



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA**



Sarah Maria Santana Borges

**Recuperação Avançada de Petróleo (EOR)
com a Utilização da Glicerina Bruta (GB)
co-produto da produção de Biodiesel**

**Salvador
2009**

Sarah Maria Santana Borges

**Recuperação Avançada de Petróleo (EOR)
com a Utilização da Glicerina Bruta (GB)
co-produto da produção de Biodiesel**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química.

**Orientadora: Prof^a Dr^a Cristina
M. Quintella**

Índice Geral

| | |
|---|----|
| 1. Introdução | |
| 1.1. O problema e a Motivação | 13 |
| 1.2. Objetivos..... | 15 |
| 2. Campos maduros e Campos Marginais | |
| 2.1. Conceitos e características..... | 16 |
| 2.2. Principais Métodos de Recuperação de Petróleo..... | 17 |
| 2.2.1. Recuperação Primária..... | 18 |
| 2.2.2. Recuperação Secundária..... | 18 |
| 2.2.3. Recuperação Terciária..... | 19 |
| 2.2.4. Métodos Avançados de Recuperação (EOR) | 20 |
| 2.2.4.1. Métodos Térmicos..... | 21 |
| 2.2.4.2. Métodos Miscíveis..... | 22 |
| 2.2.4.3. Métodos Químicos..... | 23 |
| 2.2.4.3.1. Polímeros..... | 24 |
| 2.2.4.3.2. Solução Micelar (Surfactantes)..... | 25 |
| 2.2.4.3.3. Solução ASP (álcali-surfactante-polímero)..... | 27 |
| 2.2.4.3.4. Métodos Microbiológicos..... | 27 |
| 2.3. Informação Tecnológica..... | 29 |
| 2.4. Produção da Glicerina..... | 30 |
| 3. Desenvolvimento do Sistema Experimental | |
| 3.1. Montagem da Célula Micro-Reservatório..... | 37 |
| 3.2. Sistema de Aquecimento..... | 39 |
| 3.3. Sistema de Injeção..... | 39 |
| 3.3.1. Injeção de Água | 40 |
| 3.3.2. Injeção de Petróleo no Reservatório | 40 |
| 3.3.3. Injeção de Fluidos para Recuperação Avançada..... | 41 |
| 3.4. Coleta de Amostra | 42 |
| 3.5. Caracterização dos Fluidos..... | 43 |
| 3.5.1. Análise Térmica por DSC..... | 43 |
| 3.5.2. Análise Espectrométrica por FTIR..... | 44 |
| 3.6. Tratamento de Dados | 45 |

| | |
|---|-----------|
| 4. Resultados e Discussões | |
| 4.1. Fluido Dinâmica do Petróleo..... | 56 |
| 4.2. Petróleo Utilizado..... | 56 |
| 4.3. Calibração Experimental..... | 57 |
| 4.4. Injeções..... | 57 |
| 4.4.1. Petróleo..... | 57 |
| 4.4.2. LAS e PEO..... | 59 |
| 4.4.3. Glicerina Comercial..... | 62 |
| 4.4.4. Glicerina Bruta..... | 63 |
| 4.5. Análise por Quimiometria..... | 65 |
| 5. Conclusão..... | 86 |
| 6. Referências Bibliográficas..... | 88 |

Lista de Abreviaturas

- ° API - American Petroleum Institute
- ASP – Alkali-Surfactante-Polimero
- BT – Break Through
- Cmc – Concentração Micelar Critica
- DSC – Calorimetria de Varredura Diferencial
- EOR – Enhanced Oil Recovery
- FR – Fator de Recuperação
- FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier
- G – Gradiente Geotérmico
- GB – Glicerina Bruta
- HPLC – Cromatografia Liquida de Alta Performance
- IOR – Improved Oil Recovery
- LAS – Lauril Sulfato de Sódio
- MEOR – Microbial Enhanced Oil Recovery
- OOIP – Original oil in place
- \emptyset – Porosidade Absoluta
- ρ_0 - Massa Especifica
- PEO – Polióxido de Etileno
- Pr – Profundidade do Reservatório
- PVC – Cloreto de Polivinila
- TIAC – Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais
- Tr – Temperatura do reservatório
- TS – Temperatura Media da Superfície
- T_{trans} – Temperatura de Transição de Fase
- V_0 – Volume deslocado
- V_{inj} – Volume Injetado
- V_t – Volume Total
- V_v – Volume Vazio
- V_α – Volume Deslocável
- μ_0 - Viscosidade

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 2.1. Fases de vida de um campo de petróleo..... | 33 |
| Figura 2.2. Curva Volume Óleo Deslocado x Volume de Água Injetado..... | 33 |
| Figura 2.3. Classificação dos Métodos EOR | 34 |
| Figura 2.4. Diagrama ternário de fases..... | 34 |
| Figura 2.5. Equação geral para transesterificação de triglicerídeos. | 35 |
| Figura 2.6. Separação da glicerina durante o processo de produção de Biodiesel..... | 35 |
| Figura 2.7. Molécula do triglicerídeo e do biodiesel da mamona | 35 |
| Figura 2.8. Patentes dos Métodos de recuperação..... | 36 |
| Figura 3.1. Sistema de injeção | 48 |
| Figura 3.2. Célula micro-reservatório..... | 48 |
| Figura 3.3. Etapas da montagem da célula micro-reservatório..... | 49 |
| Figura 3.4. Célula com camisa de PVC..... | 50 |
| Figura 3.5. Sistema de aquecimento da célula reservatório..... | 50 |
| Figura 3.6. Silo onde são armazenados os fluidos..... | 51 |
| Figura 3.7. Sistema de Injeção..... | 51 |
| Figura 3.8. Gráfico de controle de pressão na injeção de água | 52 |
| Figura 3.9. Gráfico de controle de pressão na injeção de petróleo | 52 |
| Figura 3.10. Esquema da micro célula reservatório..... | 53 |
| Figura 3.11. FTIR do petróleo injetado..... | 53 |
| Figura 3.12. Termogramas de DSC do Petróleo Injetado..... | 54 |
| Figura 3.13. Ponto de fusão em função do numero carbono das parafinas..... | 54 |
| Figura 3.14: Sumário dos principais pré-processamento de dados | 55 |
| Figura 4.1. Fotos tiradas durante o preenchimento do meio poroso..... | 67 |
| Figura 4.2. Espectros de FTIR dos padrões de parafinas..... | 67 |
| Figura 4.3. Espectro de DSC do petróleo que saiu o micro-reservatório..... | 68 |
| Figura 4.4. Espectro de FTIR do petróleo que saiu o micro-reservatório..... | 68 |
| Figura 4.5. Termogramas de DSC para o petróleo injetado | 69 |
| Figura 4.6. Relação entre grupos CH ₃ e CH ₂ do petróleo parafinado..... | 70 |
| Figura 4.7. Estrutura do PEO e do LAS..... | 70 |
| Figura 4.8. FTIR das amostras recolhidas na saída do micro-reservatório..... | 71 |
| Figura 4.9. Moléculas utilizadas como fluido de recuperação..... | 72 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.10. Termogramas de DSC para o petróleo com injeção do LAS..... | 73 |
| Figura 4.11. Relação entre grupos CH ₃ e CH ₂ do petróleo com o LAS..... | 74 |
| Figura 4.12. Termogramas de DSC para o petróleo com injeção do PEO..... | 75 |
| Figura 4.13. Relação entre grupos CH ₃ e CH ₂ do petróleo com o PEO..... | 74 |
| Figura 4.14. DSC e FTIR da saída do reservatório com injeção de GT | 76 |
| Figura 4.15. Termogramas de DSC para o petróleo com injeção de GT..... | 77 |
| Figura 4.16. Relação entre grupos CH ₃ e CH ₂ do petróleo com o GT..... | 78 |
| Figura 4.17. Imagens da célula reservatório com injeção de GB..... | 79 |
| Figura 4.18. DSC e FTIR da saída do reservatório com injeção de GB..... | 78 |
| Figura 4.19. Termogramas de DSC para o petróleo com injeção de GB..... | 80 |
| Figura 4.20. Relação entre grupos CH ₃ e CH ₂ do petróleo com o GB..... | 81 |
| Figura 4.21. Gráficos de <i>scores</i> para PC1 x PC2..... | 83 |
| Figura 4.22. Gráficos dos <i>loadings</i> para PC1 x PC2..... | 84 |
| Figura 4.23. Dendogramas (HCA) da matriz formada..... | 85 |

Índice de Equações

| | |
|---|----|
| Equação 2.1. Lei de Darcy..... | 22 |
| Equação 3.1. Cálculo da porosidade do meio..... | 38 |
| Equação 3.2. Cálculo da temperatura..... | 41 |
| Equação 3.3. Fator de recuperação..... | 42 |
| Equação 3.4. Combinação linear por ordem de variância..... | 45 |
| Equação 3.5. Pré-Tratamento, centrado na média..... | 47 |
| Equação 3.6. Pré-Tratamento, auto escalado | 47 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1. Expressões de busca na base de dados de patentes..... | 37 |
| Tabela 4.1. Fator de recuperação associado ao fluido injetado | 82 |
| Tabela 4.2. Identificação das amostras na matriz..... | 84 |
| Tabela 4.3. Porcentagem de variância por PC (auto escalado)..... | 84 |
| Tabela 4.4. Porcentagem de variância por PC (centrado na media)..... | 85 |

Dedico este trabalho aos meus pais
Maria José e Antônio (in memoriam) pelo
estímulo, dedicação e por estarem presentes
em todos os momentos da minha vida.

Agradecimentos

Agradeço a Deus em primeiro lugar, por ter me guiado e pela força de vontade, empenho e dedicação que Ele me proporcionou.

A toda minha família, em especial os meus pais Maria José e Antônio (in memoriam) por todo amor, carinho e confiança que depositaram em mim. Aos meus irmãos Cidália e Nemésio pelo carinho, apoio e pela compreensão nos momentos de ausência familiar. Aos meus queridos avôs Helenita e Antônio pelo amor e pelas palavras de sabedoria dadas nos momentos de necessidade.

À Professora Cristina Quintella, pela grande oportunidade que me deu ao abrir as portas do seu grupo de pesquisa, sempre me orientando e incentivando na área de pesquisa, desde os anos de Iniciação Científica.

À Professora Martha Pantoja pela paciência e apoio na contribuição desse trabalho.

A todos os amigos e colegas do LabLaser, pelo carinho, companheirismo e incentivo que me deram, em especial três pessoas das quais não poderia deixar de citar: Ângelo e Ana Paula que estavam presentes durante toda minha vida científica sempre dispostos a colaborar (contribuindo expressivamente para a realização desse trabalho) e a minha grande amiga Poliana pela amizade e apoio dado durante esses anos, dividindo comigo as alegrias e dificuldades.

Ao LabCat coordenado pela Professora Heloysa Andrade e ao Laboratório Química de Coordenação coordenado pela Professora Zênis Rocha, pela disponibilidade dos equipamentos.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro concedido, permitindo a realização desse trabalho.

Enfim, meus sinceros agradecimentos a todos estes que fazem parte de minha vida e que de alguma forma contribuí para o meu aprimoramento e crescimento

Resumo

Nesse trabalho foi desenvolvido um sistema experimental que simula um reservatório de petróleo, no qual é possível fazer injeções que simule a recuperação de petróleo.

A simulação da injeção foi conduzida em uma célula micro reservatória, com uma janela de policarbonato transparente onde era possível observar o comportamento do petróleo com o decorrer da injeção.

Foram analisadas a injeção para quatro fluidos de recuperação diferentes: solução aquosa do polímero polióxido de etileno (PEO), solução aquosa do surfactante linear alquilbenzeno sulfonado de sódio (LAS), e dois tipos de glicerina, a técnica (GP) e a bruta (GB) (co-produto da produção do biodiesel).

Após cada uma das injeções a célula micro-reservatório foi aberta e o material remanescente e recuperado foi analisado por métodos volumétricos, térmicos (por DSC) e espectroscópicos (por FTIR), e os dados obtidos foram tratados e a sua interpretação foi feita com base no teor parafínico do petróleo.

Com o objetivo de reforçar a interpretação dos resultados foram feitas análises quimiométricas de reconhecimento de padrões (PCA e HCA), correlacionando os dados obtidos.

Palavras-Chave: *Petróleo, Recuperação, Glicerina Bruta.*

Abstract

This work concerns the development of an experimental system to simulate an oil reservoir in which is possible to make injections that simulate oil recovery, as well as the preliminary recovery tests.

The injection simulation was performed in a micro-reservoir cell, with a transparent window of polycarbonate that allowed to observe the behavior of the oil during the injection.

Four different recovery fluids were tested: aqueous solution of the polymer polyethylene oxide (PEO), aqueous solution of the surfactant linear alkylbenzene sulfonate (LAS), and two types of glycerin, technical (GP) and brute (GB), co-product of the production of biodiesel. After each fluid injection the micro-reservoir cell was opened and the remaining material was retrieved and analyzed was processed volumetric analysis, thermal (Differential Scanning Calorimetry - DSC) and spectroscopic (Fourier Transformed InfraRed - FTIR). The data was processed the paraffinic content of the oil.

With the objective to strenghtear the interpretation of the results, quimiometrics analyses were perform in order to make patterns recognition (PCA and HCA).

Keywords: *Oil, Recovery, Glycerin Brute*

1. Introdução

1.1. O problema e a motivação

A indústria de petrolífera no Brasil foi criada a pouco mais de 60 anos, com a descoberta de óleo na Bacia do Recôncavo, Bahia. A partir deste evento aproximadamente 100 campos foram descobertos e ainda se encontram em produção nesta bacia sedimentar.

Esses campos possuem entre 30 e 60 anos de produção, e encontra-se em estágio avançados de exploração, apresentando produção declinante e, alguns deles, podem estar próximos de seus limites econômicos. O meio industrial os trata, informalmente, como campos maduros de petróleo. A maturidade de um campo, normalmente, está relacionado com o seu limite econômico, e diante disso a formação de depósitos parafínicos durante produção de petróleo representado um grande problema para a indústria petrolífera [Misra, e col., 1995], [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, possui grande importância econômica para regiões próximas às suas localizações, pelo aumento da atividade econômica do comércio, recolhimento de impostos e absorção de mão-de-obra local.

As grandes descobertas petrolíferas estão cada vez mais escassas e a maioria das reservas mundial está em reservatórios maduros como afirmados por Soliman [Soliman, 1999], “A constatação de que a maioria das reservas mundial estão em reservatórios maduros, resulta na urgência em desenvolver métodos para resolver a produção excessiva de água e o aumento da eficiência na recuperação”.

Somada a essas dificuldades, a crescente demanda do petróleo e seus derivados, seu aumento de preços em todo o mundo, só tende a acelerar o quadro geral de busca por este produto, vital para a vida da sociedade moderna. As projeções apontam o petróleo como a principal fonte primária de energia para as próximas duas décadas [Nogueira 2002].

Deve-se salientar que a revitalização dos campos maduros e marginais pode gerar grandes benefícios no âmbito social e econômico para as regiões próximas às suas localizações. A reativação desses campos pode contribuir para o desenvolvimento de áreas carentes, através da geração de empregos e oportunidades de serviço, da reativação do comércio e da indústria local.

Nesse cenário, o biodiesel é introduzido na matriz energética brasileira e atende a um dos interesses prioritários do Governo Federal (Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005), no uso de fontes de energias renováveis. Este combustível é produzido a partir de óleos vegetais, obtidos da soja, mamona, dendê, milho, girassol, babaçu, palma, algodão, reagidos com um percentual de álcool (metanol ou etanol), e gera como segundo produto a glicerina [Ferrari 2005]. Esta matéria-prima, tradicionalmente empregada na indústria de cosméticos e explosivos, deverá ter um aumento significativo na sua oferta.

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. Além disso, a glicerina bruta (GB) proveniente da produção de biodiesel apresenta algumas impurezas que tornam esse subproduto inadequado para uso direto da indústria de cosméticos e a sua purificação tem um custo mais elevado do que a obtenção da glicerina por outras fontes.

A implementação da produção de biodiesel deverá saturar o mercado com glicerina deste modo diminuindo o seu preço, hoje no Brasil está entre R\$ 1.600 e 1.700 a tonelada (chegou a

ser R\$ 3.000 em 2005) [Bouças 2007]. Além disto, o uso da glicerina bruta (co-produto da produção de biodiesel) sem purificação adicional reduz o custo da sua utilização.

Neste contexto, este trabalho vem atender o desafio de viabilizar tecnicamente as energias renováveis, ao propor novas aplicações para o aproveitamento da glicerina bruta (co-produto da produção de biodiesel) enfatizando a problemática de depósitos parafínicos em reservatórios, e sua recuperação.

1.2. Objetivos

Objetivo Geral

O presente trabalho visa o estudo e a simulação experimental de injeção de fluidos em meios porosos, com o objetivo de avaliar a eficiência da glicerina bruta (com relação aos métodos tradicionais), como método de recuperação de petróleo, aumentando o seu fator de recuperação, conseqüentemente, com seus impactos sociais, políticos, econômicos e ambientais.

Objetivos Específicos

1. Justificar o interesse da simulação de injeção de produtos químicos em reservatórios, aplicados a campos maduros e marginais;
2. Fazer uma revisão referente aos métodos avançados de recuperação de petróleo (térmicos, químicos, miscíveis e microbiológicos);
3. Redirecionar a Glicerina Bruta para o setor produtivo, na utilização como fluido de recuperação avançada de petróleo.
4. Comparar o fator de recuperação da Glicerina Bruta com outros métodos usualmente utilizados.

2. Campos maduros e campos marginais

2.1. Conceitos e características

Os reservatórios de petróleo possuem um “ciclo de vida”, este ciclo começa com uma curva ascendente até atingirem o pico de produção, alcançam a estabilidade e depois decaem. As fases da vida de um campo desde a sua descoberta até o momento do abandono (para grande parte dos reservatórios) são ilustradas na Figura 2.1.

Observa-se que o pico de produção (também chamada de platô), é atingido geralmente nos cinco primeiros anos a partir do início da produção, essa etapa representa a capacidade de produção máxima, para o qual os equipamentos de produção foram dimensionados [Luczynski 2002].

Após esta fase, inicia-se o período de declínio em direção ao limite econômico, como pode ser visto na Figura 2.1. Entretanto, se houver aplicação de técnicas de recuperação (recuperação secundária ou terciária), esta curva de declínio pode ser alterada (desacelera), sem, no entanto ser interrompida [Luczynski 2002].

É a partir das análises das curvas de produção dos campos, que se inserem os conceitos de campos maduros e campos marginais, que são largamente utilizados nas indústrias.

Pode-se definir como campo maduro todo campo que se encontra em avançado estágio de exploração, com índices de produção declinante que já ultrapassaram seu pico de produção, necessitando da aplicação de diversas técnicas de recuperação avançada de petróleo. Esse é um conceito técnico operacional, associado apenas ao declínio do perfil de produção pela idade (tempo de exploração) [Souza 2002][Zamith 2005][Prates 2004]. Mas geralmente o declínio da

produção nos reservatórios é devido ao alto valor de parafinas e a sua cristalização, impedindo a produção e o transporte do petróleo [Quintella 2007], [Jang 2007].

Já os campos marginais são todos os campos produtores de petróleo e/ou gás natural, em geral de pequeno porte, cuja lucratividade encontra-se no limiar da viabilidade econômica, isto é, não são economicamente viáveis para empresas devido ao baixo retorno [Prates 2004].

É de grande importância ressaltar que a classificação “campo marginal” pode ser dito como temporária, pois um campo economicamente viável hoje pode se tornar subeconômico ao longo de sua vida produtiva, e um campo classificado como marginal hoje, poderá ser futuramente desenvolvido [Naviera 2007].

2.2. Principais Métodos de Recuperação de Petróleo

O tempo de vida de um reservatório de petróleo é dividido em três estágios (não sendo necessariamente dependentes). No primeiro estágio apenas a energia de formação é utilizada; no segundo estágio técnicas especiais de recuperação são utilizadas para manter (parcialmente) a da energia de formação. A característica dessa fase da produção é que apenas fluidos nativos do reservatório (na maioria das vezes água) são injetados dentro do reservatório e assim as condições naturais não são modificadas. E para aumentar ainda mais o fator de recuperação, parte-se para o terceiro estágio, que é a injeção de fluidos deslocantes que contêm substâncias que naturalmente nunca estiveram em contato com o reservatório, e que são capazes de modificar as condições de formação e de mecanismo de deslocamento [Lakatos 2008].

2.2.1. Recuperação Primária

A denominação de recuperação primária está relacionada aos reservatórios que utilizam da energia natural disponível para produzir o petróleo para a superfície (tais como gás em solução, capa de gás, influxo de água, etc). Em muitos casos, busca-se maximizar o tempo de produção por surgência, já que estes são capazes de produção a menores custos, quando comparados com os poços que utilizam da elevação artificial.

O fator de recuperação médio global está estimado em 15%, denominado como “óleo fácil”. A produção adicional a este valor vai depender da utilização de tecnologias adequadas, viabilidade econômica e estratégias de gerenciamento do reservatório.

A produção de fluidos por surgência pode ser explicada devido a dois fatores principais. Um deles, a descompressão, que gera a expansão dos fluídos no reservatório junto com a contração do volume poroso. O outro fator é o deslocamento de um fluido por outro fluido. O conjunto de fatores que causam esses efeitos denomina-se mecanismos de produção [Rosa 2006].

A eficiência da recuperação primária é relativamente baixa, sendo que a maioria do óleo é removido com métodos de recuperação secundária ou terciária [Mothé 2006].

2.2.2. Recuperação Secundária

Com a necessidade do aumento da produção de óleo e devido à rápida queda de pressão do reservatório, surgiu a necessidade de utilizar métodos capazes de suplementar esta energia primária através de métodos artificiais, conhecidos como métodos de recuperação secundária.

A injeção de fluidos no reservatório é baseada em mecanismos puramente mecânicos, e tem como objetivo fornecer pressões necessárias para deslocar o óleo para fora da rocha

reservatório e ocupar o espaço deixado pelo fluido produzido. Porém, existe ainda uma parcela do óleo que permanece retida, chamada de “oil in-place” (OIP).

Os métodos mais comuns e mais baratos são a injeção de água (forçando o óleo a fluir para os poços de produção) e a re-injeção de gás de produção [Mothé 2006].

Antigamente, os métodos de Recuperação Secundária só eram utilizados quando a produção começava a ser antieconômica. Atualmente, esses métodos vêm sendo aplicados bem antes do término da Recuperação Primária.

Uma curva típica do padrão de recuperação de óleo através da injeção de água no reservatório é representada na Figura 2.2, e relaciona o volume de óleo recuperado pelo volume de água injetado.

Observe que o trecho linear da Figura 2.2 significa que o volume de água injetado conseguiu deslocar o mesmo volume de óleo do reservatório. O ponto de transição da curva de comportamento linear para não-linear é conhecido como “breakthrough”, onde há o início da produção de água. A partir deste ponto, o volume de água injetado não é igual ao volume de óleo produzido, ficando uma parcela retida no reservatório e, certa quantidade de água começa a ser produzida junto com o óleo.

2.2.3. Recuperação Terciária

Apesar da utilização dos métodos de recuperação secundária, estes só conseguem elevar a recuperação média de 15% para 30% (restando 70% do óleo no reservatório) [Carrero 2007] sendo que sua curva de produção continua a declinar. Na maioria dos casos, os campos já estão em avançado estágio de exploração acabam atingindo seu limite econômico, passando a ser tamponados e abandonados, mesmo ainda contendo volumes consideráveis de acumulações de óleo.

Os métodos de recuperação terciários são os mais indicados para a recuperação dos campos maduros, pois buscam recuperar reservatórios que apresentam óleos com alta viscosidade e elevadas tensões interfaciais. Neste cenário, a aplicação dos métodos convencionais de recuperação secundária não é suficiente.

Com o objetivo de aumentar o fator de recuperação e minimizar o efeito da parafinação em reservatório, vários métodos têm sido desenvolvidos, tais como: utilização de bactérias que metabolizam e degradam as frações parafínicas mais pesadas [Lazar e col., 1999], injeção de polímeros [Kern, 1992] e surfactantes, efeitos térmicos, métodos miscíveis tais como injeção de solventes orgânicos [Sanches, 1991]. A eficiência de recuperação de cada um desses métodos (porcentagem de recuperação) varia de acordo com a geometria do reservatório e o tipo de petróleo presente.

Nas últimas décadas, os métodos de recuperação secundária passaram a ser classificados como métodos convencionais de recuperação, enquanto que os métodos terciários passaram a ser denominados como métodos especiais de recuperação ou métodos de recuperação avançada, que na língua inglesa é conhecido como Enhanced Oil Recovery (EOR). Porém, recentemente alguns autores utilizam Improved Oil Recovery (IOR) que engloba os antigos métodos especiais de recuperação e qualquer outro método não convencional que aumente a recuperação ou acelere a produção em relação aos métodos de recuperação primária ou secundária [Rosa 2006].

2.2.4. Métodos Avançados de Recuperação (Enhanced Oil Recovery - EOR)

A recuperação avançada de petróleo (EOR) vem se tornando um dos métodos capazes de produzir grande quantidade de óleo de reservatório, com o qual de outra maneira esse

petróleo remanescente seria abandonado no reservatório, chegando assim ao fim da vida econômica do reservatório [Lockhart 1998].

O EOR pode ser definido e caracterizado pela injeção de materiais normalmente estranhos aos presentes no reservatório (essa definição praticamente não enquadra a injeção de água e tem por objetivo excluir os processos de manutenção de pressão) [Lake 1989] e é designado para remediar a eficiência reativamente baixa relacionando-se com o processo de produção de petróleo [Zhang 2005].

As técnicas de EOR estão associadas a todos os tipos de métodos que são usados para aumentar a produção de óleo em reservatório, e podem ser divididos (de forma geral) em 2 grandes grupos: recuperação térmica e recuperação não-térmica [Duraya 2007], ilustrada na Figura 2.3.

Na maioria dos casos, após a produção, a quantidade de óleo retido deve-se: a baixa eficiência de varrido; as altas forças capilares na zona invadida ou devido a elevadas viscosidade.

Para solucionar a eficiência de varrido, um dos métodos mais indicados é a injeção de polímeros para controlar a razão de mobilidade entre o óleo e o fluido injetado.

Para eliminar as forças capilares e melhorar a eficiência de deslocamento, os métodos mais indicados são: os métodos miscíveis e injeção de surfactante.

E para melhorar tanto a eficiência de varrido como a eficiência de deslocamento, tem-se: injeção de solução micelar, injeção alternada de água e gás (WAG), os métodos térmicos e microbiológicos.

Esses métodos serão melhor explicados a seguir.

