

Gabriella Morito Mansur

**Estudo da mudança de molhabilidade em substratos
argilosos em contato com águas de diferentes
salinidades**

**Study of wettability change on clay substrates in
contact with water of different salinities**

PROJETO DE GRADUAÇÃO

Projeto apresentado como requisito para obtenção de
grau de Bacharel pelo Programa de
Graduação em Engenharia Mecânica do
Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio.

Área de Concentração: Recuperação avançada de
petróleo utilizando água de baixa salinidade

Orientador

Márcio da Silveira Carvalho

Coorientadora

Ranena V. Ponce Flores

**Rio de Janeiro
Julho de 2015**

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Marcio Carvalho, pela oportunidade e confiança, à minha coorientadora Ranena Ponce, por todo o suporte ao longo deste trabalho, e a todos os colegas do LMMP que acompanharam o dia-a-dia deste projeto.

À equipe Riobotz e a todos os colegas da PUC-Rio, por terem tornado os anos na faculdade muito mais interessantes e divertidos.

Aos amigos que são os irmãos que pude escolher, Fernando, Fernanda, Nani, Lyvia e Marisa, sem os quais a vida não teria a mesma graça.

À minha família em Miraí, por todo o carinho e alto astral; ao meu tio Cezar, pelas longas conversas e risadas; e ao meu irmão Pedro, que eu tanto amo, mesmo ele não acreditando.

À Gal (in memoriam), que me faz falta a cada dia, e sem a qual eu não seria metade de quem sou hoje.

Ao meu pai, pelo companheirismo, apoio e suporte em todas as minhas aventuras, sonhos e projetos ao longo da vida.

À minha mãe e melhor amiga, cujo amor incondicional me permitiu chegar até aqui, e a quem dedico mais esta vitória.

RESUMO

O presente trabalho foi inspirado no tema da injeção de baixa salinidade em reservatórios para aumento do fator da recuperação de óleo, com base na hipótese da múltipla troca iônica. Desta forma, foram estudados os efeitos da água de baixa salinidade no aumento do ângulo de contato entre gotículas de óleo e superfície, com a consequente diminuição da área de contato entre eles que leva ao desprendimento do óleo do substrato.

Inúmeros têm sido os estudos na tentativa de inferir-se potenciais mecanismos que justificassem o aumento no fator de recuperação pela injeção de água pouco salina. No entanto, ainda não se sabe ao certo o mecanismo microscópico que leva ao sucesso deste método. Resultados em campo e laboratório indicam que uma alteração na molhabilidade da rocha no sentido de torna-la menos molhável ao óleo e mais molhável à água está envolvida.

Com o intuito de investigar o efeito da mudança de molhabilidade, realizou-se testes quantitativos de medição do ângulo de contato entre gotículas de óleo e a superfície de argila, em contato com águas de diferentes salinidades e usando diferentes concentrações de laponita, de forma a simular em laboratório, de maneira simplificada, as condições em reservatório; e testes qualitativos, que permitiram observações das particularidades e variabilidades deste processo.

Os resultados obtidos provaram que de fato uma alteração na molhabilidade está envolvida, porém há diversas variáveis atuantes de difícil controle que necessitam ser investigadas. Este estudo também jogou luz sobre o comportamento da argila laponita, sobre a qual pouco se sabe no campo da injeção de baixa salinidade.

PALAVRAS-CHAVE

Água baixa salinidade; mudança na molhabilidade; ângulo de contato; argila; recuperação avançada de petróleo; fator de recuperação.

ABSTRACT

This paper has been inspired on the oil recovery method of low salinity water injection into reservoirs in order to increase the oil recovery factor, based on the hypothesis of multiple ion exchange. Thus, the effects of low salinity water injection on the contact angle between oil droplets and surface, with the consequent reduction of the contact area between them which leads to the oil detachment from the substrate have been investigated

Numerous studies have been trying to infer potential mechanisms to justify the increase in the oil recovery factor by low salinity waterflooding (LSW). However, it is not yet known for sure the underlying mechanisms that leads to the success of this method. Field and laboratory results indicate that rock wettability shifts from an oil-wetting to a water-wetting state.

In order to investigate the effect of wettability, quantitative experiments have been performed by measuring the contact angle between oil droplets and clay surface in contact with water of different salinities, using different concentrations of laponite, and hence simulating in the laboratory environment, in a simplified manner, the conditions seen in the reservoir. Also, there were qualitative tests, which allowed further observations of the characteristics and variability of this process.

The results obtained showed that, indeed, a change in wettability is involved; however, there are several variables which are difficult to control that need to be investigated. This study also shed some light onto the behavior of laponite clay, on which little is known in the field of low salinity injection.

KEYWORDS

Low salinity water; wettability change; contact angle; clay; enhanced oil recovery; recovery factor

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	MOTIVAÇÃO	1
1.2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
1.3	ROTEIRO	4
2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	5
2.1	EQUIPAMENTO, MATERIAL E FLUIDOS UTILIZADOS	5
2.2	LIMPEZA E DESCONTAMINAÇÃO	8
2.3	METODOLOGIA	9
3	RESULTADOS	12
3.1	AUSÊNCIA DE LAPONITA	12
3.2	OBSERVAÇÕES QUALITATIVAS	13
3.2.1	<i>Uniformidade na distribuição superficial e de carga da argila</i>	16
3.2.2	<i>Precisão do volume da gotícula de óleo</i>	17
3.2.3	<i>Processo de imersão da lamínula na água</i>	17
3.3	MEDIÇÕES DOS ÂNGULOS DE CONTATO	18
3.3.1	ÓLEO 1 (ÓLEO MINERAL)	18
3.3.2	ÓLEO 2 (ÓLEO CHEVRON)	19
3.3.3	ÓLEO 3 (ÓLEO PETROBRÁS)	24
3.3.4	RESUMO DOS CASOS ESTUDADOS	28
4	CONCLUSÃO	29
	REFERÊNCIAS	30

