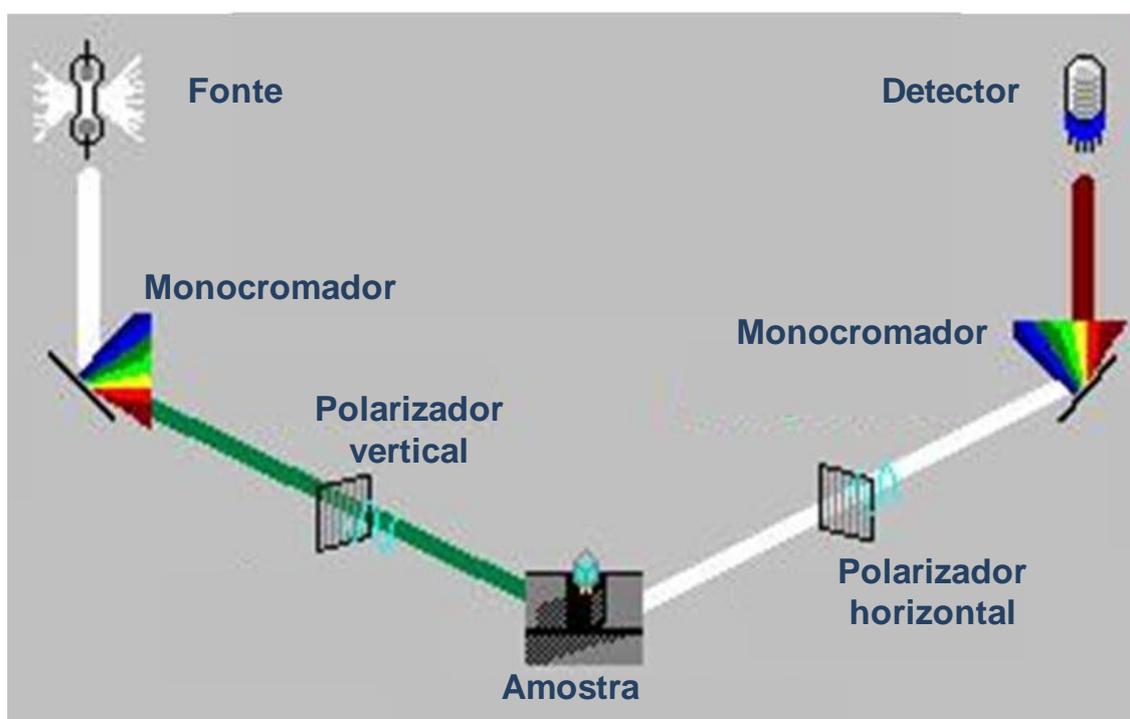


Figura 30. Ilustração do funcionamento do espectrofluorímetro

As análises foram realizadas utilizando um espectrofluorímetro Perkin Elmer, modelo LS55. Para a realização das análises dilui-se a solução obtida para absorção molecular tomando-se uma alíquota de 0,1mL e diluindo para um volume de 5mL com heptano. A solução é colocada em uma cubeta de quartzo e então analisada. A programação utilizada no espectrofluorímetro está mostrada na Tabela 5.

Tabela 5 Programação utilizada no espectrofluorímetro.

Fenda	2,5(nm)
Faixa de excitação	250 a 700 (nm)
Faixa de emissão	300 a 900 (nm)
Intervalo de scan	50nm

5.5.4 Tensiometria

A tensão interfacial líquido-líquido é um fenômeno causado pelas forças coesivas existentes entre as moléculas da superfície de um líquido, fazendo com que sua superfície se comporte como uma película elástica.

A análise da tensão superficial de um fluido é útil em muitas aplicações e processos, já que esta propriedade governa o comportamento físico dos líquidos.

As três interfaces possíveis entre fases líquidas e/ou fases sólidas têm uma quantidade de energia proporcional à área na mesma matéria como superfícies. A medida relativa à área interface é, portanto, definida como energia interfacial livre. Analogamente, a energia interfacial livre na borda líquido/líquido é denominada tensão interfacial (ADAMSON, 2004).

A medida da tensão interfacial (TIF) foi realizada em tensiômetro DataPhysics®, modelo Oca 15 plus, através do método da gota pendente, a temperatura de $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, por meio de acessório termostatizado acoplado a um banho térmico. O método da gota pendente baseia-se na geração de uma gota bem formada, seu registro óptico e a avaliação do seu contorno através da Eq. de Laplace –Young (Equação 9).

$$\frac{dZ}{dS} = \text{sen}(\phi)$$

(Equação 9)

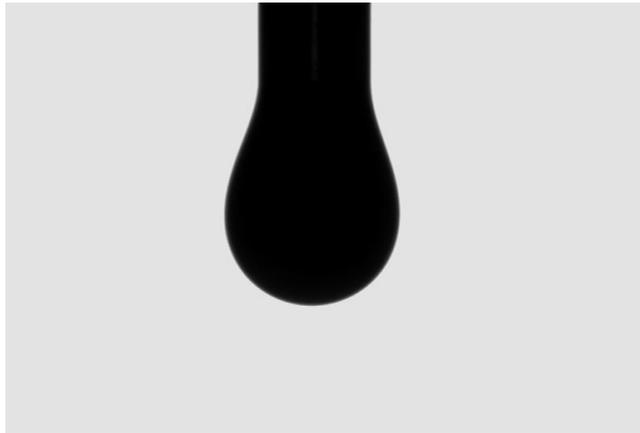


Figura 31. Registro óptico de uma gota
[Fonte própria, 2012]

5.6 FLUIDOS

As características e propriedades e as siglas dos fluidos utilizados nos testes de injeção e/ou nas caracterizações são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6. Descrição dos fluidos utilizados

Fluido	Código	Data de entrada	Descrição	Procedência
Petróleo	T	26/09/06	Petróleo cru	PETROBRAS (Miranga)
Glicerina	PA	13/04/11	Reagente P.A.	-
Glicerina Bruta	G1B001	02/06/10	GB OGR	Planta piloto UFBA
Glicerina Bruta	G1A001	02/06/10	GB mamona	Planta piloto UFBA
Água de formação	AFL	-	água salina	Fabricação própria

A AFL foi produzida no laboratório preparando-se uma solução salina de 100.000ppm de NaCl.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados experimentais encontrados através dos testes de injeção de fluidos de recuperação avançada de petróleo em circuito micro-reservatório Holder, bem como os resultados obtidos através das caracterizações realizadas dos fluidos antes de serem utilizados nos testes, e dos fluidos produzidos após recuperação.

6.1 TESTES DE INJEÇÃO EM SISTEMA HOLDER

Foram realizados 3 testes de injeção seguindo o procedimento descrito na Seção 5.1. Os fluidos foram injetados seguindo sempre a mesma sequência, petróleo, água de formação e glicerina.

Uma das variáveis mais importantes do sistema Holder são as características da amostra rochosa utilizada como material reservatório, chamada de plug, tais amostras possuem características distintas e que podem influenciar no resultado final do fator de recuperação de cada corrida realizada. Na Tabela 7 estão apresentadas algumas características importantes dos plugs utilizados nas corridas reservatório realizadas.

Tabela 7. Amostras de plugs utilizados

Corrida	Arenito	Comprimento (cm)	Volume poroso(mL)	Permeabilidade (mD)
16	K6	7,09	24,80	104
17	AA03	7,02	20,40	94
18	AA04	7,00	19,68	89

A escolha das amostras de rocha foi feita de maneira a garantir uma maior proximidade possível de suas características reais de reservatórios do Recôncavo Baiano, de maneira que tais variáveis, não apresentassem grande relevância nos resultados encontrados, sendo os fatores de recuperação observados atribuídos essencialmente ao fluido de recuperação utilizado.

6.1.1 Corrida 16

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos no teste de injeção 16 (Corrida 16), bem como todos os parâmetros utilizados.

A Tabela 8 mostra os parâmetros utilizados no teste de injeção

Tabela 8. Parâmetros utilizados – 16ª Corrida

Variáveis	Descrição
Petróleo	T(Miranga)
Água de Formação	AFL
GB	GB OGR + GB Mamona (50%v/v)
Plug	K06
Comprimento (cm)	7,09
Diametro (mm)	37,60
Peso rocha (g)	154,82
Vol. Poroso (mL)	24,8
Área holder (cm ²)	11,10
Permeabilidade (mD)	104
Temperatura (°C)	60
Vazão (mL/min)	1
Densidade do óleo (g/mL)	0,84
Vol. de entrada da AFL (mL)	140
Vol. de entrada do óleo (mL)	100
Vol. de entrada da GB (mL)	120
Saiu de aquoso (mL)	352,23
Saiu de oleoso (mL)	95,59

A curva de saturação informa como se dá o mecanismo de impregnação do petróleo no plug utilizado, (anteriormente saturado com água desaerada) podendo variar de acordo com a amostra utilizada. Os dados obtidos na saturação do plug K06, bem como a curva de saturação obtida são mostrados na Tabela 9 e na Figura 32.

Tabela 9. Saturação do plug K06

Proveta	Tempo (s)	Óleo Injetado (mL)	Água passada (mL)	Água retida (mL)	Óleo passado (mL)	Óleo retido (mL)
0	0	0,0	0,0	20,5	0,0	0
1	120	2,1	1,6	18,9	0,0	2,1
2	240	4,3	2,0	16,9	0,0	4,3
3	360	6,2	1,6	15,3	0,0	6,2
4	480	8,1	1,6	13,7	0,0	8,1
5	600	10,0	1,8	11,9	0,0	10,0
6	720	12,1	1,6	10,3	0,0	12,1
7	840	14,2	1,6	8,7	0,0	14,2
8	960	16,2	1,3	7,4	0,0	16,2
9	1080	18,3	1,2	6,2	0,5	17,8

Tabela 9. Saturação do plug K06 (continuação)

Proveta	Tempo (s)	Óleo Injetado (mL)	Água passada (mL)	Água retida (mL)	Óleo passado (mL)	Óleo retido (mL)
10	1200	20,2	0,5	5,7	1,10	18,6
11	1320	22,3	0,3	5,4	1,70	19,0
12	1440	24,4	0,2	5,2	1,80	19,3
13	1560	26,4	0,1	5,1	1,80	19,5
14	1680	28,6	0,2	4,9	1,80	19,9
15	1800	30,6	0,2	4,7	1,80	20,1
Total	1800	30,6	15,8	4,7	10,5	20,1

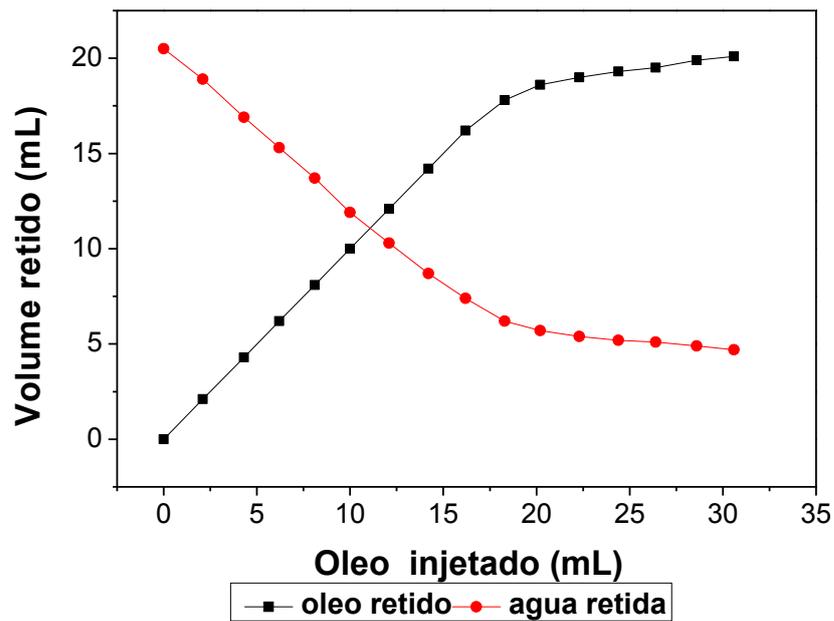


Figura 32. Curva de saturação 16ª corrida

Pode-se observar que o volume retido de água diminuiu à medida que o volume de óleo aumentou, entretanto a água retida não é totalmente retirada do plug restando cerca de 4,7 mL de água retida.

A Tabela 10 e a Figura 33 mostram os volumes dos fluidos injetados e produzidos na 16ª Corrida.

