

2. Conceitos Fundamentais

Este capítulo apresenta uma revisão de alguns conceitos básicos; fundamentais para o entendimento dos experimentos realizados. Inicialmente é apresentada uma breve definição de emulsões e exposição de alguns fatores que influenciam no seu processo de desestabilização. Em seguida, realiza-se uma descrição detalhada de algumas propriedades macroscópicas e escoamento em meios porosos. Posteriormente, é apresentada uma breve revisão bibliográfica relacionada a micromodelos e sua utilização em estudos de escoamento bifásico.

2.1. Emulsões

Uma dispersão é um sistema de duas fases no qual uma fase encontrasse dispersa em uma segunda fase, chamada de contínua. Existem diferentes tipos de dispersões que podem ser produzidas tendo um líquido como fase contínua, de acordo com os componentes da fase dispersa: espumas, emulsões, suspensões.

As emulsões são geralmente classificadas de duas formas: a primeira em relação ao tipo de emulsão, definida pelo componente da fase dispersa e da fase contínua e a segunda em relação a sua estabilidade. O principal fator envolvido na estabilização das emulsões é o agente interfacial, que contribui para tornar a emulsão mais estável, pois interpõe-se entre a fase dispersa e a fase contínua, retardando a probabilidade da coalescência das gotas. Tratam-se de sistemas instáveis sendo necessário um considerável aporte de energia para obtê-las, geralmente energia mecânica (Prisma *et al.*, 1995, Lachman, 2001, Martina, 2005).

2.1.1. Tipos de Emulsões

As emulsões geralmente podem ser classificadas em três tipos principais: água em óleo (A/O); óleo em água (O/A); múltiplas ou complexas (A/O/A e

O/A/O). A Figura 2.1 ilustra os diferentes tipos de emulsão, considerando duas formas de emulsões múltiplas.

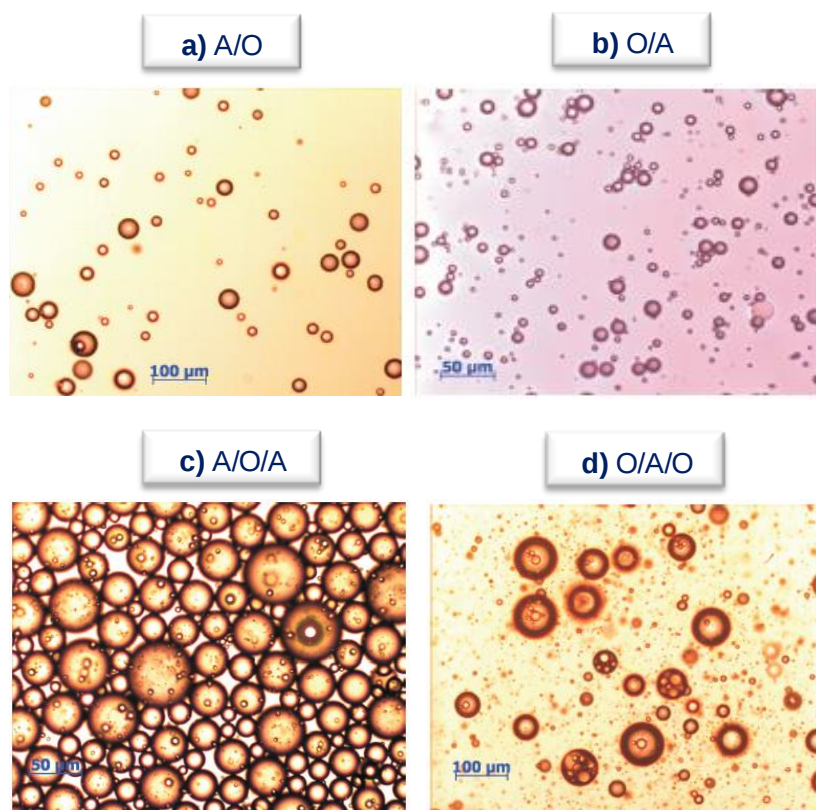


Figura 2. 1 Tipos de emulsões em um sistema água e óleo (Miranda, 2010).

Nas emulsões O/A, gotículas de óleo estão dispersas numa fase contínua de água (Figura 2.1.b) e nas emulsões tipo A/O as gotas de água se apresentam dispersas na fase contínua de óleo (Figura 2.1.a). Em particular, a produção de petróleo geralmente ocorre com formação de emulsões A/O; já as emulsões O/A são denominadas como emulsões inversas. (Thomas et al., 2004).

As emulsões conhecidas como múltiplas ou multiestágio são aquelas que possuem gotinhas de óleo dispersas em água com tamanho suficientemente grande para incorporar pequenas gotículas de água no seu interior (A/O/A), Figura 2.1.c. Podem ser também emulsões com gotas de água dispersas em óleo contendo em seu interior gotículas de óleo (O/A/O), Figura 2.1.d (Myers, 1999).

Em muitas operações as emulsões A/O e O/A podem se transformar em emulsões múltiplas em função da agitação do sistema, sendo que quanto mais perturbado o sistema mais rápido esta emulsão pode ser formada. As emulsões

múltiplas são mais estáveis que as emulsões A/O e O/A, dificultando assim sua separação (Kokal, 2002).

2.1.2. Surfactante

Geralmente, para que as emulsões apresentem uma estabilidade razoável, adiciona-se ao sistema uma substância capaz de conferir estabilidade química, os surfactantes. O agente emulsionante, que tem como função facilitar a emulsificação e estabilizar as emulsões, possui estrutura anfipática, ou anfifílica, suas moléculas apresentam uma parte hidrofóbica, ou seja; uma região apolar que apresenta repulsão pela água e atração pelo óleo, e uma parte hidrofílica, região polar que apresenta atração pela água e repulsão pelo óleo – de forma que o mesmo seja capaz de formar uma ponte estável entre a fase oleosa (apolar) e aquosa (polar), unindo-as de forma estável (Figura 2.2).

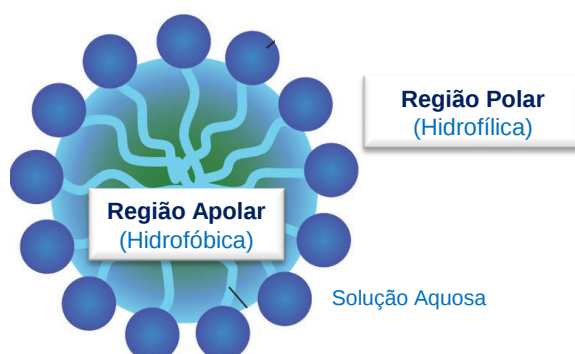


Figura 2. 2 Representação da molécula do surfactante. www.sciencelearn.gov.nz

Os surfactantes atuam na interface entre as fases líquidas (impedindo que ocorra a agregação), formando um filme interfacial, o que diminui a tensão interfacial, favorecendo a dispersão das gotas e estabilização da emulsão (Sharma, 1983), conforme mostrado na Figura 2.3.

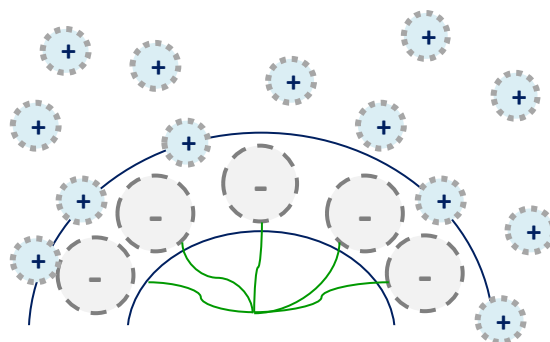


Figura 2. 3 Filme interfacial de surfactante.