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: TENSÍOMETRO DE GOTA PENDENTE TRACKER-S (TECLIS). (TECLIS INSTRUMENTS, 2015)	5
FIGURA 2: PARTÍCULA DE LAPONITA E SUA ESTRUTURA CRISTALINA (PAULA, ET AL., 2009).....	6
FIGURA 3: LAMÍNULA DE VIDRO COM LAPONITA - ESTADO INICIAL	8
FIGURA 4: LAMÍNULA DE VIDRO COM LAPONITA APÓS LIMPEZA COM DETERGENTE COMUM E ISOPROPANOL	8
FIGURA 5: LAMÍNULA DE VIDRO COM LAPONITA APÓS LIMPEZA ADICIONAL COM DETERGENTE ALCALINO	8
FIGURA 6: GOTÍCULA ESTABILIZANDO.....	10
FIGURA 7: SOBREPOSIÇÃO DA GOTÍCULA ESTABILIZADA E DA GOTÍCULA RECÉM PIPETADA	10
FIGURA 8: PIPETADOR DE PRECISÃO DEPOSITANDO GOTÍCULA DE ÓLEO NO AQUÁRIO	11
FIGURA 9: SUPERFÍCIE MOLHÁVEL AO ÓLEO	12
FIGURA 10: SUPERFÍCIE NÃO MOLHÁVEL AO ÓLEO	12
FIGURA 11: ÓLEO 3; LAPONITA 0,2%; ÁGUA LS	13
FIGURA 12: ÓLEO 3; LAPONITA 0,02%; ÁGUA LS	14
FIGURA 13: GOTÍCULAS ESTABILIZADAS DE ÓLEO CRU SOBRE FILME DE LAPONITA 5%.....	15
FIGURA 14: GOTÍCULAS DE ÓLEO CRU SOBRE FILME DE LAPONITA 5% APÓS IMERSÃO EM ÁGUA LS	15
FIGURA 15: IRREGULARIDADES NA INTERFACE ÓLEO/ÁGUA COM LAPONITA 5%	15
FIGURA 16: EFEITO “COFFEE RING” (ANYFANTAKIS ET AL., 2015)	16
FIGURA 17: GOTÍCULA DE ÓLEO MINERAL EM EQUILÍBRIO - 40.1°	18
FIGURA 18: 3 MINUTOS APÓS IMERSÃO EM ÁGUA LS – 39.8°	18
FIGURA 19: 2H APÓS IMERSÃO EM ÁGUA LS – 39.4°.....	18
FIGURA 20: ÓLEO 2; LAPONITA 0,2%; ÁGUA LS	19
FIGURA 21: ÓLEO 2; LAPONITA 0,02%; ÁGUA LS	21
FIGURA 22: GRÁFICO DA VARIAÇÃO NO ÂNGULO DE CONTATO COM O TEMPO - ÓLEO 2; LAPONITA 0,02%; ÁGUA LS	22
FIGURA 23: ÓLEO 2; LAPONITA 0,2%; ÁGUA HS	23
FIGURA 24: ÓLEO 2; LAPONITA 0,02%; ÁGUA HS.....	24
FIGURA 25: ÓLEO 3; LAPONITA 0,02%; ÁGUA LS	25
FIGURA 26: GRÁFICO DA VARIAÇÃO NO ÂNGULO DE CONTATO COM O TEMPO - ÓLEO 3 VERSUS ÓLEO 2; LAPONITA 0,02%; ÁGUA LS.....	26
FIGURA 27: GRÁFICO DA VARIAÇÃO NO ÂNGULO DE CONTATO COM O TEMPO - ÓLEO 3 VERSUS ÓLEO 2; LAPONITA 0,02%; ÁGUA LS, COM FOCO NA PRIMEIRA HORA DE ENSAIO.....	27
FIGURA 28: ÓLEO 3; LAPONITA 0,02%; ÁGUA HS	27

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: FLUIDOS UTILIZADOS	7
TABELA 2: VARIAÇÃO NO ÂNGULO DE CONTATO COM O TEMPO - ÓLEO 2; LAPONITA 0,2%; ÁGUA LS	20
TABELA 3: VARIAÇÃO NO ÂNGULO DE CONTATO COM O TEMPO - ÓLEO 2; LAPONITA 0,02%; ÁGUA LS	22
TABELA 4: VARIAÇÃO NO ÂNGULO DE CONTATO COM O TEMPO - ÓLEO 2; LAPONITA 0,2%; ÁGUA HS.....	23
TABELA 5: VARIAÇÃO NO ÂNGULO DE CONTATO COM O TEMPO - ÓLEO 2; LAPONITA 0,02%; ÁGUA HS.....	24
TABELA 6: VARIAÇÃO NO ÂNGULO DE CONTATO COM O TEMPO - ÓLEO 3; LAPONITA 0,02%; ÁGUA LS	26
TABELA 7: VARIAÇÃO NO ÂNGULO DE CONTATO COM O TEMPO - ÓLEO 3; LAPONITA 0,02%; ÁGUA HS.....	28
TABELA 8: RESUMO DOS CASOS ESTUDADOS	28

“Not all of us can do great things. But we can do small things with great love.”

— Mother Teresa

1 Introdução

1.1 Motivação

Diante da eficácia e baixo custo, a injeção de água é uma das técnicas mais comuns e antigas utilizadas na recuperação secundária de petróleo. Trata-se da injeção de água do mar nos reservatórios com objetivo não só de pressurizá-los, como também de varrer o óleo presente nos poros das rochas em direção aos poços produtores (Sharma et al., 2007).

Principalmente nos últimos 10 anos, observações e estudos mostraram que a injeção de água de baixa salinidade – ou Low Salinity Waterflooding (LSW) - apresenta recuperação adicional de até 40% de óleo (Lager et al., 2008). No entanto, ainda não se tem plena compreensão a respeito dos mecanismos microscópicos que atuam neste sentido. Por conseguinte, nota-se um número crescente de publicações científicas a este respeito, na tentativa de formular hipóteses que justifiquem tal efeito. Há um consenso entre os pesquisadores da área de que a LSW conduz a uma alteração na molhabilidade da rocha, no sentido de torna-la mais molhável à água (Berni, 2012).

Este estudo visa investigar o mecanismo da alteração na molhabilidade do substrato por meio de medições do ângulo de contato entre gotículas de óleo e a superfície, bem como investigar o comportamento pouco conhecido da argila laponita neste processo.

1.2 Revisão bibliográfica

Testes em laboratório e em campo relataram a necessidade de pré-requisitos para o sucesso da LSW, que dizem respeito a características da rocha, do óleo, da água que inicialmente satura o reservatório e da água injetada (Austad et al., 2010). São eles:

- Reservatório composto por arenito - não se tem registro dos mesmos efeitos em carbonatos;
- Rocha com molhabilidade mista e significativa fração de argila;
- Presença de componentes polares no óleo, como ácidos e bases;
- A água que inicialmente satura o reservatório devido a uma recuperação secundária deve ter salinidade superior à salinidade da água injetada.

Sabe-se que todos estes fatores são pré-requisitos para o sucesso da injeção de água de baixa salinidade, mas não são suficientes.

As rochas reservatório são formadas por grãos, cimento e poros. Os grãos e cimento da rocha formam a matriz da rocha, enquanto que nos poros acumulam-se os fluidos. Nas rochas siliciclásticas, como os arenitos e conglomerados, os grãos são formados por silicatos (quartzo, feldspatos e fragmentos de rocha), e o cimento mais comum são o quartzo, a calcita e os minerais de argila (Slatt, 2006).

As argilas são frequentemente caracterizadas como trocadores catiônicos naturais devido a sua distribuição eletrônica heterogênea, exibindo cargas negativas nas faces e cargas positivas nas arestas. As argilas possuem sítios específicos disponíveis para a troca iônica com cátions que por sua vez encontram-se disponíveis no fluido que permeia o meio poroso. Esta reatividade tem sido estudada por diversos autores (Berni, 2012).