Tabela 10. Tratamento de dados – 16ª Corrida

Amostra	Fluido injetado (mL)	P.Total Frasco (g)	Frasco vazio (g)	óleo+água (g)	Fração aquosa(g)	Fração Oleosa (g)
Proveta	20	-	-	0,0	12,70	2,69
Proveta	40	-	-	0,0	1,00	13,27
3	60	65,82	49,63	16,19	0,00	16,19
4	80	66,25	50,57	15,67	0,00	15,67
5	100	66,12	50,98	15,14	0,00	15,14
6	120	70,22	49,78	20,44	14,99	5,46
7	140	72,01	50,17	21,84	20,90	0,93
8	160	70,78	49,97	20,81	20,01	0,80
9	180	71,50	49,51	21,98	21,49	0,50
10	200	72,62	49,34	23,28	23,00	0,28
11	220	69,51	49,99	19,52	19,22	0,30
12	240	68,36	49,49	18,87	18,62	0,26
13	260	71,52	49,79	21,73	21,49	0,23
14	280	68,55	49,70	18,85	18,62	0,24
15	300	68,92	49,50	19,41	19,17	0,24
16	320	69,51	49,52	19,99	19,78	0,21
17	340	70,31	50,12	20,19	20,08	0,11
18	360	67,83	49,78	18,05	14,52	3,53
19	380	72,87	49,49	23,38	21,81	1,57
20	400	71,25	49,38	21,87	20,96	0,91
21	420	69,70	49,77	20,04	19,29	0,75
22	440	70,99	49,66	21,01	20,32	0,69
23	460	69,55	49,98	19,57	19,24	0,33

Recuperação 1ª
 Recuperação 2ª
 Recuperação Avançada

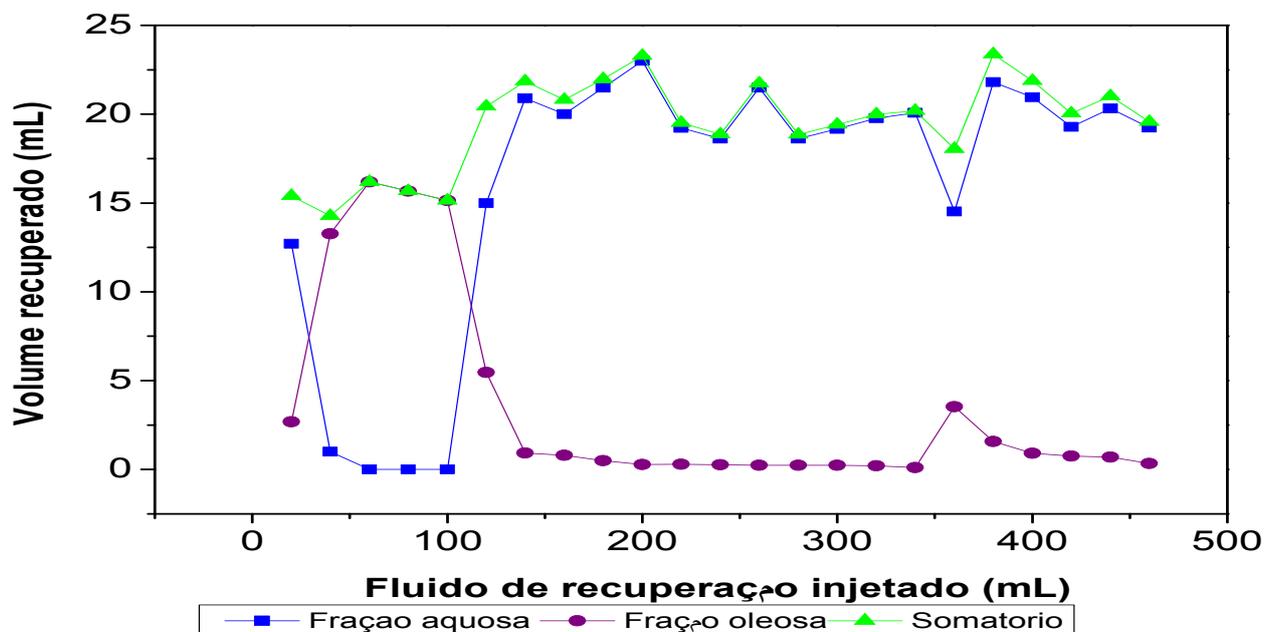


Figura 33. Curva de Recuperação – 16ª Corrida

Através da curva de recuperação (Figura 33) é possível observar que, conforme a injeção de água se processa o volume de óleo recuperado diminui, chegando a níveis de recuperação próximos de zero. Após a injeção da mistura de GB observa-se um novo aumento no volume recuperado, indicando que a mistura de GBs consegue recuperar o óleo remanescente no reservatório após a recuperação secundária.

A Tabela 12 mostra a distribuição total dos volumes dos fluidos produzidos e o fator de recuperação alcançado no teste de injeção 16. Nota-se que o fator de recuperação alcançado com a mistura de gliceras brutas foi de 46% quando a recuperação de petróleo com a solução salina já não era mais efetiva. Nota-se ainda que o volume de GB utilizado é menor do que o volume de solução salina, indicando a necessidade de um volume menor na recuperação com GB.

A recuperação total alcançada é superior a 100% isto pode dever-se à formação de emulsão da mistura do óleo com as GBs, já que estes possuem um certo grau de miscibilidade.

Tabela 11. Fator de recuperação – 16ª Corrida

Fluido de recuperação	Volume Injetado (mL)	Petróleo não recuperado (mL)	Petróleo recuperado (mL)	Fração aquosa (mL)	Fator de recuperação(%)
Petróleo	100	20,10	74,95	-	-
AFL	240	8,73	11,37	228,24	57%
GB	120	-0,54	9,27	110,82	46%
Total					103%

6.1.2 Corrida 17

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos no teste de injeção 17 (Corrida 17), bem como todos os parâmetros utilizados.

A Tabela 12 mostra os parâmetros utilizados no teste de injeção

Tabela 12 Parâmetros utilizados – 17ª corrida

Variáveis	Descrição
Óleo	T(Miranga)
Água de Formação	AFL(água salina 100.000ppm)
GB	GB Mamona
Plug	AA03
Comprimento (cm)	7,02
Diametro (mm)	37,6
Peso rocha (g)	155,34
Vol. Poroso (mL)	26,1
Área holder (cm ²)	11,1
Permeabilidade (mD)	94
Vazão constante (mL/min)	1
Densidade do óleo (g/mL)	0,84
Vol. de entrada da AFL (mL)	240
Vol. de entrada do óleo (mL)	100
Vol. de entrada da GB (mL)	100
Saiu de aquoso (mL)	334,36
Saiu de oleoso (mL)	96,03

Os dados obtidos na saturação do plug AA03, bem como a curva de saturação obtida são mostrados na Tabela 13 e na Figura 34.

Tabela 13. Saturação do plug AA03

Proveta	Tempo (s)	Óleo Injetado (mL)	Água passada (mL)	Água retida (mL)	Óleo passado (mL)	Óleo retido (mL)
0,0	0,0	0,0	0,0	18,1	0,0	0,0
1	120	2,1	1,1	17	0,0	2,1
2	240	4,3	1,7	15,3	0,0	4,3
3	360	6,2	1,6	13,7	0,0	6,2
4	480	8,2	0,9	12,8	0,0	8,2
5	600	10,1	1,4	11,4	0,0	10,1
6	720	12,3	1,8	9,6	0,0	12,3
7	840	14,3	1,8	7,8	0,0	14,3
8	960	16,2	1,1	6,7	0,0	16,2
9	1080	18,2	1,1	5,6	0,4	17,8
10	1200	20,4	0,5	5,1	1,4	18,6
11	1320	22,5	0,4	4,7	1,2	19,5
12	1440	24,6	0,1	4,6	1,8	19,8
13	1560	26,6	0,2	4,4	1,4	20,4
14	1680	28,5	0,1	4,3	1,2	21,1
15	1800	30,5	0,1	4,2	1,2	21,9
Total	1800	30,5	13,9	4,2	8,6	21,9

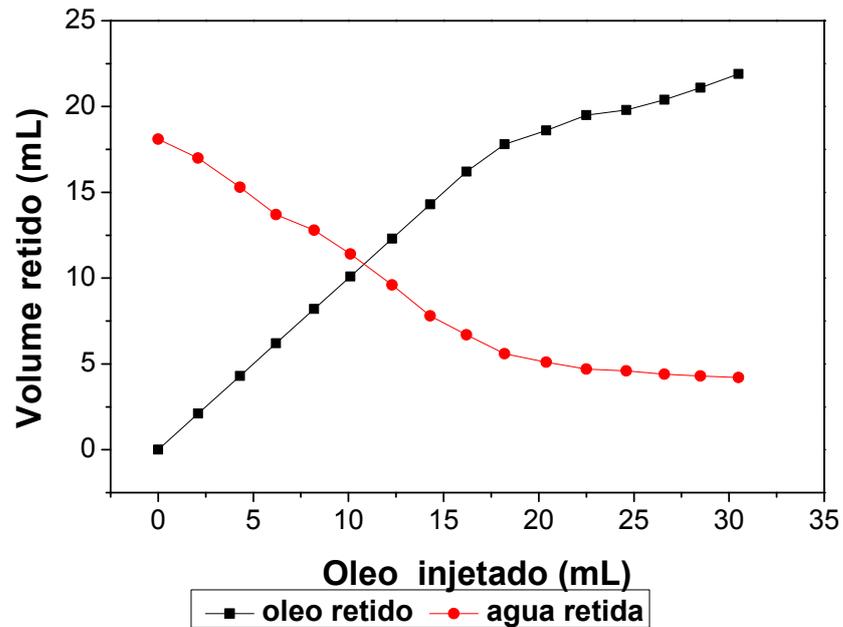


Figura 34. Curva de saturação 17ª corrida

Tabela 14 e a Figura 35 mostram os volumes dos fluidos injetados e produzidos na 17ª Corrida.

Tabela 14. Tratamento de dados – 17ª Corrida

Amostra	Fluido injetado (mL)	P.Total Frasco (g)	Frasco vazio (g)	óleo+água (g)	Fração aquosa(g)	Fração Oleosa (g)
Proveta	20	-	-	0,0	13,00	1,51
Proveta	40	-	-	0,0	1,20	12,18
3	60	65,67	49,58	16,09	0,00	16,09
4	80	65,83	49,75	16,08	0,00	16,08
5	100	65,47	49,64	15,82	0,00	15,82
6	120	72,63	49,28	23,35	18,11	5,24
7	140	71,98	49,38	22,60	22,28	0,32
8	160	70,38	49,17	21,21	20,85	0,36
9	180	68,23	48,97	19,26	18,97	0,29
10	200	69,31	49,76	19,56	19,16	0,40
11	220	71,88	49,66	22,23	21,90	0,33
12	240	68,27	48,68	19,59	19,40	0,19
13	260	71,93	49,81	22,13	21,92	0,21
14	280	69,82	49,52	20,30	20,14	0,16
15	300	69,44	49,36	20,08	19,86	0,22
16	320	69,53	49,52	20,01	19,83	0,18
17	340	70,16	49,78	20,38	20,22	0,15
18	360	67,45	49,16	18,30	14,06	4,24
19	380	69,61	49,56	20,05	16,52	3,53
20	400	67,37	47,63	19,74	18,38	1,36
21	420	75,20	50,00	25,20	24,60	0,59
22	440	69,30	49,73	19,57	18,36	1,21

Recuperação 1ª
 Recuperação 2ª
 Recuperação Avançada

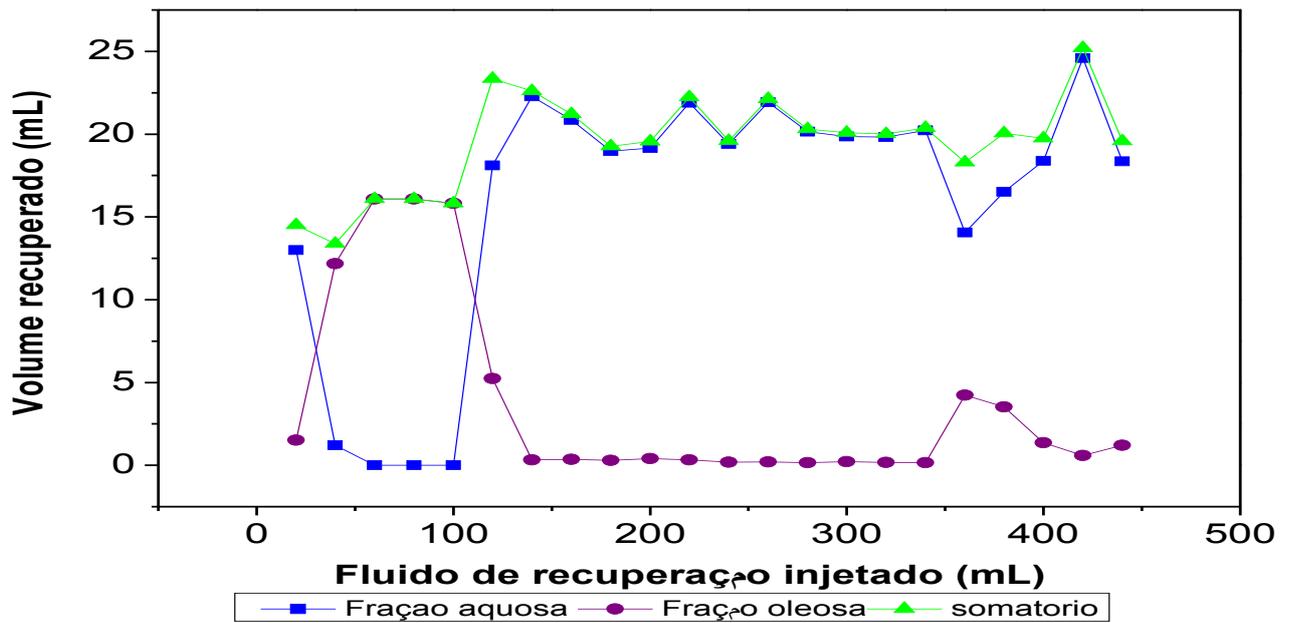


Figura 35. Curva de Recuperação – 17ª Corrida

Através da curva de recuperação (Figura 35) é possível observar que, conforme a injeção de água se processa o volume de óleo recuperado diminui, chegando a níveis recuperação próximos de zero. Após a injeção da GB de mamona observa-se um novo aumento no volume recuperado, indicando que a GB de mamona consegue recuperar o óleo remanescente no reservatório após a recuperação secundária.