Do ponto de vista puramente termodinâmico, dois líquidos puros imiscíveis não podem formar uma emulsão estável sem a presença de forças que estabilizem essa emulsão. Isto é decorrente da tendência natural do sistema líquido-líquido se separar para reduzir a sua energia livre de Gibbs, ou seja, a emulsão é naturalmente levada à coalescência das gotas, com a consequente redução da área interfacial e da energia livre de Gibbs do sistema.

Segundo Myers (1999), o estabilizante utilizado deve satisfazer duas funções principais:

- Diminuição da tensão interfacial (σ); o que leva à diminuição na energia livre interfacial.
- Retardamento do processo de coalescência das gotas e separação das fases.

Na segunda função, o aditivo deve formar um tipo de filme ou barreira para a nova interface líquido-líquido, prevenindo ou retardando a coalescência e a floculação das gotas (Myers, 1999).

Segundo Gomez *et al.* (2005), as micelas são agregados moleculares que possuem ambas as regiões estruturais: hidrofílica e hidrofóbica que se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de uma certa concentração, denominada de *concentração micelar crítica (CMC)*. Abaixo da CMC o tensoativo está, predominantemente, na forma de monômeros. Quando a concentração está acima da CMC passa a existir um equilíbrio entre monômeros e micelas, conforme esquematizado na Figura 2.4.

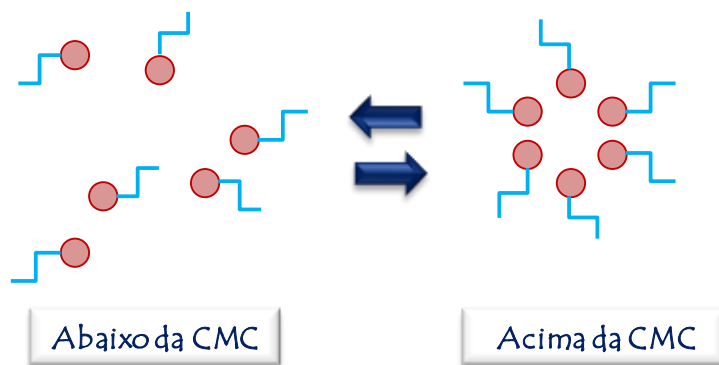


Figura 2. 4 Formação do agregado micelar.

A formação do agregado micelar leva o surfactante a uma situação onde os grupos hidrofílicos estão muito próximos, gerando uma repulsão eletrostática que se opõe ao processo de micelização. Dessa forma, íons de carga contrária são atraídos para as proximidades da superfície das partículas coloidais, enquanto íons de mesma carga são repelidos. (Rosa, 2002).

O balanço entre as duas porções moleculares com características opostas dessas substâncias é denominado equilíbrio hidrófilo-lipófilo (EHL). Este representa um sistema de classificação dos tensoativos, tendo como base os parâmetros de solubilidade desses compostos em solventes polares e/ou apolares.

O equilíbrio hidrófilo-lipófilo (EHL) de um agente emulsificador é uma propriedade importante no processo de emulsificação, pois determina o tipo de emulsão que este agente tende a produzir. Uma escala numérica adimensional, proposta por Griffin, de valores entre 1 e 20 é usada para descrever a natureza do agente tensoativo, sendo que os valores de EHL aumentam de acordo com o caráter hidrofílico da molécula. Agentes emulsificadores de baixo EHL tendem a formar emulsões A/O e de alto EHL formam emulsões O/A.

2.1.3. Estabilidade das Emulsões

A estabilidade das emulsões constitui o seu ponto mais crítico. Do ponto de vista termodinâmico, só se considera uma emulsão estável no caso de o número e o tamanho das gotículas da fase interna, por unidade de volume de fase contínua, se mantiverem constantes ao longo do tempo. Isso indicaria que não se produzem modificações no valor energético do sistema nem na sua área interfacial.

De acordo com Shaw (1975), existem diversos processos físicos que contribuem na desestabilização de uma emulsão, entre os quais, a formação de creme, a agregação, coalescência das gotículas, a inversão de fases, a difusão molecular e a relação do volume das fases. A Figura 2.5 apresenta que caracteriza esse processos de instabilidade:

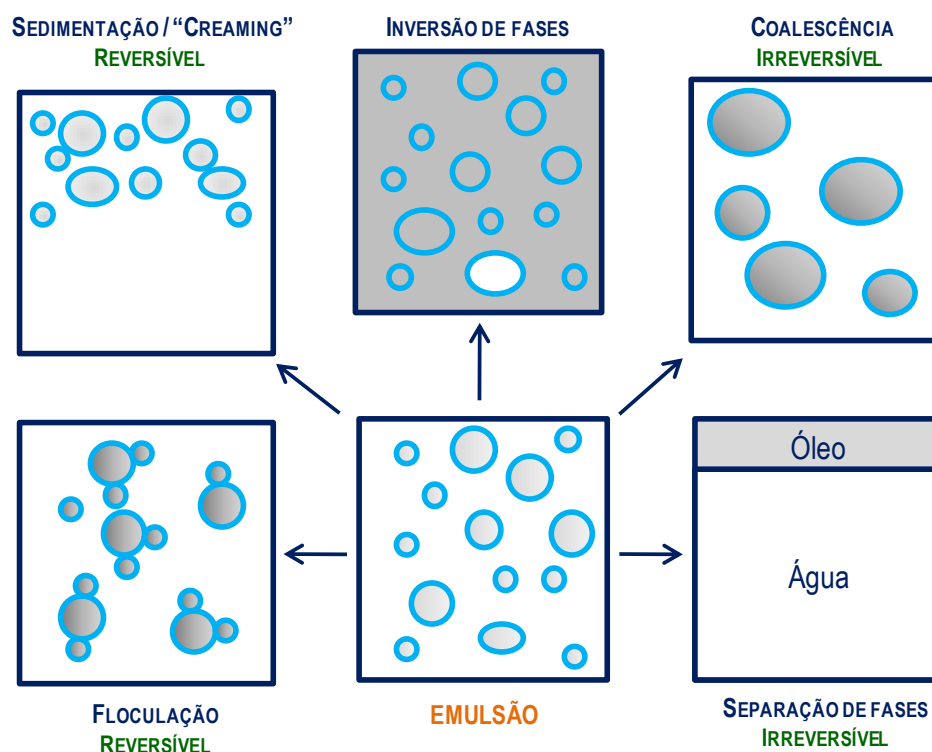


Figura 2. 5 Mecanismos que conduzem à instabilidade de uma emulsão.

(Adaptado de Alwadani, 2009).

2.1.3.1.

Formação de creme

Este fenômeno é consequência da ação da gravidade sobre a fase dispersa e da diferença da densidade entre as fases que constituem a emulsão. Trata-se de um processo de sedimentação. Se a densidade das gotículas é superior à da fase externa estas terão a tendência de sedimentar na emulsão, mas se a densidade das gotículas for inferior, estas irão agrupar-se na parte superior da emulsão. Assim, formam-se zonas mais ou menos concentradas dependendo do local onde as gotículas se acumulem (Prista et al., 1995).