Em 1999, Tang e Morrow desenvolveram a primeira teoria de destaque no meio acadêmico que justificasse os efeitos bem-sucedidos da LSW, a “migração de finos”, sugerindo que partículas de argila molháveis ao óleo, em contato com água de baixa salinidade, são destacadas da superfície do poro, aumentando a mobilidade do óleo (Rotondi et al., 2014). No entanto, Lager et al, 2006 e Zhang e Morrow, 2007 observaram aumento da recuperação de óleo com LSW sem redução significativa da permeabilidade ou migração de finos; outros autores também reportaram que não houve aumento da recuperação apesar da grande quantidade de produção de argila, e outros que observaram uma baixa melhoria na recuperação sem migração de finos. Com base nestes resultados, este mecanismo foi posto em questão (Dang et al., 2013).

Testes experimentais mostraram que o pH da água produzida era levemente alcalino, o que levou a uma segunda proposta. Relacionou-se os efeitos positivos da LSW a uma suposta saponificação do reservatório (McGuire et al., 2005), resultado da reação química entre os grupos hidroxilas da água com os componentes do óleo cru, o que reduziria a tensão superficial água-óleo. No entanto, observou-se que a tensão interfacial não é dependente da salinidade e obteve-se os mesmos resultados para óleos de baixa acidez. O aumento do pH seria, portanto, consequência da LSW, não a causa desta (Berni, 2012).

A análise geoquímica da água produzida levou a uma terceira hipótese, o mecanismo de múltipla troca iônica, onde cátions multivalentes adsorvidos na argila da matriz atuariam como ponte para a adsorção de componentes polares do óleo, tais como resinas e asfaltenos. Dentre os oito mecanismos de troca iônica descritos na literatura, o mais aceito atualmente propõe que quanto menor a força iônica da água de injeção, maior a repulsão entre as camadas óleo/água e água/rocha. Como consequência, a dupla camada eletrônica da fase aquosa que envolve a rocha é expandida, levando a um aumento da molhabilidade da formação à água (Berni, 2012).

1.3 Roteiro

O trabalho está organizado da seguinte forma:

Na primeira parte foi introduzido os efeitos da água de baixa salinidade e as teorias mais relevantes desenvolvidas até então para explicar os mecanismos microscópicos que permitem os efeitos bem-sucedidos da mesma.

A segunda parte consistiu no detalhamento do procedimento experimental para realização das medidas do ângulo de contato entre gotículas de óleo com a superfície coberta com filme de laponita, incluindo apresentação dos equipamentos e materiais utilizados, preparo de soluções, e descrição do experimento em si.

A terceira parte expõe os resultados obtidos com este estudo, onde relatou-se as dificuldades encontradas, observações qualitativas, o comportamento de cada óleo em diferentes cenários e comparações entre estes.

Finalmente, no capítulo 4 são expostas as conclusões obtidas com este estudo.

2 Procedimento Experimental

2.1 Equipamento, material e fluidos utilizados

Os experimentos foram realizados no laboratório de Microhidrodinâmica e Escoamento em Meios Porosos (LMMP) do departamento de Engenharia Mecânica. As medidas do ângulo de contato foram obtidas através do uso do tensiômetro de gota pendente TRACKER-S, da Teclis Instruments.



Figura 1: Tensiômetro de gota pendente TRACKER-S (TECLIS). (Teclis Instruments, 2015)

O efeito na mudança de molhabilidade da superfície argilosa devido à troca iônica entre os sítios ativos da mesma e a água que a envolve foi estudado colocando-se uma gota de óleo sobre o substrato argiloso aderido numa lamínula de vidro. Observou-se as mudanças no ângulo de contato argila-óleo ao mergulhar a lamínula num recipiente contendo água para diferentes salinidades e concentrações de argila.

O estudo foi realizado para três óleos diferentes: um óleo mineral (Morlina, Shell), e dois óleos crus, um proveniente de um campo da Petrobrás e outro fornecido pela Chevron. Com o intuito de estudar o efeito de mudança de molhabilidade devido à água de baixa salinidade, adotou-se como superfície a laponita, argila sintética similar em estrutura e composição à hectorita, do grupo das esmectitas. Sua estrutura química é dada por $Na_{0,7}Si_8Mg_{5,5}Li_{0,3}O_{20}(OH)_4$ (Paula, et al., 2009). Ao contrário da caulinita e da montmorillonita, pouco se conhece a respeito do comportamento da laponita na LSW e das interações químicas entre argila/água e argila/óleo.

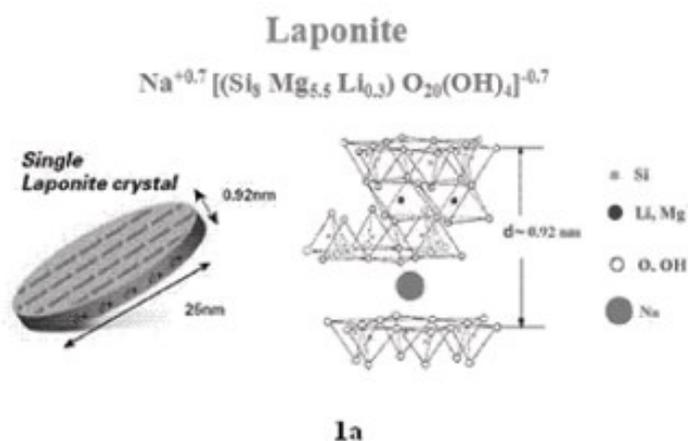


Figura 2: Partícula de laponita e sua estrutura cristalina (Paula, et al., 2009)

Para o preparo da solução de laponita na concentração de 0,2%, diluiu-se 0,02g de laponita em 10 mL de água deionizada em um becker. A solução permaneceu no misturador por cerca de 10 minutos, para enfim ser transferida para um balão volumétrico, completado com água deionizada até a marca de 100 mL. A partir desta solução, preparou-se laponita 0,02% diluindo-se uma parte da solução inicial em 9 partes de água deionizada. A solução de laponita na concentração de 5% segue o mesmo procedimento anterior.

A fim de simular a salinidade da água do mar de maneira a concentrar-se no efeito de troca iônica de apenas um cátion, Na^+ , e levando-se em conta que a concentração de NaCl na água do mar é de aproximadamente 24,5g/L segundo a norma ASTM D1141-98, diluiu-se 24,5g de NaCl em 1L de água deionizada, solução que representa a água de alta salinidade (HS) neste estudo. 1mL desta solução foi coletado e diluído em 1L de água deionizada, formando uma nova solução com concentração 0,0245g/L, que neste trabalho foi definida como a água de baixa salinidade (LS) e utilizada em todos os testes.

	Fluido	#	Densidade (ρ) [g/L]
Óleo	Mineral (Morlina, Shell)	1	890,5
	Cru (Chevron)	2	1000,0
	Cru (Petrobrás)	3	920,0
Solução aquosa de NaCl	Baixa salinidade (LS)	1	0,0245
	Alta salinidade (HS)	2	24,50
Solução aquosa de laponita	Concentração 0,02%	1	0,02
	Concentração 0,20%	2	0,20
	Concentração 5,00%	3	5,00

Tabela 1: Fluidos utilizados

2.2 Limpeza e descontaminação

A limpeza das lamínulas de vidro é essencial para que contaminantes não interfiram nos resultados dos testes e garantir a completa molhabilidade à água daquelas. A Figura 4 ilustra os resíduos deixados pela laponita de testes anteriores após limpeza comum com detergente e isopropanol.