A Tabela 15 mostra a distribuição total dos volumes dos fluidos produzidos e o fator de recuperação alcançado no teste de injeção 17. Nota-se que o fator de recuperação alcançado com a GB de mamona foi de 61% quando a recuperação de petróleo com a solução salina já não era mais efetiva, sendo este fator o maior entre os testes realizados. Nota-se ainda que o volume de GB de mamona utilizado é menor do que o volume de solução salina entretanto ligeiramente maior do que no primeiro teste, indicando que a GB de mamona pura, embora tenha apresentado um maior fator de recuperação necessitou de um volume maior de injeção.

Aqui a recuperação total alcançada também é superior a 100%.

Tabela 15. Fator de recuperação – 17ª Corrida

Fluido de recuperação	Volume Injetado(mL)	Petróleo não recuperado (mL)	Petróleo recuperado (mL)	Fração aquosa (mL)	Fator de recuperação(%)
petroleo	100	21,9	73,43	-	-
agua	200	12,71	9,19	194,79	42%
GB	140	-0,70	13,41	125,92	61%
Total					103%

6.1.3 Corrida 18

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos no teste de injeção 18 (Corrida 18), bem como todos os parâmetros utilizados.

A Tabela 16 mostra os parâmetros utilizados no teste de injeção

Tabela 16. Parâmetros utilizados – 18ª corrida

Variáveis	Descrição
Óleo	T(Miranga)
Água de Formação	AFL
Glicerina	P.A
Plug	AA04
Comprimento (cm)	7,00
Diametro (mm)	37,6
Peso rocha (g)	155,49
Vol. Poroso (mL)	26,2
Área holder (cm ²)	11,1
Permeabilidade (mD)	89
Temperatura (°C)	60
Vazão constante (mL/min)	1
Densidade do óleo (g/mL)	0,84
Vol. de entrada da AFL (mL)	240
Vol. de entrada do óleo (mL)	100
Vol. de entrada da GB (mL)	100
Saiu de aquoso (mL)	350,99
Saiu de oleoso (mL)	92,16

Os dados obtidos na saturação do plug AA04, bem como a curva de saturação obtida são mostrados na Tabela 17 e Figura 36.

Tabela 17. Saturação do plug AA03

Proveta	Tempo (s)	Óleo Injetado (mL)	Saiu de água (mL)	Água retida (mL)	Saiu de óleo (mL)	Óleo retido (mL)
0	0	0	0	17,8	0	0
1	120	2,1	1,3	16	0	2,1
2	240	3,9	1,2	14,8	0	3,9
3	360	6	1,2	13,6	0	6
4	480	8,2	1,5	12,1	0	8,2
5	600	10,1	1,1	11	0	10,1
6	720	12,1	1,6	9,4	0	12,1
7	840	14,2	1,1	8,3	0	14,2
8	960	16,2	1,1	7,2	0	16,2
9	1080	18,3	0,8	6,4	0,9	17,4
10	1200	20,3	0,5	5,9	0,9	18,5
11	1320	22,2	0,3	5,6	1,2	19,2
12	1440	24,4	0,1	5,5	1,7	19,7
13	1560	26,3	0,1	5,4	1,4	20,2
14	1680	28,1	0,1	5,3	1,4	20,6
15	1800	30,3	0,1	5,2	1,8	21
Total	1800	30,3	9,6	5,2	9,3	21,0

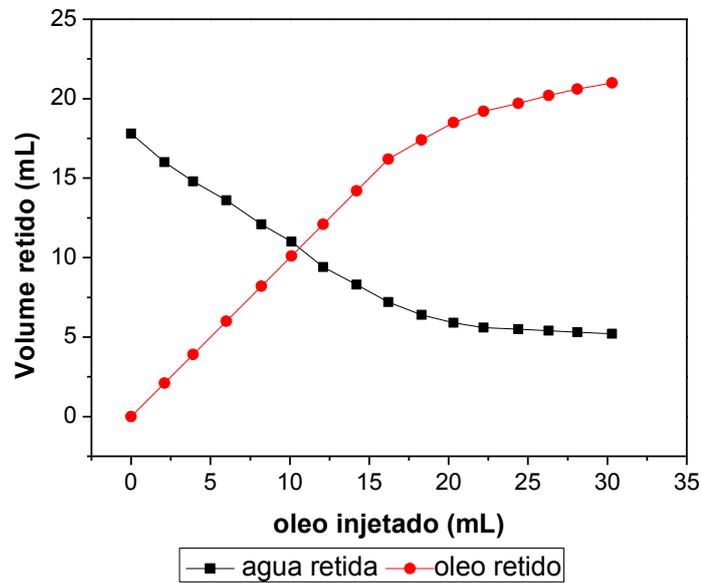


Figura 36. Curva de Saturação - 18ª Corrida

Tabela 18 e a Figura 37 mostram os volumes dos fluidos injetados e produzidos na 18ª Corrida.

Tabela 18. Tratamento de dados – 18ª Corrida

Amostra	Fluido injetado (mL)	P.Total Frasco (g)	Frasco vazio (g)	óleo+água (g)	Fração aquosa(g)	Fração Oleosa (g)
Proveta				11,40	1,51	1,51
Proveta				1,10	14,03	12,18
3	64,31	49,46	14,85	0,00	14,85	16,09
4	65,40	49,40	15,99	0,00	15,99	16,08
5	65,95	49,79	16,16	0,00	16,16	15,82
6	70,25	49,97	20,28	14,23	6,05	5,24
7	70,51	49,31	21,21	20,43	0,78	0,32
8	70,76	49,45	21,31	20,99	0,32	0,36
9	70,22	49,56	20,66	20,41	0,25	0,29
10	70,99	49,84	21,15	20,85	0,30	0,40
11	70,41	49,50	20,91	20,66	0,25	0,33
12	70,33	49,77	20,56	20,29	0,27	0,19
13	72,15	49,76	22,39	22,13	0,26	0,21
14	68,42	49,36	19,06	18,88	0,18	0,16
15	69,93	49,21	20,72	20,52	0,20	0,22
16	71,28	49,36	21,92	21,66	0,26	0,18
17	68,20	49,49	18,71	18,48	0,22	0,15
18	69,37	49,76	19,61	18,10	1,51	4,24
19	74,07	49,64	24,43	22,74	1,69	3,53
20	74,07	49,70	24,37	23,26	1,11	1,36
21	74,77	49,84	24,93	24,18	0,75	0,59
22	76,24	50,16	26,08	25,59	0,49	1,21

Recuperação 1ª
 Recuperação 2ª
 Recuperação Avançada

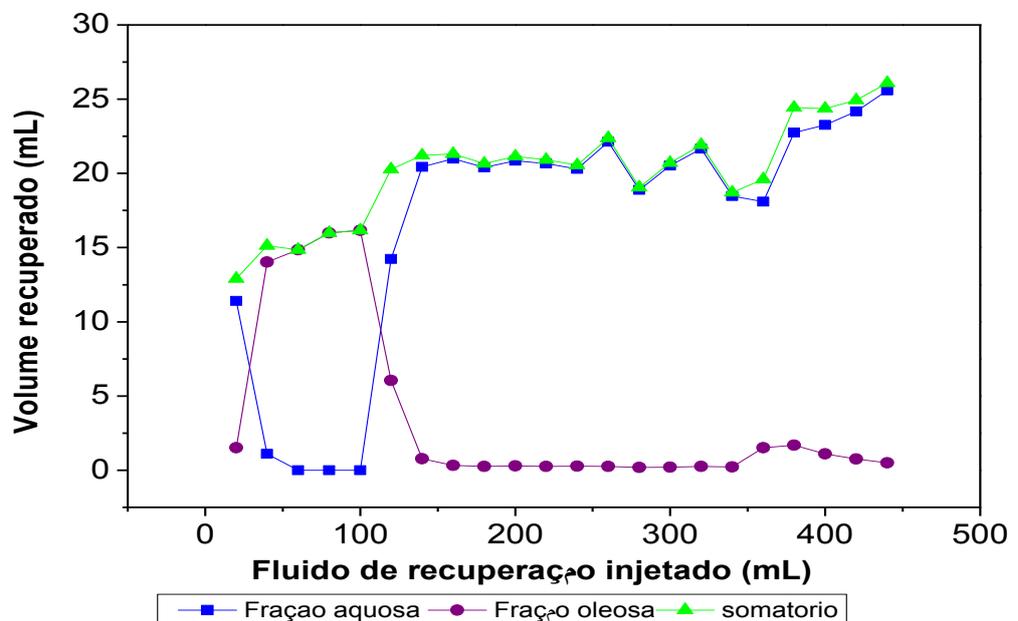


Figura 37. Curva de Recuperação – 18ª Corrida

Através da curva de recuperação (Figura 37) é possível observar que, conforme a injeção de água se processa o volume de óleo recuperado diminui, chegando a níveis recuperação próximos de zero. Após a injeção da glicerina PA observa-se um ligeiro aumento no volume recuperado, indicando que a glicerina PA consegue recuperar o óleo remanescente no reservatório após a recuperação secundária.

A Tabela 19 mostra a distribuição total dos volumes dos fluidos produzidos e o fator de recuperação alcançado no teste de injeção 17. Nota-se que o fator de recuperação alcançado com a glicerina PA foi de 31% quando a recuperação de petróleo com a solução salina já não era mais efetiva.

Embora a glicerina PA tenha recuperado o óleo retido após a recuperação secundária, observa-se um menor fator de recuperação associado a glicerina PA em relação as outras glicerinas brutas utilizadas, indicando que o alto fator de recuperação das GBs são devido também, a presença dos contaminantes.

A recuperação total alcançada é foi de 84% neste caso, indicando que há uma menor formação de emulsão, o que nos leva a concluir que existe uma menor interação desta glicerina com o petróleo.

Tabela 19. Fator de recuperação – 18ª Corrida

Fluido de recuperação	Volume Injetado(mL)	Petróleo não recuperado (mL)	Petróleo recuperado (mL)	Fração aquosa (mL)	Fator de recuperação(%)
Petróleo	100	21	74,45	-	-
Água	240	9,90	11,10	230,32	53%
Glicerina	100	3,30	6,60	108,66	31%
Total					84%

Os resultados para os volumes de óleo recuperado e retido em cada corrida, bem como alguns parâmetros importantes são mostrados na Tabela 20. Os resultados da recuperação alcançada em cada corrida são mostrados na Tabela 21.

Tabela 20.

Parâmetro	Fluido de recuperação		
	GB OGR + GB Mamona	GB Mamona	Glicerina PA
Corrida	16	17	18
Permeabilidade	104 (mD)	94 (mD)	89 (mD)
Volume poroso	24,8 (mL)	26,1 (mL)	26,2 (mL)
Vol. de água retida	4,7 (mL)	4,2 (mL)	5,2 (mL)
Vol. de óleo retido	20,1 (mL)	21,9 (mL)	21,0 (mL)
Vol. de óleo recuperado c/ AFL	11,37 (mL)	9,19 (mL)	11,10 (mL)
Vol. de óleo que sobrou	8,73 (mL)	12,71 (mL)	9,90 (mL)
Vol. de óleo recuperado c/ GB	9,27 (mL)	13,41 (mL)	6,60 (mL)
Vol. de óleo que sobrou	-0,54 (mL)	-0,70 (mL)	3,3 (mL)

Tabela 21. Resultado geral obtido nos testes de injeção

Corrida	Petróleo	Água de Formação	GB	Plug	Recuperação 2ª (%)	Recuperação Avançada (%)
16	T (Miranga)	AFL	OGR (G1B001)+ Mamona (G1A001)	K6	57	46
17	T (Miranga)	AFL	Mamona (G1A001)	AA03	42	61
18	T (Miranga)	AFL	Comercial (PA)	AA04	53	31

6.2 CARACTERIZAÇÕES DOS FLUIDOS INJETADOS

Foram realizadas análises físico-químicas do petróleo utilizado, antes e após os testes de injeção, com o objetivo de verificar a interferência da glicerina bruta utilizada como fluido de recuperação nas propriedades físico-químicas do óleo. As caracterizações realizadas do petróleo cru serão mostradas nesta seção.