A formação de creme é um processo de sedimentação, e por isso é possível aplicar a equação de Stokes (Equação 2.1) para estudá-la. A aplicação da lei de Stokes supõe que as gotículas são esféricas e que se encontram tão separadas que o movimento de umas não modifica o movimento das outras. Na realidade, não é o que acontece, já que muitas vezes as gotículas das emulsões não se encontram homogeneamente dispersas, interferindo assim umas com as outras no seu movimento. Além disso, se num sistema existe floculação, a esfericidade das gotículas é perdida.

$$V_c = \frac{2r^2(\rho_D - \rho_C)g}{9\mu_C} = \frac{D^2g(\rho_D - \rho_C)}{18\mu_C} \quad (2.1)$$

A equação de Stokes serve para avaliar os fatores que controlam a formação de creme. Em primeiro lugar, a velocidade da formação de creme é proporcional ao quadrado do raio dos glóbulos, portanto, o processo é mais rápido à medida que o tamanho da gotícula da emulsão aumenta. Além disso, nos sistemas em que tenha ocorrido coalescência e/ou agregação também se acelera o processo de formação de creme. Uma forma de reduzir a velocidade de formação de creme é obter um menor tamanho de gotícula na emulsão, através da melhora do sistema de obtenção e da seleção de um bom agente emulsionante. Em segundo lugar, a equação de Stokes prevê que não ocorrerá formação de creme se a densidade da fase interna e externa da emulsão foram iguais, mas formular emulsões cujas fases possuam a mesma densidade é muito difícil a nível prático, já que essa igualdade só se produz num intervalo estreito de temperatura.

2.1.3.2. Coalescência

A coalescência envolve a ruptura do filme interfacial, ou seja, as gotículas tendem a se aproximar umas das outras e a coalescer irreversivelmente, levando à formação de agregados maiores, até tornar-se novamente uma fase contínua separada do meio dispersante (água).

2.1.3.3. Agregação

A agregação é um processo de desestabilização de uma emulsão relacionado com a união das gotículas da fase dispersa deforma originando agregados. Embora a identidade das gotículas seja mantida, cada agregado comporta-se como uma unidade. Este fenômeno é influenciado pelas alterações da superfície dos glóbulos emulsionados. Na ausência de uma barreira mecânica na interface, e, se uma quantidade insuficiente de um emulgente está presente, as gotículas da emulsão agregam-se e coalescem rapidamente. A agregação difere da coalescência, sobretudo pelo fato de o filme interfacial e as partículas individuais permanecerem intactas.

As partículas presentes na emulsão podem estar carregadas eletricamente (positivamente ou negativamente), em função da sua natureza química e dos fenômenos de fricção a que estão submetidos. Quando as cargas estão total ou parcialmente neutralizadas, as partículas dispersas agregam-se, ocorrendo o fenômeno da floculação. Quando há um aumento da força iônica, devido ao aumento da concentração de eletrólitos ou um aumento da concentração do emulgente tende também a promover a floculação. A floculação é então um fenômeno teoricamente reversível por agitação, mas denota uma estabilidade precária da emulsão, que poderão transformar-se em coalescência quando o filme interfacial não é suficientemente sólido. Além da floculação existe outro tipo de agregação designada de coagulados cuja redispersão é bastante mais difícil e que, portanto, provocam problemas mais graves de estabilidade.

2.1.3.4. Inversão de Fases

Este fenômeno pode ocorrer em emulsões cuja concentração na fase dispersa é elevado sendo esse resultado derivado da adição de compostos ou da alteração da temperatura. No entanto, é necessário indicar que se trata de um processo pouco freqüente durante o armazenamento, exceto no caso de sistemas muito sensíveis a mudanças de temperatura ou alguma interação com algum componente da formulação.

2.2.

Micromodelos e sua Utilização em Estudos de Escoamento Bifásico

Ao longo dos últimos anos, os micromodelos têm sido cada vez mais usados para estudar o comportamento dos fluidos em diversas áreas de pesquisa. A sua utilização representa uma vantagem no entendimento do escoamento bifásico e multifásico em meios porosos. Também, eles têm ajudado a aumentar a compreensão do escoamento e os diversos fenômenos de transporte a escala de poro.

Os micromodelos são estruturas artificiais transparentes, que simulam certas complexidades do meio poroso natural e possibilitam a visualização do escoamento ao longo desta estrutura.

Um dos primeiros estudos em micromodelos foi desenvolvido por Chatenever e Calhoun (1952), que desenvolveram uma camada de esferas de vidro distribuídas em uma espécie de sanduíche (*bead packs*) através de duas placas planas e visualizaram o escoamento imiscível de óleo e água salina em micro-escala. Desde então, os micromodelos tem sido utilizados para estudar e avaliar diversos processos, e aplicações que envolvem escoamento bifásico. Exemplos incluem teoria de percolação (van der Marck and Glas, 1997), dimensão fractal (Lenormand and Zarcane, 1985; Lenormand, 1989; Lenormand et al., 1988), escoamento de fluidos através de canais a escala nanométrica (Cheng and Giordano, 2002) e digitação viscosa, devido às diferenças de viscosidades e densidades entre os fluidos. Quando ocorre durante o deslocamento imiscível, a digitação pode comprometer a operação porque é responsável pelo atraso do óleo e saída antecipada da água.

Buckley (1991) apresentou um gráfico que mostra a frequência de aplicação de vários tipos de micromodelos até os anos 80. (Figura 2.6).

Um micromodelo é geralmente, uma representação artificial de um meio poroso; uma rede de poros ligados em determinada escala, que proporcionam visualização dos processos de deslocamento, e dessa forma, possibilitam um melhor entendimento das interações fluido-fluido e fluido-sólido. Portanto, é tipicamente feito de um material transparente que possibilite a visualização do escoamento, podendo ser vidro, quartzo, acrílico e outros polímeros (Buckley, 1991).

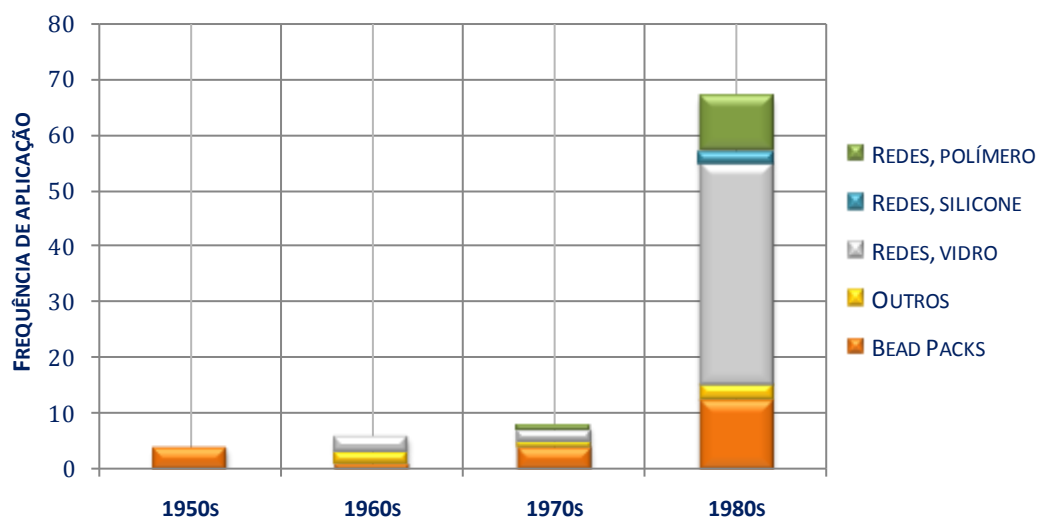


Figura 2. 6 Frequência de aplicação de vários tipos de micromodelos, dos anos 50 até os anos 80.

O tamanho geral de um micromodelo é tipicamente na escala de centímetros. A exigência de poros pequenos (menos de um milímetro) durante estudos de escoamento bifásico é fundamental, de outro modo, os efeitos capilares seriam irrelevantes. Além disso, deve existir também, uma área de entrada e saída de fluidos, para a injeção e remoção da fase molhante e não molhante.