2.2.4.1. Métodos Térmicos

O mecanismo de recuperação térmica foi um dos primeiros métodos a ser desenvolvido para viabilizar a produção de petróleo extremamente viscosos em campos considerados não comerciais [Thomas, 2001]. Seu processo é baseado no fato de que o calor transferido ao reservatório aquece o óleo diminuindo sua viscosidade, facilitando o seu escoamento para o poço produtor [Dong 2009].

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

Este método também contribui para manter a pressão do reservatório, pois o óleo ao se aquecer se expande servindo de energia para expulsar os fluidos do reservatório.

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 à frente da zona de vapor [Rosa 2006].

Existem duas principais categorias de métodos térmicos:

- Com calor produzido na superfície (injeção de fluidos aquecidos: vapor e água quente).
- Com calor gerado na formação (combustão in situ) [Derahmsn 1989].

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 [Lake 1989].

Uma explicação analítica do princípio da recuperação térmica pode ser observada através da Lei de Darcy, que mostra que o fluxo de fluidos no reservatório é inversamente proporcional à viscosidade, como pode ser observado na Equação 2.1.

$$q = \frac{KA\Delta P}{\mu L} \quad (\text{Equação 2.1})$$

2.2.4.2. Métodos Miscíveis

Os métodos miscíveis são indicados para reduzir as tensões interfaciais que impedem que o fluido injetado desloque o óleo para a superfície. Essas tensões podem ser explicadas pelas forças capilares e interfaciais geradas entre os fluidos, já que estes não se misturam. Assim, buscou-se injetar fluidos que fossem miscíveis com o óleo do reservatório.

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.

Uma variedade de gases pode ser utilizados para deslocar o petróleo para fora do reservatório, cada um com suas vantagens e desvantagens. Podem se tornar miscíveis ou desenvolver miscibilidade sob determinadas pressões, dependendo da composição do óleo do reservatório e sua temperatura.

Um diagrama ternário de fases é utilizado para estudar o fenômeno da miscibilidade, como apresentado na Figura 2.4.

2.2.4.3. Métodos Químicos

A utilização de métodos químicos é caracterizada pela adição de produtos químicos à água, com o objetivo de gerar propriedades ou condições interfaciais que são mais favoráveis para o deslocamento do óleo [Babadagli 2006]. Entre os tipos mais comuns estão a injeção de água aditivada de polímeros, injeção de solução micelar e injeção de solução ASP (alkali-surfactante-polímero). Esses métodos são aplicados para óleos com viscosidade moderada, não sendo indicado para óleos efetivamente pesados com pouca ou nenhuma mobilidade.

Nos métodos químicos os principais produtos utilizados são: surfactantes, polímeros e álcalis, onde: a recuperação com surfactantes é utilizada para reduzir a tensão interfacial entre o óleo e a água; a utilização de polímeros é feita para controlar a viscosidade; e os álcalis

(hidróxido de sódio, silicato de sódio e carbonato de sódio) são substâncias alcalinas que reagem com os ácidos orgânicos presentes em alguns óleos produzindo uma espécie de “detergente” dentro do reservatório, que reduz a tensão interfacial entre o óleo e a água.

2.2.4.3.1. Polímeros

A injeção de polímeros é um dos poucos métodos químicos, possíveis tecnicamente e economicamente, em geral 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 terciária, é um dos poucos que podem ser aplicados a reservatórios “off-shore” (no mar) [Koons 1976].

Este método tem como principal objetivo aumentar a viscosidade e reduzir a permeabilidade da fase aquosa, com esses dois fatores o resultado é a melhoria na relação de mobilidade entre a fase aquosa e a fase oleosa. Com isso, há uma uniformização da frente de avanço, que melhora a eficiência de varrido areal e vertical [Bai 2008]. 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.

Além de aumentar a eficiência de varrido, este método busca reduzir a quantidade de água injetada e conseqüentemente produzida [Rosa 2006].

Na fase anterior à injeção de polímeros no reservatório é necessário fazer um estudo profundo das substâncias a serem utilizadas para o preparo da solução polimérica, como temperatura, salinidade, dureza e pH, adequando-se às características da rocha reservatório [Correia 2002].

Para o método ser eficiente, as soluções poliméricas precisam permanecer estáveis por um longo período sob condições de reservatório. Os polímeros são sensíveis à degradação

mecânica, química, térmica e microbiológica. A degradação pode ser prevenida ou minimizada utilizando técnicas especiais.

São muitos os polímeros que podem ser utilizados no processo de recuperação de petróleo, mas o escolhido para a realização deste trabalho foi o polióxido de etileno (PEO). Ele já havia sido testado como fluido de recuperação avançada de petróleo (trabalhos datam a sua utilização desde o final dos anos 70), e foi escolhido pela sua estabilidade em salinidade elevada, alta solubilidade em água (aumentando substancialmente a sua viscosidade, e conduzindo a uma eficiência de varredura mais uniforme), e alta estabilidade térmica [Canter 1982a], [Canter 1982b], [Bock 1987].

2.2.4.3.2. Solução Micelar (Surfactantes)

A injeção de solução micelar 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, sólido-líquido, reduzindo a tensão interfacial entre a água, o petróleo e a rocha reservatório [Tomas 2001]. O óleo fica preso nos poros das rochas, e aumentando a molhabilidade da água é possível deslocar o óleo com mais facilidade [Desbène 1987].

Uma solução micelar também conhecida como micro emulsão é composta por surfactantes, hidrocarbonetos, co-surfactantes, eletrólitos e água. A composição ótima necessita de testes de laboratório e varia de acordo com o tipo de reservatório.

Os surfactantes utilizados são responsáveis por alterar as propriedades superficiais ou interfaciais entre os fluidos. São caracterizados por sua molécula ambifílica, 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 2006].

A concentração do surfactante deve ser superior à crítica para que as moléculas de surfactante se unam formando micelas (cmc), e saturando a interface óleo-água-rocha. O óleo, ao se misturar, se dissolve em gotas microscópicas, que são direcionadas para o interior da micela, formando as denominadas micelas inchadas.

A presença do álcool na solução micelar, também conhecido como co-surfactante, contribui para a melhora da qualidade das micelas e permite que a micela solubilize mais óleo, inchando em maiores proporções. Outro fator importante do co-surfactante é que este busca evitar que a rocha-reservatório adsorva o surfactante.

O procedimento se inicia com a injeção de um pré-fluxo de água para deslocar a água salgada para fora do reservatório, pois esta pode causar a degradação da solução micelar. A partir daí ocorre à injeção da solução micelar para o óleo retido. Após o banco micelar é injetado um banco de polímero para controlar a mobilidade e, por fim, injeta-se água.

Este método é aplicado em reservatórios com óleos de API médio, pois para óleos muito pesados seria necessária a utilização de bancos com alta viscosidade necessitando de grande quantidade de produtos químicos de alto custo. O tamanho de um banco considerado viável pode variar em 5 a 10 % do volume poroso. Acima deste valor torna-se anti-econômico.

Entre os muitos surfactantes utilizados no processo de recuperação avançada de petróleo, foi escolhido para este trabalho o linear alquilbenzeno sulfonado de sódio (LAS), que é um surfactante aniônico, e sua utilização já foi descrita na literatura devido a sua eficiência em soluções salinas, alta estabilidade térmica (não se decompondo ou precipitando) e estabilidade da espuma formada no interior do reservatório, favorável no deslocamento do petróleo [Prukop 1994].

2.2.4.3.3. 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 2007].

Essa técnica utiliza mecanismos similares aos da solução micelar, entretanto, à 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.

2.2.4.4. Métodos Microbiológicos

O conceito da utilização de microorganismos para a recuperação avançada de óleo em reservatórios depletados não é novidade, por esse motivo, [Jack e col 1985] sugeriram usar microorganismos para promover a repressurização do reservatório através da produção *in situ* de gases, bem como a produção de ácidos, solventes e surfactantes resultantes da fermentação anaeróbica de carboidratos, para aumentar a liberação de óleo da rocha.

A recuperação microbiológica de hidrocarbonetos (Microbial Enhanced Oil Recovery – MEOR) consiste na adição de bactérias junto à água de injeção na formação. O incremento na produção pode ser feito por efeitos biológicos ou bioquímicos.

Com relação aos efeitos biológicos, as bactérias em contato com o meio aquoso cheio de nutrientes, realizam reações metabólicas que incluem a quebra das cadeias mais longas dos hidrocarbonetos, produzindo um óleo mais leve, equivalendo-se a um craqueamento biológico

do petróleo. Duplamente interessante, pois além de aumentar a recuperação do óleo pesado, este ainda se tornaria mais tecnicamente atraente.

Sobre os efeitos bioquímicos, foi testada em laboratório a produção de produtos químicos através das atividades dos microorganismos como: surfactantes que reduzem a tensão interfacial entre a água e o óleo, gases como (CO_2 , N_2 , H_2 e CH_4) que permitem elevar a pressão do reservatório, ácidos que atuam aumentando a porosidade e permeabilidade do meio poroso, solventes que levam à dissolução do óleo e, por fim, os polímeros que são responsáveis pelo controle da mobilidade.

A recuperação MEOR se assemelha muito à recuperação química, pois utiliza dos mesmos processos físicos para a recuperação. A diferença essencial está no modo de introdução dos produtos químicos, no MEOR esses produtos são gerados dentro do reservatório.

Os microorganismos mais comumente utilizados nos campos de petróleo são os *Bacillus* e *Clostridium*. Essas espécies possuem bom potencial de sobrevivência nos reservatórios de petróleo, devido à resistência de suas células em sobreviverem sob condições adversas. Entretanto, parâmetros associados às propriedades das rochas e dos fluidos devem ser analisados, tais como pH, potencial de oxidação, temperatura, gases dissolvidos, geometria e tamanho dos poros, pressão, íons, minerais, sais e flora microbiológica.

Uma das grandes aplicações deste método pode ser observada na estimulação cíclica de poços produtores, pois estes têm a função de remover os depósitos parafínicos e asfálticos próximos à região do poço.

Como em qualquer outro método de recuperação, existem vantagens e desvantagens neste método. Entre as vantagens, pode-se destacar sua atratividade econômica por necessitar de mínimas alterações nas facilidades de produção e nas facilidades de operação. Pode ser

aplicado para uma larga escala de óleos. Além de que, a atividade microbiológica pode ser facilmente interrompida ao cessar a injeção de nutrientes.

Como desvantagens têm-se algumas restrições a reservatórios de elevadas temperaturas ($T > 72^{\circ}\text{C}$) e salinidades (teor sal $> 10\%$), que apresentam dificuldades no controle do perfil do desempenho microbiológico, como taxas de reação, concentrações requeridas do produto, estequiometria, falta de critérios para aplicação, necessidade de aperfeiçoamento do método através de testes laboratoriais e simulações para prever o mecanismo da recuperação do óleo.

Para a aplicação microbiológica é importante que os microorganismos sejam capazes de se moverem dentro do reservatório. Estudos em laboratório e modelos matemáticos vêm sendo desenvolvidos para investigar o transporte dos microorganismos na rocha reservatório, seu crescimento celular e suas retenções que reduzem a permeabilidade do meio poroso.

2.3. Informação Tecnológica

Estudos sobre métodos de recuperação e tipo de fluidos injetados e de grande interesse, não só para a indústria, mas também para a pesquisa, que busca cada vez mais desenvolver tecnologia para aumentar a eficiências de métodos já relatados (existentes).

Com o aumento de bancos de dados eletrônicos, aumenta também a acessibilidade a informações (tanto científica quanto tecnológica), que são muito importantes na tomada de decisão.

Para adquirir informações sobre métodos de recuperação utilizados em reservatório de petróleo e a simuladores de injeção foram feitas consultas a bases de dados da Classificação Internacional de Patentes (WIPO), através da base espacenet (<http://ep.espacenet.com>) para inovações tecnológicas (patentes) e a Web of Science para informações científicas em revistas indexadas.

Alguns critérios foram utilizados para a busca, e os resultados que tiveram maior relevância (com os números de registros associados) se encontram na Tabela 2.1. A Figura 2.8 mostra o valor percentual de patentes depositadas, relacionando com cada método de recuperação utilizado, e os principais países depositantes dessas patentes.

Entre os métodos de recuperação de petróleo pesquisados a recuperação avançada é a que mais se destaca, sendo o de maior interesse em pesquisas científicas e desenvolvimento de tecnologias (Figura 2.8A). Entre os métodos de recuperação avançada, os métodos químicos são os de maior interesse em pesquisa, seguidos dos métodos miscíveis (Figura 2.8B).

O termo “method* recover* tertiary oil*” não encontrou nenhum artigo, enquanto o termo “method* enhanced recover* oil*” encontrou 891 artigos relacionados (Tabela 2.1), isso se deve ao fato do termo recuperação terciária esta cada vez mais sendo substituído pelo termo recuperação avançada.

Como os Estados Unidos são o maior produtor de petróleo a partir de métodos de recuperação avançada, isso se reflete na produção de depósitos de patentes sobre o tema, deixando em primeira posição com relação aos outros países (Figura 2.8C).

2.4. Produção da Glicerina

O Biodiesel é uma substância composta por ésteres metílicos e etílicos [Georgogianni 2007], que é produzido a partir da transesterificação de gordura animal ou óleo vegetal, na presença de catalisador (homogêneo ou heterogêneo) [Chen 2006].

Neste tipo de reação, o metanol e o etanol são os tipos de álcool mais comumente utilizados, e o catalisador pode ser básico (NaOH, KOH, NaOCH₃, NaOCH₂CH₃) ou ácido (H₂SO₄) [Merve 2004], sendo que a catálise básica é mais eficiente quando comparada à

catálise ácida [Encinar 2007]. A Figura 2.5 representa a equação geral para produção do biodiesel.

A transesterificação consiste em uma sequência de três reações reversíveis consecutivas, onde a primeira é a conversão do triglicerídeo em diglicerídeo, seguida da conversão do diglicerídeo em monoglicerídeo, e finalmente de monoglicerídeo em glicerina [Encinar 2007], onde a glicerina é o maior subproduto formado [Stiefel 2009].

Na estequiometria da reação de transesterificação é requerido 3 mols de álcool (metanol ou etanol) para 1 mol de triglicerídeo, formando 3 mols do éster (metílico ou etílico) e 1 mol de glicerol [Georgogianni 2007].

Após o término da reação, a mistura é separada utilizando um decantador (ou um funil de separação), onde o biodiesel (o produto principal) é a fase menos densa, ficando na parte superior, e a glicerina (o produto secundário) é fase mais densa, ficando na parte inferior [Alves 2006]. A Figura 2.6 ilustra o processo de separação da glicerina do biodiesel.

Neste trabalho o óleo utilizado para produção do biodiesel foi proveniente da mamona (*Ricinus Communis L.*). Esse óleo tem como principal ácido graxo o ácido ricinoléico (12-hidoxi-9- octadecenóico), que constituem aproximadamente 89% dos ácidos graxos totais. A Figura 2.7A apresenta a estrutura de uma molécula típica de triglicerídeo do óleo de mamona, e a Figura 2.7B, apresenta a estrutura de uma molécula de ricinoleato de metila, principal componente do biodiesel de mamona (via rota metílica).

Esta molécula apresenta uma hidroxila reativa, e isso atribui a este óleo características incomuns para um óleo vegetal, como alta viscosidade e maior solubilidade em alcoóis, decorrente das ligações de hidrogênio dos seus grupos hidroxila [Ogunniyi 2006], sendo que esta última característica é responsável pela dificuldade de separação da glicerina e o álcool do biodiesel.

Sendo assim, o biodiesel possui glicerina residual (que será retirada durante o processo de purificação), e a glicerina possui, além de resíduos de biodiesel, resíduos de catalisador (nesse caso, catalise básica via NaOH), e resíduo dos intermediários do processo de reação (diglicerídeo e monoglicerídeo) e resíduos de álcool. A essa glicerina não purificada recebe o nome de glicerina bruta (GB), e que devido às suas impurezas possui características diferentes da glicerina purificada.

Essa glicerina irá ser utilizada como fluido de recuperação de petróleo, e sua eficiência será comparada a outros fluidos usualmente utilizados.

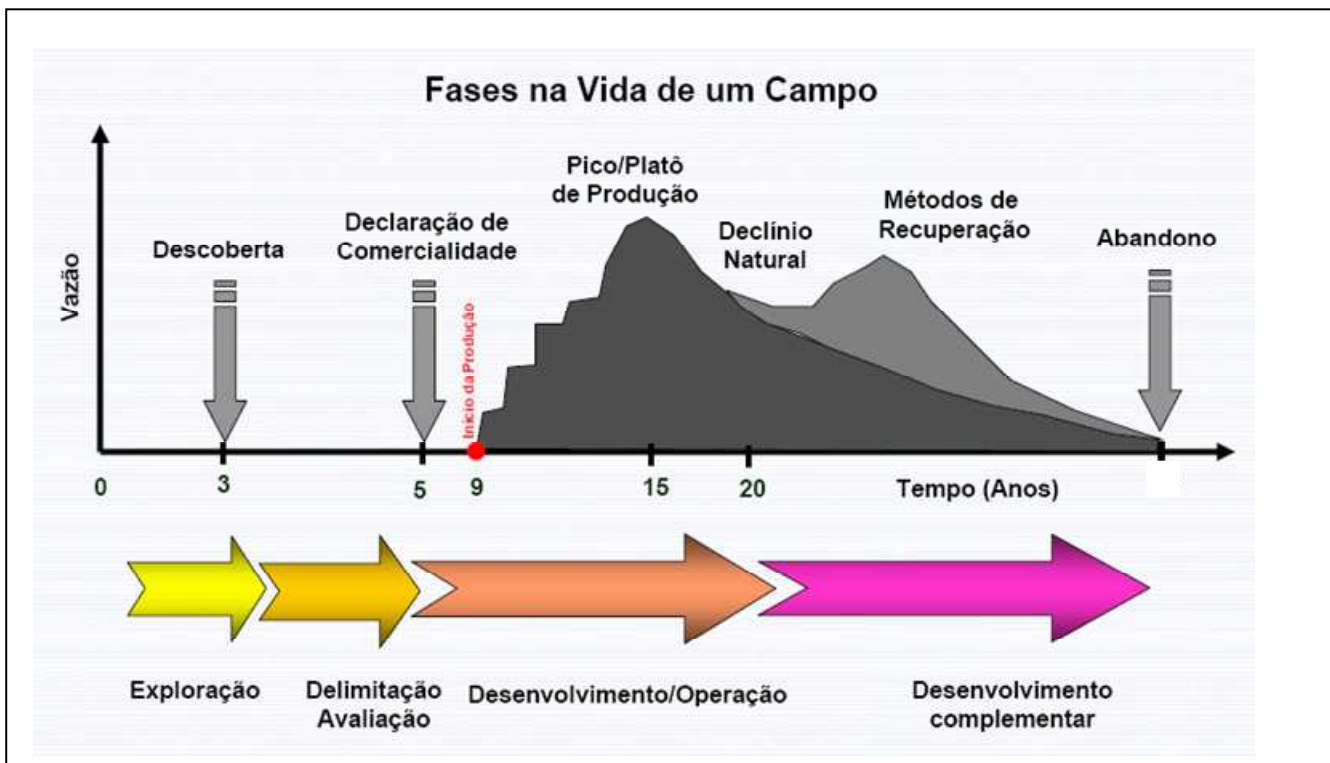


Figura 2.1. Fases de vida de um campo de petróleo [Sampaio 2004].

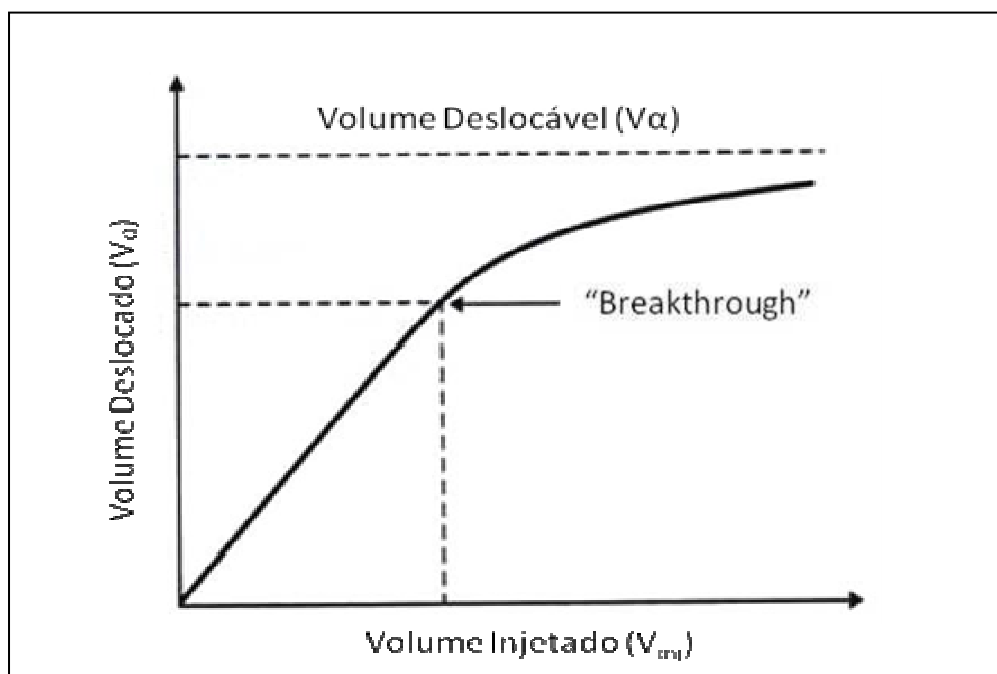


Figura 2.2. Curva do Volume do óleo deslocado do reservatório x volume de água injetado no reservatório [Sampaio 2004].

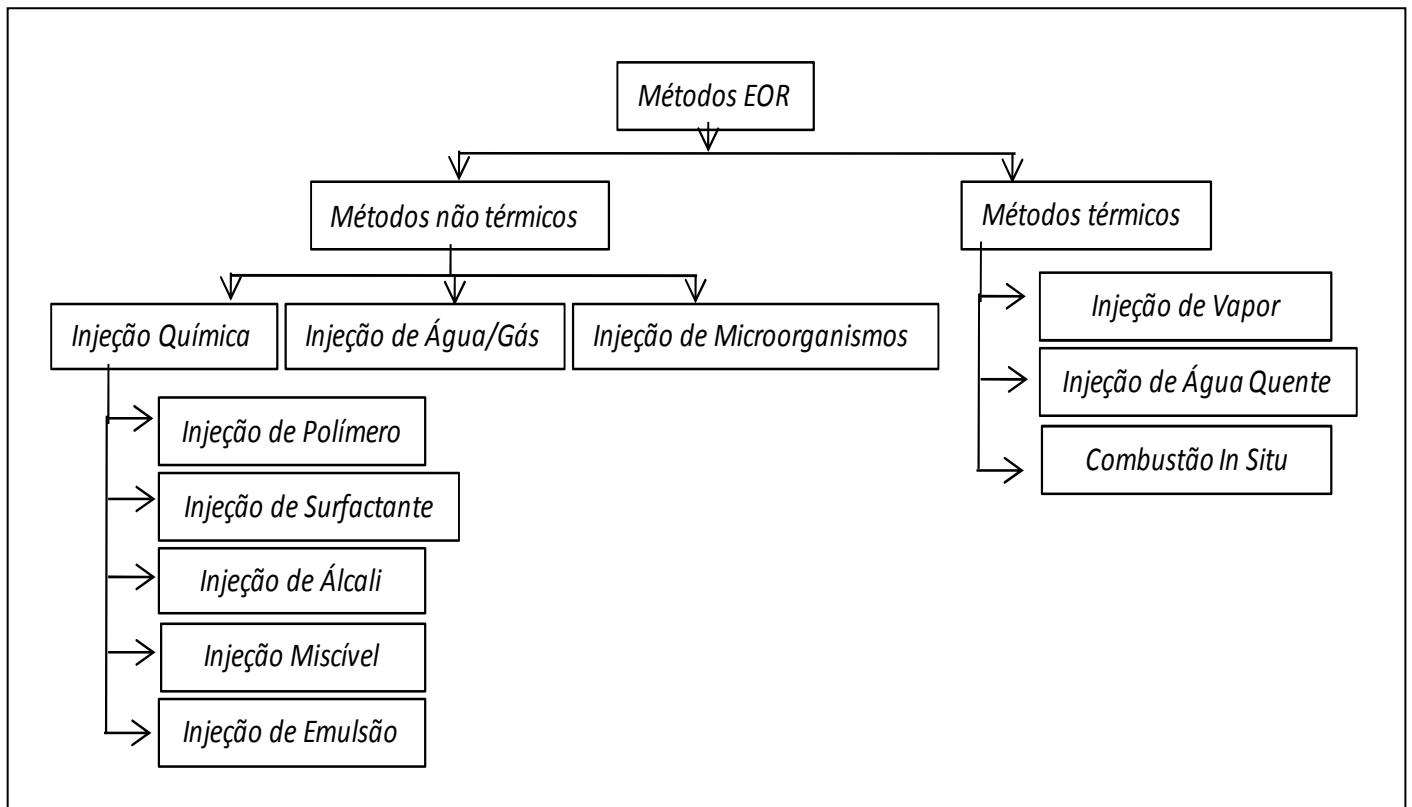


Figura 2.3. Classificação dos métodos de recuperação avançada de petróleo (adaptação [Lakatos 2008]).

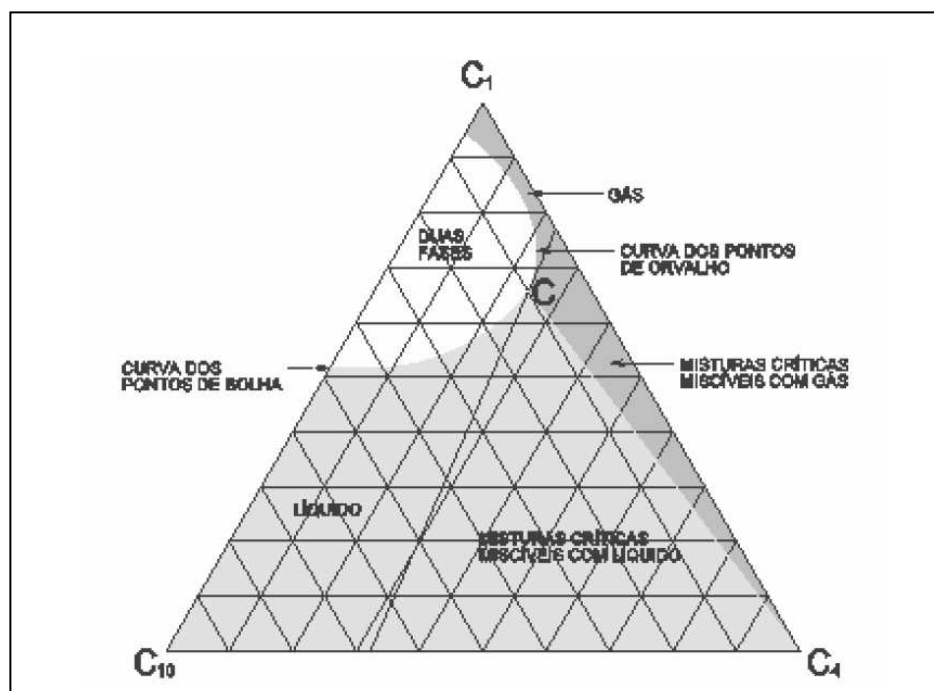


Figura 2.4. Diagrama ternário de fases [Rosa 2006].