6.2.1 Caracterização do petróleo T

O petróleo T é um óleo parafínico extraído do Campo UN-Ba/ ATP-N/OP/FMB (Miranga). Visualmente apresentava-se como um óleo viscoso, escuro, de textura sólida em temperatura ambiente, classificado como petróleo parafínico. O óleo não sofreu nenhum tipo de tratamento prévio ou refino, ou seja, foi utilizado *in natura*.

Foram utilizados diferentes métodos de análise para caracterizar o petróleo T utilizado nos testes de injeção, (cromatografia gasosa, espectrofluorimetria, espectroscopia de absorção molecular e tensiometria). Os resultados encontrados são mostrados a seguir:

Cromatografia gasosa

Através da cromatografia gasosa, do petróleo T foi possível identificar as parafinas originalmente dissolvidas no petróleo, observa-se através da Tabela 21 que o petróleo T possui parafinas com cadeia carbônica entre C_{10} - C_{50} , principalmente parafinas do tipo macrocristalinas. Garcia e col. em 2001 classificaram os depósitos parafínicos em dois tipos, macro e microcristalinas, de acordo com o tamanho de sua cadeia parafínica e do ponto de fusão, como mostrado na Tabela 22.

Tabela 22. Classificação das parafinas

Depósito parafínico	Cadeia carbônica	Faixa de fusão (°C)
Macrocristalina	C_{20} - C_{49}	39-70
Microcristalina	C_{20} - C_{138}	64-72

As parafinas que fazem parte do grupo macrocristalinas apresentam cadeia linear e tendem a empacotar-se na forma de cristais facilmente visíveis, apresentando um menor volume livre formando uma fase denominada de *sol*. Enquanto que as parafinas do grupo microcristalino por possuírem cadeias ramificadas, apresentam precipitação e deposição nas linhas de transporte, formando uma fase constituída por cristais imperfeitos, com um maior volume molecular livre, que, impregnado pelo óleo, apresenta um aspecto gelatinoso, isto é, microcristais imperfeitos envolvidos pelo líquido (petróleo), sendo esta denominada de fase *gel* (ALVES, 2006).

O cromatograma e as substâncias encontradas pela cromatografia são mostrados na Figura 38 e Tabela 23.

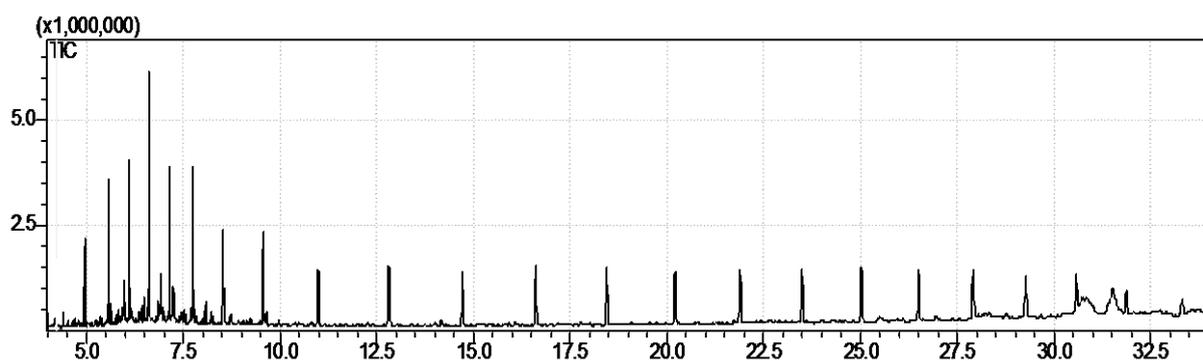


Figura 38. Cromatograma do petróleo T

Tabela 23. Substâncias detectadas

Substância	Formula molecular
n decano	C ₁₀ H ₂₂
n undecano	C ₁₁ H ₂₄
n tridecano	C ₁₃ H ₂₈
n pentadecano	C ₁₅ H ₃₂
n eicosano	C ₂₀ H ₄₂
n hexadecano	C ₁₆ H ₃₄
n tetradecano	C ₁₄ H ₃₀
10-metil- eicosano,	C ₂₁ H ₄₄
n hexadecano	C ₁₆ H ₃₄
n tetratetracontano	C ₄₄ H ₉₀
n heneicosano	C ₂₁ H ₄₄
n hentriacontano	C ₃₁ H ₆₄
tritetracontano	C ₄₃ H ₈₈
n octosano	C ₂₈ H ₅₈
n tetratriacontano	C ₃₄ H ₇₀
tetratriacontano, 17 -hexadecil-	C ₅₀ H ₁₀₂

Espectrofluorimetria

A fluorescência natural observada no petróleo ocorre devido a fração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presente no petróleo. A composição dos HPAs no petróleo depende de sua origem, ou seja, pode variar de acordo com o poço produtor. A Tabela 24 mostra os comprimentos de onda de emissão e de absorção dos principais HPAs encontrados no petróleo.

Tabela 24. Comprimentos de onda de emissão e absorção dos Principais HPAs

HPAs	Absorção (nm)	Emissão (nm)
Naftaleno	319; 302	322
Acenaftileno	456; 324	541
Acenafteno	320; 300	347
Fluoreno	300	310
Fenantreno	346; 330	364
Antraceno	374; 356	399
Fluoranteno	359	462
Pireno	373; 336	383
Benzo(a)antraceno	385; 300	385
Criseno	362; 321	381
Benzo(k)fluoranteno	402; 308	402

Fonte: (Kumke e col., 1995).

Observa-se através do mapa espectrofluorimétrico do petróleo T (Figura 39) que a fluorescência se encontra em duas regiões, a primeira região com comprimento de onda de emissão de 300 a 550 nm e comprimento de onda de excitação de 250 a 410 nm, observando-se maior intensidade na região de comprimento de onda de emissão entre 350 a 450 nm, e a segunda região com comprimento de onda de emissão entre 350 a 400 nm e comprimento de onda de excitação de 490 a 570 nm. No petróleo analisado a região observada de maior intensidade de fluorescência pode ser atribuído a HPAs cujo comprimento de onda de emissão encontra-se na faixa encontrada, tais como o fenantreno, antraceno, pireno, etc.

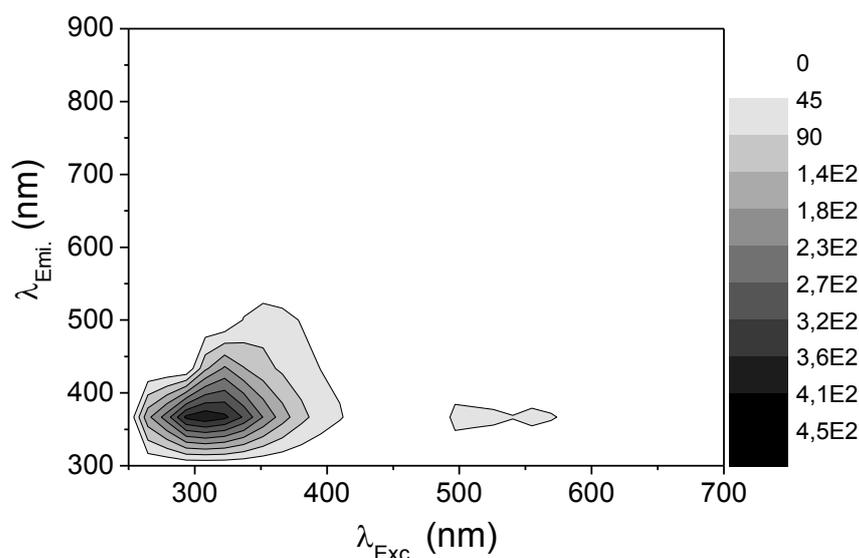


Figura 39. Mapa espectrofluorimétrico do Petróleo T

Absorção Molecular

Observa-se através do espectro de absorção do petróleo T (Figura 40) que a faixa de comprimento de onda de maior intensidade de absorção encontra-se entre 260-400nm, tal absorção pode ser atribuída a HPAs cujo comprimento de onda de absorção encontra-se na faixa observada, tais como o fenantreno, antraceno, pireno, etc

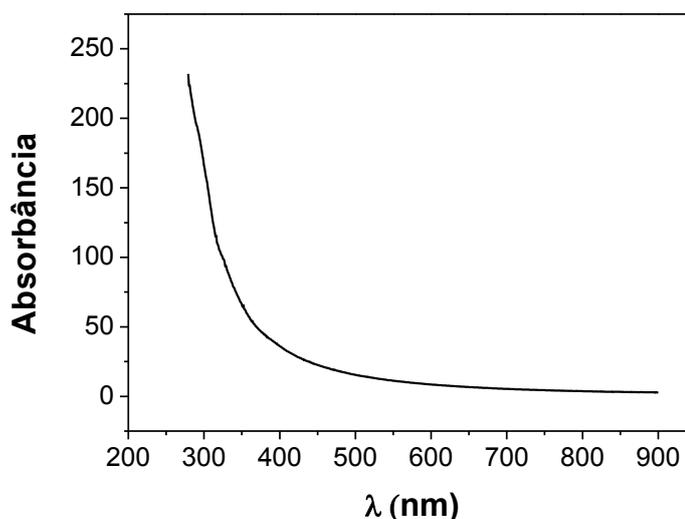


Figura 40. Espectro de absorção molecular petróleo T

Tensiometria

A técnica foi aplicada visando verificar a tensão interfacial petróleo T/ar, observou-se que, mesmo com o aumento do volume, a tensão é constante sendo a média $42,09 \text{ mN/m}^2$, tensão interfacial dentro da faixa típica de petróleos parafínicos para uma temperatura de 60°C .

A Figura 41 mostra um exemplo do registro óptico de uma das gotas de petróleo T formadas. A tensão interfacial em função do volume da gota formada é mostrado na Figura 42.

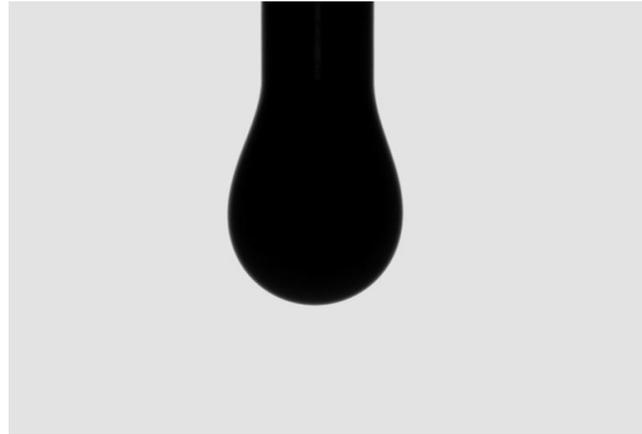


Figura 41. Exemplo do registro óptico da uma das gotas formadas.

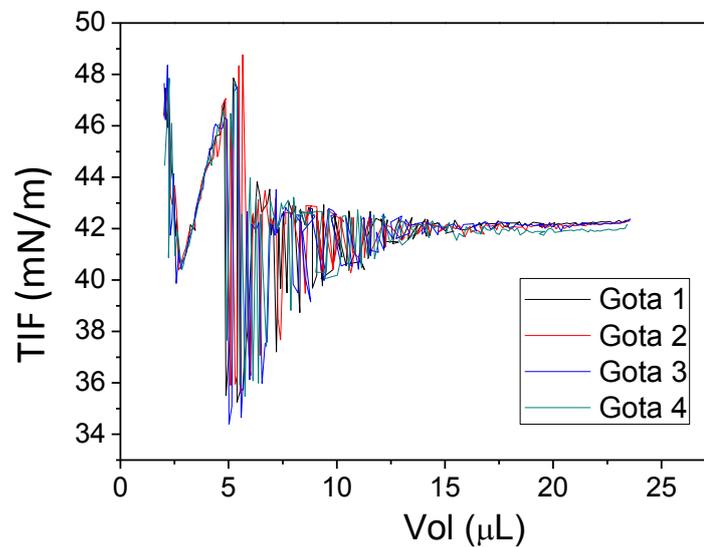


Figura 42. Tensão interfacial em função do volume da gota.