A Figura 2.7 apresenta uma visão geral das diferentes geometrias, materiais utilizados, processos de fabricação e campos de aplicação de micromodelos em estudos de escoamento e transporte em meios porosos.

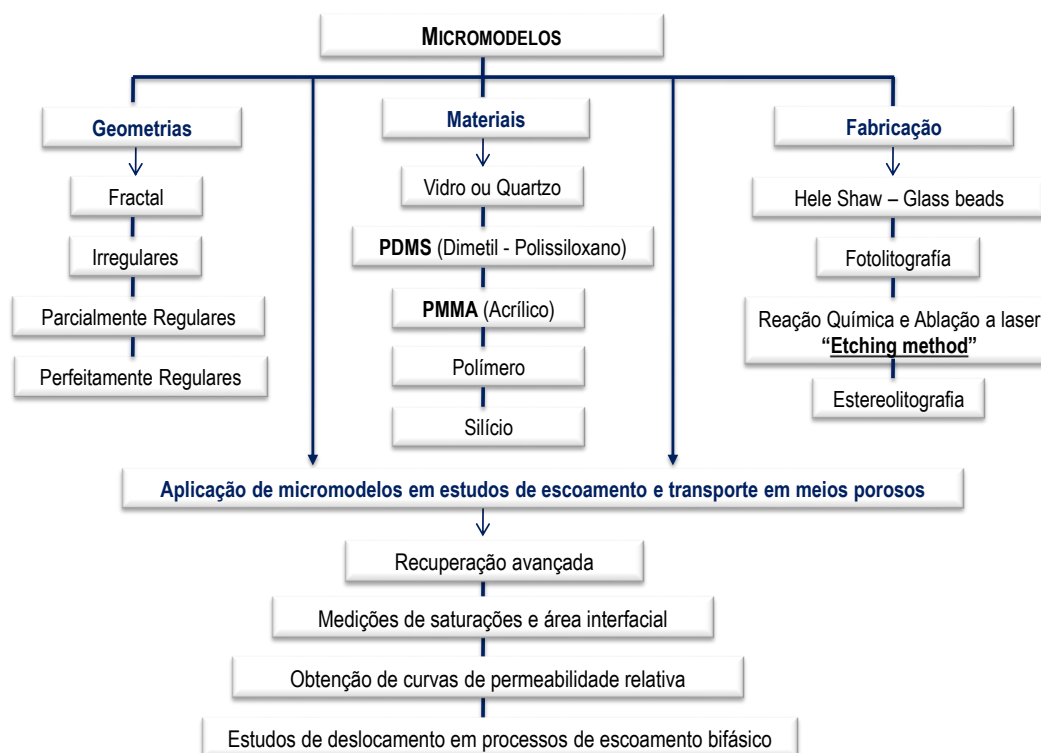


Figura 2. 7 Resumo das geometrias, materiais, processo de fabricação e campos de aplicação de micromodelos em estudos de escoamento bifásico.

2.2.1. Materiais dos Micromodelos

Geralmente, todo micromodelo deve satisfazer duas grandes exigências, a primeira delas, e que deve ser uma boa representação do meio poroso em termos de geometria e molhabilidade, permitindo o escoamento dos fluidos através desta estrutura, além de fornecer uma ótima visualização da distribuição dos fluidos nele. Por tanto, e tomando em consideração estas exigências, os materiais usados para o processo de fabricação de micromodelos são variados, comumente vidro, mas também podem ser de quartzo, polímero, silício, PMMA (Poly-methyl-methacrylate), e PDMS (Poly-di-methyl-siloxane).

Micromodelos de meios porosos têm sido fabricados utilizando uma variedade de técnicas e materiais. Existem diversos métodos de fabricação de micromodelos, os mais conhecidos são; Hele-Shaw e empacotamento de esferas de vidro (Corapcioglou and Fedirchuk, 1999; Chatenever and Calhoun, 1952), fotolitografia (Thompson et al., 1983, 1994; Cheng et al., 2004), gravura úmida (Wegner and Christie, 1983; Johnston, 1962; Sagar and Castanier, 1998),

Estereolitografia (Hull, 1986; Melchels et al., 2010) e gravura Ion-Laser (Yeom et al., 2003; Ohara et al., 2010).

Vidro ou quartzo são materiais amplamente utilizados em micromodelos, especialmente em micromodelos tipo Hele-Shaw e empacotamento de esferas. Se o objetivo inicial no processo de construção é satisfazer algumas condições básicas de experimentação (molhabilidade estável, estabilidade mecânica e química) o vidro e o quartzo tornam-se a melhor alternativa de seleção. No entanto, esta escolha pode trazer alguns problemas, dadas as suas características e propriedades físicas. Na maioria das vezes, são os mais adequados para aqueles experimentos que requerem do uso de altas temperaturas e pressões, além de reagir dificilmente com fluidos reativos, são fáceis de limpar e reutilizar em comparação a outro tipo de materiais. A sua fabricação é um processo relativamente barato e simples, porém não podem ser feitos em ambientes regulares de laboratório, devido ao uso de ácidos. Normalmente, o procedimento requer infraestrutura especializada, levando muito tempo além de custos elevados.

Exemplos de experimentos em micromodelos de vidro sob condições adversas podem ser encontrados nos trabalhos de (Chang, Martin & Grigg, 1994), que estudaram o efeito de altas pressões (<1300 psi) em processos de deslocamento com gases miscíveis CO₂, processos de recuperação avançada com CO₂ e com injeção alternada de água e gás WAG a 10 MPa(1450psi) e 50 °C (122° F) para simular condições do reservatório (Sayegh e Fisher, 2008), e mais recentemente experimentos desenvolvidos por Sohrabi, Danesh, e Jamiolahmady, 2007, onde um micromodelo de vidro de alta pressão foi usado para conduzir o gás miscível a pressões críticas ($\cong$ 5.100psi) de misturas de metano e n-decano.

Os micromodelos a base de polímero têm certas vantagens sobre os de vidro. A primeira delas, é que podem ser substancialmente mais baratos para produzir, além de permitir (devido ao uso de diversas técnicas de fotolitografia) gerar gargantas de poro pequenas (1 micra), em comparação com aquelas geradas em micromodelos de vidro, as quais estão limitadas a ter como mínimo 30 μ m de diâmetro de poro (Javadpour & Fischer, 2008).

Materiais como o PMMA (Poly-methyl-meth-acrylate) e PDMS(Poly-di-methyl-siloxane), são adequados para tornar do processo de fabricação de micromodelos um procedimento rápido e de baixo custo. O PMMA, que é um material mais duro do que o PDMS, é um material termoplástico e de acrílico,

bom substituto para o vidro. Não é tão rígido como um vidro, por conseguinte, é mais fácil de tratar. Ele pode ser gravado mediante ablação a laser ou através de processos químicos. Os micromodelos de PDMS são baratos de produzir e podem ser feitos em um laboratório normal.

Da mesma forma, os materiais poliméricos têm a vantagem de ser muito mais baratos e relativamente simples de fazer, apesar de não exigir equipamentos especiais de laboratório (no caso de o PDMS), apresentam algumas limitações. Eles reagem com fluidos e produtos químicos que são comumente usados em estudos de escoamento bifásico. Isso resulta em uma deformação do material que muda as propriedades do escoamento no meio poroso. No caso do PDMS, apresentam-se algumas variações na molhabilidade do material e mudanças das propriedades com o tempo. Tratamentos especiais podem ajudar, mas não são sempre efetivos. Estes tipos de materiais podem deformar-se sob pressões moderadas (menos de uma atmosfera), resultando na quebra do micromodelo, no caso do PMMA, ou na destruição das ligações no caso de o PDMS.