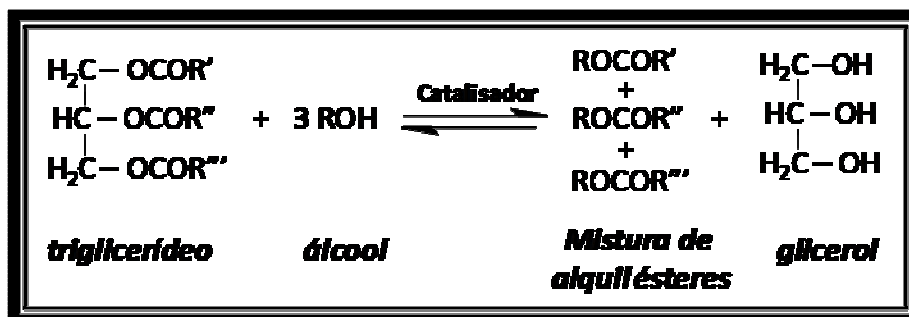


Figura 2.5. Equação geral para transesterificação de triglicerídeos.



Figura 2.6. Separação da fase glicerínica durante o processo de produção de Biodiesel em escala laboratorial [Diniz 2005].

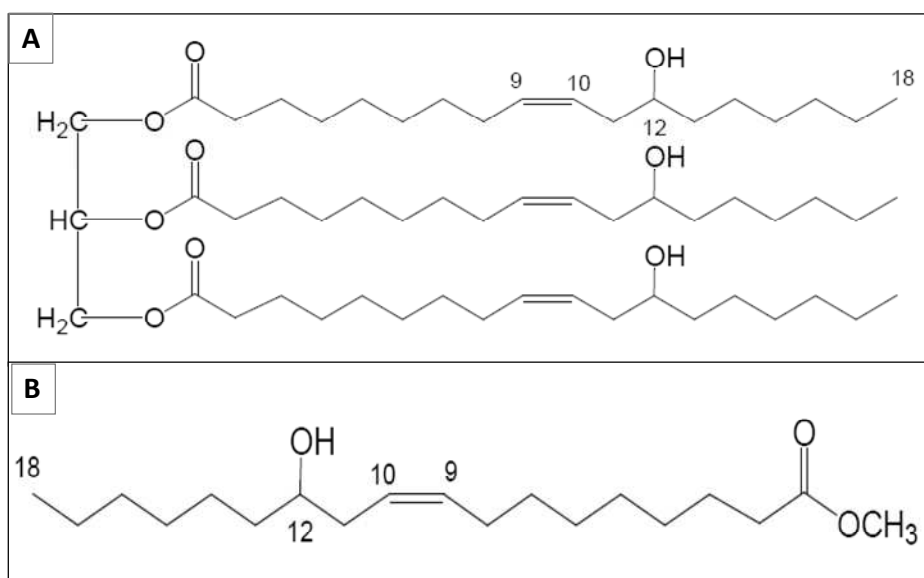
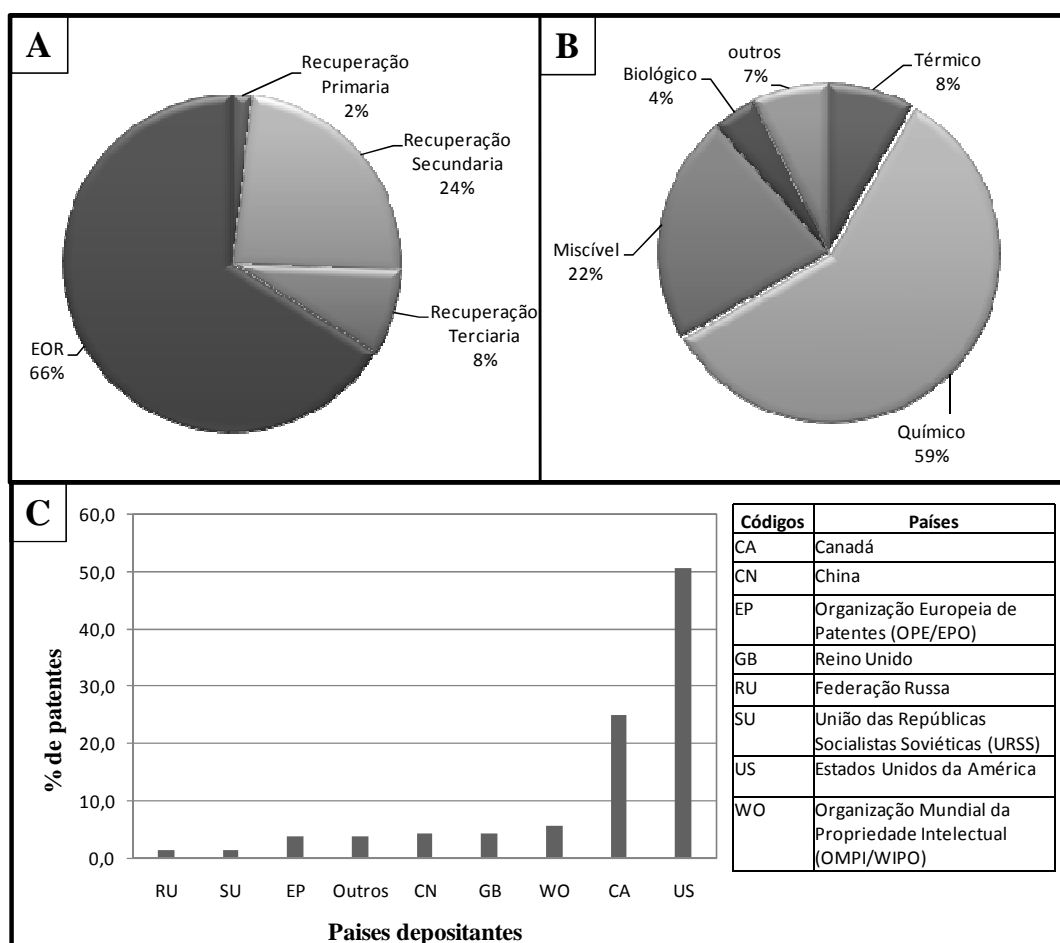


Figura 2.7. (A) Principal triglicerídeo que compõe o óleo de mamona (MW = 933,43); (B) Biodiesel formado a partir do óleo de mamona (molécula de ricinoleato de metila) (MW = 312,27).

Tabela 2.1. Expressões de busca de maior relevância e os números de registros obtidos.

| | espacenet | Web of Science |
|------------------------------------|-----------|----------------|
| method* recover* primary oil* | 4 | 297 |
| method* recover* secondary oil* | 49 | 385 |
| method* recover* terciary oil* | 17 | --- |
| method* enhanced recover* oil* | 137 | 891 |

**Figura 2.8.** A) Porcentagem de patentes em função do método de recuperação (com a utilização das expressões de busca); B) Métodos EOR mais utilizados; C) Depósito de patentes por país.

3. Desenvolvimento do Sistema Experimental

Neste trabalho o sistema experimental foi desenvolvido com o objetivo de simular um reservatório de petróleo, onde foi possível injetar petróleo em um reservatório modelo, e posteriormente recuperar o petróleo retido no seu interior com a injeção de fluidos de recuperação. Esse sistema desenvolvido é composto por um aparato experimental, que é ilustrado e apresentado na Figura 3.1, e é formado por uma bomba de HPLC (B), um silo (S), uma proveta graduada (P) um banho termostático (BT), e uma célula micro-reservatório (C), também ilustrada na Figura 3.2.

3.1. Montagem da Célula Micro-Reservatório

Para montagem do sistema experimental, utilizou-se um célula micro-reservatório constituído em aço com dimensões externas de 46 cm de comprimento, 11 cm de largura e 5 cm de espessura e internas de 40 cm de comprimento, 5 cm de largura e 4 cm de espessura (Figura 3.3A), possuindo uma capacidade volumétrica total de 800 cm³.

O micro-reservatório foi montado seguindo o procedimento abaixo:

- I. Foi feito um molde nas laterais internas do micro-reservatório usando uma cera à base de argila (massa de modelar), a cavidade formada foi preenchida com um polímero de silicone RTV (Room Temperature Vulcanization – Vulcanização a Temperatura Ambiente) com catalisador (na proporção de 5% em massa do polímero). O tempo de secagem foi de aproximadamente 4 horas, e o de cura foi de 24 horas. A borracha formada apresentou flexibilidade, elasticidade, resistência térmica (-20 a 150 °C), química e ao rasgo [Oliveira 2007];

- II. Foi colocada a borracha confeccionada no item I nas laterais da célula reservatório, com objetivo de garantir a vedação, evitando vazamentos dos fluidos colocados no seu interior (Figura 3.3B);
- III. O arenito que preenche o seu interior foi coletado na praia e posteriormente lavado e calcinado em uma mufla a uma temperatura de 300° C durante duas horas, e depois resfriado por 4 horas até chegar a temperatura ambiente;
- IV. A cavidade da célula foi preenchida com a mistura de arenitos com granulometrias de 15 e 25 mesh, na proporção de 1:1 v/v (Figura 3.3 C);
- V. O meio poroso foi compactado (vibrando por aproximadamente 30 min) até adquirir uma porosidade absoluta (ϕ) de 49%.

Essa porosidade foi calculada por medição direta em laboratório, onde foi medido o volume de vazios do arenito e o volume total da amostra, e a razão entre essas medidas (respectivamente) foi a porosidade utilizada. Na forma de Equação 3.1:

$$\phi = \frac{V_v}{V_t} \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde: ϕ é a porosidade total (ou absoluta) V_v é o volume de vazios V_t é o volume total.

- VI. A célula foi tampada com uma janela de policarbonato que permite a aquisição de imagens do interior do reservatório (Figura 3.3D), e posteriormente lacrada com uma tampa de aço (Figura 3.3E), que fica firmemente pressa à célula através da utilização de parafusos (Figura 3.3F);
- VII. Utilizando cola de silicone, uma camisa de PVC é acoplada na parte posterior da célula, esquematizada na Figura 3.4, com o objetivo de mantê-la termostalizada, a uma temperatura constante;

VIII. Essa manutenção da temperatura é feita com o auxílio de um banho térmico, mangueiras e de uma bomba de pressão, e será melhor explicado a seguir.

3.2. Sistema de Aquecimento

A manutenção da temperatura do sistema foi conseguida pela circulação de água em um sistema de fluxo desenvolvido especialmente para este fim (Figura 3.5).

O sistema de aquecimento em fluxo é composto por um banho térmico, mangueiras e uma bomba de pressão.

O banho térmico (BT), modelo 521/10 da Ética Nova, consiste em uma caixa de aço inox (BT) com volume interno de aproximadamente 15 L, com uma serpentina de cobre com 0,68 cm de diâmetro. Esse banho possui um termostato acoplado, com coeficiente de ajuste de 5° C, que permite selecionar a temperatura de 0 a 100 °C.

As mangueiras (M) utilizadas na conexão tinham entre 1/5 e 1/4 de polegada de diâmetro interno, e a água (aquecida no banho) passa por eles a uma velocidade de fluxo (vazão) que variava entre 15 e 20 mL/s.

A bomba de pressão (BP) é o equipamento responsável em levar a água aquecida no Banho Térmico para a célula e para o silo, através das mangueiras de conexão, e funcionava a voltagem de 5 V e a amperagem de 0,5 A.

3.3. Sistema de Injeção

Depois de montada, a célula reservatório é acoplada a um silo de pistão interno flutuante (Figura 3.6 A), que é um cilindro feito de aço, com 20 cm de altura, 6 cm de diâmetro

interno e 7,5 cm de diâmetro externo, com capacidade volumétrica de aproximadamente 400 cm³, onde são armazenados os fluidos que posteriormente serão injetados no micro-reservatório. O êmbolo flutuante (Figura 3.6 B) fica na entrada do silo, e irá impulsionar o fluido colocado no seu interior para dentro da célula. Na saída o silo possui um tubo em “L” (Figura 3.6 C), com um diâmetro interno de 1/4 de polegada, que conecta o silo ao micro-reservatório.

O fluido colocado no interior do silo é injetado na célula com o auxílio de uma bomba de HPLC da Shimadzu modelo LC 10AD VP (Figura 3.7A). Esta bomba impulsiona o êmbolo flutuante do silo com a injeção de água destilada, e também controla a pressão e a vazão de todo sistema de injeção (Figura 3.1). A bomba está conectada a uma proveta graduada de 500 mL (Figura 3.7 B), de onde sai o fluido (água) que faz o êmbolo se mover. Através dessa proveta é possível saber o volume que está sendo injetado na célula.

3.3.1. Injeção de Água

A primeira etapa da simulação do micro-reservatório é a injeção de 2 litros de água destilada utilizando a bomba de HPLC sob uma vazão constante de 4,0 mL min⁻¹ com o intuito de simular as condições de molhação e salinidade do reservatório, além de compactar o arenito.

A pressão de operação foi de aproximadamente 100 ± 8 psi, e a Figura 3.8 mostra o gráfico de controle de pressão durante a injeção de água.

3.3.2. Injeção de Petróleo no Reservatório

O petróleo deste estudo foi selecionado da Bacia do Recôncavo Baiano, e consistiu em um óleo morto cru, isto é, como produzido no reservatório e sem a presença das frações voláteis.

O óleo utilizado é do tipo saturado, com alto teor parafínico de 14,71% p/p, 0,20 % v/v de água emulsionada, sedimentos abaixo de traços, densidade a 15,6 °C de 0,8727 g/cm³, grau API 30,64, ponto de fluidez de 39,00 °C e ponto de névoa de 49,22 °C.

Foram realizados experimentos à temperatura de 60 ± 1 °C. Essa temperatura foi escolhida com base no cálculo da temperatura do reservatório (Equação 3.2)

$$Tr = G \times Pr + Ts \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde, Tr é a temperatura do reservatório (°C), G é o gradiente geotérmico (0,021 °C/m), Pr é a profundidade do reservatório (1770 m) e Ts é a temperatura média da superfície (24 °C).

O petróleo foi aquecido, e posteriormente resfriado lentamente até atingir a temperatura de circulação na célula-reservatório, que deve ser igual à temperatura do reservatório simulado (60°C). Esse petróleo foi colocado no silo e acoplado à célula micro-reservatório e ao sistema de injeção (Figura 3.1).

A pressão do processo de injeção do petróleo foi de aproximadamente 350±7 psi, Figura 3.9 mostra o gráfico de controle de pressão durante de injeção.

Após a injeção de água no micro-reservatório foram injetados 300 mL de petróleo (na mesma temperatura do sistema), até total preenchimento do meio poroso.

3.3.3. Injeção de Fluidos para Recuperação Avançada

Após o meio poroso está completamente preenchido pelo petróleo, foram testados os seguintes produtos como fluidos para recuperação avançada do petróleo:

- Solução aquosa de polióxido de etileno (PEO), com concentração de 1% p/p.

- Solução aquosa de linear alquilbenzeno sulfonado de sódio (LAS), concentração de 1% p/p.
- Glicerina Técnica (PA).
- Glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel a partir do óleo de mamona da planta piloto da UFBA.

Cada fluido de recuperação secundária foi testado separadamente, sendo injetados 300mL nas mesmas condições que o petróleo.

3.4. Coleta de Amostras

As amostras produzidas foram coletadas a cada 100 mL de fluido injetado, para posterior análise, e cálculo do fator de recuperação.

O fator de recuperação (FR) é a razão do volume de óleo produzido (ou recuperado) pelo volume original de óleo no reservatório (OOIP), e é dada pela Equação 3.3:

$$FR(\%) = \frac{\text{Volume de óleo recuperado}}{\text{Volume de óleo original}} \times 100 \quad (\text{Equação 3.3})$$

Para coleta do material que ficou na célula micro-reservatório após passagem do fluido de recuperação, o sistema de bombeamento foi desligado e a célula reservatório aberta.

O arenito impregnado foi removido da célula e dividido em 15 frações (Figura 3.10), sendo horizontalmente – topo-T, centro-C e base-B, e verticalmente - A, B, C, D, E.

O material remanescente foi extraído com heptano PA da Quimex (Lote 25695), e após extração, o heptano foi evaporado, em fluxo de ar na capela, restado uma massa que variava de 2 a 3 g (dependendo da amostra).

3.5. Caracterização dos Fluidos

As técnicas experimentais utilizadas na caracterização dos fluidos (que foram injetados, recuperados e retidos em cada uma das 15 frações do interior da célula reservatório) foram baseadas em análises térmicas e espectroscópicas. Quanto à análise térmica das amostras estudadas utilizou-se calorimetria de varredura diferencial (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*), e para o estudo espectroscópico, foi utilizada a técnica de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transformed InfraRed*).

O mesmo procedimento foi realizado para as várias corridas com cada um dos fluidos de recuperação utilizado.

3.5.1 Análise Térmica por DSC

Análises térmicas (ou métodos térmicos) são conjuntos de técnicas que estudam a mudança programada das propriedades físicas de uma determinada substância com a variação ou controle programado de temperatura.

É essencial que em DSC a amostra de referência tenha uma capacidade calorífica bem definida em toda faixa de temperatura. Transformações físicas típicas são transições de fase como fusão, cristalização e a transição vítrea.

Nesse trabalho a técnica DSC permitiu determinar o tamanho das cadeias parafínicas. Os experimentos de DSC foram realizados em um aparelho Shimadzu DSC 50, sob fluxo de gás nitrogênio, com taxa de aquecimento de 5°C/min, variando de 5°C até 150°C.

Os termogramas apresentam o fluxo de calor em função da temperatura, ou seja, fornecem temperaturas e entalpias associadas com as transições térmicas. Cada pico (Figura 3.12) corresponde à mudança de fase ou ao arranjo estrutural na amostra. É também utilizada para

determinação da Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC) e da temperatura de transição de fase (T_{trans}). Esta última indica o início da fusão das parafinas presentes no sistema. As temperaturas de transição são relacionadas com o grau de ramificações das cadeias [Hosoda, 1988] e com o volume molecular [Quin e col., 1996]: quanto menor a T_{trans} mais ramificada é a cadeia, e maior o volume molecular (comparando-se com cadeias com mesmo número de carbonos). Na Figura 3.13 se mostra a temperatura de fusão das parafinas em função do número de carbono que possuem.

3.5.2 Análise Espectroscópica por FTIR

Análises espectroscópicas são técnicas que estudam a determinação ou a medição através de métodos que utilizam alguma propriedade da luz.

Os espectros de absorção de infravermelho foram obtidos com um espectrômetro ABD – BOMEM MB100, na região de infravermelho médio (MIR) de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} ($2,5\text{ }\mu\text{m}$ - $25\text{ }\mu\text{m}$). Estes são largamente utilizados na identificação de compostos orgânicos e de diversos inorgânicos [Hsu, 1997]. Além disso, podem ser utilizados para determinar o grau de ramificação das parafinas presentes no petróleo. As bandas na região de 1467 cm^{-1} e 1378 cm^{-1} correspondem à deformação angular dos grupos CH_3 e CH_2 respectivamente. O cálculo da área de cada uma dessas bandas e sua razão estabelece o grau de ramificação da parafina (Figura 3.11).

3.6. Tratamento de Dados

Análise Quimiométrica

A quimiometria aplica métodos matemáticos, estatísticos e lógico-matemáticos para o planejamento das condições experimentais e avaliações simultâneas de várias medidas experimentais [Geladi 2008] [Kiralj 2006] [Ferreira 2004].

Através dessas análises é possível fazer uma correlação sistemática entre muitas variáveis analisadas simultaneamente, permitindo a extração de uma quantidade maior de informação [Sena *et al* 2000].

Uma ferramenta fundamental usada em quimiometria é a Análise de Componentes Principais - PCA, (do inglês *Principal Component Analysis*), que consiste em construir novas coordenadas, a partir de combinação lineares, das variáveis originais em outro sistema de eixos mais conveniente para a análise, gerando um novo conjunto de eixos independentes e ortogonais entre si, preservando o conteúdo de informações [Lavine 1997]. As primeiras PCs explicam a maior parte da variância total contida nos dados e podem ser usadas para representá-los.

A Equação 3.4 mostra as combinações lineares dispostas em ordem crescente de variância.

$$X = t_1 p_1 + t_2 p_2 + t_3 p_3 + \dots + t_n p_n + E = \sum_{k=1}^n t_k p_k + E \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde t_k , chamados de *scores* (ou autovetores), são os coeficientes obtidos da combinação linear dos dados originais e contem informação de como as amostras se relacionam entre si; p_k denominados *de loadings* (ou autovalores) contem informação de como

as variáveis se relacionam, e E é o resíduo com toda a informação que não foi descrita pelas componentes principais.

Outra ferramenta importante é a análise de agrupamentos hierárquicos HCA (do inglês, *Hierarchical Cluster Analysis*) que é um método de reconhecimento de padrões que interliga as amostras em função da sua semelhança, produzindo dendogramas que representam a similaridade entre grupos de amostras facilitando o reconhecimento de classes [Camargo 2003].

Existem diversos métodos de classificação de supervisionados, porém um método que merece atenção especial é a classificação por vizinho mais próximo ou KNN, feita pela atribuição de pesos, e comparando a distância com relação a cada uma das amostras de uma determinada classe que estiverem mais próximas usando distâncias como a Euclidiana ou de Mahalanobis [McGill 1978]. Ou seja, a classificação por KNN é um método de agrupamento de dados no qual uma amostra se associa a uma determinada classe, dependendo do número de k de vizinhos mais próximos, segundo um critério de distância.

Os cálculos foram feitos no “software” MATLAB versão 6.1 (The MathWorks, Natick, USA) utilizando-se o pacote “PLS Toolbox” versão 2.0 (Eigenvector Technologies, Manson, USA).

Pré-Processamento dos dados

Antes de proceder à análise de componentes principais, é efetuado um pré-processamento nos dados, transformando-os numa forma mais adequada para análise. Pré-processamento é necessário porque vários algoritmos multivariados trabalham com padrões de variância das variáveis independentes. Além disso, escalas arbitrárias podem causar resultados errôneos quando o pré-processamento é omitido.

Os principais tipos de pré-processamento são: auto-escalamento e o centrar na média.

$$x_{ij(cm)} = x_{ij} - \bar{x} \quad \text{Equação 3.5}$$

$$x_{ij(as)} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j} \quad \text{Equação 3.6}$$

A Equação 3.5 representa o pré-tratamento do centrado na média, que é obtido pela subtração da matriz dos dados originais pela média das variáveis. As relações entre amostras são melhores visualizadas quando a origem dos eixos de trabalho é deslocada para o centro do conjunto de dados. Desta forma os dados são centrados ao redor da média.

A Equação 3.6 representa o pré-tratamento do auto-escalado, e é obtido pela subtração da matriz dos dados originais pela média das variáveis, dividido pelo desvio padrão. Quando as variáveis são auto-escaladas diz-se que elas foram padronizadas. Neste caso ela apresentara média zero e variância um.

Na Figura 3.14 tem-se um resumo dos principais pré-processamentos de dados.

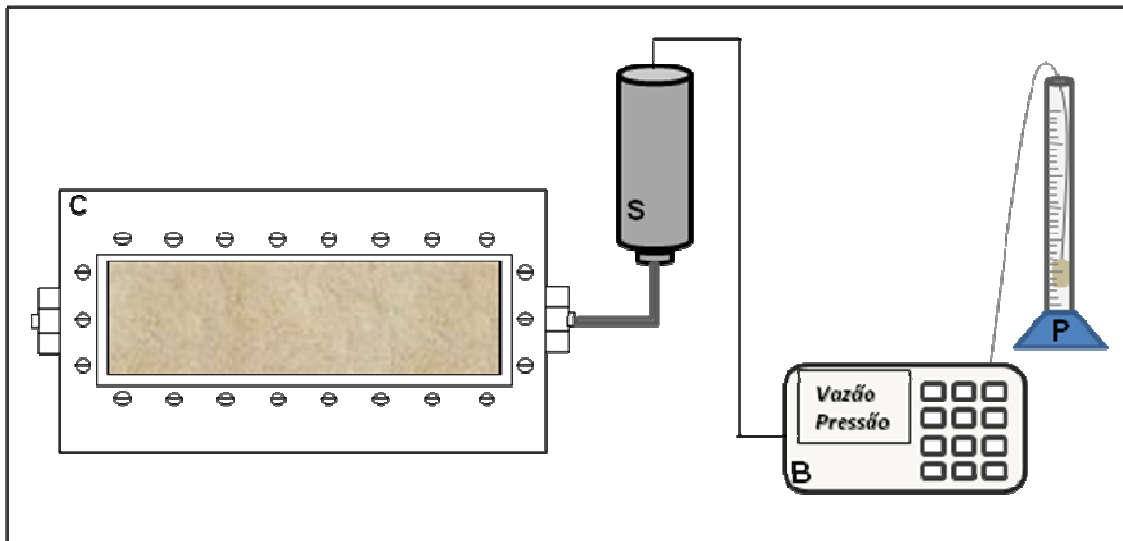


Figura 3.1. Sistema de injeção formada por: uma célula micro-reservatório (C), um silo (S); uma bomba de HPLC (B); Proveta graduada (P).

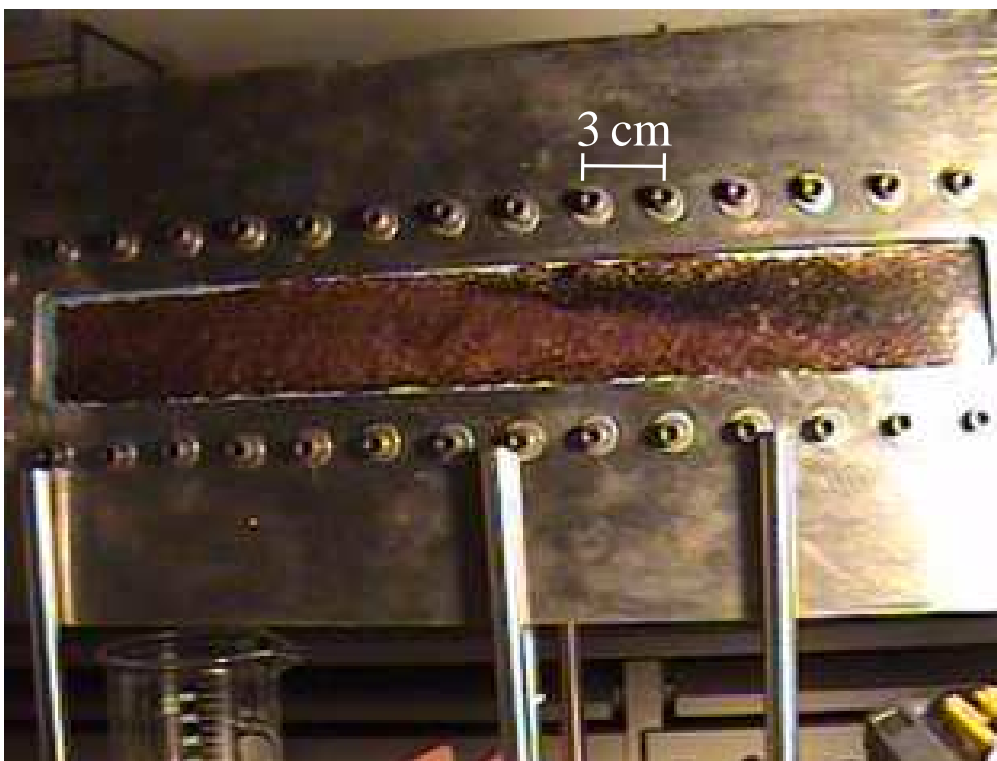


Figura 3.2. Célula micro-reservatório simulando condições reais de temperatura e pressão de poço.