A Tabela 25 e a Figura 43 mostram a tensão interfacial e o erro da medida por gota formada.

Tabela 25. Tensão interfacial por gota formada.

Gota	Tensão Interfacial (mN/m)	Erro (mN/m)
1	42,17	0,63
2	42,1	0,6
3	42,15	0,63
4	41,92	0,66
Média	42,09	0,63

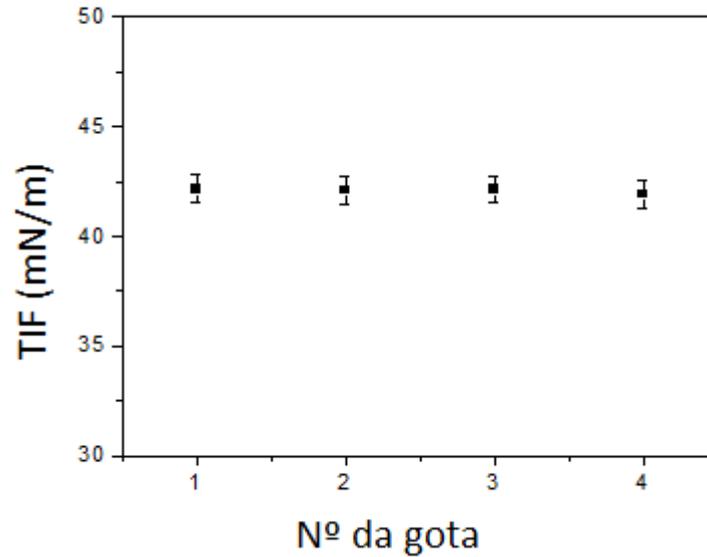


Figura 43. Tensão interfacial (TIF) por gota formada.

6.2.2 Caracterização por tensiometria entre o petróleo T e diferentes fluidos de recuperação

Foram realizadas as análises de tensão interfacial do petróleo T em diferentes meios, com a finalidade de identificar quais os fluidos de recuperação avançada conseguem diminuir a tensão interfacial com a fase oleosa os resultados são mostrados na Tabela 26.

Tabela 26. Tensão interfacial entre o Petróleo T em diferentes meios, à $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$

Amostra	Meio	Vol. Gota (μL)	TIF (mN/m)	Desvio (mN/m)
Petróleo T	Ar	26,38	42,09	0,20
Petróleo T	Água de Formação Lablaser (AFL)	26,58	32,95	0,78
Petróleo T	GB mamona (G1A001)	1,81	2,09	0,57
Petróleo T	GB OGR (G1B001)	1,22	0,70	0,59
Petróleo T	Glicerina PA (GPA)	12,25	24,34	0,59

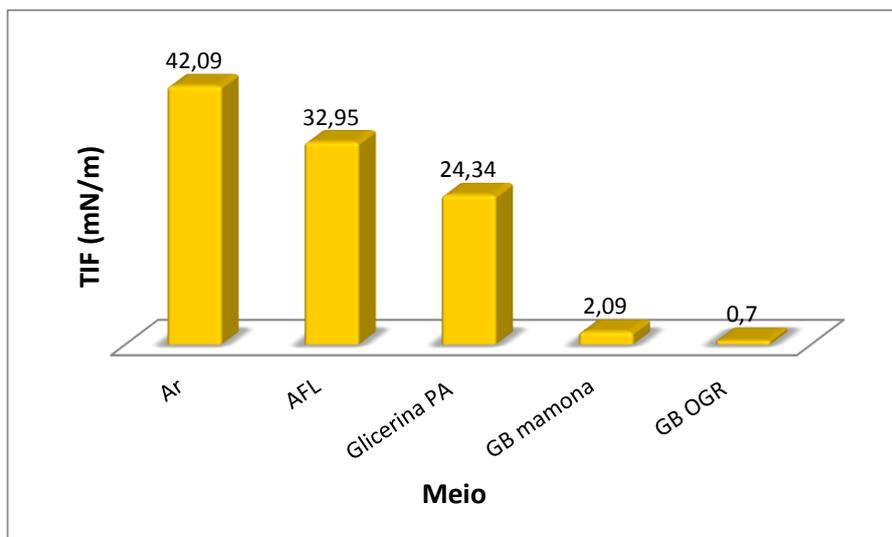


Figura 44. Tensão interfacial do petróleo T em diferentes meios (60 ± 2) °C

As gliceras que não receberam tratamento para retirada dos resíduos alcalinos de sua composição apresentaram tensões interfaciais com o petróleo T inferiores àquela purificada. Adicionalmente, a glicerina comercial (Glicerina PA) obteve uma tensão interfacial com o petróleo T muito mais elevada (24,34 mN/m) que às demais GBs analisadas (Figura 45).

6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FLUIDOS PRODUZIDOS

Foram realizadas análises físico-químicas da fase oleosa coletada ao longo dos testes de injeção realizados, as análises destes fluidos foram realizadas utilizando-se as técnicas de espectrofluorimetria molecular e espectroscopia de absorção molecular no UV-VIS. Com as matrizes dos dados obtidos nas análises foi realizada a análise dos componentes principais (PCA) Para isso as matrizes foram importadas para o software Matlab 7.2[®] e organizadas umas sobre as outras, formando um cubo, como a análise multivariada é feita em uma matriz, foi necessário redimensionar o cubo, utilizando no MatLab 7.2[®], o comando “unfoldm” que organiza cada matriz (que anteriormente assumia uma camada do cubo) em uma linha. Deste modo, as matrizes do cubo foram reorganizadas em duas dimensões. Nesta matriz cada coluna representa uma das amostras do fluido recuperado. A matriz foi padronizada utilizando o método de centrar na média, que

consiste em gerar uma nova matriz onde cada célula da coluna foi subtraída pela média e dividida pelo desvio padrão. A nova matriz foi submetida à análise dos componentes principais (PCA), onde se pôde obter o percentual de variância e os escores.

Por tensiometria foi analisado as tensões interfaciais entre o petróleo T e diversos fluidos de recuperação, visando identificar quais fluidos conseguem diminuir a tensão interfacial com o petróleo, portanto são fluidos mais interessantes na aplicação de recuperação de petróleo.

6.3.1 Caracterização da fase oleosa por espectrofluorimetria

Nesta seção serão apresentados os mapas fluorimétricos encontrados nas análises dos fluidos recuperados nos testes de injeção realizados de acordo com cada corrida realizada e o PCA da técnica. As amostras a serem analisadas foram escolhidas de maneira que fossem analisadas 2 amostras de cada fase da recuperação e que tais amostras apresentassem quantidade suficiente para a análise.