Os micromodelos de silício podem ser feitos da mesma maneira como os de vidro. Por causa das diferentes propriedades físicas entre os materiais, alguns parâmetros de ajuste devem ser adequadamente tratados, mas os processos de fabricação permanecem inalterados. O maior problema é que o silício é translúcido e, portanto, não são tão adequados para a visualização do escoamento. Assim, eles são geralmente selados com vidro ou outro material transparente. Por tanto, os fluidos injetados no meio poroso terão a presença de dois materiais diferentes, com duas propriedades diferentes de molhabilidade. Isto geralmente não é desejável, em estudos de escoamento bifásico.

Em resumo, a escolha do material utilizado, normalmente, depende dos objetivos do estudo, e por tanto, deve-se avaliar as vantagens e desvantagens que cada um oferece, conforme descrito por Javadpour & Fischer, 2008.

2.3. Escoamento em Meios Porosos

2.3.1. Porosidade

A porosidade é uma medida do volume dos espaços vazios em um meio poroso, que podem estar interligados ou não. A porosidade ϕ é um parâmetro físico definido como a razão entre o volume poroso V_p e o volume total V_t de um corpo poroso, matematicamente:

$$\phi = \frac{V_p}{V_t} \quad (2.2)$$

A razão entre o volume dos poros interconectados e o volume total da rocha dá-se o nome de porosidade efetiva. A porosidade efetiva é o parâmetro realmente importante para a indústria do petróleo, pois representa o volume máximo de fluido que pode ser extraído da rocha, visto que nos poros isolados o fluido está confinado e não pode ser extraído. A porosidade efetiva ϕ , representa o espaço ocupado pelo fluido, que pode ser deslocado, em outras palavras; é uma relação entre os espaços vazios interconectados de uma rocha com o seu volume total.

2.3.2. Lei de Darcy

O escoamento de fluidos em meios porosos foi estudado por Henry Darcy em 1856, trabalhando em meios granulares não consolidados. Em seus experimentos, Darcy propôs que para um fluxo horizontal de um fluido monofásico, a vazão do fluido que flui através de uma amostra do meio poroso, de comprimento L e seção reta de área A , é dada por:

$$Q = - \frac{A k \Delta P}{\mu L} \quad (2.3)$$

onde ΔP é a diferença de pressão aplicada na amostra, μ é a viscosidade do fluido e k é a permeabilidade absoluta do meio poroso. De acordo com a equação 2.3, é possível observar que, para uma mesma geometria, mesma diferença de

pressão e mesmas condições do fluido, a vazão é diretamente proporcional ao coeficiente de permeabilidade k .

Desse modo, a permeabilidade de uma rocha pode ser definida como a capacidade da mesma permitir o fluxo do fluido (do qual está saturada) através dos seus poros.

A permeabilidade das rochas pode variar enormemente. Rochas sedimentares possuem uma ampla variação de permeabilidades, por exemplo: rochas com granulometria muito fina possuem valores de permeabilidade muito baixos, $k < 1 \mu\text{D}$. Por outro lado, arenitos e carbonatos possuem valores de permeabilidade muito altos $k \approx 1 \text{ D}$. Em particular, os arenitos e carbonatos são de grande interesse, devido aos mesmos formarem os principais reservatórios de petróleo.

2.3.3. Pressão Capilar

Quando dois fluidos imiscíveis estão em contato e contidos em uma estrutura porosa, uma descontinuidade na pressão existe através da interface que separa ambos os fluidos. A magnitude dessa descontinuidade depende da curvatura da interface. Essa diferença de pressão através da interface é conhecida como pressão capilar P_c , e normalmente é definida como:

$$P_c = P_{nw} - P_w , \quad (2.4)$$

Onde P_{nw} é a pressão na fase não-molhante e P_w é a pressão na fase molhante. Na indústria do petróleo, convencionou-se que a pressão capilar num sistema óleo-água é definida por:

$$P_c = P_o - P_a , \quad (2.5)$$

Onde P_o é a pressão na fase oleosa e P_a é a pressão na fase aquosa. Assim, geralmente temos que em um sistema óleo-água se $P_c > 0$ o meio ou superfície rochosa é molhada pela água e se $P_c < 0$ a superfície rochosa é molhada preferencialmente pelo óleo.

Se aproximarmos os canais que ligam os poros por tubos cilíndricos de raio r (Ver Figura 2.8), então a pressão capilar na interface é dada pela lei de Young – Laplace:

$$P_c = P_{nw} - P_w = \frac{2\sigma}{r} [\cos \theta] . \quad (2.6)$$

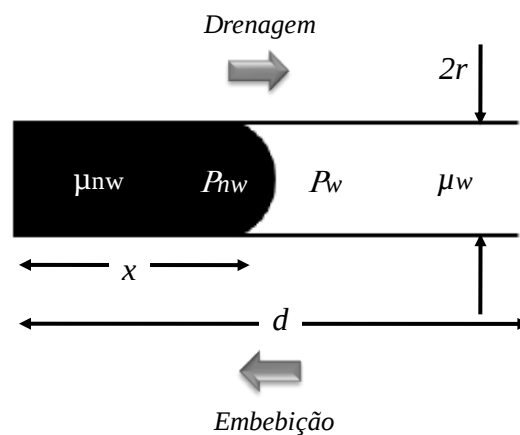


Figura 2. 8 Fluxo bifásico em um tubo capilar com comprimento e raio r .

Onde σ é a tensão interfacial e θ é o ângulo de inclinação da interface em relação às paredes do canal. É possível interpretar a pressão capilar como uma medida da tendência de um meio poroso de “succionar” fluido molhante ou “repelir” fluido não-molhante (Bear, 1972). Por conseguinte, existe uma relação entre a pressão capilar e a saturação (curvas de pressão capilar), a partir dessa relação pode-se obter, além da porosidade e da distribuição do tamanho dos poros, as saturações irreduzíveis da fase deslocada (a partir de uma curva de drenagem) e a saturação residual da fase deslocante (a partir de uma curva de embebição). Para uma rocha preferencialmente molhada pela água, as curvas típicas de pressão capilar em função da saturação da água têm a forma ilustrada na Figura 2.9. Os processos de drenagem e embebição são definidos a seguir:

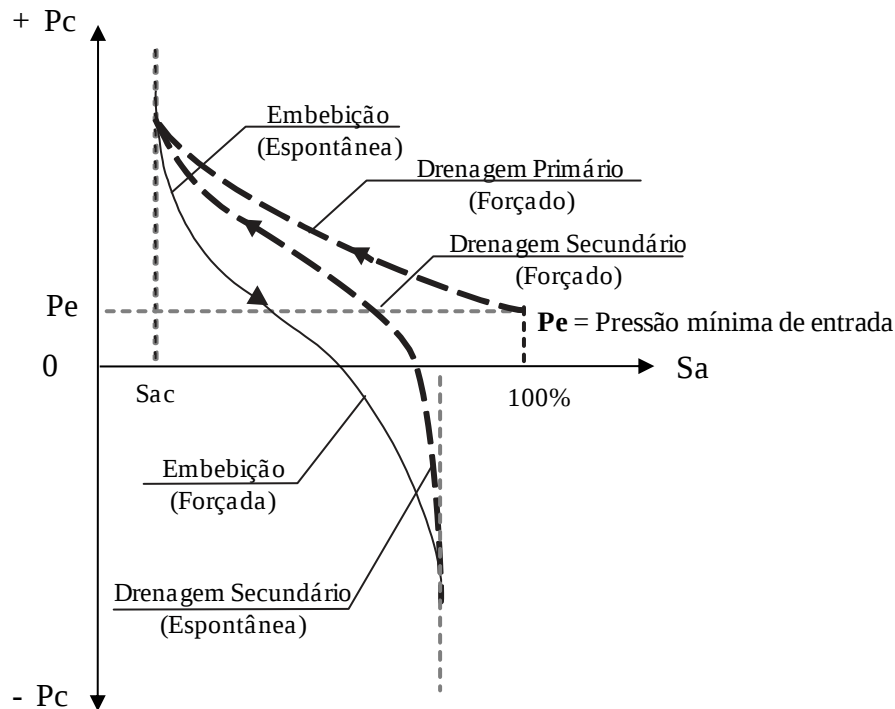


Figura 2. 9 Curvas de pressão capilar na drenagem e na embebição (Guillén, 2011).