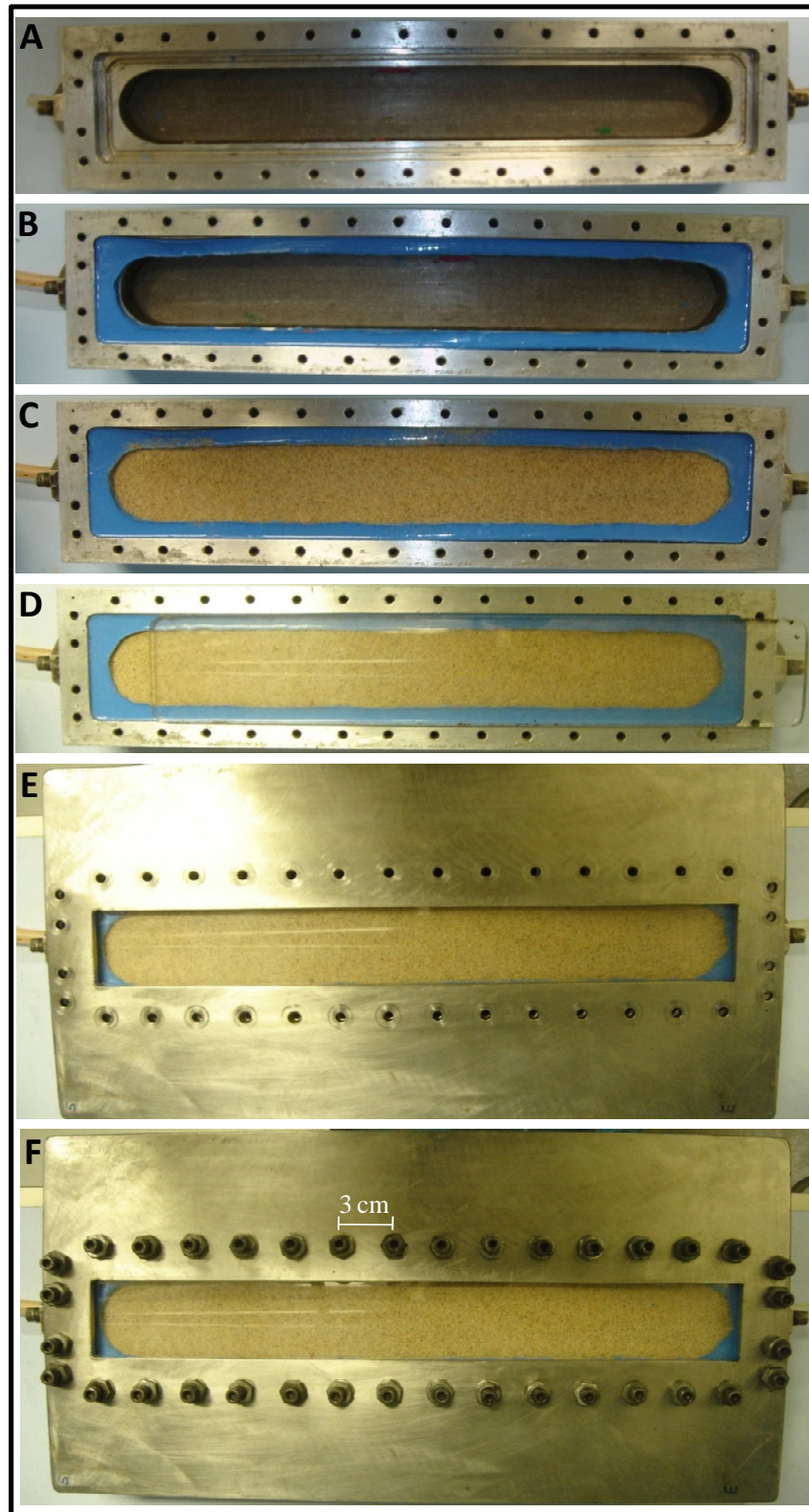


Figura 3.3. Etapas da montagem da micro célula reservatório: (A) antes do preenchimento; (B) com a borracha de silicone para evitar vazamentos; (C) preenchida com arenito com porosidade de 49%; (D) com a tela de policarbonato para aquisição de imagens do seu interior; (E) fechado com uma tampa de aço; (F) lacrada com os parafusos.

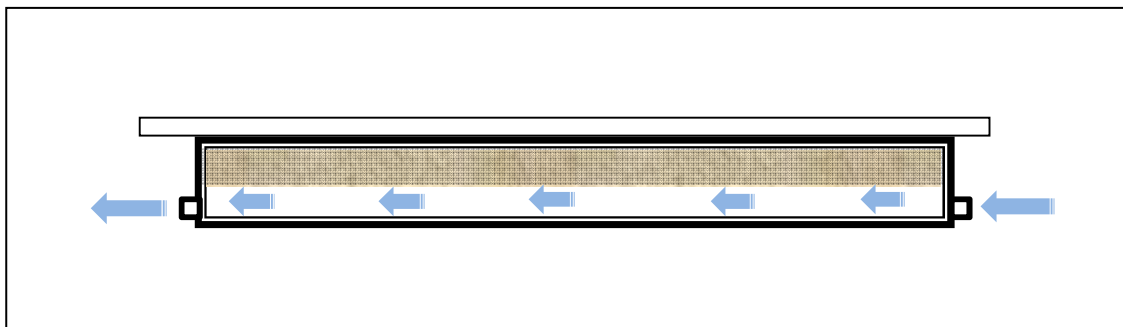


Figura 3.4. Esquema da Célula com camisa de PVC para manutenção da temperatura constante. Visão lateral com o sentido do fluxo.

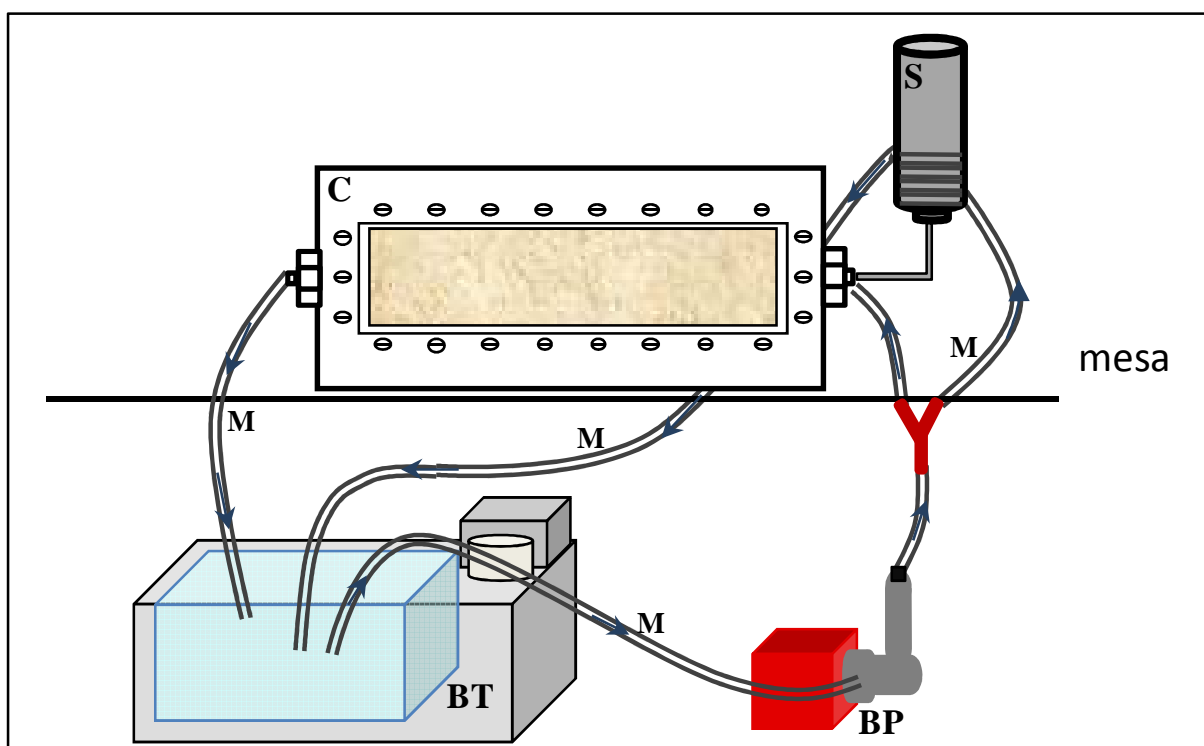


Figura 3.5. Sistema de aquecimento da célula reservatório (C) Célula reservatório; (S) Silo; (BT) Banho Térmico; (BP) Bomba de Pressão; (M) Mangueiras de conexões.

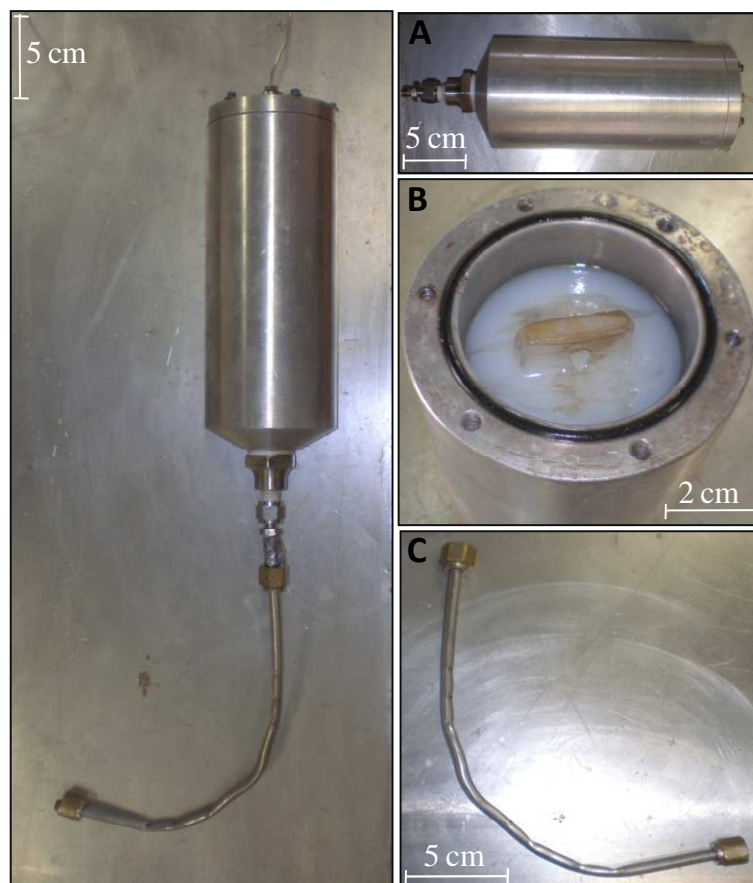


Figura 3.6. Silo onde são armazenados os fluidos que serão injetados na célula micro-reservatório: (A) Corpo do silo; (B) Êmbolo móvel flutuante; (C) Tubo em “L”.

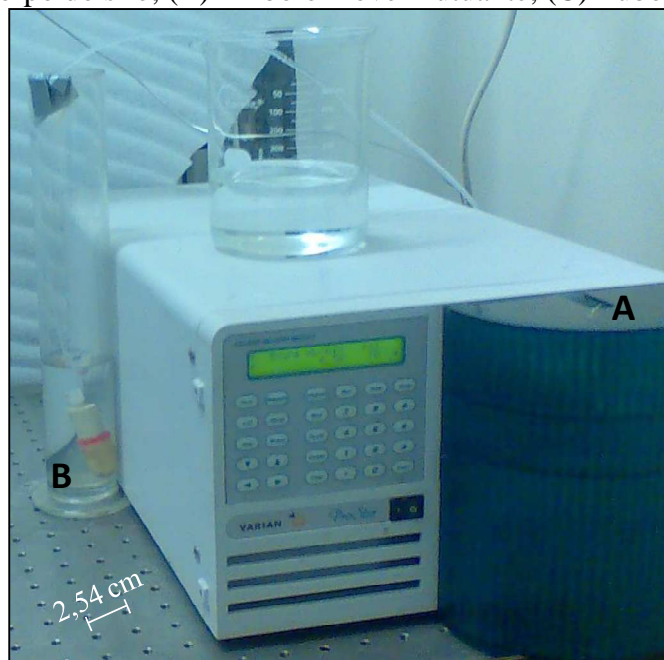


Figura 3.7. Sistema de Injeção: (A) Bomba HPLC e (B) proveta graduada

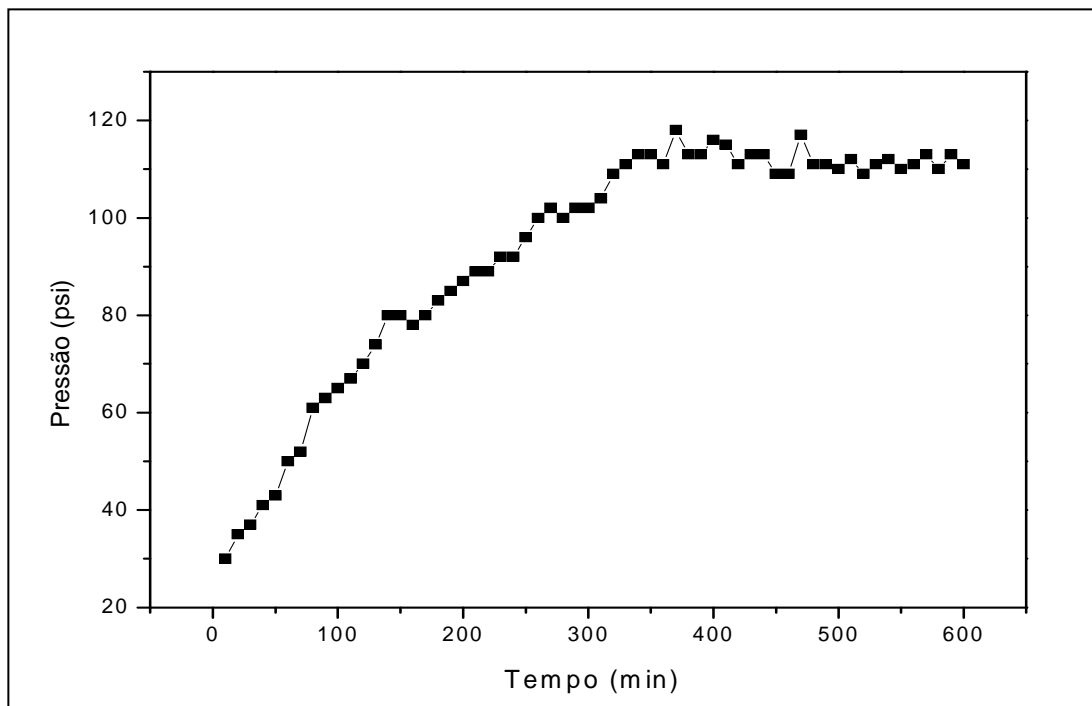


Figura 3.8. Gráfico de controle de pressão da bomba HPLC, durante a injeção de água.

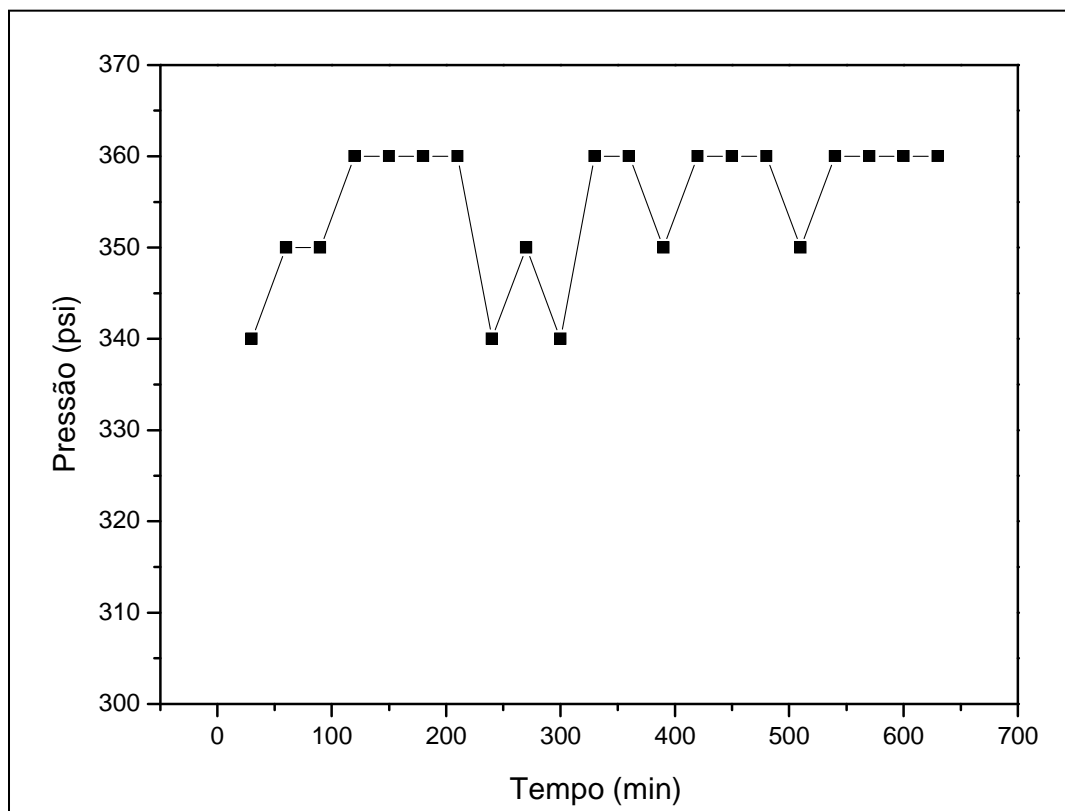


Figura 3.9. Gráfico de controle de pressão da bomba HPLC, durante a injeção do petróleo.

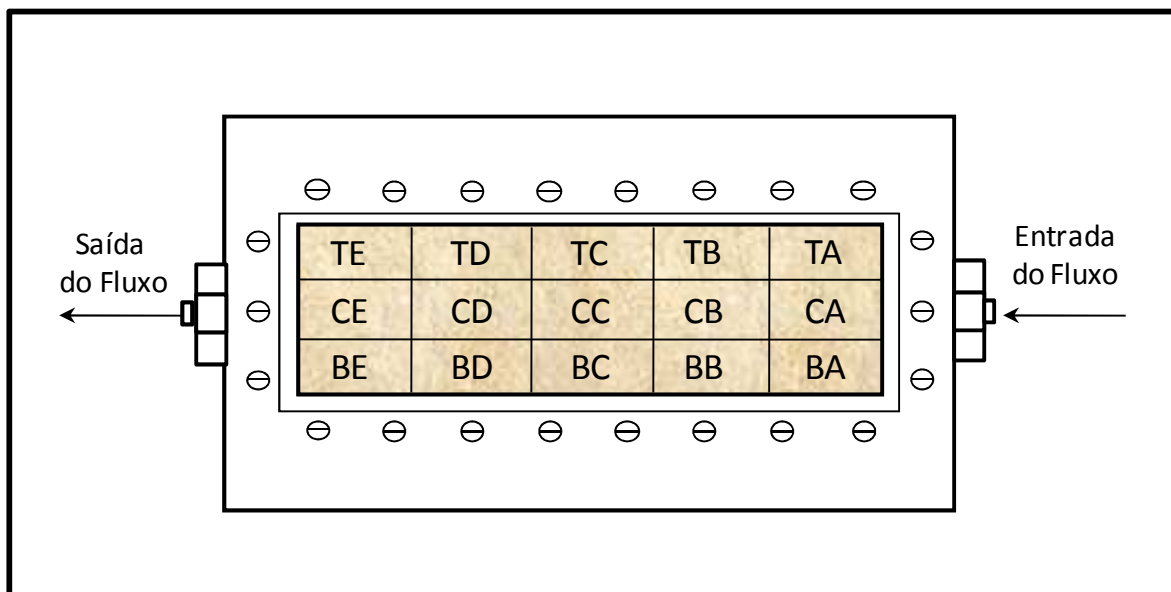


Figura 3.10. Esquema da micro célula reservatório mostrando a separação das 15 frações do arenito, para posterior análise.

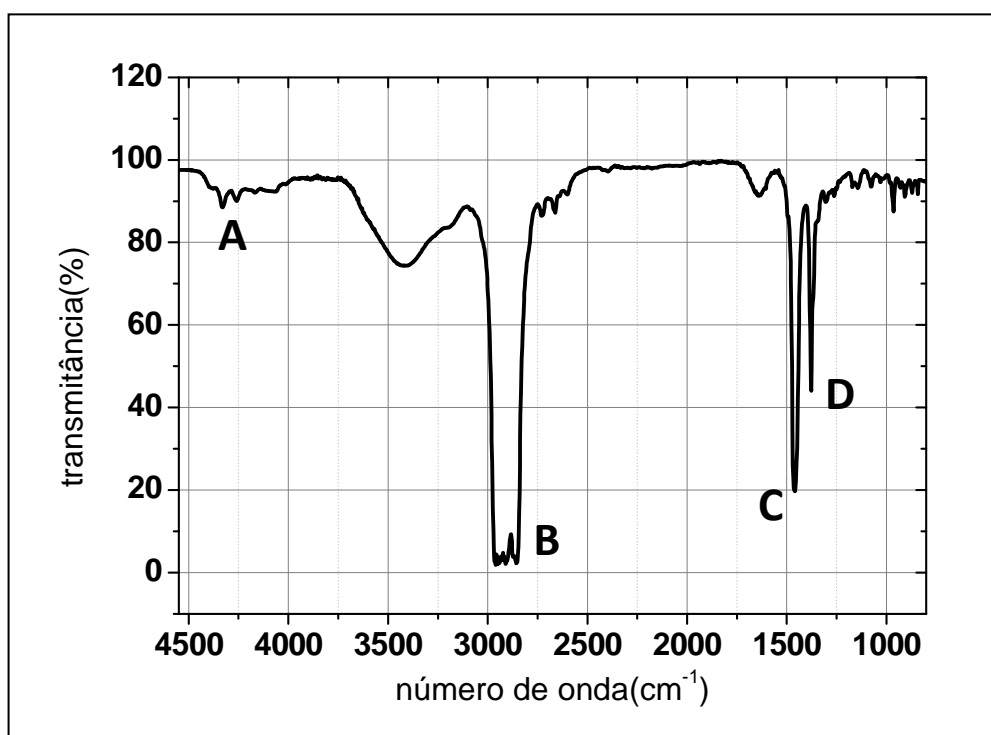


Figura 3.11. FTIR do petróleo injetado com picos característicos de: (A) estiramento e torção de CH_2 de asfalto; (B) deformações simétricas e assimétricas de CH_3 e CH_2 ; (C) deformação angular de CH_2 ; (D) deformação angular de CH_3 .

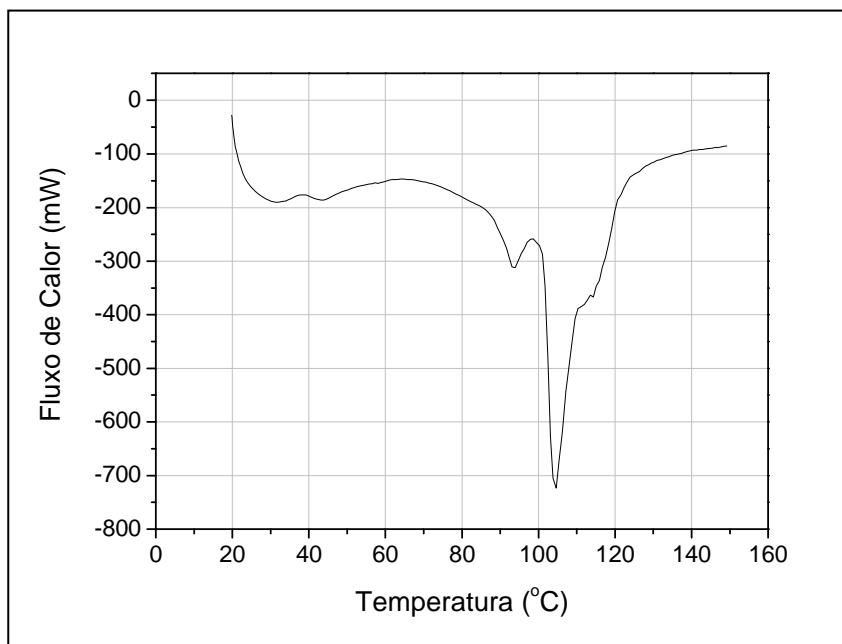


Figura 3.12. Termogramas de DSC do Petróleo Injetado na célula micro-reservatório.

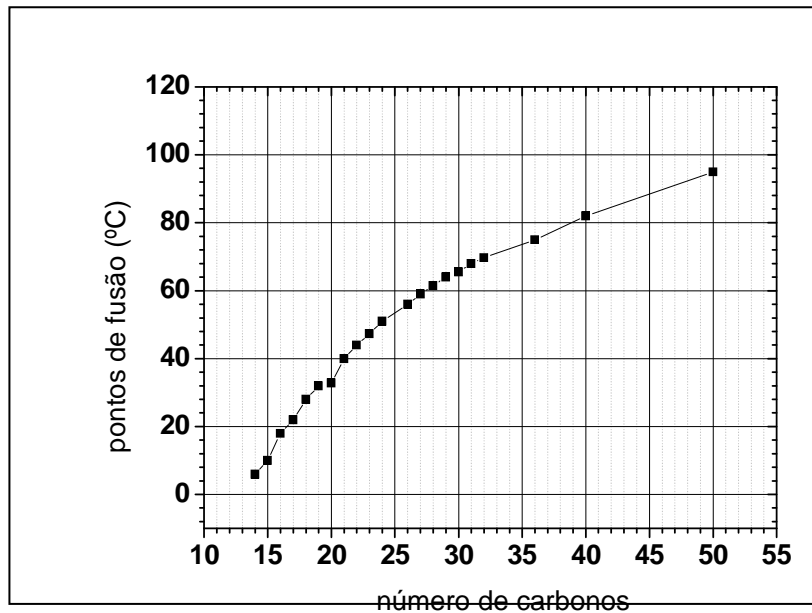


Figura 3.13. Ponto de fusão em função do numero carbono das parafinas.