CORRIDA 16

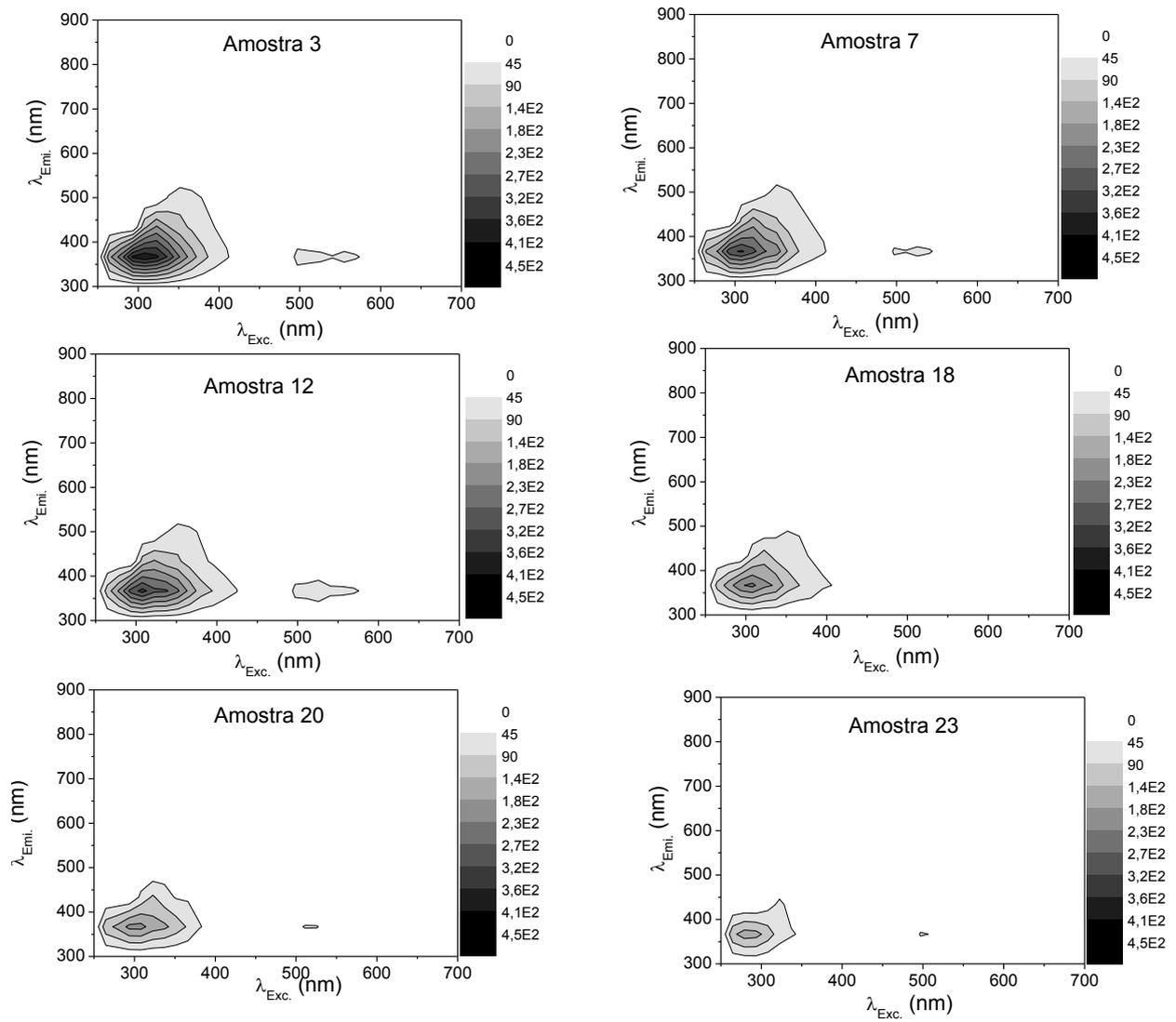


Figura 45. Mapas fluorimetricos da fração oleosa coletada na Corrida 16

CORRIDA 17

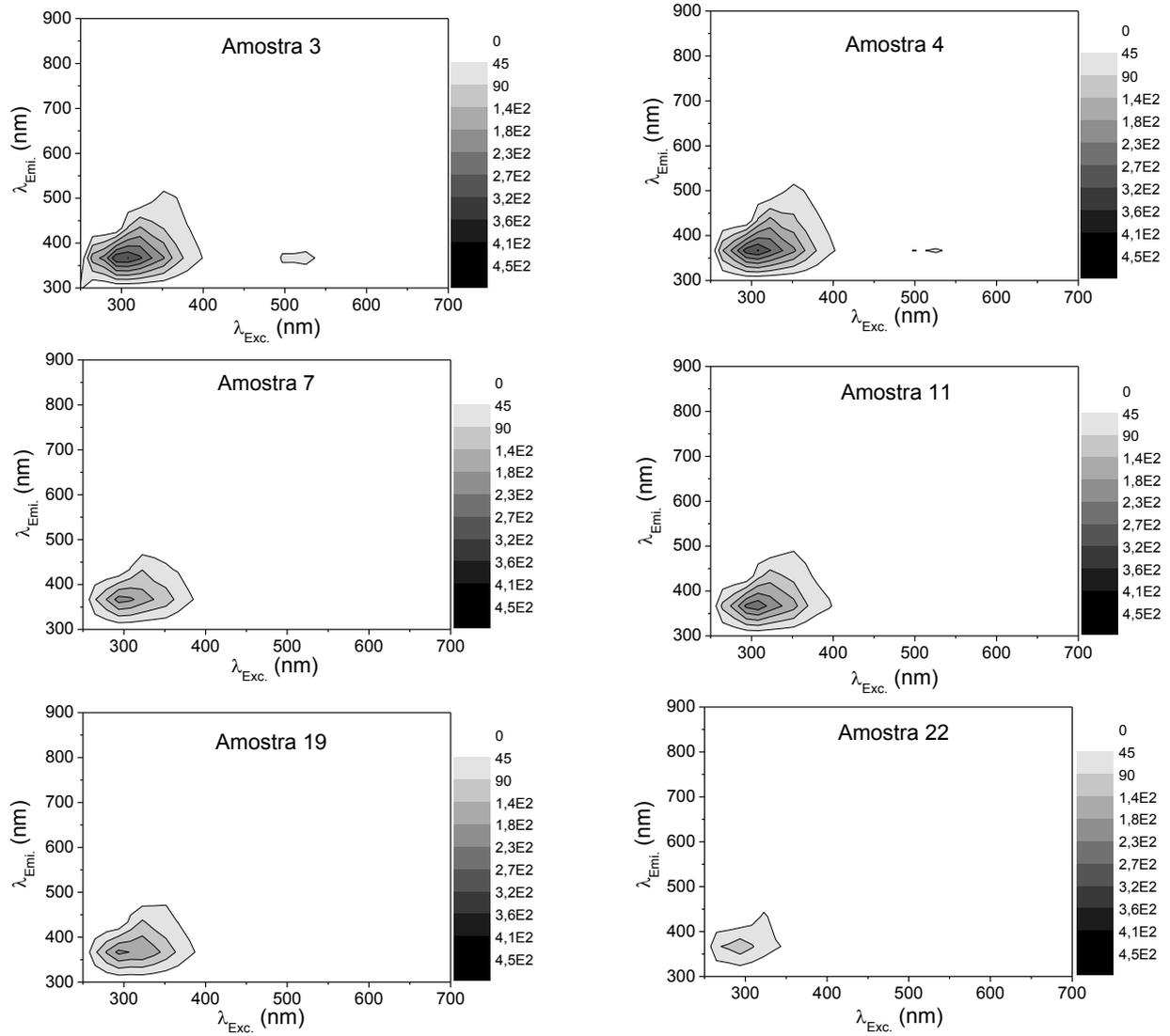


Figura 46. Mapas fluorimetricos da fração oleosa coletada na Corrida 17

CORRIDA 18

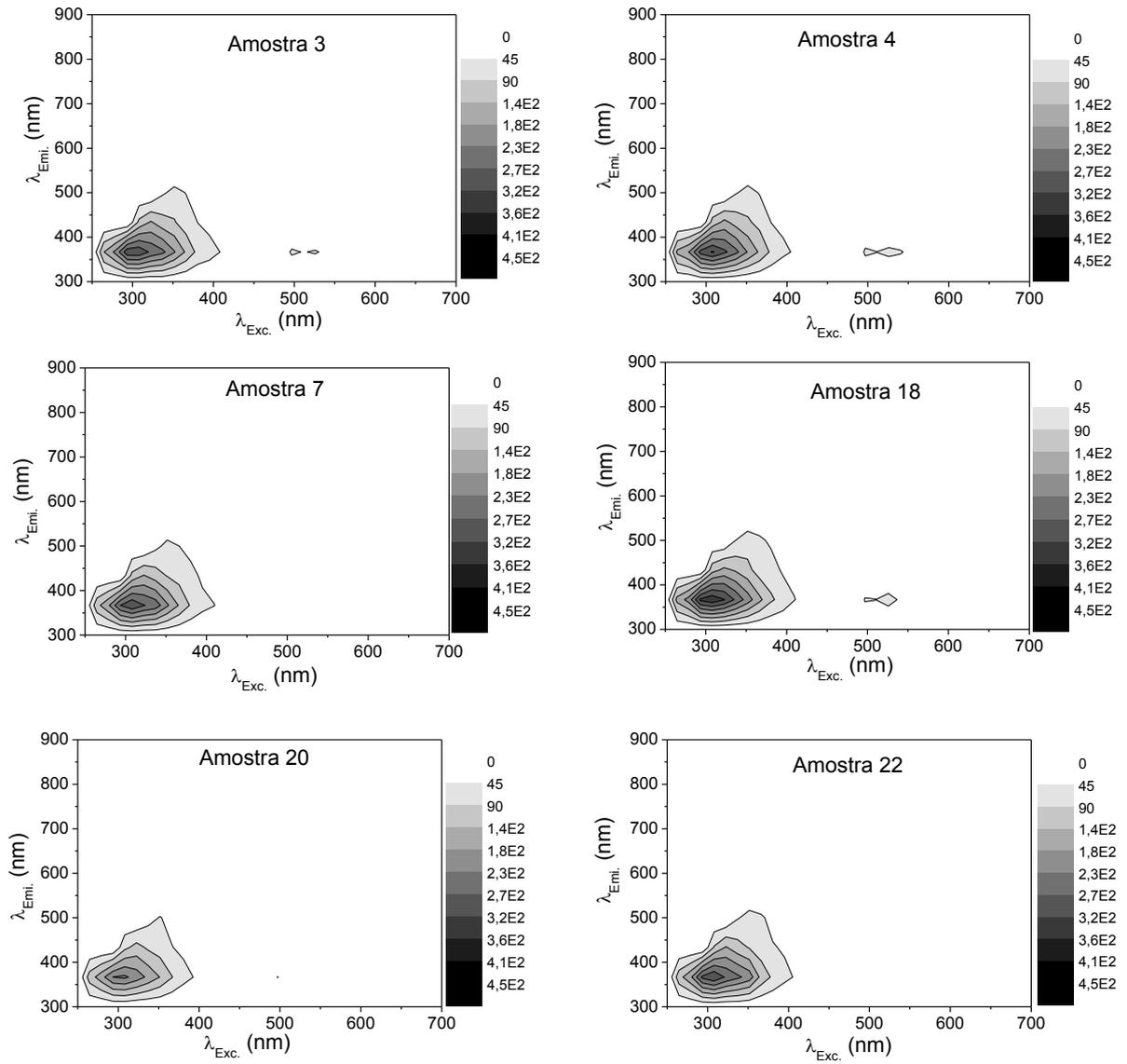


Figura 47. Mapas fluorimetricos da fração oleosa coletada na Corrida 18

Através dos mapas espectrofluorimétricos observa-se que há a diminuição da fluorescência das frações oleosas no decorrer do ensaio de recuperação, além disso observa-se também que o mapa das frações coletadas durante a recuperação primária apresenta características semelhantes ao mapa do petróleo T antes do teste e que no decorrer do ensaio o perfil é alterado, indicando que os fluidos de recuperação avançada de petróleo estão interagindo fortemente com a fase oleosa o que pode ser um dos motivos que torna a GB um bom fluido de recuperação.

Para uma análise mais completa dos dados adquiridos foi realizado a análise de componentes principais (PCA) das matrizes adquiridas.

Na análise dos dados obtidos por espectrofluorimetria das frações oleosas colhidas durante a recuperação avançada de petróleo, 8 componentes principais explicaram 98,82% da variância dos dados sendo 91,71% para PC1, 2,63% para PC2, e 1,95 % para PC3, como pode ser visto na Tabela 26.

Tabela 27. Percentual de variância do PCA dos mapas espectrofluorimétricos da fase oleosa

Número do PC	% variância do PC	% variância total
1	91,71	91,71
2	2,63	94,34
3	1,95	96,29
4	0,77	97,06
5	0,66	97,72
6	0,56	98,28
7	0,28	98,56
8	0,24	98,80

Foi possível observar que as PCs que melhor separaram frações oleosas de acordo com suas semelhanças químicas foi a PC1 com a PC3, como se pode observar na Figura 48.

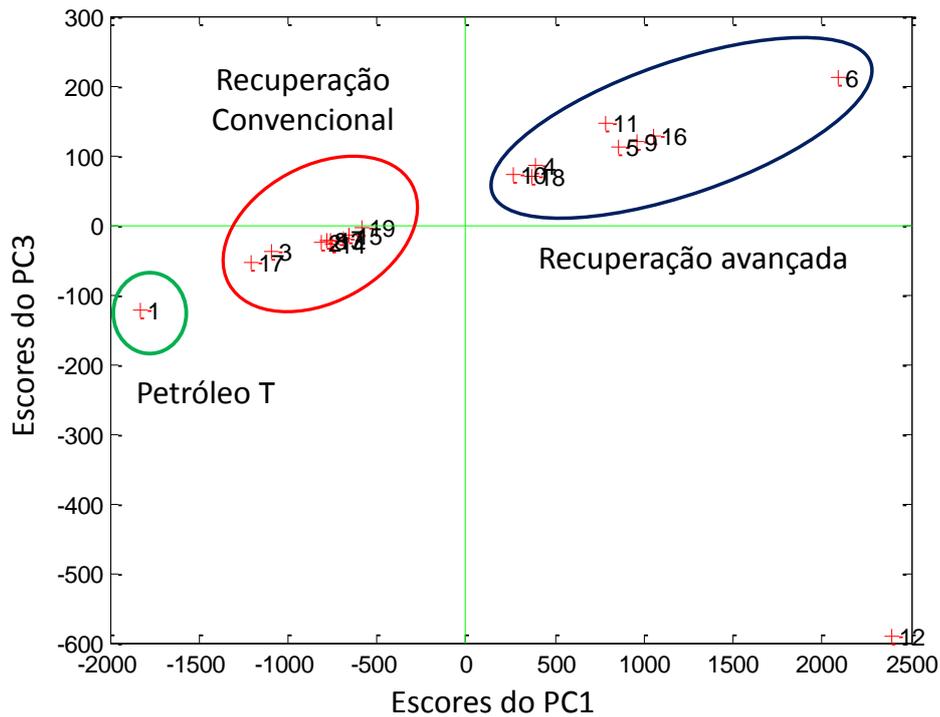


Figura 48. Análise de componentes principais PC1 em função de PC3 da espectrofluorimetria das frações oleosas e petróleo

Através das análises de espectrofluorimetria foi possível verificar a diferença nos mapas de contorno obtidos, onde se observa uma diminuição na intensidade da fluorescência no decorrer do processo de recuperação avançada de petróleo, verificando-se ainda, que essa diminuição é mais acentuada nas amostras coletadas durante a recuperação avançada de petróleo, indicando uma forte interação das glicerinas utilizadas como fluidos de recuperação avançada e o petróleo, diminuindo a concentração das substâncias fluorescentes do óleo.

Na análise de componentes principais foram comprovadas as diferenças observadas nos mapas, pois foi possível verificar a separação do petróleo T, das amostras colhidas durante a recuperação 1ª e 2ª onde o fluido de injeção (água de formação) não tem interação acentuada com o óleo e as amostras coletadas durante a recuperação avançada indicando que houve interação entre os fluidos.

6.3.2 Caracterização da fase oleosa por espectroscopia de absorção molecular

Nesta seção serão apresentados os espectros de absorção molecular encontrados nas análises dos fluidos recuperados nos testes de injeção realizados de acordo com cada corrida realizada e o PCA da técnica.