1. **Drenagem** (fase não molhante deslocando fase molhante)

Uma água contida num meio poroso inicialmente 100% saturado e deslocada por óleo, caracteriza um processo de drenagem, onde; na medida que a saturação de água diminui, a pressão capilar aumenta, conforme indicado na Figura 2.9. Ao se atingir a saturação de água conata ou irreduzível S_{ac} , a drenagem cessa, qualquer que seja a pressão imposta. Assim, a curva de pressão capilar apresenta uma assíntota nesse ponto.

2. **Embebição** (fase molhante deslocando fase não molhante)

Após a drenagem o experimento pode ser reiniciado no sentido contrário, ou seja, o óleo contido na amostra passa agora a ser deslocado pela água, o que caracteriza um processo de embebição. A curva de embebição descreve a saturação inicial de um fluido não molhante que está lentamente sendo deslocado pelo fluido molhante. A curva não segue o mesmo caminho da curva de drenagem, devido à histerese. Nesse deslocamento, a pressão capilar torna-se menos negativa quando a saturação residual do fluido não molhante é alcançado, designado como S_{nwr} . Neste ponto, não há deslocamento do fluido não molhante.

2.3.4. Número de Capilaridade

Quando há o escoamento bifásico em um capilar, as forças viscosas e interfaciais atuam de maneira competitiva. Assim, é importante definir o número de capilaridade, Ca , como um número adimensional que relaciona essas duas forças através da relação abaixo (Chambers & Radke, 1991):

$$C_a = \frac{v \mu}{\sigma} \quad (2.7)$$

onde v é a velocidade característica do escoamento, μ é a viscosidade dinâmica da fase molhante e σ a tensão superficial ou interfacial entre os fluidos.

2.3.5. Molhabilidade

Molhabilidade é usualmente definida como uma tendência do fluido se espalhar ou aderir sobre a superfície sólida na presença de outro fluido, sendo os dois fluidos, por exemplo, óleo e água (Craig, 1971).

Informação sobre molhabilidade é fundamental para se entender os problemas com fluxo bifásico ou multifásico, desde a migração de óleo na rocha de origem até os mecanismos de produção primária e os processos de recuperação avançada.

Alterações na molhabilidade são frequentemente relatadas pela presença ou ausência de um filme de água entre o óleo e a superfície sólida. Kaminsky & Radke (1997) atribuíram importância fundamental ao filme aquoso na prevenção da molhabilidade da superfície sólida pelo óleo. Para esses autores, a presença de um fino filme aquoso previne o contato entre o óleo e a superfície, restringindo o fenômeno de inversão da molhabilidade.

Buckley *et al.* (1987) apresentaram que a existência do filme de água estável, que possui espessura na faixa de 1-100 nm, é consequência da repulsão entre as duplas camadas elétricas, ou seja, é necessário que as cargas superficiais da interface sólida-água e da interface água-óleo sejam de mesmo sinal.

Hirasaki (1991) argumentou que a molhabilidade pode ser determinada pela espessura do filme de água. Se o filme que separa o óleo da superfície sólida for

estável o sistema continua molhado por água. Se o filme for instável, poderá se romper, possibilitando a saída de algumas camadas moleculares de água, deixando então que o óleo entre em contato com a superfície sólida.

2.3.5.1. Medição da Molhabilidade

Existem diversos métodos de determinação da molhabilidade nas rochas. Entre eles estão a medição de ângulos de contato, utilização de lâminas de vidro, exame microscópico, comportamento das curvas de permeabilidade relativa e pressão capilar, experimentos de embebição espontânea, entre outros. Os métodos comumente utilizados para definir a molhabilidade nas superfícies, encontram-se apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2. 1 Métodos de medição de molhabilidade (Barclay, 2000).

MÉTODO	AUTOR
EXAME MICROSCÓPICO	Johansen & Dunning (1953)
MEDIDA DO ÂNGULO DE CONTATO	Treiber et al. (1972)
MEDIDAS DE TENSÃO INTERFACIAL E PRESSÃO DE DESLOCAMENTO	Slobod & Blum (1952)
FORMA DE CURVAS DE PERMEABILIDADE RELATIVA	Raza et al. (1968)
FORMA DE CURVAS DE RECUPERAÇÃO	Raza et al. (1968)
MEDIDAS DE PERMEABILIDADE E SATURAÇÃO	Frehse (1973)
EXPERIMENTOS DE EMBEBIÇÃO ESPONTÂNEA	Gatenby & Mardsen (1957)
MEDIDAS DE RELAXAÇÃO MAGNÉTICA NUCLEAR	Brown & Fatt (1956)
ABSORÇÃO DE CORANTES	Holbrook & Bernard (1958)
EXPERIMENTOS DE FLOTAÇÃO	Anderson (1985)
LOGS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM POÇOS	Swanson (1980)
CURVAS DE PRESSÃO CAPILAR	Donaldson et al. (1969)
EXPERIMENTOS DE EMBEBIÇÃO E DESLOCAMENTO	Amott (1959)
DISTRIBUIÇÃO DE T EM RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	Howard (1994)

A medição do ângulo de contato é a melhor medição da molhabilidade em condições ideais de superfícies e fluidos. As medidas de ângulo de contato podem ser usadas para estudar as interações água e óleo com a superfície sólida, pois o

ângulo de contato reflete a afinidade relativa entre a superfície sólida e as duas fases fluidas imiscíveis. Quando dois fluidos imiscíveis estão em contato com a superfície sólida, a configuração de equilíbrio das duas fases fluidas depende dos valores relativos da tensão interfacial entre cada par das três fases, como na Figura 2.10.

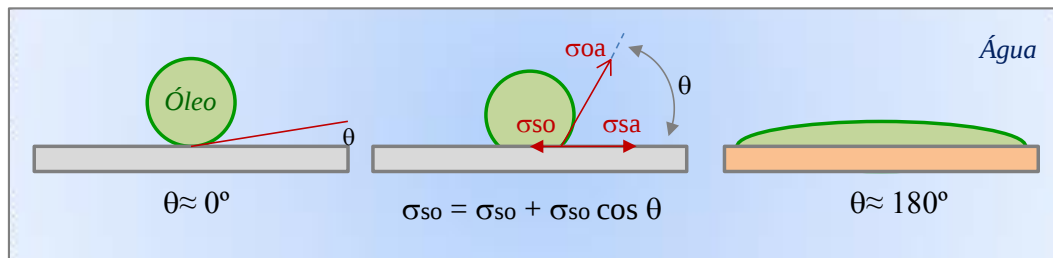


Figura 2. 10 Ângulo de contato de uma superfície hidrofílica/oleofóbica (à esquerda), de uma superfície hidrofóbica/óleoílica (direita) e de uma superfície com um grau de molhabilidade intermediária (centro). www.academia.edu.