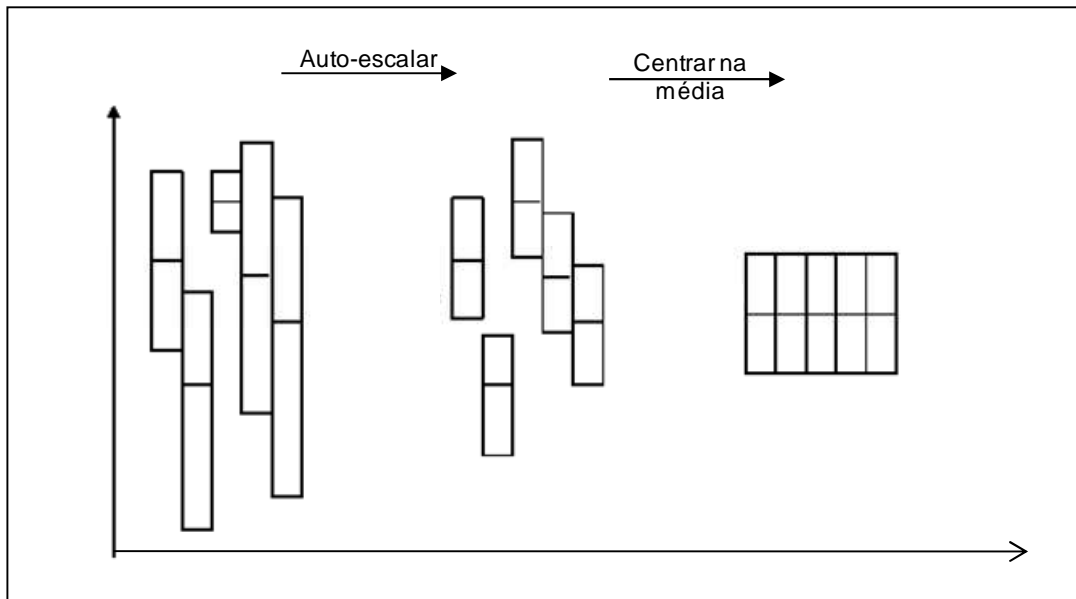


Figura 3.14: Sumário dos principais pré-processamento de dados [Martens 1991].

4. Resultados e Discussões

Após a injeção do petróleo no reservatório, foi feita uma comparação da composição de parafinas entre o petróleo injetado e o petróleo que saiu do reservatório, além de uma análise minuciosa no petróleo remanescente da parte interna do micro-reservatório.

4.1. Fluido dinâmica do petróleo

Durante a injeção de petróleo no micro-reservatório foram adquiridas fotos, Figura 4.1, que mostram inicialmente a formação de caminhos preferenciais da frente de injeção, e com o decorrer do tempo o petróleo tende a apresentar um perfil aproximadamente parabólico. Esse formato pode ser visto como uma tentativa de conter a tensão de fluxo de maneira a minimizar a energia do sistema. Os caminhos preferenciais de escoamento do óleo cru formaram estruturas fractais que podem estar associadas à constituição química do petróleo, ao tipo de arenito e ao grau de compactação. Estudos estão sendo realizados nesse aspecto.

4.2. Petróleo utilizado

O petróleo puro foi analisado utilizando as técnicas de DSC e FTIR.

Analisando curva de DSC (Figura 3.12) pode-se verificar (utilizando a curva padrão demonstrada na Figura 3.13) a presença de parafinas de cadeias longas (acima de 40 carbonos) no petróleo injetado, estando em maior quantidade as parafinas com número médio de 60 carbonos.

Através do FTIR do petróleo injetado (Figura 3.11), observa-se que o petróleo tem sobreposição das bandas para as deformações assimétricas de CH_3 (2900 cm^{-1} e 2872 cm^{-1}) e para deformações simétricas de CH_2 (2926 cm^{-1} e 2853 cm^{-1}) (Figura 3.12B). Porém, nas

regiões de 1467 cm^{-1} (CH_2), Figura 3.11C e 1378 cm^{-1} (CH_3), Figura 3.11D correspondentes à deformação angular [Silverstein, 1972], as bandas não se sobrepõem podendo ser utilizadas como um indicador do grau de ramificação dos hidrocarbonetos presentes no petróleo.

O espectro de FTIR também apresenta estruturas bem definidas, porém menos intensas em torno das frequências de 4252 cm^{-1} e 4230 cm^{-1} (Figura 3.11A), próximas daquelas obtidas por Mullins [Mullins 1990] e atribuídas aos picos de sobreposição de vibrações (estiramento e torção) de grupos CH_2 (4334cm^{-1} e 4262cm^{-1}) de asfaltenos.

4.3. Calibração Experimental

A metodologia que permite utilizar DSC associado ao FTIR para caracterizar o tamanho e o grau de ramificação das cadeias parafínicas foi calibrada utilizando padrões Aldrich de n-parafinas C_{22} (Lot 31k1399) e C_{28} (Lot 111k3444). A presença de um único pico no DSC da parafina C_{22} confirma a presença de apenas um isômero de cadeia linear (Figura 4.2A), o que não ocorre com o padrão da parafina C_{28} . A presença de dois picos no termograma indica que este consiste em dois isômeros com graus de ramificações diferentes (Figura 4.2B). Comparando os FTIRs dos padrões de parafinas é possível confirmar a linearidade da cadeia da parafina C_{22} (Figura 4.2C), enquanto que no espectro da parafina C_{28} (Figura 4.2D) a presença de dois picos de área similares confirmam alto grau de ramificação presentes.

4.4. Injeções

4.4.1. Injeção de Petróleo

Fluidos Produzidos

Durante a injeção de 300mL de petróleo no micro-reservatório, parte do petróleo começou a sair.

Através da análise de DSC verificou-se que o petróleo que saía do micro-reservatório a cada 50 min apresentava progressivamente uma menor concentração de parafinas (Figura 4.3), logo houve um gradiente de velocidade associado à seleção do meio poroso por parafinas que são formadoras de estruturas macrocristalina. À medida que aumentava o volume de petróleo injetado ocorria um acréscimo da concentração de parafinas no micro-reservatório, ou seja, durante a passagem do petróleo sobre o arenito as parafinas foram se aglomerando.

Por FTIR foi possível observar que os espectros das amostras recolhidas na saída do micro-reservatório são semelhantes ao do petróleo injetado, no entanto a razão CH_3/CH_2 (Figura 4.4) diminui progressivamente indicando que as parafinas mais ramificadas foram retidas no reservatório.

Material remanescente no micro-reservatório

Comparando as frações que permaneceram no micro-reservatório apenas injetando petróleo, foi observado por DSC que, de modo geral, a concentração de parafinas diminui à medida que o fluxo de petróleo percorreu o meio poroso. Em algumas regiões este fenômeno não ocorreu devido à presença de caminhos preferenciais formados no arenito e a geometria do micro-reservatório que permite uma redução de velocidade nas suas extremidades (Figura 4.5). Os tamanhos das cadeias são muito semelhantes em todas as regiões, sendo que na base do micro-reservatório é onde se encontra uma maior mistura de tamanhos de parafinas.

Através das razões entre as áreas dos picos CH_3/CH_2 por análise de FTIR avaliou-se o perfil do grau de ramificação das parafinas que permaneceram no micro-reservatório (Figura 4.6). O mapa foi construído calculando-se as áreas dos picos para as 15 seções do meio poroso do micro-reservatório (Figura 3.10). Pelo mapa da relação CH_3/CH_2 (feito pelo software

Microsoft Office Excel, versão 2007) observa-se que a distribuição de parafinas macrocristalinas se dá de acordo com a gravidade sendo crescente do topo para a base o que está de acordo com os dados prévios da literatura [Ozbayoglu e col., 2000].

4.4.2. Injeção do PEO e LAS

O polímero utilizado na recuperação do petróleo foi o polióxido de etileno (PEO). O PEO é um homopolímero, produzido pela polimerização catalítica heterogênea do óxido de etileno, formando uma macromolécula linear de unidade monomérica (-CH₂-CH₂-O-) e grupos terminais R= OH e R'= H (Figura 4.7A). Ele é mais comercialmente importante tipo de poliéter e pode ser usado como agente de dispersão da fibra longa na manufatura do papel, adesivos, como o agente da redução da fricção, lubrificante entre outras aplicações.

Neste experimento foi utilizado o PEO de peso molecular 4.000.000 g/mol da Aldrich 18.946-4, CAS 25322-68-3, com 99% de pureza.

O surfactante utilizado para a recuperação de petróleo foi o linear alquilbenzeno sulfonado de sódio (LAS), CAS 85536-14-7. O LAS é um surfactante aniônico esquematizado na Figura 4.7B, ele é normalmente utilizado na composição de detergentes, xampus, cremes, pesticidas agrícolas, fluidos lubrificantes, além de participar no processamento de metais.

O LAS utilizado foi obtido a partir da cristalização de cerca de 200 mL de detergente líquido comercial (doméstico), sendo que inicialmente foi feita a secagem em fluxo laminar na capela durante cinco dias (com redução para cerca de 1/4 do seu volume inicial) e posterior aquecimento na placa de aquecimento durante 1 hora.

A massa resultante foi dissolvida em 350 mL de água. E usando a composição fornecida pelo fabricante do detergente, a concentração do LAS foi inferior a 31mmol/L (valor acima da concentração micelar crítica, podendo assim formar micelas).

Fluidos Produzidos

Nas amostras coletadas na saída do micro-reservatório no experimento com PEO, pode-se observar uma banda em 3500 cm^{-1} correspondente a estiramento de OH (Figura 4.8 A), e que não é verificada para as amostras coletadas após a injeção de LAS (Figura 4.8B). Esta banda está associada às hidroxilas da estrutura molecular do PEO (Figura 4.9A),

A razão entre as áreas dos picos na região de 1467 cm^{-1} (CH_2) e 1378 cm^{-1} (CH_3) no espectro de FTIR para essas amostras são apresentadas na Figura 4.8. Verifica-se que ocorre uma diminuição da razão CH_3/CH_2 nas amostras coletadas na saída do micro-reservatório, ao comparar com a recuperação após a injeção do PEO em relação ao LAS, indicando que com o LAS as parafinas mais ramificadas estão ficando retidas no meio poroso.

A remoção das parafinas mais ramificadas pelo PEO pode ser atribuída não só à estrutura tridimensional enovelada que este apresenta, mas ao seu alto peso molecular ($4.000.000\text{ gmol}^{-1}$) que permite vários sítios de interação com as parafinas mais ramificadas (Figura 4.9A).

A maior afinidade do LAS com as parafinas lineares pode ser atribuída às parafinas poderem fazer parte da estrutura micelar sem deformar a micela (Figura 4.9B), ao contrário das parafinas ramificadas.

O cálculo de recuperação foi feito utilizando um balanço de massa a partir da quantidade de petróleo que foi deslocada para fora do meio poroso do micro-reservatório, com relação à quantidade que foi inicialmente retida (Equação 3.3), e baseada nesse cálculo o fator de recuperação foi de 40% tanto para o LAS como para o PEO.

Material remanescente no micro-reservatório

A Figura 4.10 apresenta os termogramas de DSC para as 15 seções do micro-reservatório após injeção de LAS. Verifica-se a presença de picos acima de 90°C correspondentes às frações mais pesadas do óleo que ficaram retidas no meio poroso (maiores do que C₄₅). Observa-se ainda que ocorre a distribuição de parafinas lineares mais pesadas na base do micro-reservatório.

O mapa da razão CH₃/CH₂ para o micro-reservatório após injeção de LAS é apresentado na Figura 4.11. Observa-se que as parafinas mais ramificadas ficam retidas no micro-reservatório confirmando a remoção preferencial das parafinas lineares pela ação surfactante devido à formação de micelas (Figura 4.9B). Parafinas ramificadas deformam as micelas, reduzindo a ação surfactante destas. Comparando com a distribuição inicial de petróleo no reservatório, antes da injeção, ainda há distribuição de parafinas mais ramificadas do topo para base, porém reorganizadas.

Para a recuperação com injeção do PEO os dados DSC são apresentados na Figura 4.12. Verifica-se que as parafinas mais pesadas ficam distribuídas no micro-reservatório de maneira uniforme indicando que a formação de caminhos preferenciais não foi tão efetiva quanto na recuperação com a injeção de LAS, sendo que, em algumas regiões, determinadas frações do óleo não eram observadas nos termogramas.

O mapa das razões CH₃/CH₂ obtidos por FTIR para o micro-reservatório após injeção de PEO é apresentado na Figura 4.13. É possível verificar que as parafinas mais lineares ficam retidas no micro-reservatório, diferentemente do que ocorreu com o LAS, confirmando a remoção das parafinas ramificadas. Também não ocorre uma distribuição nítida em função da gravidade indicando um efeito significativo da formação de caminhos preferenciais.

4.4.4. Injeção de Glicerina Técnica

A glicerina técnica (ou glicerol ou propano-1,2,3 triol) é um composto orgânico viscoso, inodoro e higroscópico pertencente à função álcool, com pureza acima de 95%. É produzido principalmente a partir de glicerídeos de óleos e gorduras naturais, e da redução de propileno (como subproduto). Esse produto tem várias aplicações e pode ser utilizada como umectante, pomadas, cosméticos, indústria têxtil, lubrificante entre outros.

Fluidos Produzidos

Por análise de DSC da amostra coletada na saída do micro-reservatório após injeção de glicerina técnica (Figura 4.14A) observa-se um pico intenso em torno de 30°C referente a frações mais leves. Em temperaturas superiores a 100°C, a presença de picos de mudança de fase pode ser atribuída às frações pesadas contendo parafinas com número de carbono superior a C₆₀ (aromáticos e asfaltenos).

A razão das áreas dos picos CH₃/ CH₂ no espectro de FTIR (Figura 4.14B), para essa amostra foi de 0,16, indicando que as parafinas que estão sendo removidas são tanto ramificadas como de cadeias lineares. Porém, as parafinas ramificadas saem em maior quantidade porque são facilmente arrastados devido à alta viscosidade da glicerina (55cP). No entanto a viscosidade não é uma propriedade que distingue a estrutura molecular das parafinas, arrastando lineares e ramificadas, porém são mais removidas as que formam micro cristais (cadeias ramificadas).

Baseando-se no balanço de massa o fator de recuperação foi de 35% com a utilização da glicerina técnica.

Material remanescente no micro-reservatório

Termogramas de DSC são apresentados na Figura 4.15. Observa-se que as frações mais pesadas do óleo cru ficam retidas no micro-reservatório. Isso porque são menos arrastadas por ação viscosa.

O mapa da razão CH_3/CH_2 (Figura 4.16) indica que as parafinas lineares remanescentes ficam preferencialmente retidas na base do micro-reservatório, enquanto que as parafinas ramificadas se concentram no topo, numa organização similar ao petróleo originalmente no micro-reservatório (Figura 4.6), porém com menos parafinas ramificadas.

4.4.5. Injeção de Glicerina Bruta

A glicerina bruta utilizada foi a proveniente da produção do biodiesel de mamona, descrita com maior detalhe no item 2.4 da introdução desse trabalho.

Fluidos Produzidos

Dados da saída da célula micro-reservatório, durante a injeção da glicerina bruta (Figura 4.17), mostraram grande produção do petróleo viscoso. Através da janela da célula micro-reservatório, foi possível observar visualmente o arraste intenso do petróleo. O arenito foi mudando progressivamente de cor, de um marrom muito escuro, quase negro (a cor do petróleo injetado), até um creme claro (a cor do arenito inicialmente empacotado na célula micro-reservatório). Deste modo foi possível observar que a injeção de glicerina bruta praticamente “lavou” o arenito do reservatório (quase não sobrando material no reservatório).

As análises de DSC e FTIR são apresentadas na Figura 4.18A e B. Pode-se observar que o termograma (Figura 4.18A) é semelhante ao obtido após a injeção da glicerina técnica,

apresentando um pico referente às frações mais leves. No entanto, para temperaturas mais altas (acima de 90°C) nota-se que há uma maior quantidade relativa das frações mais pesadas do óleo. Significando que não só a viscosidade está associada ao arraste das parafinas.

Para essa amostra o valor da razão dos picos na região de 1467 cm^{-1} (CH_2) e 1378 cm^{-1} (CH_3) foi de 0,10. Comparando com o valor obtido para amostra coletada após injeção de glicerina técnica (0,16) observa-se que a injeção de glicerina bruta remove os dois tipos de parafinas (lineares e ramificadas).

Baseado no balanço de massa, o fator de recuperação para a glicerina bruta foi de 80%.

Material remanescente no micro-reservatório

Os termogramas de DSC são apresentados (Figura 4.19). Observa-se que ocorre uma remoção significativa das parafinas acima de C_{45} , apesar de existirem alguns depósitos no início do microreservatório. A GB, apesar de ter menor viscosidade do que a glicerina técnica remove ambas as parafinas (lineares e ramificadas) com alta eficiência.

O mapa da razão CH_3/CH_2 (Figura 4.20) mostra uma remoção expressiva do petróleo como um todo e das parafinas tanto ramificadas quanto lineares. Isso pode ser visto por fotografias obtidas durante a injeção da GB (Figura 4.17), onde é possível observar uma zona de transição entre a glicerina bruta e o petróleo com o formato de “cunha”, evidenciando a retirada de parafinas, que formam macrocristais e se depositam na base do micro-reservatório, ou seja, com cadeias lineares.

A remoção mais eficiente das parafinas pela glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel comparada à glicerina técnica pode ser atribuída à combinação da glicerina com as parafinas por intermédio dos ácidos graxos presentes na glicerina bruta.

Isto pode ser atribuído ao fato das parafinas lineares serem mais arrastadas pela ação surfactante das micelas formadas pelos triglicerídeos e ácidos graxos encontrados na glicerina bruta co-produto da produção de biodiesel.

A Tabela 4.1 mostra o fator de recuperação associado a cada tipo de fluido utilizado na injeção da célula micro-reservatório.

4.5. Análises por quimiometria

Depois que as análises por FTIR foram feitas, tratadas e interpretadas para cada fluido de injeção, partiu-se para as análises de PCA e HCA para corroborar a correlação dos resultados obtidos.

A primeira etapa do tratamento dos dados foi a confecção de uma matriz a partir dos espectros de FTIR de todas as injeções realizadas, onde as colunas representavam as variáveis e as linhas as amostras. A Tabela 4.1 mostra a organização das amostras dentro da matriz de dados.

Na segunda etapa é efetuada a análise de componentes principais utilizando algoritmos de Decomposição de Valor Singular – SVD, com os dados previamente auto escalados. As porcentagens de variância obtida para cada componente principal são mostradas na Tabela 4.2.

A primeira componente principal (PC1) é responsável por 72,87% da variância e a segunda (PC2) por 13,1%. PC1 e PC2 juntos são responsáveis por aproximadamente 86% da informação total contida nos dados.

A Figura 4.21 mostra os gráficos dos *scores* no espaço das duas primeiras componentes principais para o conjunto de dados (PC1xPC2).

Os *scores* de PC1xPC2 separam em dois grupos diferentes: o petróleo puro (A) e o petróleo que sofreu recuperação através da injeção dos fluidos, PEO, LAS, GT e GB (B).

PC1 separa os grupos por teor de oxigênio do fluido injetado (sendo que o PEO possui mais oxigênio e o petróleo é essencialmente carbono e hidrogênio), já PC2 separa os grupos pela presença de hidroxilas (OH) em PC2 positivo e ausência de hidroxilas em PC2 negativos.

Para essa análise os gráficos dos *loadings* não puderam ser avaliados devido ao grande número de variáveis, tornando sua interpretação complexa no espaço das componentes principais (Figura 4.22).

Foi feito também um segundo tratamento, onde os dados centrados na média, no qual esperava-se obter melhor resultado, pois por se tratar de um espectro, dá o mesmo peso para todos os picos, mas não foi o que ocorreu. As porcentagens de variância obtida para cada componente principal são mostradas na Tabela 4.3, mas não ocorre uma melhora no tratamento.

Na terceira etapa do tratamento de dados foi feito o HCA (que analisa o grau de similaridade entre o grupo de amostras) e o dendograma foram obtidos através do método do vizinho mais próximo (KNN). As amostras foram separadas em três grupos distintos e classificadas de acordo com o fator de recuperação, Figura 4.23.

O grupo A agrupa as amostras de petróleo puro (que não sofreu recuperação), com uma distância de 32 K do vizinho mais próximo, o grupo B agrupa as amostras de petróleo que tiveram uma recuperação intermediária (35-40%), com distância do vizinho mais próximo de 25 K e o grupo C agrupa as amostras que tiveram um alto fator de recuperação (80%), com distância do vizinho mais próximo de 12.

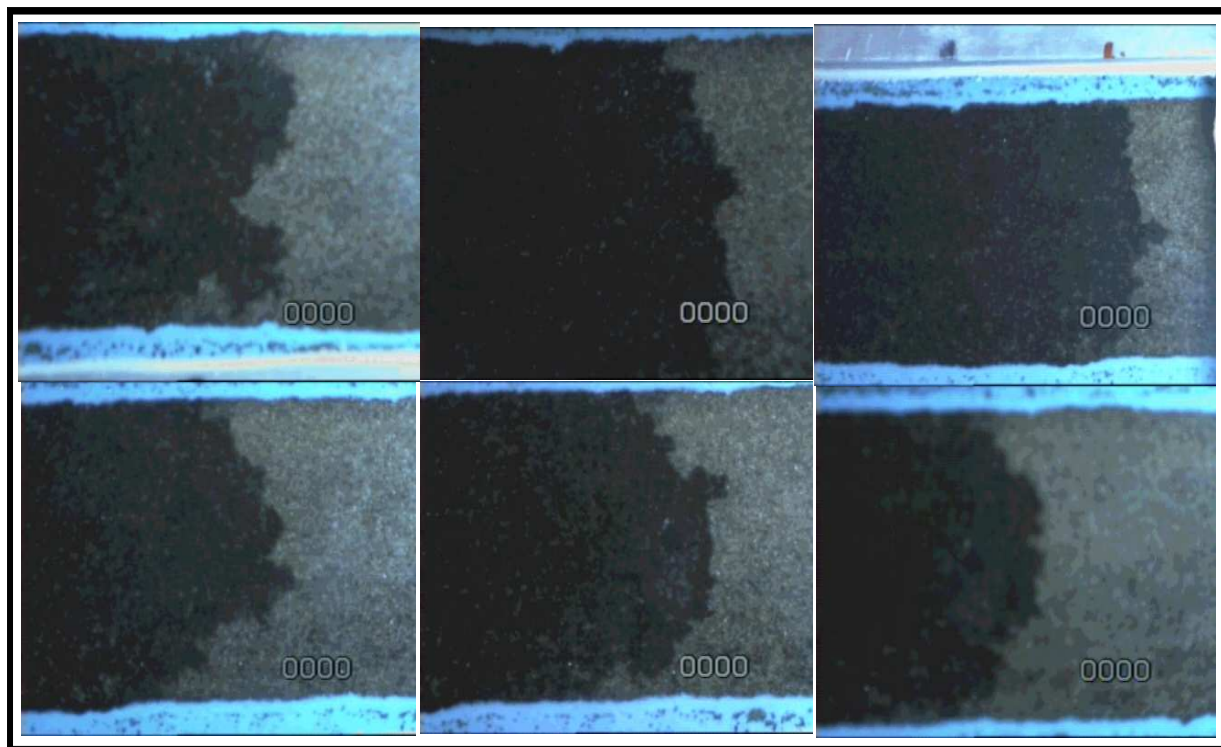


Figura 4.1. Fotos tiradas durante o preenchimento do meio poroso, mostrando a formação de caminhos preferenciais e do perfil parabólico com o decorrer do tempo.

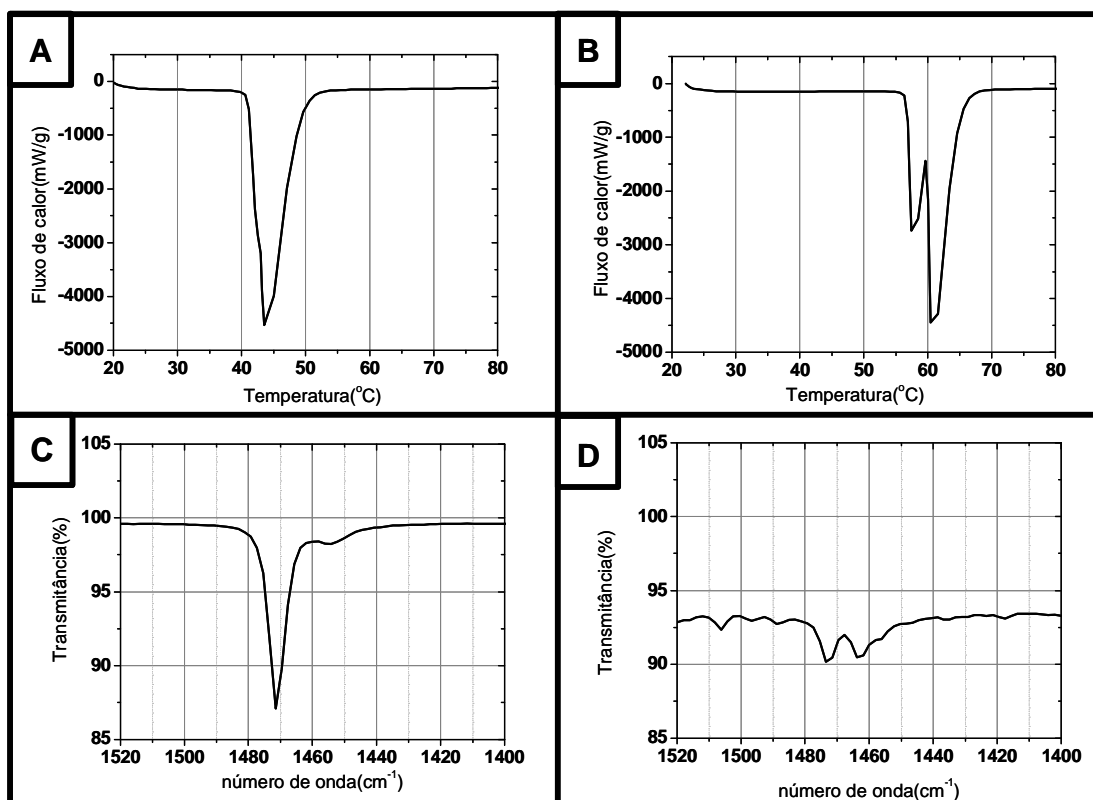


Figura 4.2. Espectros de FTIR dos padrões de parafinas C₂₂ (A) e C₂₈ (B); Termogramas de DSC dos padrões de parafinas C₂₂(C) e C₂₈ (D).