A verificação dos resíduos de argila nas lamínulas de vidro foi realizada observando-se as mesmas em um microscópio invertido Axiovert 40 MAT mediante focalização com lente Zeiss de 40X. De modo a se alcançar uma limpeza efetiva, o procedimento foi realizado com o uso adicional de solução sabonosa alcalina 5% (Figura 5) e em seguida as lamínulas foram inseridas em banho ultrassom durante 40 minutos em uma lavadora ultrassônica digital SoniClean 6, da Sanders Medical, não deixando vestígios de argila.

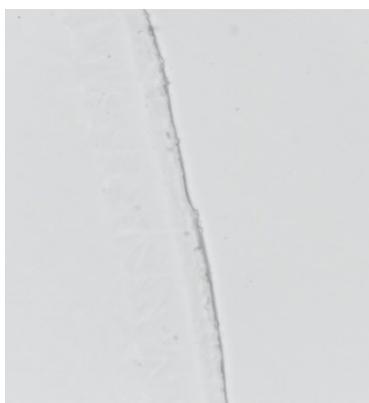


Figura 3: Lamínula de vidro com laponita - Estado inicial



Figura 4: Lamínula de vidro com laponita após limpeza com detergente comum e isopropanol



Figura 5: Lamínula de vidro com laponita após limpeza adicional com detergente alcalino

2.3 Metodologia

Os testes consistiram na medição do ângulo de contato de gotículas de óleo colocadas na superfície de lamínulas de vidro previamente cobertas com filme de argila. Inicialmente, com um pipetador de precisão da marca KACIL, depositou-se $10\mu\text{L}$ da solução de laponita em uma lamínula previamente limpa e descontaminada. Em seguida, inseriu-se a lamínula em uma estufa modelo 400/ND (Nova Ética) com temperatura entre $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 a 40 minutos. Neste processo a água evapora e é criado um filme de laponita com espessura microscópica.

Uma vez retiradas da estufa, as lamínulas são deixadas em repouso por cerca de 30 minutos para resfriamento por convecção natural, até atingirem a temperatura ambiente, para que não exista influência das variações de temperatura nos resultados.

As medições foram realizadas em dois momentos: primeiro, pipetou-se $3\mu\text{L}$ do óleo em questão na lamínula utilizando-se novamente o pipetador supracitado. Ao passo que a gotícula estabiliza, o ângulo de contato com a superfície diminui naturalmente até entrar em equilíbrio. Durante este evento, com duração de 10-20 minutos, a gotícula é continuamente monitorada.

A Figura 6 ilustra a estabilização da gotícula em quatro instantes:

- No instante em que é depositada na lamínula, em $t_1 = 0$, o ângulo θ de contato óleo-argila é $\theta = 24,7^{\circ}$;
- Em $t_2 = 3\text{ min}$, $\theta = 22,9^{\circ}$;
- Em $t_3 = 7\text{ min}$, $\theta = 21,6^{\circ}$;
- Finalmente, em $t_4 = 12\text{ min}$, $\theta = 19,6^{\circ}$. Como não se observa mais variações no ângulo, a gota está estabilizada.