σ_{oa} representa a tensão interfacial entre o óleo e a água, σ_{so} representa a tensão interfacial entre o óleo e a superfície sólida e σ_{sa} a tensão interfacial entre a superfície sólida e a água. A equação que relaciona o ângulo de contato, medido na fase aquosa por convenção, e essas tensões é a equação de Young:

$$\sigma_{oa} \cos \theta = \sigma_{sa} - \sigma_{os} \quad (2.8)$$

A Figura 2.10 esquematiza a molhabilidade variando entre uma superfície fortemente molhável à água até uma superfície fortemente molhável ao óleo, incluindo um caso intermédio. São consideradas como superfícies molháveis pela água, superfícies neutras e superfícies molháveis pelo óleo, aquelas que apresentam ângulo de contato menor que 90° , igual a 90° e maior do que 90° , respectivamente, uma vez que o ângulo de contato é medido, por convenção da literatura, na fase aquosa (Shaw, 1992).

2.3.5.2.

Procedimentos e Aditivos Usados para Mudar a Molhabilidade do Vidro em Micromodelos 2D

A seguir é apresentada uma breve revisão do estado da arte de diversos procedimentos e/ou fluidos utilizados no processo de alteração da molhabilidade em micromodelos 2D, abordando alguns aspectos teóricos e resultados experimentais.

2.3.5.2.1.

Estado da Arte

Romero *et al.* (2005) apresentaram um procedimento geral utilizando um fluido siliconado “AquaSilTM”, que se adsorve na superfície interna do micromodelo, criando uma camada sobre o vidro que repele a água. AquaSil é um derivado monomérico do octadecilsilano, de cor âmbar fornecido como uma solução ao 20% (m/m), em t-butanol e diacetona álcool. (Pierce Biotechnology 2003). Basicamente, o produto reduz a tensão superficial e a resistividade da superfície do vidro, trabalhando de duas formas:

- Formando polímeros de silanol em solução, ou;
- Reagindo diretamente com os grupos polares da superfície alvo.

Os polímeros de silanol formados por AquaSil reagem com os silanos (Si-OH) na superfície do vidro. Sobre a hidroxila da superfície do vidro formam-se ligações covalentes, assim a superfície do vidro torna-se hidrofóbica sendo capaz de repelir a água.

Al-Aulaqi *et al.* (2011) apresentaram diferentes procedimentos de alteração da molhabilidade utilizando laminas de vidro de 1cm X 1cm submetidas inicialmente a um processo de limpeza com acetona, e em micromodelos de vidro utilizando diversos aditivos químicos.

A utilização de lâminas de vidro assume que o vidro é uma boa representação da rocha reservatório. Uma lâmina de vidro é colocada dentro de um caixinha transparente, sobre uma camada de óleo flutuando sobre água. Após um determinado intervalo de tempo nesta condição, a lâmina de vidro é forçada para dentro da água. Se a lâmina de vidro for molhável à água, esta irá deslocar

rapidamente o óleo da lâmina. Por outro lado, se a lâmina for molhável ao óleo uma fina camada de óleo se formará no entorno da lâmina.

O procedimento que foi seguido nas lâminas de vidro consistiu principalmente, em uma fase inicial de equilíbrio em água salgada por uma semana a diferentes concentrações de salinidade (0.5M – 3M) e pH. Depois dessa fase, foi realizado um envelhecimento em óleo utilizando diversos óleos com diferentes concentrações de asfaltenos para avaliar os efeitos destes nas condições finais de molhabilidade. Posteriormente e com a ajuda de solventes foi feita a remoção do óleo não depositado nas lâminas de vidro junto com a verificação ou medição do ângulo de contato. A Figura 2.11 apresenta os resultados obtidos com cada procedimento e seu efeito no ângulo de contato.

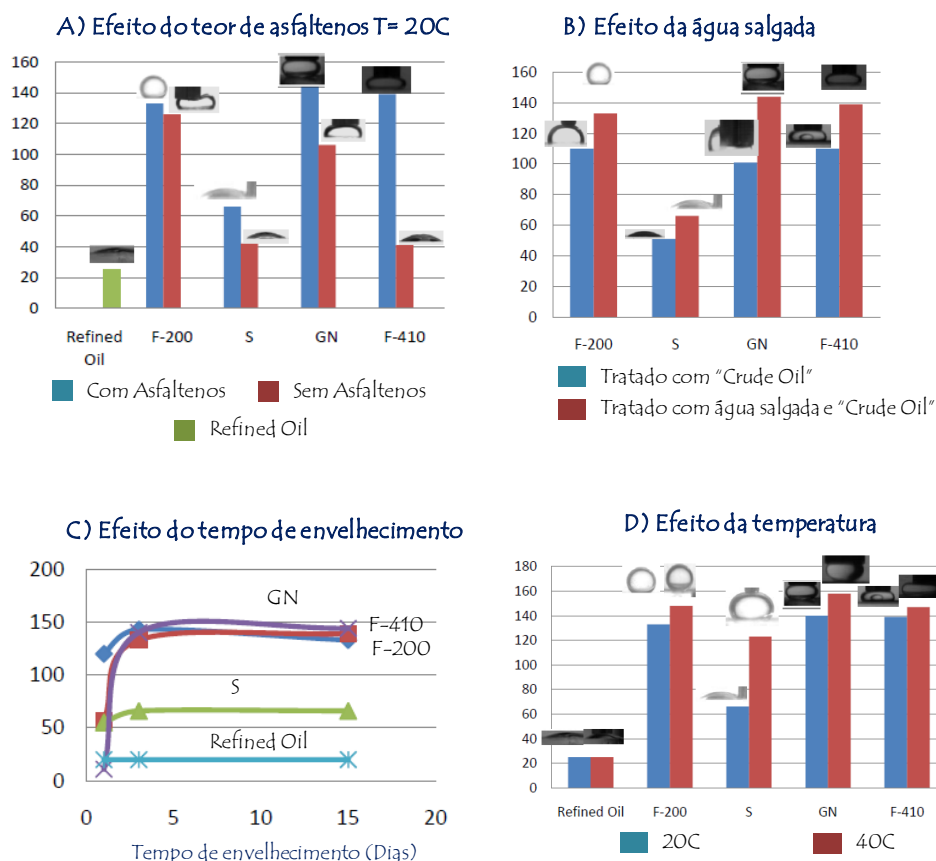


Figura 2. 11 Efeito da A) concentração de Asfaltenos B) Água Salgada D) Temperatura e de C) Tempo de envelhecimento; no ângulo de contato das lâminas de vidro. (Al Aulaqi et al., 2011).

Por outro lado, os micromodelos de vidro foram tratados utilizando três métodos diferentes, com os quais foi possível obter estados distintivos de

molhabilidade. (A) Tratamento com o hidrocarboneto decano. (B) Tratamento com “Crude Oil”. (C) Tratamento com Dimetildiclorosilano (Fluido siliconado que repele a água).

Para verificar a molhabilidade do micromodelo utilizou-se o método de Craig, que propôs uma avaliação das curvas de permeabilidade relativa como indicativo da molhabilidade da rocha. Os resultados obtidos do exame microscópico para cada caso são apresentados na Figura 2.12.

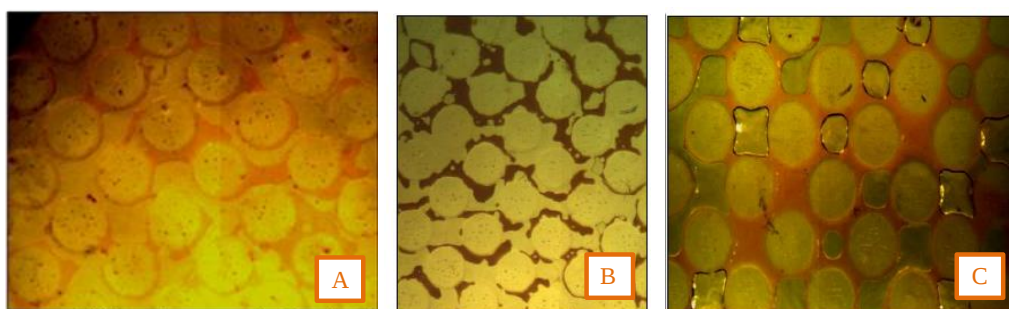


Figura 2. 12 Micromodelo tratado com Decano (Vermelho=óleo, Amarelo=Água), Óleo (Marrom=óleo, Branco=Água), e Dimetildiclorossilano respectivamente. (Al Aulaqi et al., 2011).