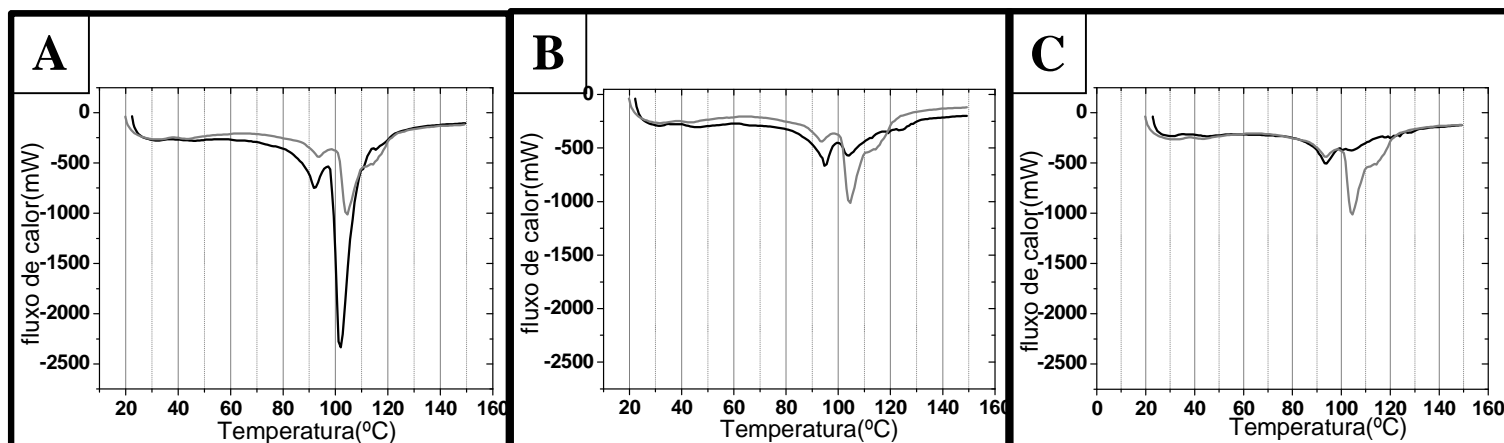


Figura 4.3. Espectro de DSC do petróleo que saiu do micro-reservatório: (A) 50 min de injeção; (B) 100min de injeção; (C) 150 min de injeção (Em cinza, o petróleo injetado; em preto petróleo que saiu do micro-reservatório).

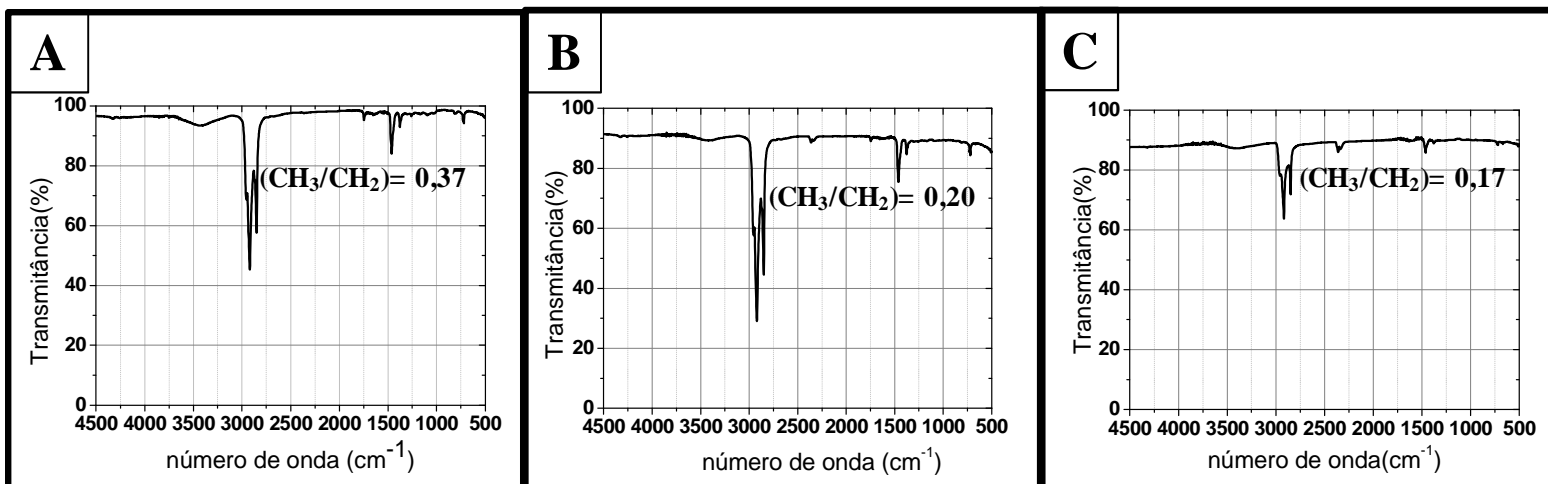


Figura 4.4. Espectro de FTIR do petróleo que saiu o micro-reservatório: (A) 50 min de injeção; (B) 100min de injeção; (C) 150 min de injeção.

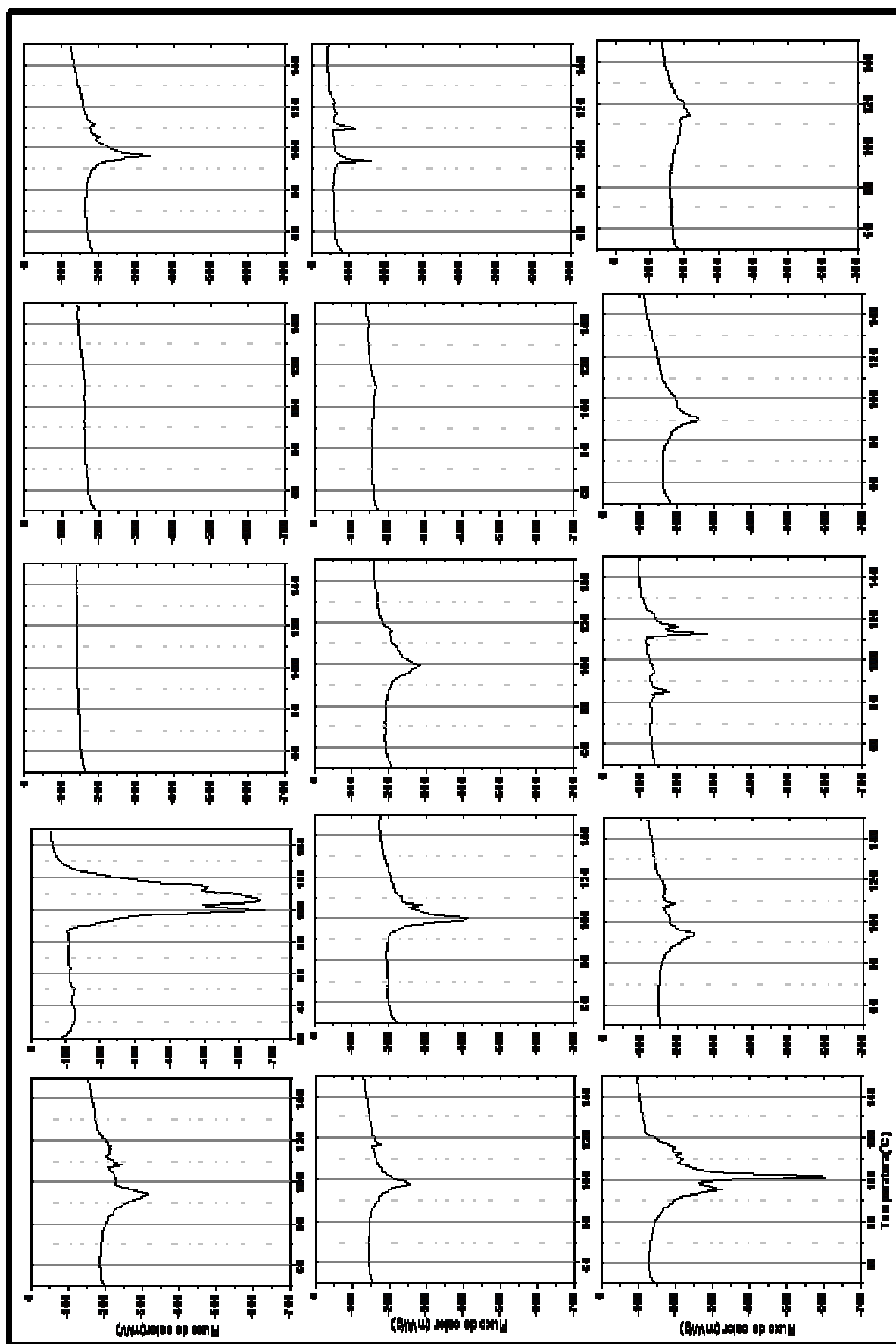


Figura 4.5. Termogramas de DSC para o petróleo injetado que ficou no micro-reservatório na temperatura 60 °C

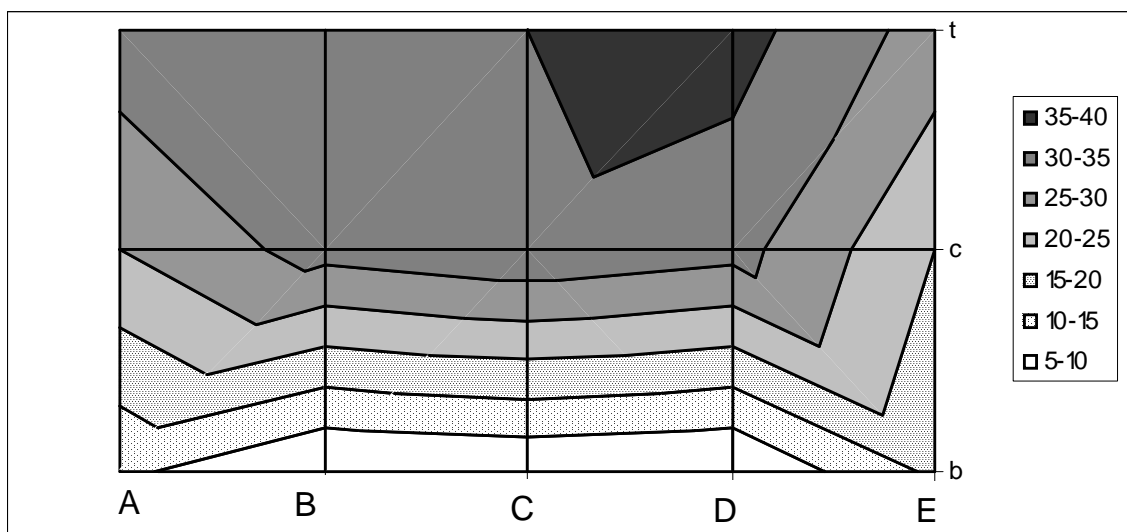


Figura 4.6. Relação em % entre grupos CH₃ e CH₂ de alcanos obtida por FTIR para o petróleo que ainda fica no micro-reservatório antes da injeção para recuperação avançada a 60 °C.

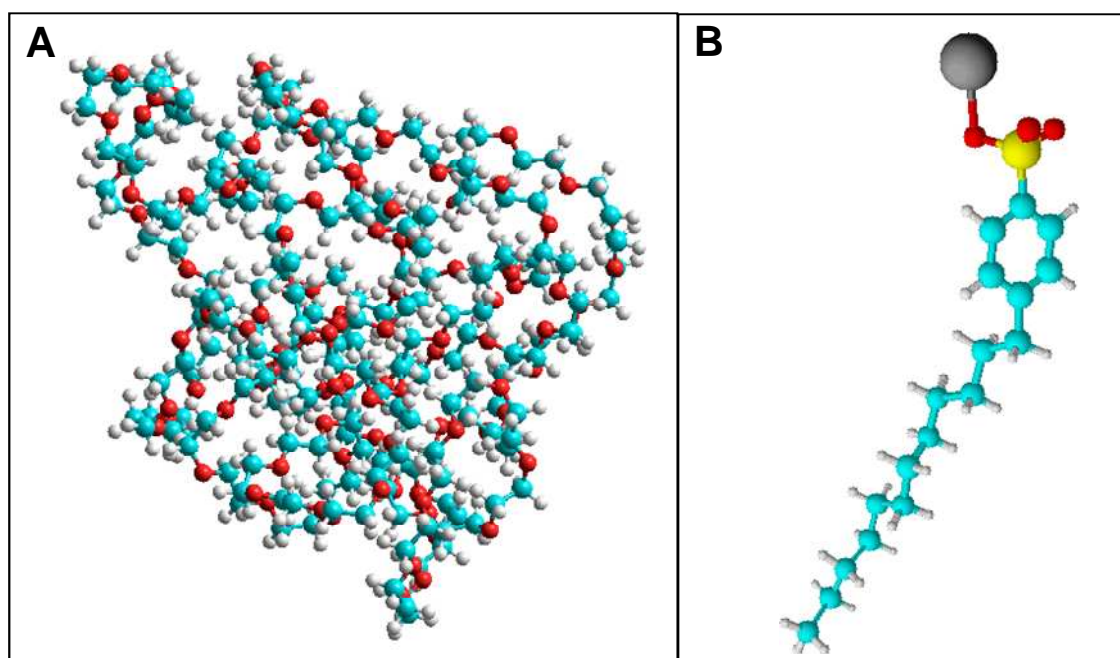


Figura 4.7. (A) Estrutura do polímero PEO (com 100 unidades monoméricas) e (B) do surfactante LAS.

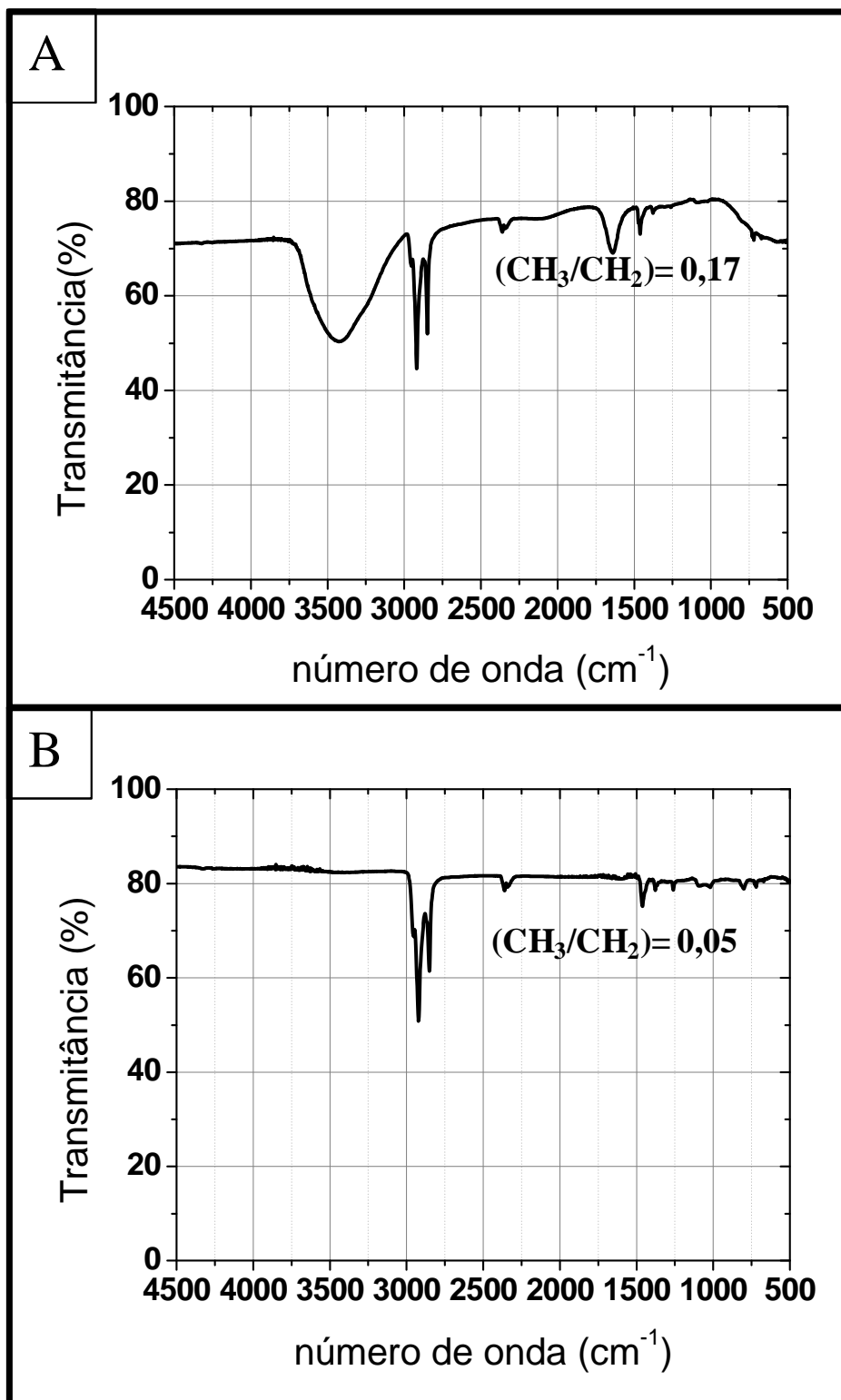


Figura 4.8. FTIR das amostras recolhidas na saída do micro-reservatório; (A) amostras com injeção de PEO; (B) amostras com injeção de LAS.

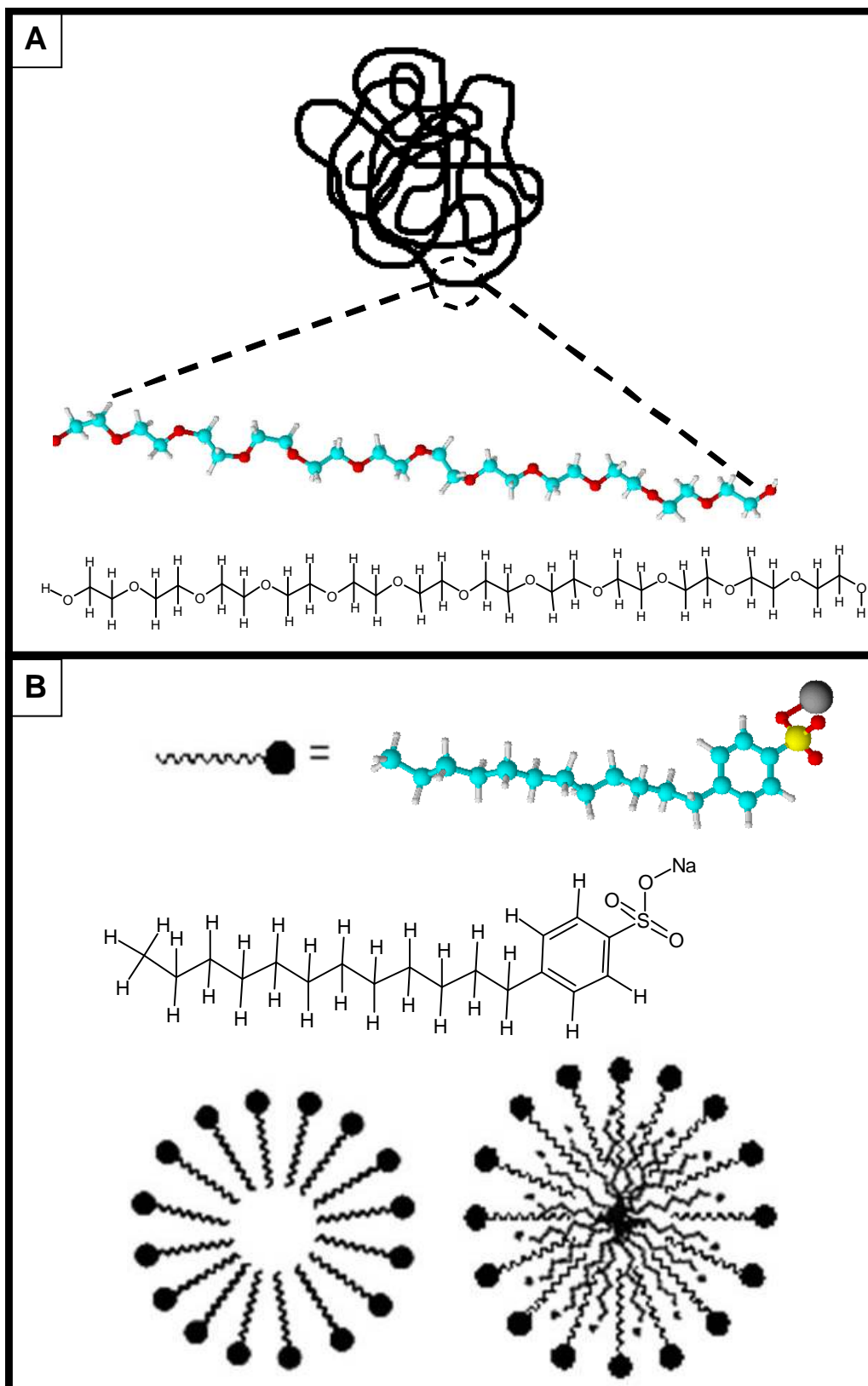


Figura 4.9. Moléculas utilizadas como fluido de recuperação: (A) PEO; (B) LAS. No topo a estrutura molecular e na base, a estrutura enovelada do PEO e a estrutura micelar do LAS (a direita estrutura micelar do LAS com as parafinas lineares no interior).

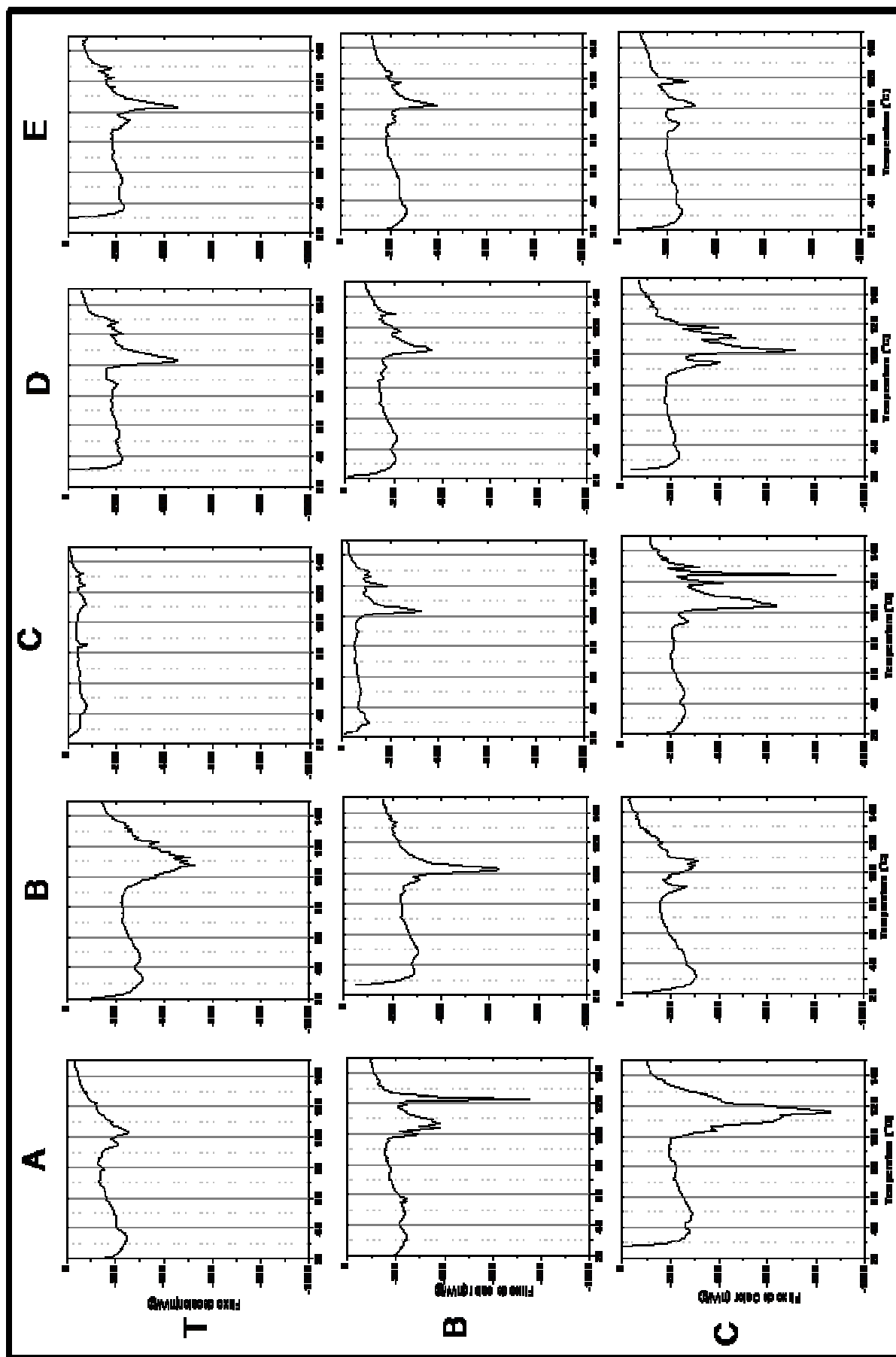


Figura 4.10. Termogramas de DSC para o petróleo que ainda fica no micro-reservatório após injeção de LAS 60 °C.

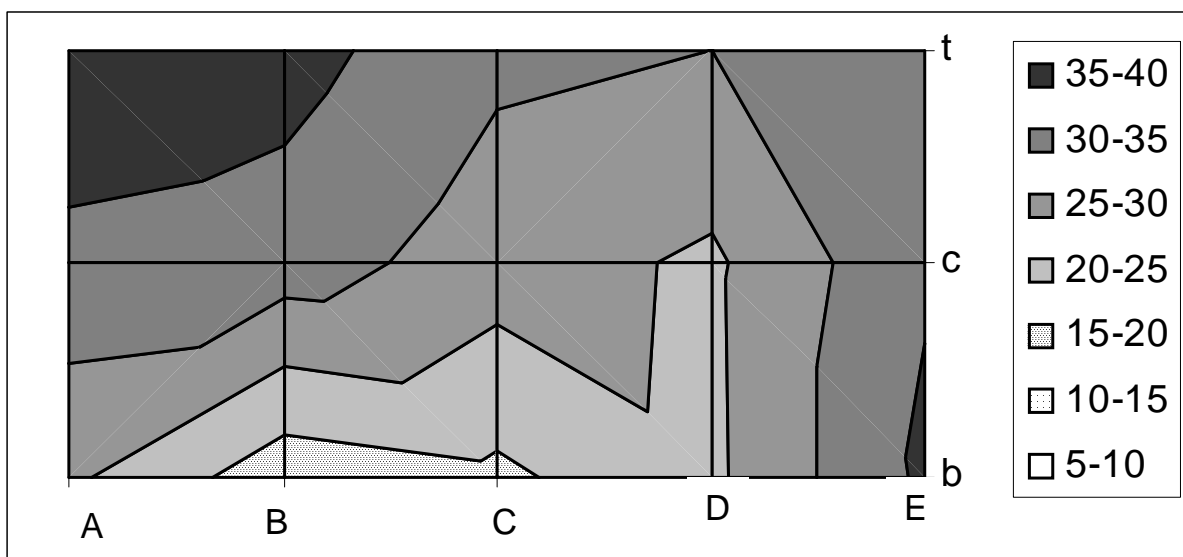


Figura 4.11. Relação em % entre grupos CH₃ e CH₂ de alcanos obtida por FTIR para o experimento com injeção do LAS 60 °C.