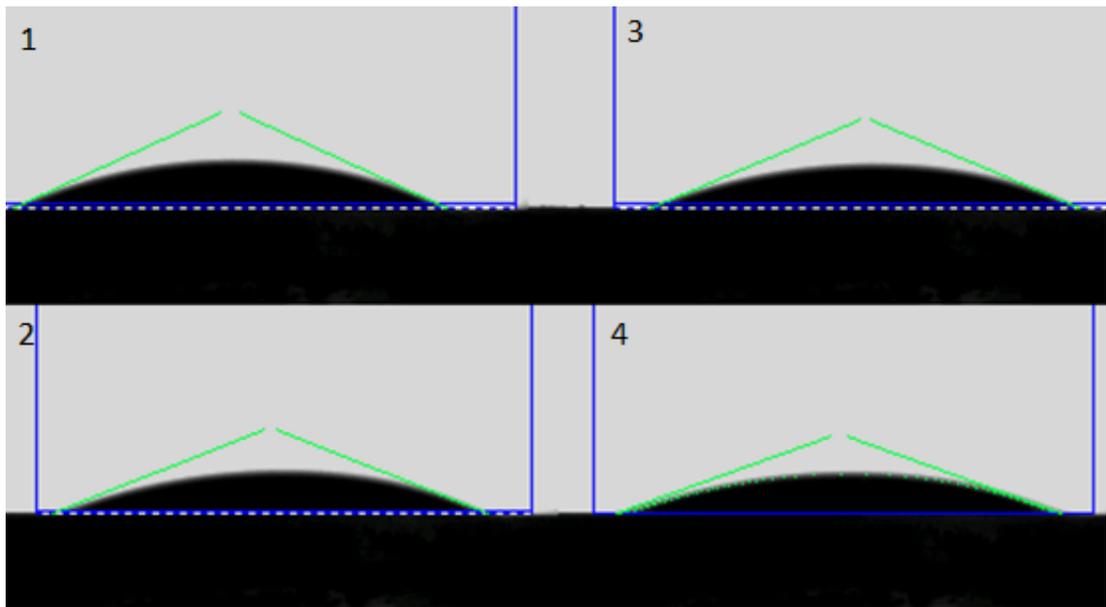


Figura 6: Gotícula estabilizando

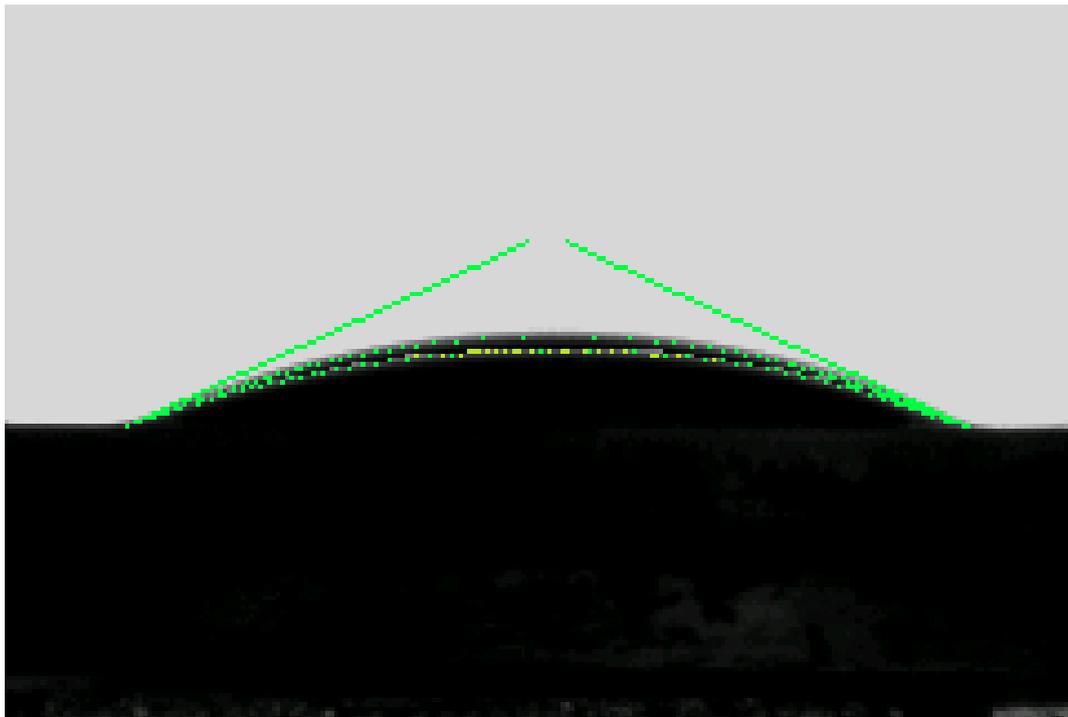


Figura 7: Sobreposição da gotícula estabilizada e da gotícula recém pipetada

Após a estabilização da gotícula, a lamínula foi inserida em um aquário confeccionado com lamínulas de vidro de 1mm de espessura, inundadas com água. No instante em que a água cobre a gotícula por inteiro, anota-se a data e hora inicial do ensaio e aciona-se o cronômetro.

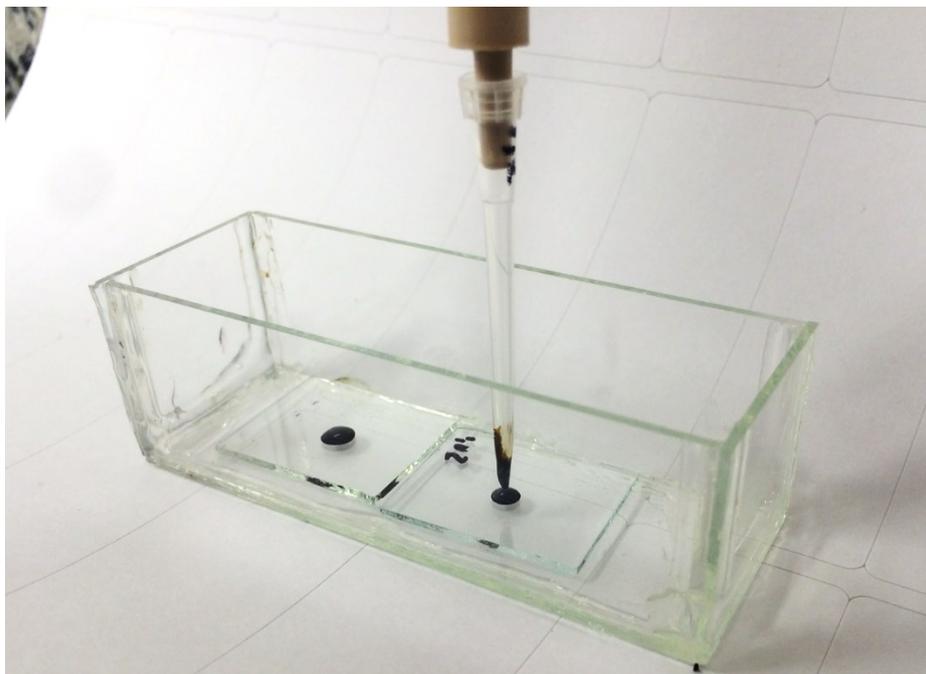


Figura 8: Pipetador de precisão depositando gotícula de óleo na lamínula inserida no aquário

Além dos testes quantitativos com o tensiômetro, realizou-se também testes qualitativos em placas de Petri dispensando volumes maiores de óleo para uma melhor visualização e entendimento dos resultados observados. Notou-se certa variabilidade nos resultados devido à dificuldade no controle das diversas variáveis atuantes, que serão detalhadas adiante.

3 Resultados

3.1 Ausência de laponita

Inicialmente observou-se a interação óleo-substrato sem a adição de água. Para tanto, gotículas de óleo cru foram depositadas na lamínula de vidro. O ângulo de contato das gotículas com a superfície de vidro aumentou com o passar do tempo e entrou em equilíbrio em $14,9^\circ$, provando a condição de molhabilidade do vidro ao óleo (Figura 9). Uma vez que a lamínula é inserida no aquário, a molhabilidade da superfície muda para um estado não molhável ao óleo, e quase instantaneamente o ângulo de contato aumenta para $122,8^\circ$, como visto na Figura 10. Com a presença da argila na superfície do vidro, espera-se observar um comportamento equiparável devido à troca iônica entre os íons nos sítios ativos da argila (ligados inicialmente aos sítios carregados do óleo) e a solução aquosa.

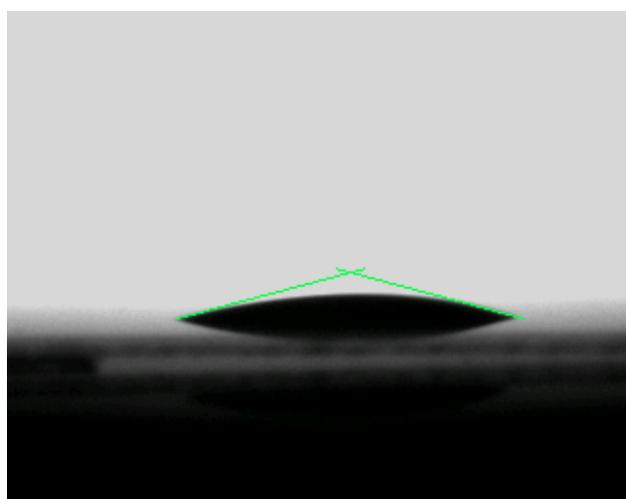


Figura 9: Superfície molhável ao óleo



Figura 10: Superfície não molhável ao óleo

3.2 Observações qualitativas

Observações qualitativas da interação gota de óleo-superfície foram realizadas para os oleos 2 e 3, sobre filme de laponita nas concentrações de 0,02%, 0,2% e 5%.

A Figura 11 ilustra quatro gotículas sob as quais foram impostas as mesmas condições iniciais, mas que ao estabilizarem já apresentavam diferenças e irregularidades em suas formas. A imersão em água de baixa salinidade acentuou estas diferenças ao passo em que cada gotícula se retraía.



Figura 11: Óleo 3; Laponita 0,2%; Água LS

A Figura 12 ilustra quatro gotículas do mesmo óleo sobre lamínulas de vidro com o mesmo volume de laponita de mesma concentração (0,02%). Todas as gotículas possuem o mesmo volume e não apresentavam irregularidades na forma após estabilizarem.

Três das quatro gotículas tiveram o comportamento esperado após imersão em água de baixa salinidade, retraindo-se com o passar do tempo. A gotícula do canto superior esquerdo sofreu mudança na sua forma durante a varredura do recipiente pela água, possivelmente aderindo à laponita concentrada em um dos anéis formados durante a evaporação, de modo que não sofreu mudanças no ângulo de contato relevantes se comparada às gotículas restantes.