Corrida 16

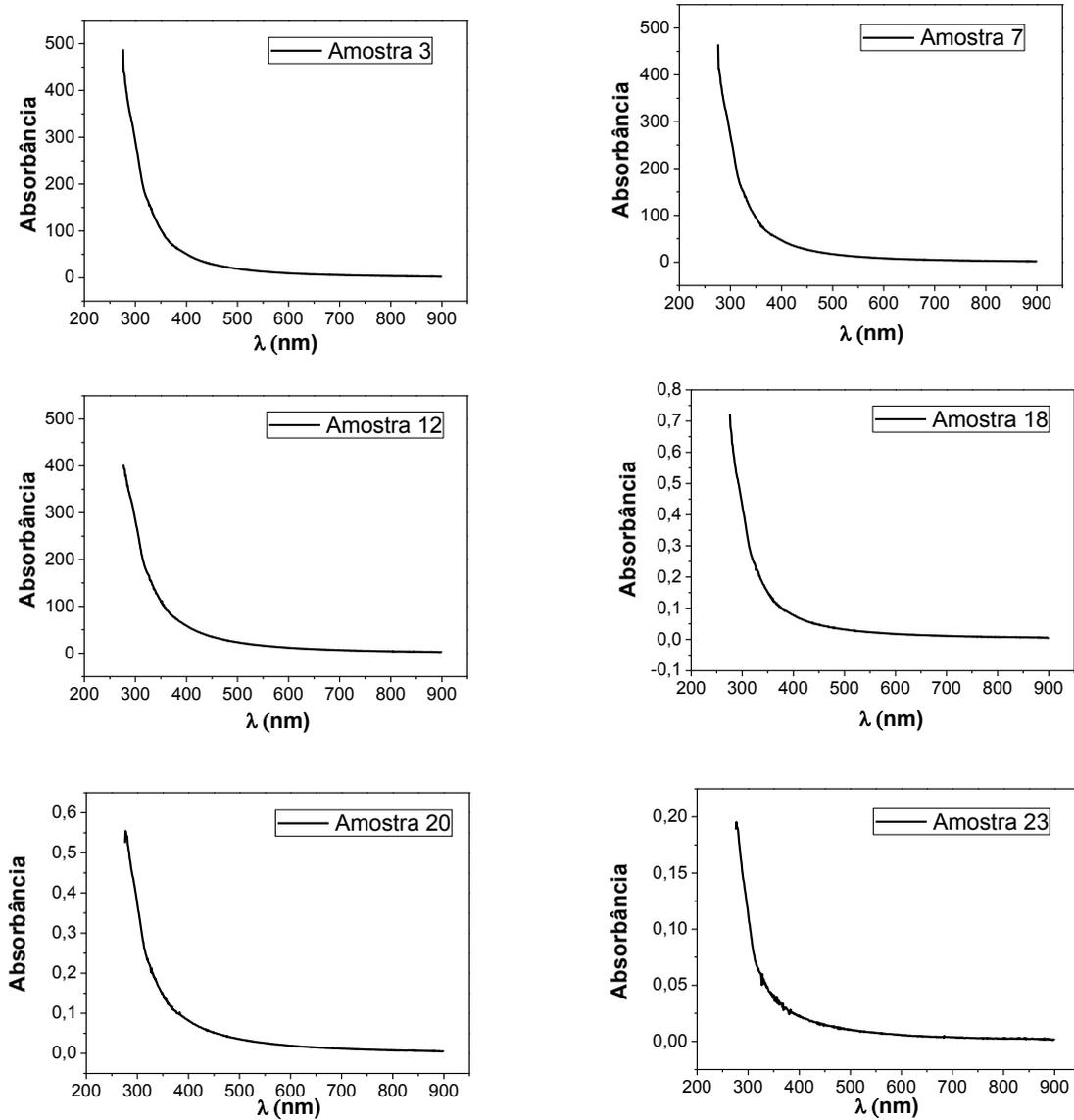


Figura 49. Espectros de absorção da fração oleosa coletada na Corrida 16

Corrida 17

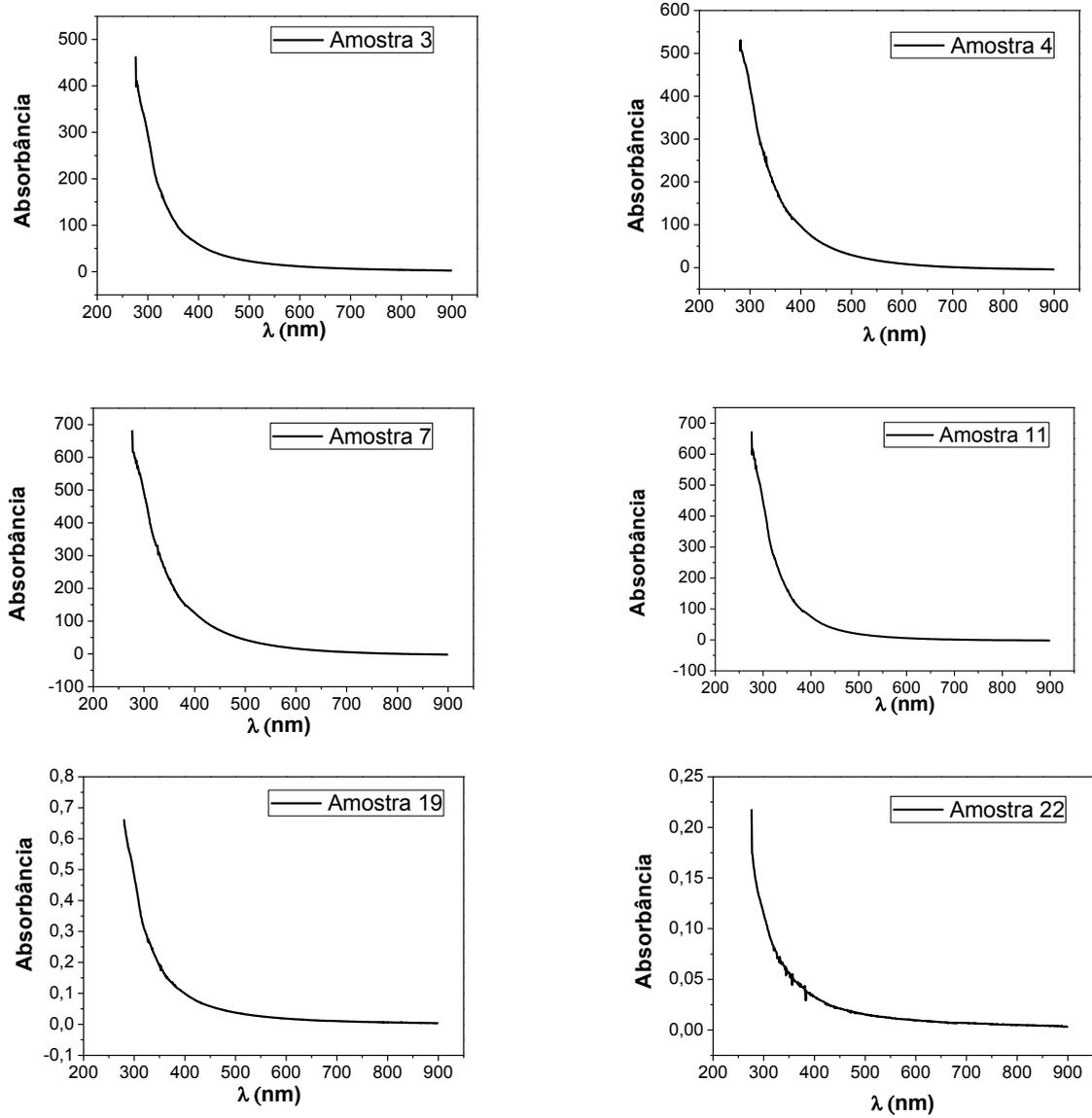


Figura 50. Espectros de absorção da fração oleosa coletada na Corrida 17

Corrida 18

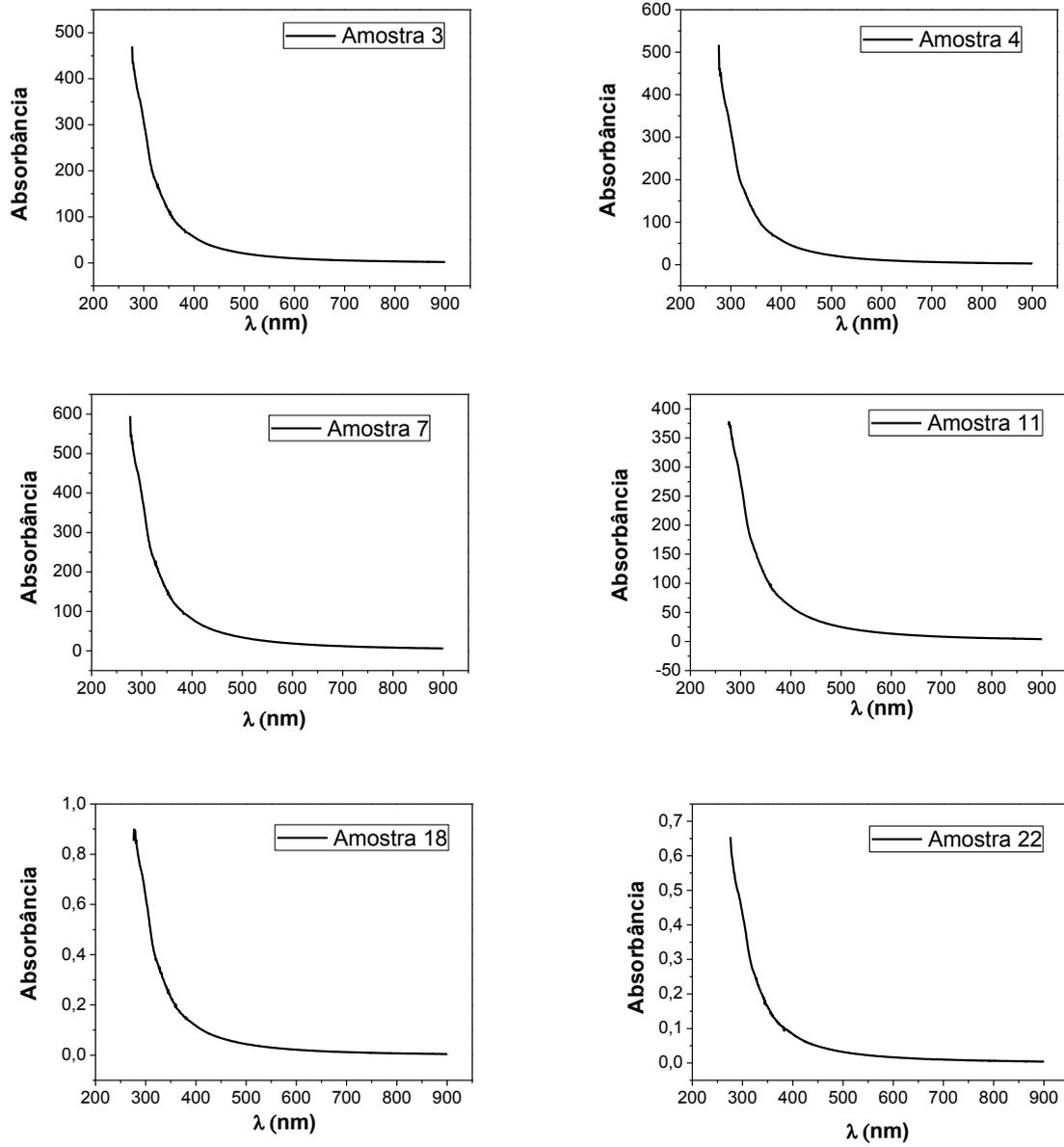


Figura 51. Espectros de absorção da fração oleosa coletada na Corrida 18

Através dos espectros de absorção molecular observa-se que há uma diminuição da absorção das frações oleosas no decorrer do ensaio de recuperação visto que a escala do gráfico foi ampliada para a melhor visualização dos dados, além disso observa-se também que o espectro das frações coletadas durante a recuperação primária apresenta características semelhantes ao espectro do petróleo T antes do teste de injeção e que no decorrer do ensaio o perfil é alterado, indicando que os fluidos de recuperação avançada de petróleo estão interagindo fortemente com a fase oleosa, o que pode ser um dos motivos que torna a GB um bom fluido de recuperação.

Na análise dos dados obtidos por espectroscopia de absorção molecular das frações oleosas colhidas durante a recuperação avançada de petróleo, 5 componentes principais explicaram 100% da variância dos dados, sendo 99,56% para PC1, 0,32% para PC2, e 0,09 % para PC3, como pode ser visto na Tabela 27.

Tabela 28 Percentual de variância do PCA dos espectros de absorção da fase oleosa

Número do PC	% variância do PC	% variância total
1	99,56	99,56
2	0,32	99,89
3	0,09	99,98
4	0,01	99,99
5	0,01	100,00

Foi possível observar que as PCs que melhor separaram frações oleosas de acordo com suas semelhanças químicas foi a PC1 com a PC2, como se pode observar na Figura 52.

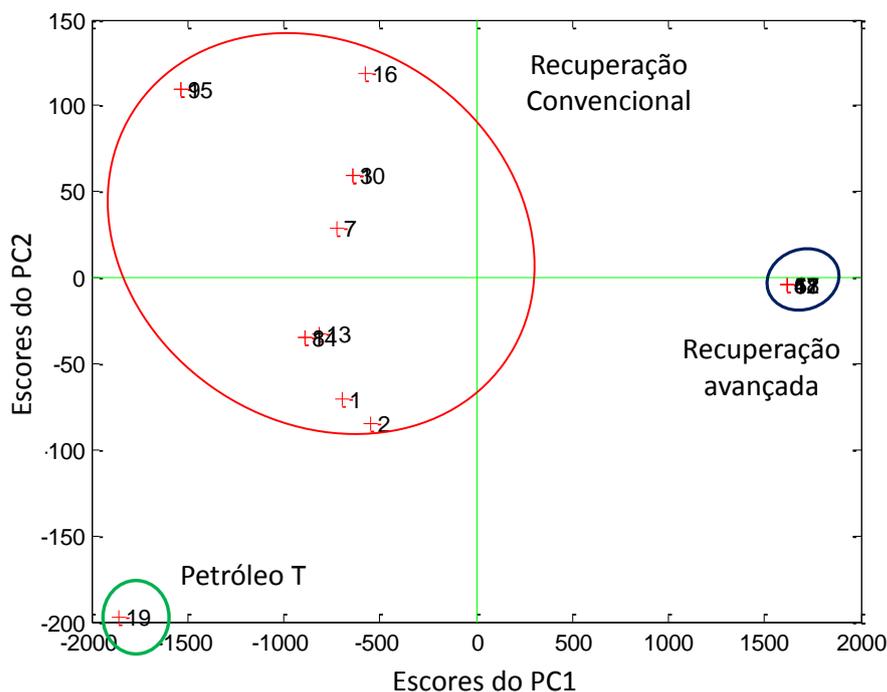


Figura 52. Análise de componentes principais PC1 em função de PC3 da espectroscopia das frações oleosas e petróleo T

Através das análises de espectroscopia de absorção molecular também foi possível verificar a diferença nos espectros de absorção obtidos, onde observa-se uma diminuição na intensidade da absorbância no decorrer do processo de recuperação avançada de petróleo, verificando-se ainda, que essa diminuição é mais acentuada nas amostras coletadas durante a recuperação avançada de petróleo.