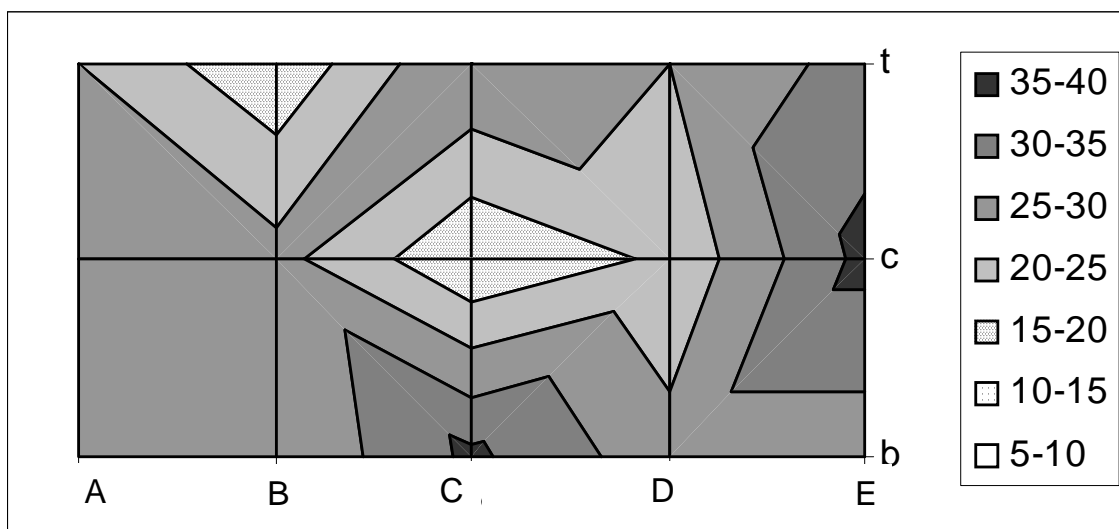


Figura 4.13. Relação em % entre grupos CH₃ e CH₂ de alcanos obtida por FTIR para o experimento com injeção do PEO 60 °C.

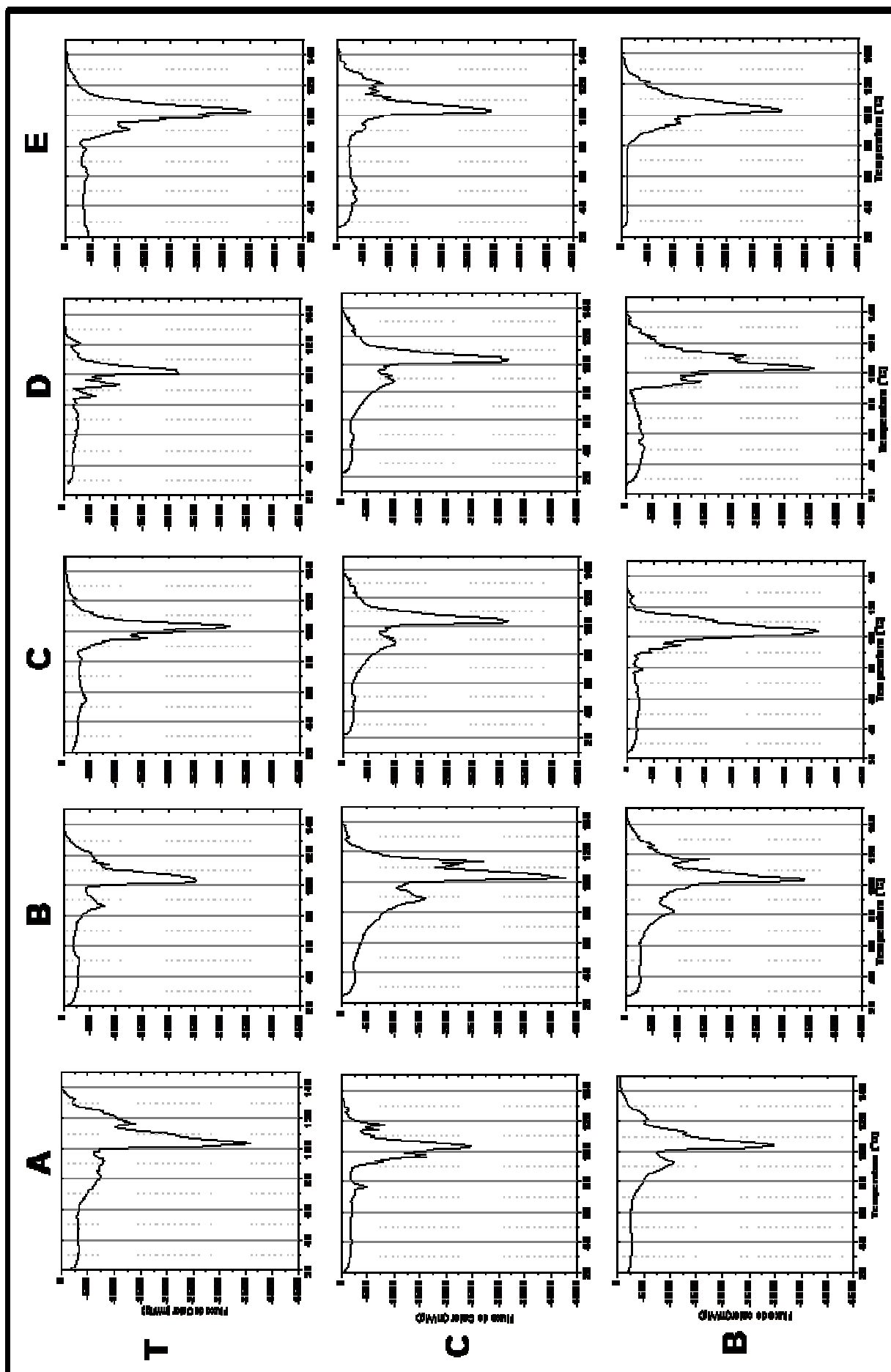


Figura 4.12. Termogramas de DSC para o petróleo que ainda fica no micro-reservatório após injeção de PEO 60 °C.

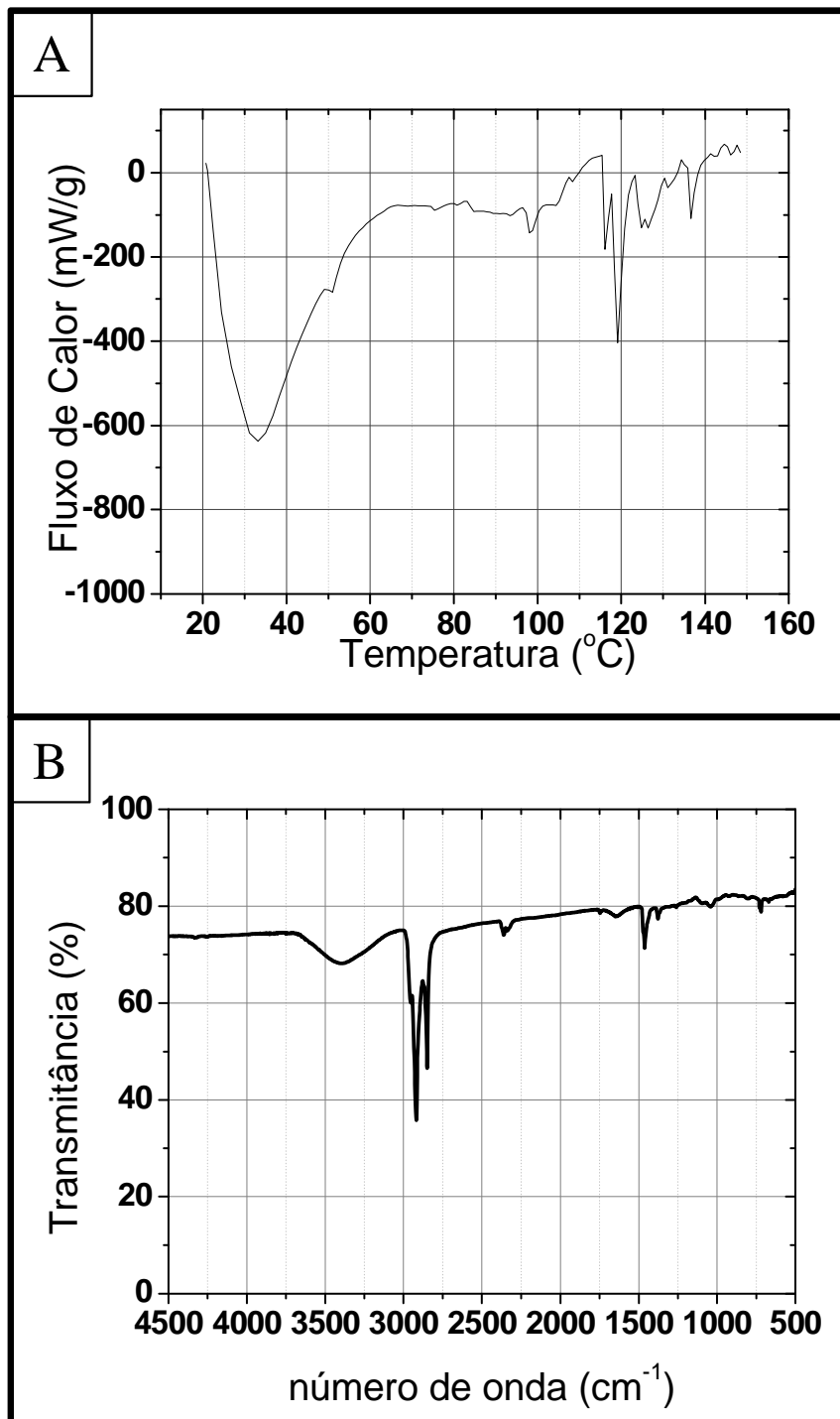


Figura 4.14. (A) DSC da amostra coletada na saída do micro-reservatório após a injeção da glicerina técnica; (B) Espectro de FTIR da amostra coletada na saída do micro-reservatório após a injeção da glicerina técnica.

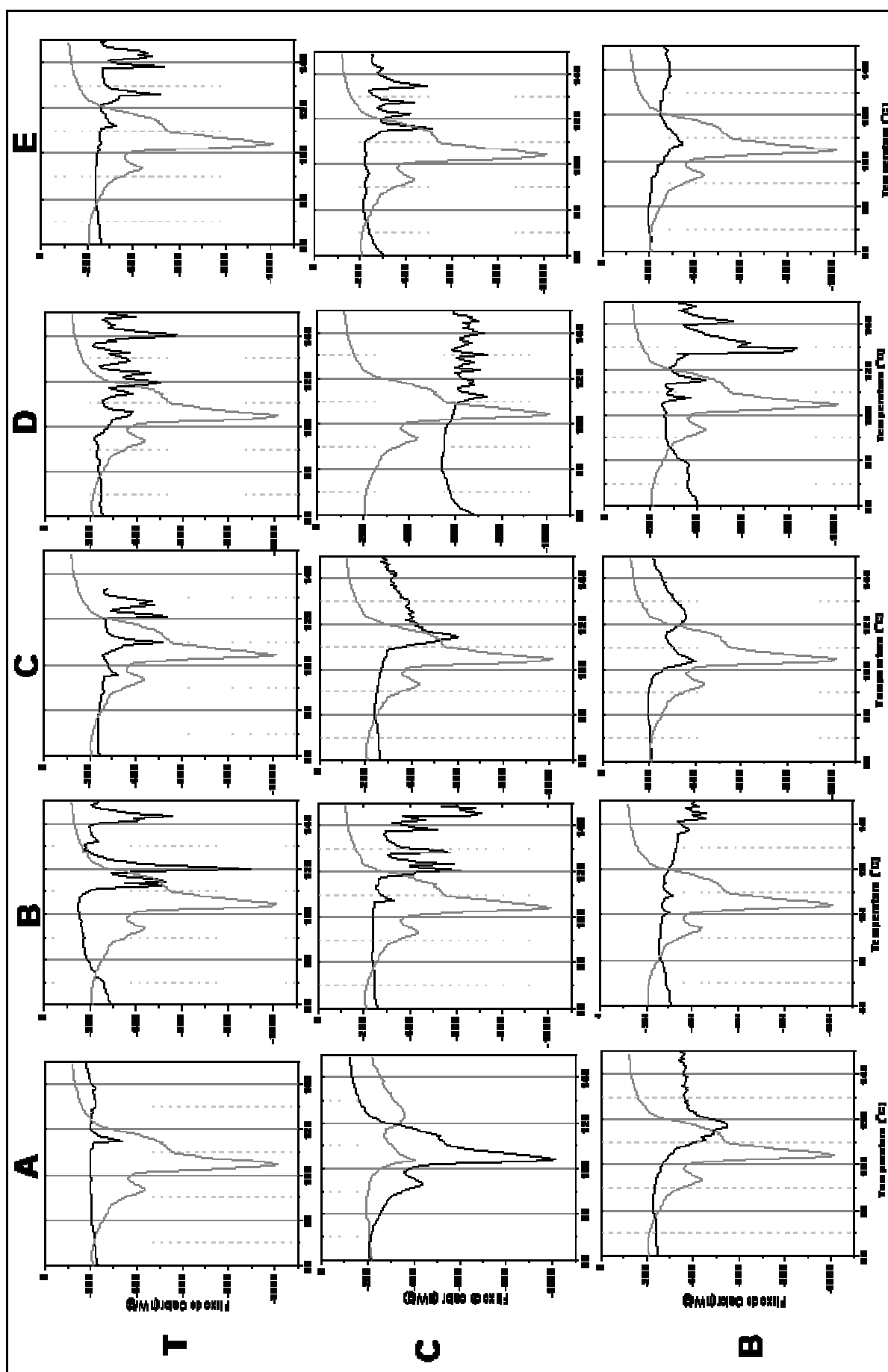


Figura 4.15. Termogramas de DSC para o petróleo que ainda fica no micro-reservatório após injeção de glicerina técnica a 60 °C. Em preto a fração que ainda ficou no microreservatório; em cinza petróleo injetado.

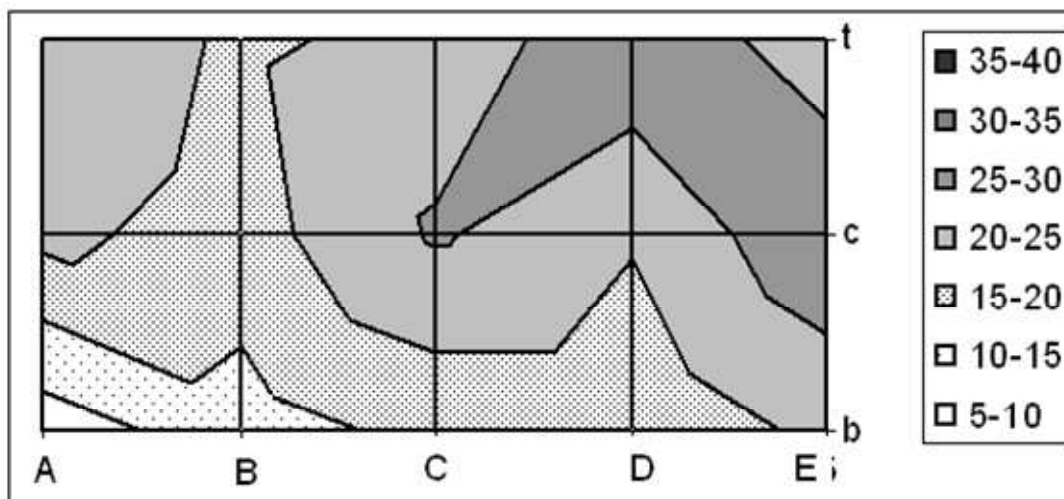


Figura 4.16. Relação em % entre grupos CH_3 e CH_2 de alcanos obtida por FTIR para o experimento com injeção de glicerina técnica a 60°C .

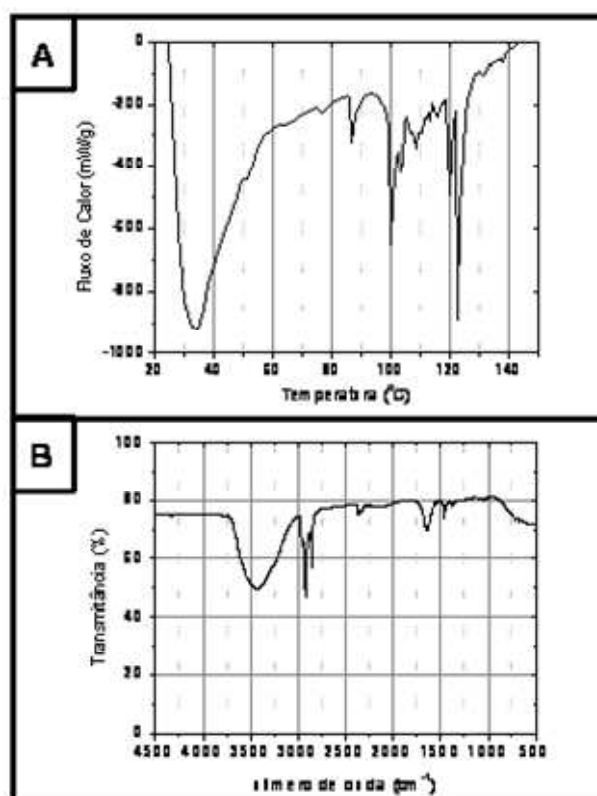


Figura 4.18. (A) DSC da amostra coletada na saída do micro-reservatório após injeção de glicerina bruta da produção de biodiesel; (B) Espectro de FTIR das amostras coletadas na saída do micro-reservatório após injeção de glicerina bruta

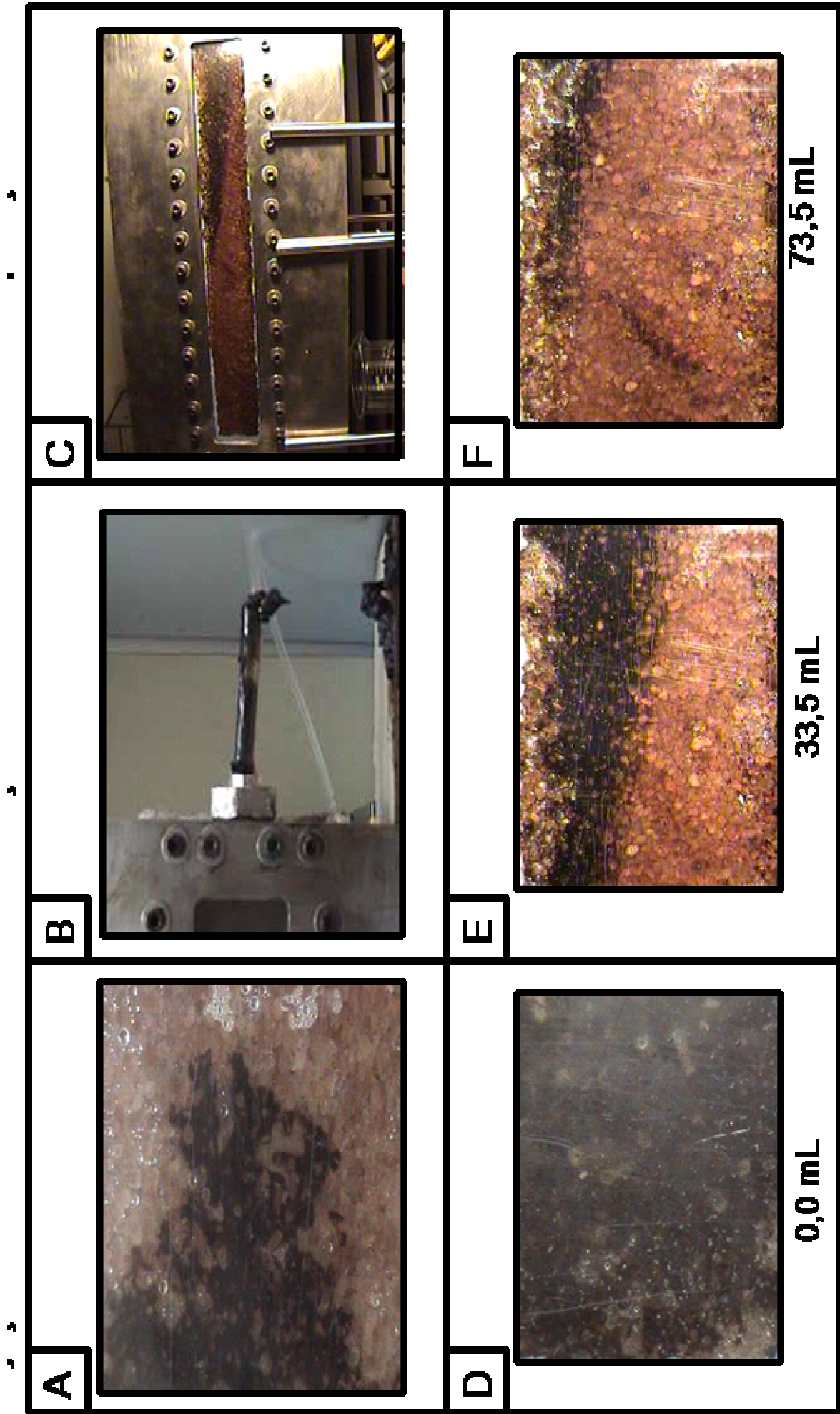


Figura 4.17. Imagens da célula reservatório: (A) Caminhos preferenciais do fluxo de petróleo no meio poroso; (B) saída da célula reservatório; (C) Remoção do petróleo pela injeção de glicerina bruta; (D), (E) e (F) Região ampliada da foto (C) em tempos diferentes.

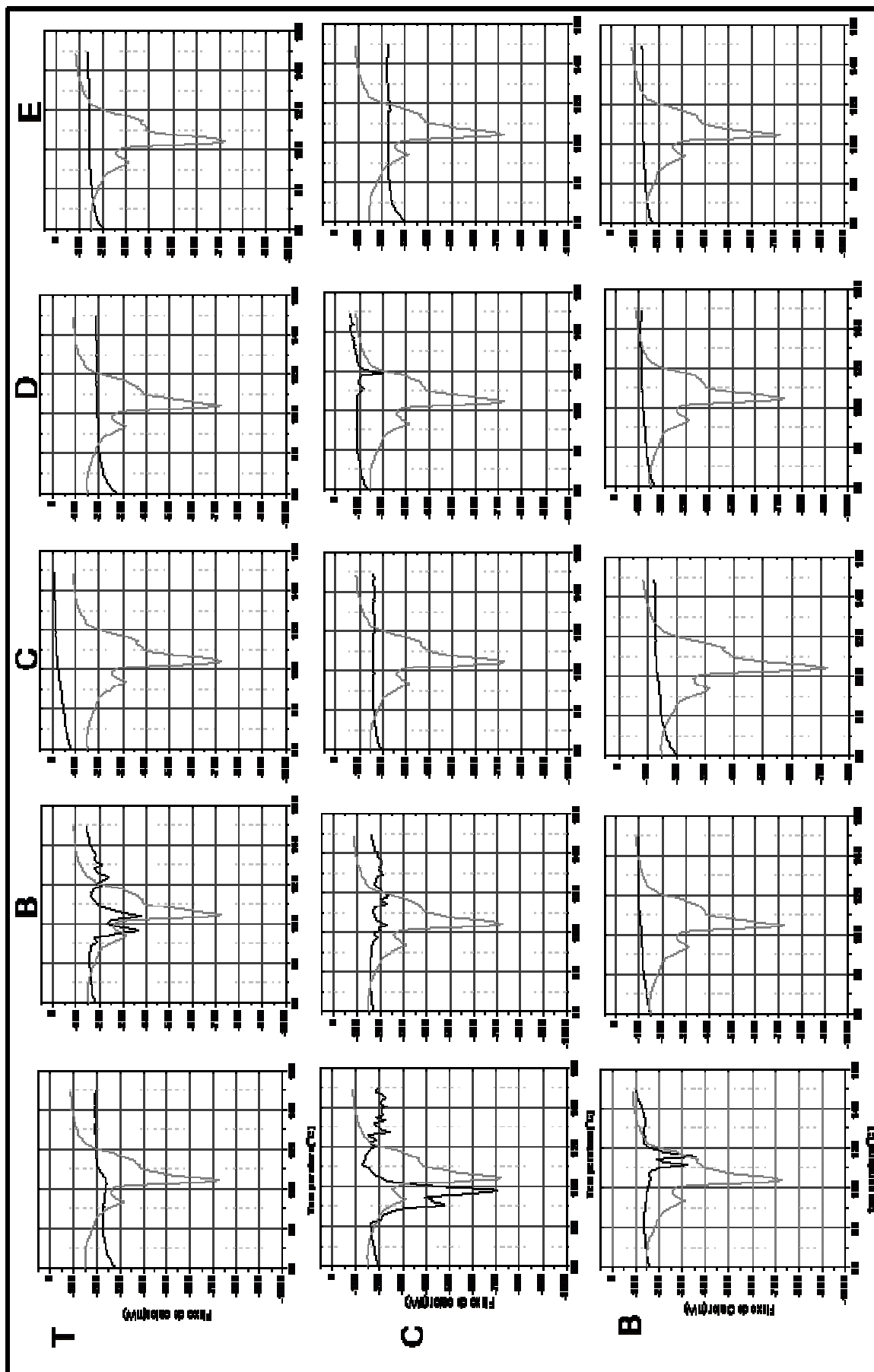


Figura 4.19. Termogramas de DSC para o petróleo que ainda fica no micro-reservatório após injeção de glicerina bruta proveniente da produção biodiesel. Em preto fração que ainda ficou no microreservatório; em cinza petróleo injetado.