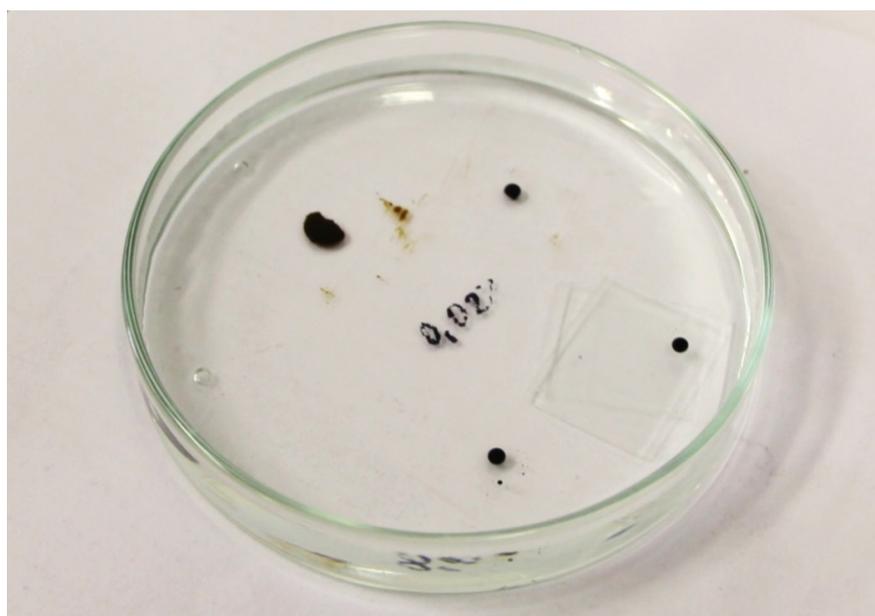


Figura 12: Óleo 3; Laponita 0,02%; Água LS

Nos testes onde as lamínulas de vidro foram cobertas com filme de solução de laponita a 5%, tanto com o óleo 2 quanto com o óleo 3, não foi possível acompanhar a mudança no ângulo de contato devido a um desprendimento desigual da superfície e a irregularidades na interface óleo/água.

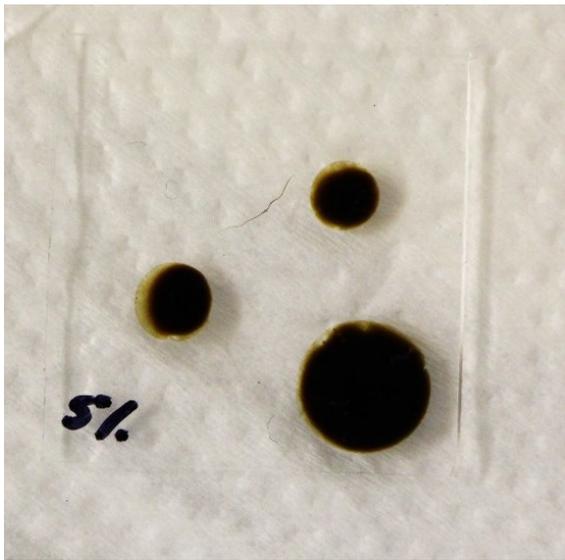


Figura 13: Gotículas estabilizadas de óleo cru sobre filme de laponita 5%

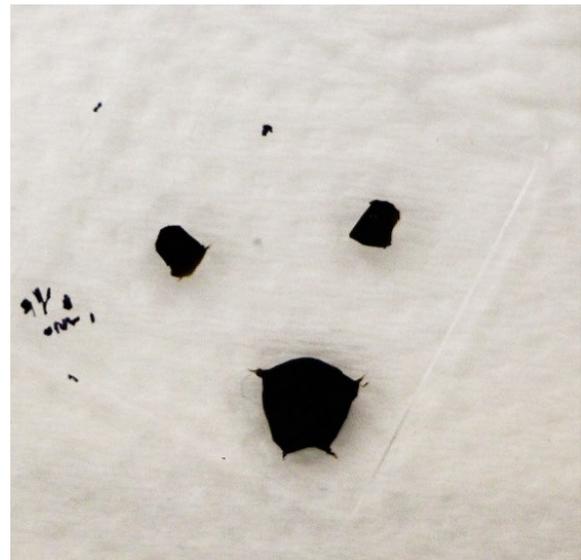


Figura 14: Gotículas de óleo cru sobre filme de laponita 5% após imersão em água LS

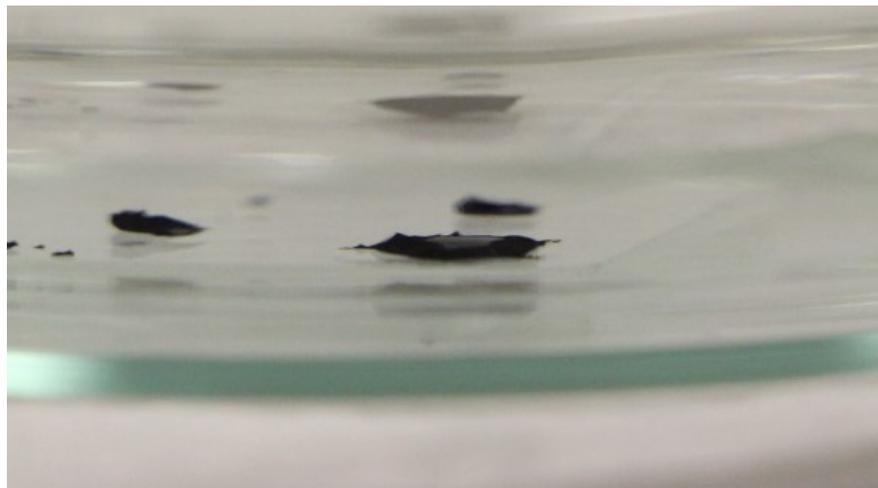


Figura 15: Irregularidades na interface óleo/água com laponita 5%

Como discutido no item 2.3, atribui-se a falta de repetibilidade nos resultados obtidos às dificuldades no controle das variáveis atuantes nos experimentos. São elas:

3.2.1 Uniformidade na distribuição superficial e de carga da argila

Verificou-se uma aleatoriedade na secagem da laponita sobre as lamínulas, visto que volumes iguais de solução apresentam padrões diferentes em sua superfície, com formação de anéis – efeito “coffee ring”, sendo difícil garantir uma distribuição uniforme de superfície de argila em toda a área da lamínula. Como a taxa de evaporação nos cantos é superior àquela do centro, é gerado um fluxo na direção das bordas da gota, carregando consigo partículas que por sua vez depositam-se ao longo do perímetro (Lebovka, et al., 2014). Conforme a concentração de laponita aumenta, o controle do formato das gotículas torna-se mais difícil, pois há um espalhamento maior do óleo devido à afinidade deste pela argila. Após o intervalo de estabilização da gotícula, há uma seleção daquelas que apresentaram melhor aspecto.

Um outro fator que pode estar afetando a aleatoriedade de resultados é a incerteza inerente à impossibilidade de controlar a distribuição de carga da argila na superfície de vidro de maneira de ter uma distribuição homogênea.