Na análise de componentes principais foi possível, novamente verificar a separação do petróleo T, das amostras colhidas durante a recuperação 1ª e 2ª e as amostras colhidas durante a recuperação avançada, confirmando assim a semelhança química destes grupos. Adicionalmente observa-se ainda que o grupo das amostras de recuperação avançada analisadas por absorção molecular apresentou semelhanças ainda mais acentuadas do que nas análises feitas por espectrofluorimetria, para identificação correta destas amostras a Figura 52 foi ampliada, a fim de melhor visualização dos escores, o resultado é mostrado na Figura 53.

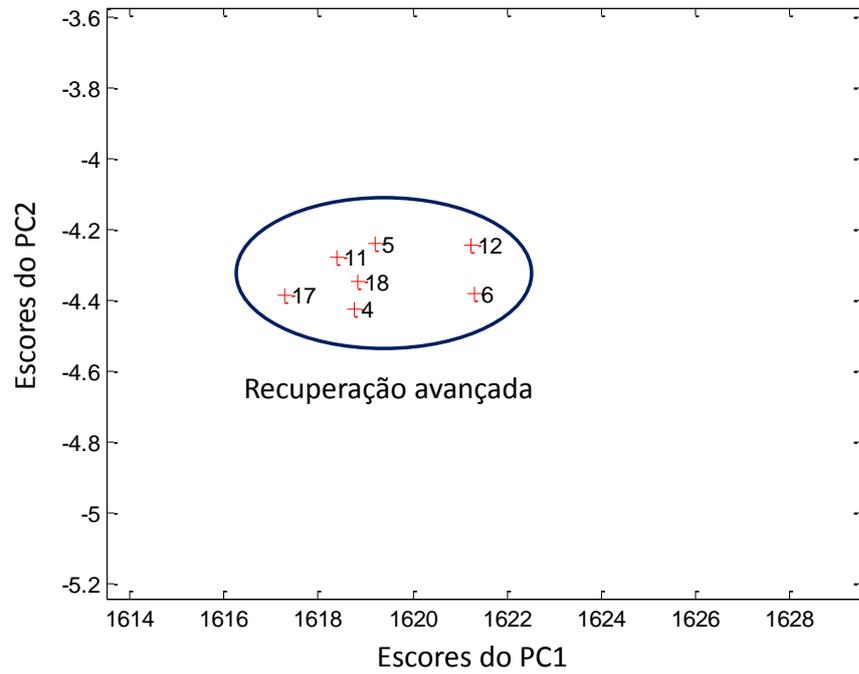


Figura 53. Ampliação da Figura 52

A ampliação comprova que somente as amostras colhidas durante a recuperação avançada pertencem este grupo.

6. CONCLUSÃO

A glicerina bruta aparece como um produto da reação de transesterificação de óleos, a mistura de produtos obtida é facilmente separada através de um processo de decantação, entretanto a glicerina obtida no processo possui um baixo grau de pureza, apresentando-se como uma mistura de glicerol, álcalis (vindo do catalisador), ácidos graxos, ésteres e álcoois. É esta mistura de componentes que dá a glicerina bruta propriedades semelhantes a uma solução ASP pois apresenta em sua composição substâncias alcalinas como o NaOH normalmente utilizado como catalizador, surfactantes como o glicerol e sabões. Foram realizados 3 testes de injeção onde utilizou-se como fluido de injeção uma mistura de glicerinas brutas de mamona e OGR na proporção de 1:1 (Corrida 16), glicerina de mamona sem aditivos (Corrida 17) e glicerina P.A. (Corrida 18) obteve-se um maior fator de recuperação utilizando-se a glicerina de mamona pura. A recuperação realizada com glicerina P.A. apresentou o menor fator de recuperação indicando que os “contaminantes” da glicerina bruta também são responsáveis na ação de limpeza dos poros do poço e não somente o glicerol.

O petróleo utilizado nos testes foi analisado e identificado como um petróleo parafínico. Através das análises realizadas por espectrofluorimetria e espectroscopia de absorção molecular foi possível verificar diferenças entre o petróleo antes da injeção, a fase oleosa produzida na recuperação primária e secundária – houve um agrupamento destas duas fases, pois o petróleo ao passar pelo meio poroso sobre uma seleção natural dos componentes, pois ocorre uma interação entre o petróleo e a rocha, portanto o óleo recuperado na fase inicial já não é igual ao óleo injetado, entretanto o óleo produzido na recuperação secundária (realizado com água de formação) se assemelha, pois a água de formação apresenta baixa interação com o óleo, mantendo suas propriedades inalteradas, já o óleo obtido na recuperação avançada foi nitidamente separado dos demais grupos indicando que há uma grande interação entre o óleo e o fluido de recuperação avançada utilizado, que no caso foram as glicerinas.

Embora não tenha sido possível identificar diferenças químicas utilizando-se a espectrofluorimetria e espectroscopia de absorção molecular das amostras de óleo recuperadas com as glicerinas brutas e a glicerina PA, através da tensiometria, observou-se que as glicerinas de OGR e mamona possuem tensões interfaciais

muito menores com o petróleo T que a observada para a glicerina P.A, indicando maior interação entre as glicerinas brutas e o óleo.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W. ; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**, John Wiley & Sons, New York, 2004.

ANP. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS; **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2011.

ALMEIDA, Alberto, S.; **Seminário recursos energéticos do Brasil: petróleo, gás, urânio e carvão**. Clube de engenharia, Rio de Janeiro, 2004.

ALVES, Edivania Neris; **Estudo da Influência de Componentes de Petróleo Parafínico e da Temperatura na Precipitação e Morfologia de Cera de Parafina**. Trabalho de Conclusão de curso, Universidade Federal de Sergipe, UFSE, 2006.

ALVES; C. T., Santos, D. C., Torres E. A.; **Produção do Biodiesel de Mamona em Escala Semi-Industrial na Planta Piloto da Universidade Federal da Bahia**, 2º Congresso Brasileiro de Mamona, 2007.

BORGES, Sarah M. Santana; **Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) com a Utilização da Glicerina Bruta (GB) co-produto da produção de Biodiesel**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, UFBA, 2009.

BP, **Statistical Review of World Energy**. Disponível em: < <http://bp.com/statisticalreview> > Estados Unidos da América 2013, Acessado em julho de 2013.

CARRERO, E.; QUEIPO, N.V.; PINTOS, S.; ZERPA; **Global sensitivity analysis of Alkali-Surfactant-Polymer enhanced oil recovery processes**. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 2006.

CURBELO, Fabiola D.; **Recuperação Avançada de Petróleo Utilizando Tensoativos**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, 2006.

DEFESANET. Disponível em: < <http://www.defesanet.com.br/china/noticia/9929/China-passa-EUA-como-maior-importador-de-petroleo/>>. Brasil, 2013. Acessado em março de 2013

DERAHMSN, B.; **Enhanced Oil Recovery Techniques and Nitrogen Injection**, CSEG Recorder, 1989

DICAS DE QUÍMICA DO PSILVA. Disponível em: < <http://quimica.dicas.zip.net/> >. Brasil 2013. Acessado em fevereiro de 2013

EIA - Energy Information Administration, **Anuário Estatístico**, 2012
ESPACENET. Disponível em: < http://worldwide.espacenet.com/advancedSearch?locale=en_EP > Brasil, 2012. Acessado em setembro de 2012

GALPE ENERGIA. Disponível em: < <http://www.galpenenergia.com.br/>>. Brasil:, 2011. Acesso em março de 2011.

GARCIA, Maria del Carmen; CARBOGNANI, Lante, **Asphaltene-Paraffin Structural Interactions. Effect on Crude Oil Stability**, *Energy & Fuels*, v.15, pp 1021 – 1027, 2001.

GEORGOGIANNI, K. G.; KONTOMINAS, M. G.; TEGOU, E.; AVLONITIS, D., GERGIS, V.; **Biodiesel Production: Reaction and Process Parameters of Alkali-Catalyzed Transesterification of Waste Frying Oils**. *Energy & Fuels* 2007, 21, 3023-3027.

KOONS, L.; **Enhanced Oil Recovery**, University of Texas at Austin, Prentice Hall, New Jersey, 1989.

KUMKE, M. U.; LÖHMANNSRÖBEN, H. G.; ROCH, T.; **Fluorescence spectroscopy of polynuclear aromatic compounds in environmental monitoring**. *J Fluoresc.*, v. 5, p. 139, 1995.

LAKATOS, I., LAKATOS-SZABÓ, J; **Global oil demand and role of chemical EOR methods in the 21st century**. *Int. J. Oil, Gas and Coal Technology*, 2008, 1, 46.

PAULINO, Luísa Cimatti. **Estudo de Sistemas Microemulsionados Utilizando Água do Mar na Recuperação Avançada de Petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

PETROBRAS. Disponível em: < <http://www.petrobras.com/>>. Brasil:, 2011. Acesso em junho de 2011

QUINTELLA, C. M. ; BORGES, S. M. S. ; ALMEIDA, P. M. M. ; LIMA, Ângelo Marcos Vieira ; MUSSE, Ana Paula Santana . **Secondary recovery of crude oil with**

glycerin, co-product of the biodiesel production. In: Rio Oil & Gas Conference. Proceedings of the Rio Oil & Gas Conference. Rio de Janeiro : Instituto Brasileiro do Petróleo, 2006.

QUINTELLA, C. M. ; LIMA, Ângelo Marcos Vieira ; MUSSE, Ana Paula Santana ; BORGES, S. M. S. ; ALMEIDA, P. M. M. ; TORRES, E. A. . PI 0506358-2 (220504959287) - **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.** 2005

QUINTELLA, C. M., LIMA, Ângelo Marcos Vieira, SILVA, E. B. **Selective inhibition of paraffin deposition under high flow rate as a function of the crude oil paraffin type and content by fluorescence depolarization:**PP and HDPE (DOI: 10.1021/jp055934u). Journal of Physical Chemistry B. , v.110, p.7587 - 7591, 2006.

QUINTELLA, C. M.; Friedrich, L. A.; Musse, A. P. S.; Lima, A. M. V.; Macedo, M. A.; Silva, R. M.; Pepe, I. M.; Silva, E. B.; Quintella, H. M.; Soares, L. C. S. **Wettability under imposed flow as a function of the baking temperatures of a DGEBA epoxy resin used in the crude oil industry.** Energy and Fuel. 2007, 21, 2311-2316.

QUINTELLA, C. M.; Lima, A. M. V; *Bolet. Técn. da Petrobrás*, Rio de janeiro, 2005.

QUINTELLA, C. M.; MUSSE, A. P.S; *Bolet. Técn. da Petrobrás*, Rio de janeiro, 2004, 47 (1), 39-48.

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 negocio.** Bahia Análise & Dados, 2009.

QUINTELLA; C. M. - Quin, J.W., Qui, G.R., Han, D.L., Yang, S.L.; Fuel, 1996, 75, 161.

ROCHA, P.S., SOUZA, A.O.A.B, CÂMARA, R.J.B, **O futuro da Bacia do Recôncavo, a mais antiga província petrolífera brasileira** *Bahia análise & Dados*, V. 11, N. 4, P. 32, 2002.

ROSA, A. J., CARVALHO, R. S., XAVIER, J.A.D., **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**, Editora Interciência, 2006

SAMPAIO; Alberto, **Recuperação Secundária em Campos de Produção**; Seminário Recursos Energéticos do Brasil – Clube de Engenharia; Rio de Janeiro; 2004.

SARACENO, Alessandra da Silva, **Estudo do fenômeno de parafinação a partir de um óleo cru**. Dissertação de MSc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2007.

SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R., **Fundamentos de Química Analítica**, Editora Thomson, 8ª edição, SP, 2005.

SOUSA JUNIOR, Cleinilson da S., **Comportamento reológico de dispersões aquosas em óleo leve e pesado**. Resumo 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás; Fortaleza, 2009.

TEIXEIRA, M.A. G; PESSOA, F.L.P., Boletim Técnico da Petrobrás, Rio de Janeiro, 1998, 41(I / 2),87.

THOMAS, J. E., **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. Petroleum formation and occurrence. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1984. p. 375-423.

VENKATESAN, R., NAGARAJAN, N.R., PASO, K., *et al*, **The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions**, *Chemical Engineering Science*, v.60, pp. 3587 – 3598, 2005.

VOGEL, BASSETT, J., DENNEY, R. C., JEFFERY, G. H., MENDHAM, J., **Análise Inorgânica Quantitativa**, Rio de Janeiro, Editora Guanabara, 4 edição, 2002.