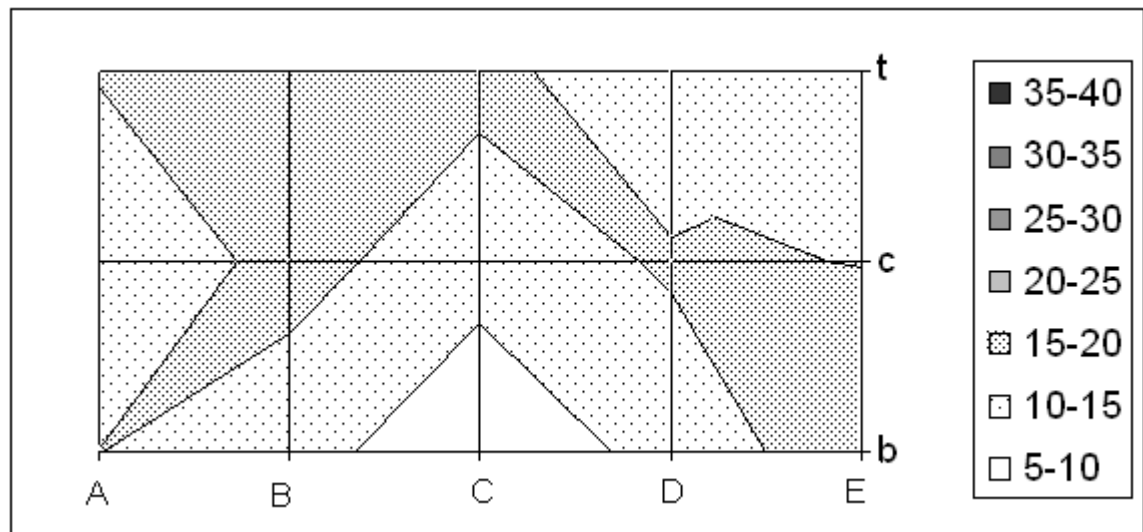


Figura 4.20. Relação em % entre grupos CH_3 e CH_2 de alcanos obtida por FTIR para o experimento com injeção de glicerina bruta a 60°C .

Tabela 4.1. Fator de recuperação associado ao fluido injetado.

| Fluido Injetado | Fator de Recuperação (%) |
|--------------------------------------|--------------------------|
| Polióxido de Etileno (PEO) | 40 |
| Linear Alquilbenzeno Sulfonado (LAS) | 40 |
| Glicerina Técnica (GT) | 35 |
| Glicerina Bruta (GB) | 80 |

Tabela 4.2. Identificação das amostras usada para confecção da matriz de dados para a PCA e o HCA

| Petroleo Puro | | PEO | | LAS | | Glicerina Técnica | | Glicerina Bruta | |
|---------------|----|-----|----|-----|----|-------------------|----|-----------------|----|
| 1 | TA | 16 | TA | 31 | TA | 46 | TA | 61 | TA |
| 2 | TB | 17 | TB | 32 | TB | 47 | TB | 62 | TB |
| 3 | TC | 18 | TC | 33 | TC | 48 | TC | 63 | TC |
| 4 | TD | 19 | TD | 34 | TD | 49 | TD | 64 | TD |
| 5 | TE | 20 | TE | 35 | TE | 50 | TE | 65 | TE |
| 6 | CA | 21 | CA | 36 | CA | 51 | CA | 66 | CA |
| 7 | CB | 22 | CB | 37 | CB | 52 | CB | 67 | CB |
| 8 | CC | 23 | CC | 38 | CC | 53 | CC | 68 | CC |
| 9 | CD | 24 | CD | 39 | CD | 54 | CD | 69 | CD |
| 10 | CE | 25 | CE | 40 | CE | 55 | CE | 70 | CE |
| 11 | BA | 26 | BA | 41 | BA | 56 | BA | 71 | BA |
| 12 | BB | 27 | BB | 42 | BB | 57 | BB | 72 | BB |
| 13 | BC | 28 | BC | 43 | BC | 58 | BC | 73 | BC |
| 14 | BD | 29 | BD | 44 | BD | 59 | BD | 74 | BD |
| 15 | BE | 30 | BE | 45 | BE | 60 | BE | 75 | BE |

Tabela 4.3. Porcentagem de variância obtida por PC (matriz auto-escalada)

| PC | autovalores | % de variância por PC | % de variância total |
|----|--------------------|-----------------------|----------------------|
| 1 | $2,77 \times 10^3$ | 72,87 | 72,87 |
| 2 | $4,98 \times 10^2$ | 13,10 | 85,97 |
| 3 | $1,73 \times 10^2$ | 4,54 | 90,51 |
| 4 | $8,09 \times 10^1$ | 2,13 | 92,64 |
| 5 | $5,04 \times 10^1$ | 1,33 | 93,97 |
| 6 | $2,79 \times 10^1$ | 0,73 | 94,70 |
| 7 | $1,94 \times 10^1$ | 0,51 | 95,21 |
| 8 | $1,52 \times 10^1$ | 0,40 | 95,61 |
| 9 | $1,19 \times 10^1$ | 0,31 | 95,92 |
| 10 | $1,10 \times 10^1$ | 0,29 | 96,21 |
| 11 | $1,02 \times 10^1$ | 0,27 | 96,48 |
| 12 | 9,46 | 0,25 | 96,73 |
| 13 | 8,65 | 0,23 | 96,96 |

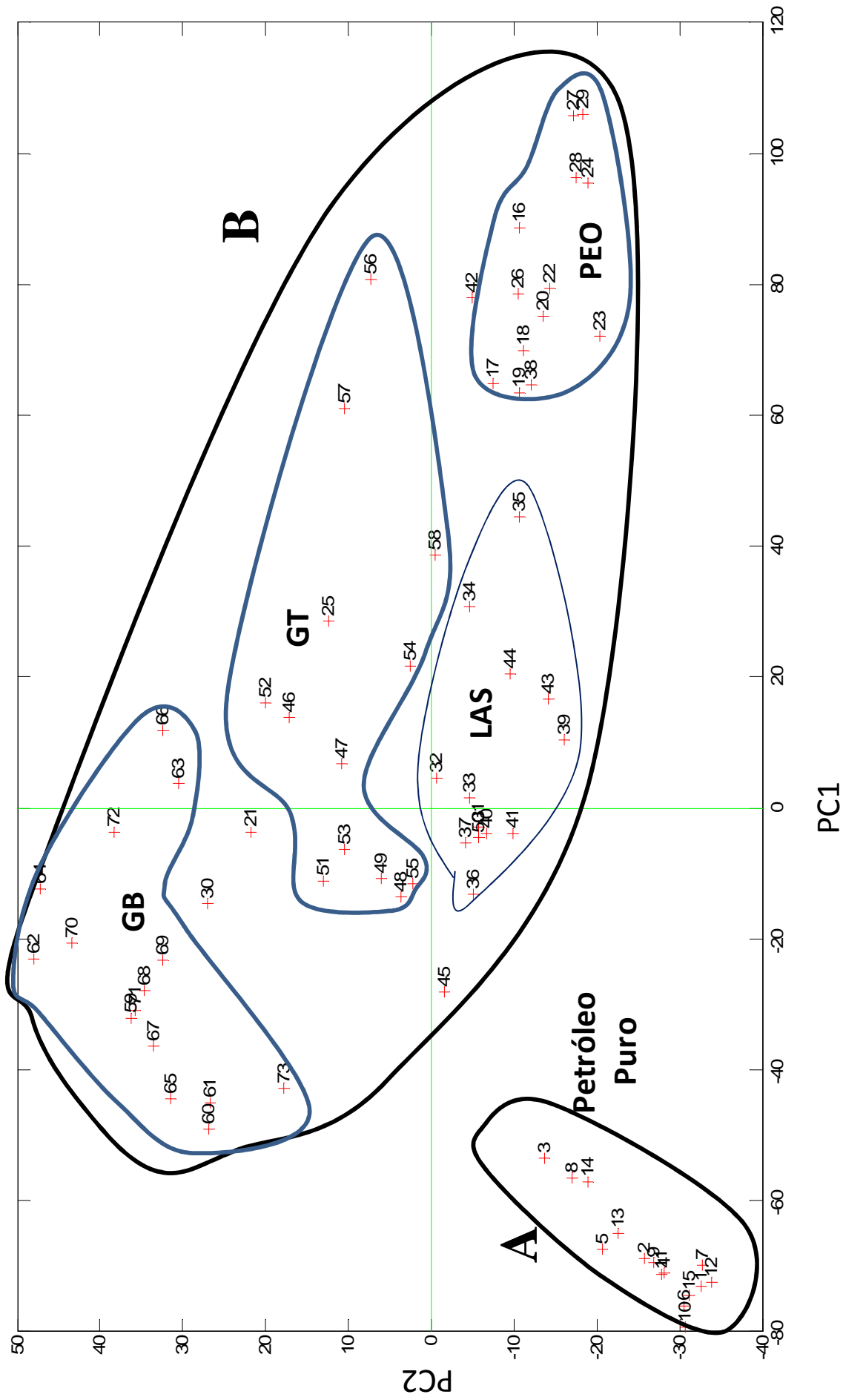


Figura 4.21. Gráfico de *scores* para PC1 x PC2 para a matriz formada a partir das regiões da célula micro-reservatório para todas as corridas.

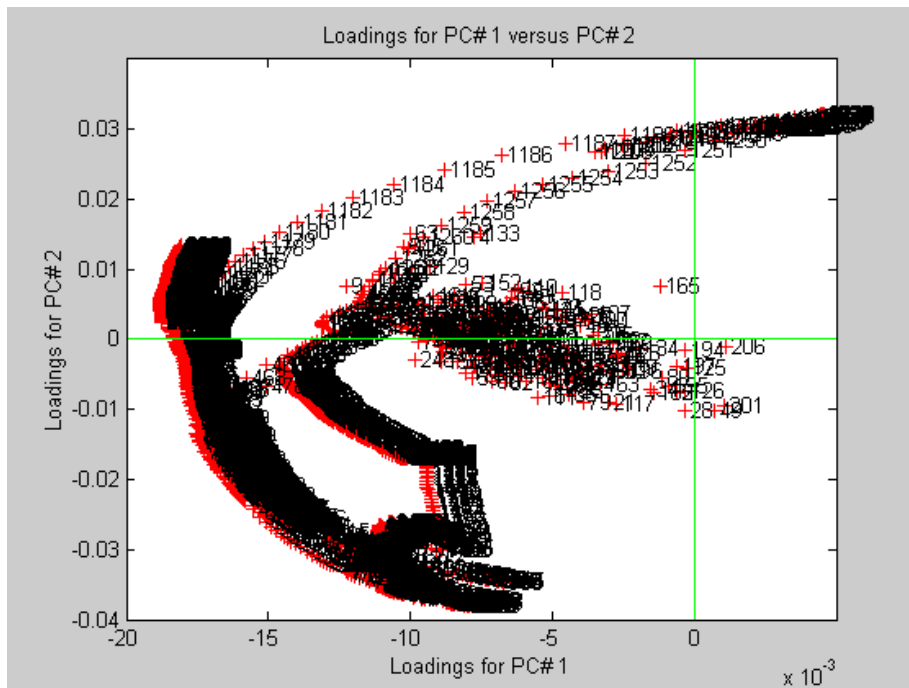


Figura 4.22. Gráficos dos *loadings* para a matriz formada.

Tabela 4.4. Porcentagem de variância obtida por PC (matriz centrada na media)

| PC | autovalores | % de variância por PC | % de variância total |
|----|--------------------|-----------------------|----------------------|
| 1 | $5,65 \times 10^6$ | 34,00 | 34,00 |
| 2 | $1,53 \times 10^6$ | 9,21 | 43,21 |
| 3 | $8,51 \times 10^5$ | 5,12 | 48,33 |
| 4 | $7,06 \times 10^5$ | 4,25 | 52,58 |
| 5 | $5,63 \times 10^5$ | 3,39 | 55,97 |
| 6 | $5,20 \times 10^5$ | 3,12 | 59,09 |
| 7 | $5,11 \times 10^5$ | 3,07 | 62,16 |
| 8 | $4,70 \times 10^5$ | 2,82 | 64,98 |
| 9 | $4,03 \times 10^5$ | 2,42 | 67,40 |
| 10 | $3,84 \times 10^5$ | 2,31 | 69,71 |
| 11 | $3,48 \times 10^5$ | 2,09 | 71,80 |
| 12 | $2,26 \times 10^5$ | 1,96 | 73,76 |
| 13 | $2,97 \times 10^5$ | 1,78 | 75,54 |

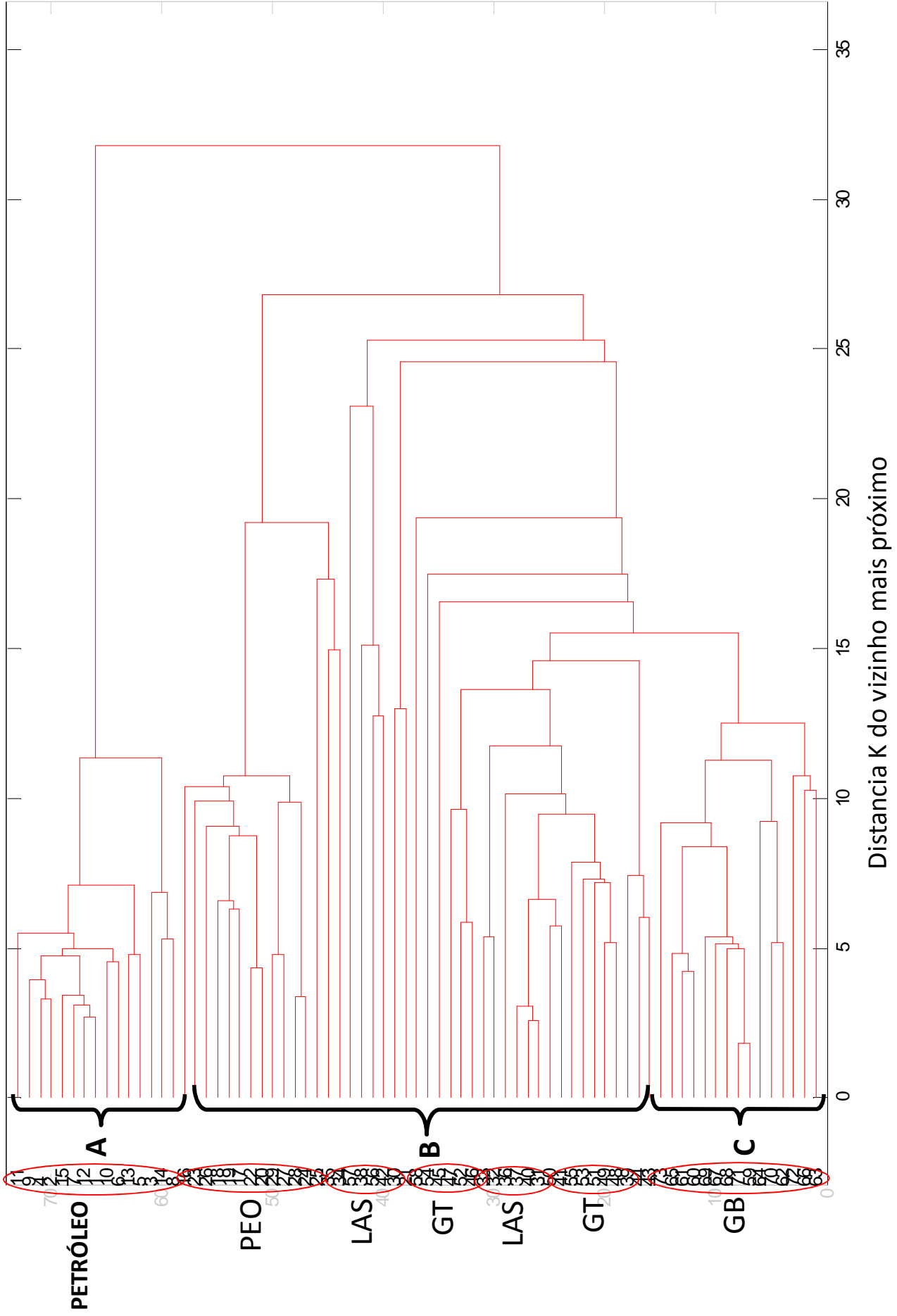


Figura 4.23. Gráfico do dendrograma (HCA) da matriz formada a partir das regiões da célula micro-reservatório para todas as corridas.

5.0. Conclusão

O sistema de injeção desenvolvido possui comportamento satisfatório, e a injeção dos fluidos de recuperação geraram resultados semelhantes aos descritos pela literatura. Com a injeção do petróleo, o próprio reservatório como meio poroso seleciona as parafinas ramificadas e mantém as parafinas lineares principalmente na base, devido à ação da gravidade.

A injeção de PEO e LAS mostrou comportamento distinto com relação à seleção das parafinas, (PEO retira parafinas mais ramificadas enquanto o LAS retira as mais lineares) apesar do fator de recuperação ser o mesmo (40%), e isso deve estar associado a sua estrutura molecular.

As injeções da glicerina técnica e da glicerina bruta tiveram fator de recuperação bastante distinto (35% e 80% respectivamente), apesar de possuírem composição química semelhante.

A glicerina bruta devido as suas impurezas pode está agindo como uma solução ASP, onde: o álcali seria proveniente do catalisador que não reagiu durante a produção do biodiesel, o surfactante seria formado no reservatório, através da reação da base com os ácidos graxos presentes no petróleo (fatores que influenciam na diminuição da tensão interfacial entre a água-óleo-reservatório), e a característica de polímero seria devido à alta viscosidade da GB, aumentando assim a eficiência de varrido. Além da presença de alcoóis intermediários da produção do biodiesel (monoglicéridios e diglicérideos), e do resíduo de biodiesel de mamona (com ésteres com hidroxilas reativas), agindo como co-surfactante, e formando micro emulsões que solubiliza mais o petróleo.

Os resultados obtidos pela aplicação de métodos de reconhecimento de padrões aplicadas nas amostras de petróleo se mostraram bastante coerentes, sendo possível separar grupos de acordo com a composição química do fluido de recuperação (através do PCA), e identificar grupos similares de acordo como fator de recuperação (pelo HCA).

6.0 Referências Bibliográficas

[Alves 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, 2 Congresso Brasileiro de Mamona, **2006**.

[Aoudia 2006] Aoudia, M., Al-Shibli, M. N., Al-Kasimi, L.H., Al-Maamari, R., Al-Bemani, A., *Journal of Surfactantes and Detergentes*, **2006**, 9, 287.

[Babadagli 2006] Babadagli, T., Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide, **2006**, 261.

[Bock 1987] Bock, J., Pace, S., Schulz, D., US PI 4709759, 1987.

[Bai 2008] Bai, Y., Li, J., Li, Q., *Transp. Porous Med*, **2008**, 73, 21.

[Bouças 2007] Bouças, C; Glicerina de biodiesel inunda mercado no país e derruba preços. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com> > Acesso em: 07/05/2009.

[Camargo 2003] Camargo, A. J., Honório, K. M., Mercadante, R., Molfetta, F. A., Alves, C. N., Silva, A. B. F., *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 5, 809.

[Canter 1982a] Canter, N. H., Robbins, M. L., Baker, E. G., US PI 4353806, 1982.

[Canter 1982b] Canter, N. H., Robbins, M. L., Baker, E. G., US PI 4360061, 1982.

[Carrero 2007] Carrero, E., Queipo, N. V., Pintos, S., Zerpa, L., E., *Journal of Petroleum Science & Engineering*, **2006**, 58, 30.

[Chen 2006] Chen, G., Ying, M., Li, W.; Enzymatic Conversion of Waste Cooking Oils Into Alternative Fuel – Biodiesel; *Applied Biochemistry and Biotechnology*; Vol. 129–132, **2006**.

[Correia 2002] Correia, D.Z., França, F.P., “Recuperação de Petróleo influência da salinidade no comportamento reológico e no sinergismo de polímeros para recuperação avançada de petróleo”, *Revista TN Petróleo*, n° 48, **2002**.

[Desbène 1987] Desbène, P. L., Desmazières, B., Even, V., Basselier, J. J., Minssieux, L., analysis of non-ionic surfactants used in tertiary oil recovery, **1987**, *Chromatographia*, vol 24, 857.

[Diniz 2005] Diniz, G.; De coadjuvante a protagonista. Disponível em:<http://www.cienciahoje.uol.com.br/3973> Acesso em: 13/05/2008.

[Dong 2009] Dong, M., Ma, S., Liu, Q., *Fuel*, **2009**, 88, 1049.

[Duraya 2007] Duraya, B., Anazi, A.; Enhanced Oil Recovery Techniques and Nitrogen Injection, *CSEG Recorder*, **2007**, 28.

[Encinar 2002] Encinar, J. M., Gonzalez, J. F., Rodriguez, J. J., Tejedor, A.; Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with Ethanol, *Energy & Fuels* **2002**, 16, 443-450.

[Ferreira 2004] Ferreira, S. L. C., Santos, W. N. L., Quintella, C. M., Barros Neto, B., Bosque-Sendra, J. M. *Talanta*, **2004**, 63, 1061.

[Ferrari 2005] Ferrari, R.A.; Oliveira, V.D.; Scabio, A.; *Química Nova*, **2005**, 28 (1), 19.

[Geladi 2008] Geladi P., *Chemometr. Intell. Lab.* **2008**, 91, 99.

[Georgogianni 2007] 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.

[Hosoda, 1988] - Hosoda, S.; *Polymer Journal* ,**1988**, 20,383

[Jack e col., 1985] - Jack,T.R., Lee, E.; J. Anaerobic gas production from oil J. *Int. Bioresources*, **1985**, 1, 167.

[Jang 2007] Jang, Y. H.; Blanco, M.; Creek, J.; Tang, Y. C.; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 13173-13179.

[Kern, 1992] - Kern, R.; Dassonville, E.; *Journal of Crystal Growth*, **1992**, 116, 203.

- [Kiralj 2006] Kiralj, R., Ferreira, M. M.C., *J. Chemometrics*, **2006**, 20, 247.
- [Lake 1989] LAKE, L., W., *Enhanced Oil Recovery*, University of Texas at Austin, Prentice Hall, New Jersey, **1989**.
- [Lakatos 2008] Lakatos, I., Lakatos-Szabó, J., *Int. J. Oil, Gas and Coal Technology*, **2008**, 1, 46.
- [Lavine 1997] Lavine, B. K. *Encyclopedia of Analytical Chemistry – Clustering and Clasification of Analytical Data*, Jonh Wiley & Sons: New York, **1997**
- [Lazar e col., 1999] - Lazar, I.; Voicu, A.; Nicolescu, C.; Mucenica, D.; Dobrota, S.; Petrisor, I.G.; Stefanescu, M.; Sandulescu, L.; *J. Pet. Sci. Eng.*, **1999**, 22, 161.
- [Lockhart 1998] Lockhart, T. P., Borgarello, E., *Surfactants and Surfactant Application*, **1998**, 109,49.
- [Luczynski 2002] Luczynski, E., Os Condicionantes para o Abandono das Plataformas Offshore após o Encerramento da Produção, Tese de M.Sc., Universidade de São Paulo USP, São Paulo, SP, **2002**.
- [Martens 1991] Martens, H.; Naes, T. in “Multivariate Calibration”; John Wiley & Sons; Chichester, **1991**.
- [McGill 1978] Mc Gill, J. R., Kowalski, B. R., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1978**, 18, 52.
- [Merve 2004] Merve, C., Filiz K., Optimization of Base-Catalyzed Transesterification Reation of Used Cooking Oil, *Energy & Fuels* (**2004**), 18, 1888-1895.
- [Misra, e col., 1995] - Misra,S., Baruah, S., Singh, K.; *SPE Production & Facilities*, **1995**, 10 (1), 50.
- [Mothé 2006] Mothé, C. G., Correia, D. Z., França, F.P., Riga, A. T., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2006**, 85, 31.
- [Mullins, 1990] – Mullins, O.C.; *Anal. Chem.*, **1990**, 62 (5), 508.

[Naviera 2007] NAVIERA, L.P., Simulação de Reservatório de Petróleo Utilizando o Método de Elementos Finitos para Recuperação de Campos Maduros e Marginais, Tese de MSc, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, **2007**

[Ogunniyi 2006] Ogunniyi, D.S. Castor oil: A vital industrial raw material, *Bioresource Technology*, v.97, p. 1086-1091, **2006**.

[Prates 2004] Prates, J. P., “Campos Marginais e Produtores Independentes de Petróleo e Gás”, Expetro Consultoria, Rio de Janeiro, RJ, Agosto **2004**.

[Prukop 1994] Prukop, G., US PI 5401425, 1994

[Quintella 2007] 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. *Energ. Fuel*. **2007**, 21, 2311-2316.

[Quintella, 2004] - Quintella, C.M., Musse, A.P.S.; Boletim Técnico da Petrobrás, **2004**, 47(1).

[Quintella, 2005] - Quintella, C.M, Lima, A. M. V.; Boletim Técnico da Petrobrás, **2005**.

[Quintella e col., 1996] - Quin, J.W., Qui, G.R., Han, D.L., Yang, S.L.; *Fuel*, **1996**, 75, 161.

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

[Sampaio 2004] Sampaio, A. “Seminário Recursos Energéticos do Brasil: Petróleo, Gás, Urânio e Carvão”, Clube de Engenharia, Rio de Janeiro,RJ, Brasil,2004

[Sanches, 1991] - Sanches, C. P.; Boletim Técnico da Petrobrás, Rio de Janeiro, **1991**, 34(2), 101.

[Sena 2007] Sena , M. M., Freitas, C.B., Silva, L.C.,Pérez, C. N., de Paula, O. Y., *Quim. Nova*, **2007**, 30, 75.

[Silverstein, 1972] - Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos; Guanabara Koogan; Rio de Janeiro, **1979**.

[Soliman,1999] Soliman, M.Y., East, L., and Gorell, S.: "Reservoir Conformance Approach and Management Practices for Improved Recovery Opportunities: Process and Case History," **1999** SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Caracas, Venezuela, April 21-23.

[Souza 2002] SOUZA, L. P., Estudo sobre tomada de decisão em projetos de rejuvenescimento de campos petrolíferos maduros, Tese de Msc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, **2002**

[Stiefel 2009] Stiefel, S., Dassori, G., Simulation of Biodiesel Production through Transesterification of Vegetable Oils; Industrial & Engineering Chemistry. Research. **2009**, 48, 1068–1071.

[Teixeira, e col., 1998] - Teixeira, M.A. G; Pessoa, F.L.P., Boletim Técnico da Petrobrás, Rio de Janeiro, **1998**, 41(I / 2),87.

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

[Zamith 2005] ZAMITH, M.R.M.A., A nova Economia Institucional e as Atividades de Exploração e Produção Onshore de Petróleo e Gás Natural em Campos Maduros no Brasil, Tese de D.S.c., Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, **2005**.

[Zhang 2005] Zhang, S., Yan, J., Qi, H., Luan, J., Qiao, W., Li, Z., *Journal of Petroleum Science & Engineering*, **2005**, 47,117.