Figura 16: Efeito “coffee ring” (Anyfantakis et al., 2015)

3.2.2 Precisão do volume da gotícula de óleo

Por se tratar de volumes muito pequenos de óleos muito viscosos, houve certa dificuldade no controle do volume pipetado de óleo, principalmente durante o estudo dos óleos crus (óleos 2 e 3). Ao pipetar-se o volume desejado, o óleo pendente adere à pipeta por capilaridade, gerando variação entre gotículas depositadas sobre filme de mesma concentração de laponita e imersas em água de mesma salinidade.

3.2.3 Processo de imersão da lamínula na água

Outra forte variável é a maneira com a qual a água entra em contato com a gotícula. Alguns métodos foram testados, porém nenhum mostrou-se 100% efetivo. A imersão da lamínula com óleo no aquário deve ser lenta e controlada de forma a manter sua horizontalidade, mas algumas tiveram de ser descartadas pela formação de bolha no topo da gotícula.

Outro método é o despejo da água no aquário; no entanto, se o processo for muito rápido, a gotícula sofre uma tensão cisalhante que a deforma no sentido do fluxo da água. Caso o aquário seja enchido de forma muito lenta, por exemplo, por gotejamento, o encontro da água com a gotícula não se dá de maneira uniforme, o que também causa sua deformação.

3.3 Medições dos ângulos de contato

3.3.1 Óleo 1 (óleo mineral)

As medições do ângulo de contato para o óleo mineral foram realizadas unicamente com uma concentração de argila de 0,02%. O primeiro caso estudado foi o efeito da LSW na mudança de molhabilidade para o óleo mineral (óleo 1), que se caracteriza por não possuir componentes polares. Assim como esperado, a água de baixa salinidade não surte efeito na mudança do ângulo de contato argila-óleo.

Após 2h não houve mudanças significativas no ângulo de contato. A redução de $1,5^\circ$ no ângulo deve-se à continuação da estabilização da gotícula e a incertezas na medição.

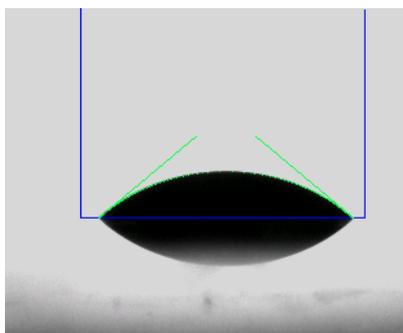


Figura 17: gotícula de óleo mineral em equilíbrio - 40.1°

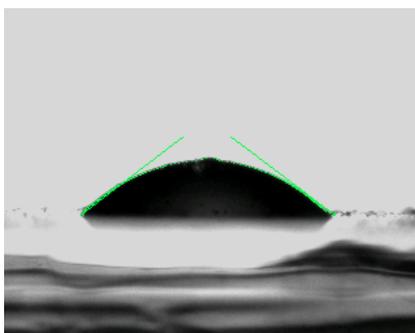


Figura 18: 3 minutos após imersão em água LS - 39.8°

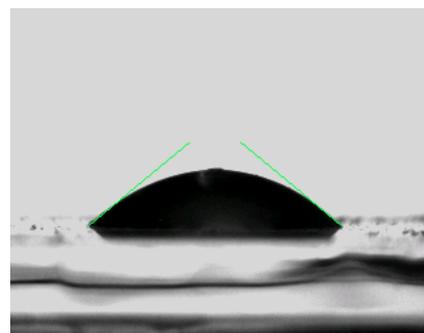


Figura 19: 2h após imersão em água LS - 39.4°

3.3.2 Óleo 2 (óleo Chevron)

- Baixa salinidade (LS)
 - Laponita 0,2%

A Figura 20 ilustra o ensaio do óleo Chevron sobre filme de laponita na concentração de 0,2%. O primeiro quadro representa a gotícula já estabilizada. Do quadro 2 em diante a gotícula encontra-se imersa em água e inicia o processo de aumento no ângulo de contato com a superfície, indicando a mudança da molhabilidade para uma condição menos molhável ao óleo. Os valores do ângulo óleo-argila encontram-se na Tabela 2.

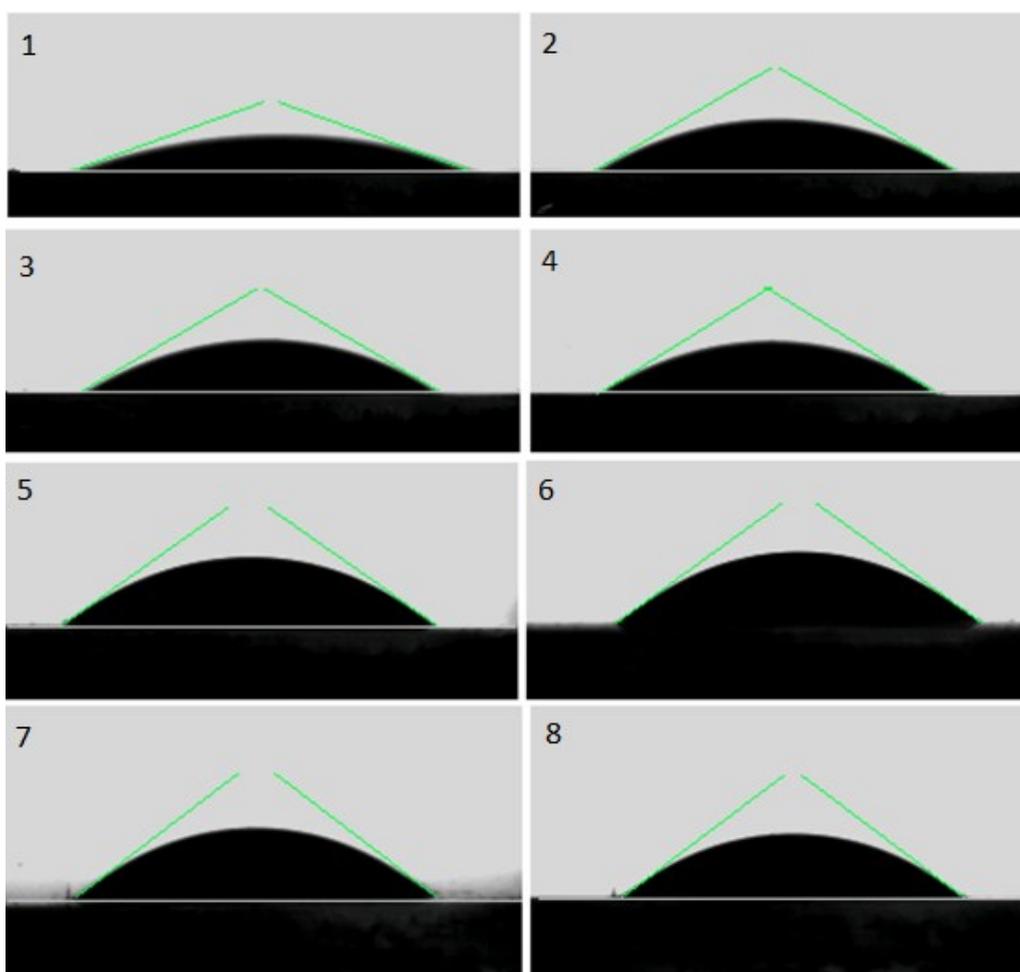


Figura 20: Óleo 2; Laponita 0,2%; Água LS

<i>Quadro</i>	<i>Tempo (t)</i>	<i>Ângulo (Θ)</i>
1	0	19,6°
2	2 min	30,2°
3	7 min	30,5°
4	48 min	31,7°
5	22h	35,6°
6	48h	36,1°
7	64h	37,2°
8	90h	37,1°

Tabela 2: Variação no ângulo de contato com o tempo - Óleo 2; Laponita 0,2%; Água LS

Os experimentos mostraram uma variação relativamente rápida no ângulo de contato na primeira hora do óleo em contato com a água de baixa salinidade. A taxa de variação do ângulo diminui com o passar do tempo, e a gotícula começa a estabilizar.