Os resultados mostraram que no processo de alteração da molhabilidade utilizando hidrocarboneto decano, a eficiência de deslocamento dentro do meio poroso foi boa, deixando pressas gotinhas de óleo predominantemente nos poros e gargantas de poro. No entanto, os grãos do meio poroso ficaram revestidos com um pequeno filme de óleo (Figura 2.12.a). Por outro lado, no micromodelo tratado com óleo, após o tratamento foi observado uma formação de grandes regiões de óleo residual cobrindo extensas áreas (Figura 2.12.b). No caso do micromodelo tratado com dimetildiclorossilano o óleo formou um filme mais contínuo e homogêneo ao longo do micromodelo (Figura 2.12.c). Como conclusão, o tratamento de alteração da molhabilidade utilizando silano foi o de maior sucesso, com este aditivo foi possível criar uma camada espessa e homogênea sobre a superfície interna do micromodelo fazendo uma maior repulsão à água.

Roosta et al. (2009) desenvolveram diversos experimentos para avaliar o efeito na mudança da molhabilidade utilizando diferentes solventes e procedimentos (tempo de envelhecimento e exposição ao vapor e/ou mudanças na temperatura).

A alteração da molhabilidade induzida por mudanças na temperatura tem sido o centro de diversos estudos durante muitos anos. Ainda há incertezas em relação aos efeitos da temperatura sobre molhabilidade, principalmente, em relação aos fenômenos que induzem modificações na molhabilidade devido a mudanças na temperatura. Ayatollahi *et al.*(2005), mostraram experimentalmente que o sucesso da aplicação de processos de recuperação térmica, deve-se à mudanças na molhabilidade da rocha produto das variações na temperatura.

Para avaliar os efeitos do tempo de envelhecimento na molhabilidade dos micromodelos, foram inicialmente deixadas lâminas de vidro em solventes durante distintos períodos (1, 7, 15 e 31 dias). Posteriormente, as amostras foram enxaguadas com cicloexano por 10 segundos e foi medido o ângulo de contato. A medição do ângulo de contato foi realizada usando o procedimento que consiste na deposição de uma gota de óleo entre duas superfícies deslocando uma delas e medindo os ângulos resultantes. Este método resulta em ângulos para o avanço e para o recuo da água. O ângulo de contato água/rocha no avanço da água, quando a água desloca o óleo da superfície da rocha, pode ser muito maior que o ângulo quando o óleo desloca a água. Essa diferença entre o ângulo de contato de avanço e recuo da água é uma das causas da histerese observada em curvas de permeabilidade relativa e pressão capilar.

Os resultados revelam que a maior o tempo de envelhecimento maior é o ângulo de contato. Os resultados e seu efeito no ângulo de contato nas laminas de vidro são apresentadas na Figura 2.13.

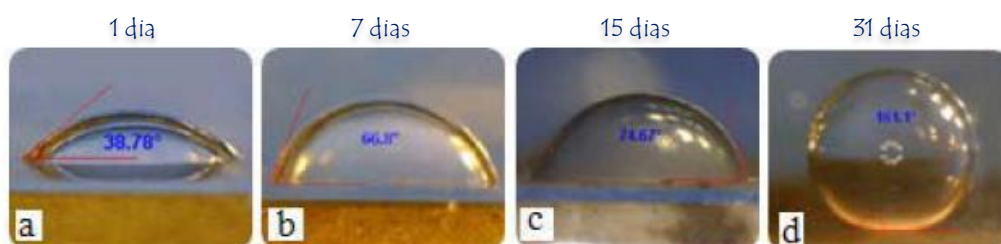


Figura 2. 13 Efeito na mudança da molhabilidade do vidro com o tempo de envelhecimento em “Crude Oil”. (Roosta et al.,2009).

A Tabela 2.2 mostra os ângulos de contato obtidos com a utilização de diversos solventes e com uma posterior exposição ao vapor (*temperatura* = 20 °C por 50 minutos).

Tabela 2. 2 Restauração da molhabilidade com a exposição ao vapor.

Solvente	Ângulo de Contato (°)	Ângulo de Contato (°)	Ângulo de Contato (°)
	Mostra Limpa	15 Dias	Vapor
Cicloexano	39	161	84
N-decane	39	147	84
Kerosene	39	155	114
Tolueno	39	155	114

No caso dos micromodelos, foi realizado o mesmo procedimento que no caso das laminas de vidro. Os dispositivos de vidro foram submetidos a um processo de injeção de vapor e a um período de tempo de envelhecimento em óleo. As observações realizadas e resultados do exame microscópico apresentam-se na Figura 2.14.

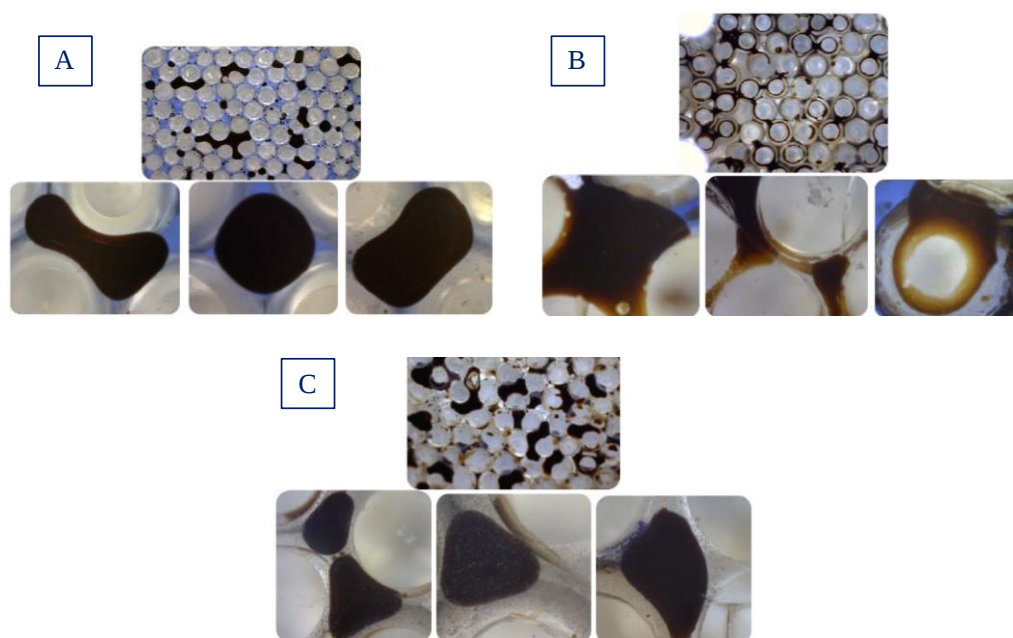


Figura 2. 14 Distribuição de óleo residual: A) Micromodelo com superfície fortemente molhável à água B) Micromodelo com superfície fortemente molhável ao óleo (Tempo de envelhecimento: 15 dias) C) Micromodelo com superfície fortemente molhável ao óleo (depois da injeção de vapor). (Roosta et al.,2009).