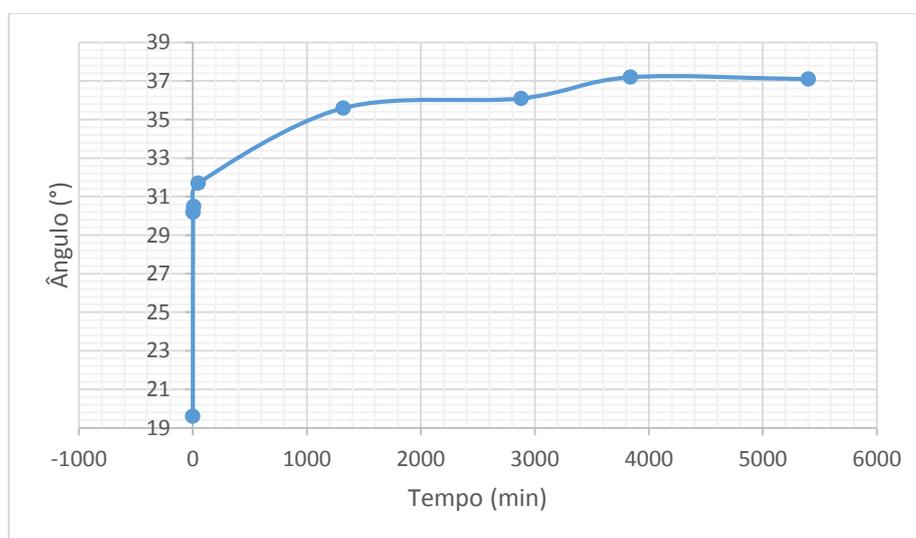


Figura 20: Gráfico da variação no ângulo de contato com o tempo - Óleo 2; Laponita 0,2%; Água LS

- Laponita 0,02%

Sob as mesmas condições anteriores exceto pela concentração de laponita dez vezes menor, verifica-se novamente o aumento no ângulo de contato com a superfície. A mesma rápida variação no ângulo de contato nos momentos iniciais do teste é observada.

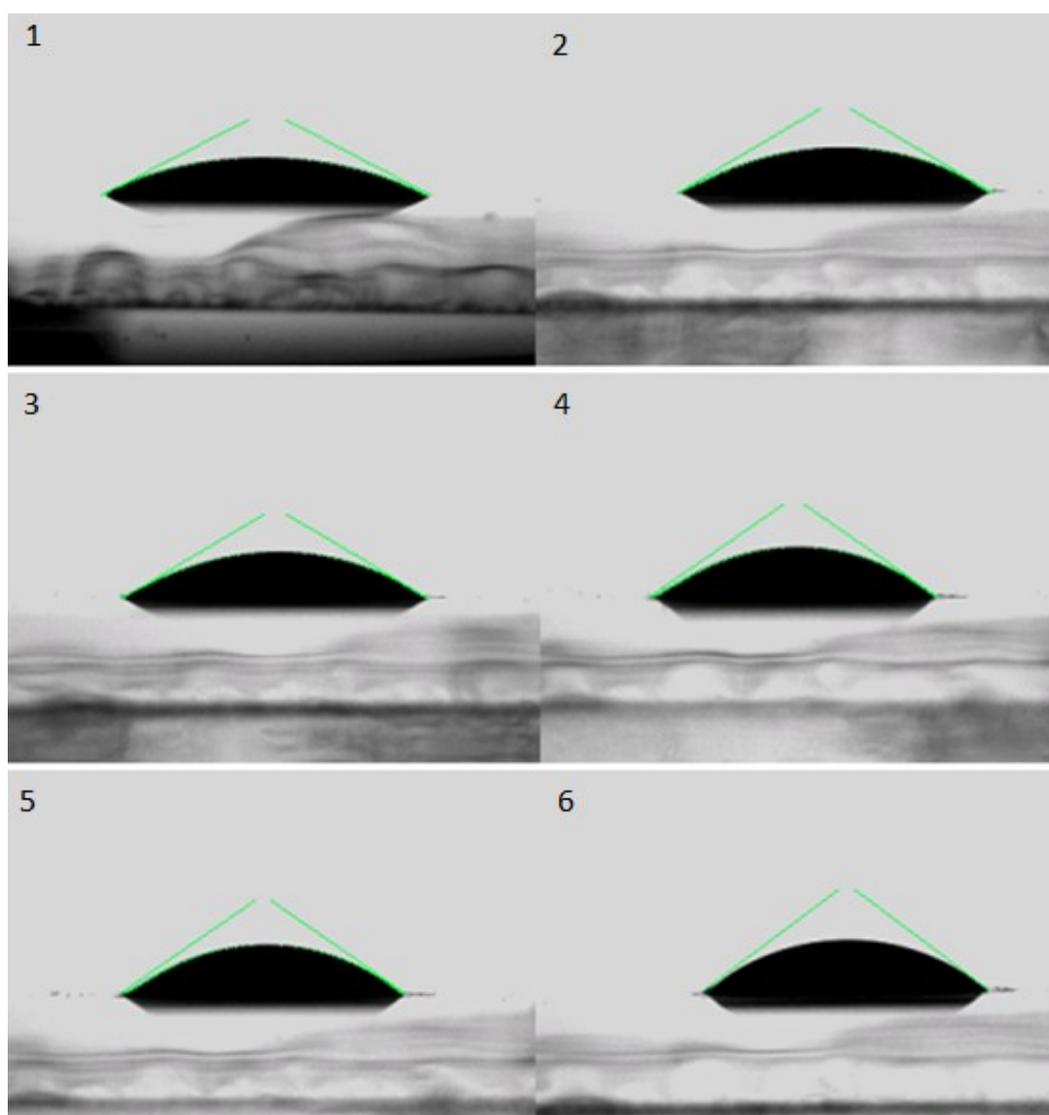


Figura 21: Óleo 2; Laponita 0,02%; Água LS

<i>Quadro</i>	<i>Tempo (t)</i>	<i>Ângulo (θ)</i>
1	0	27,6°
2	2 min	30,2°
3	7 min	30,7°
4	13h30	34,6 °
5	16h30	35,1°
6	17h	34,9°

Tabela 3: Variação no ângulo de contato com o tempo - Óleo 2; Laponita 0,02%; Água LS

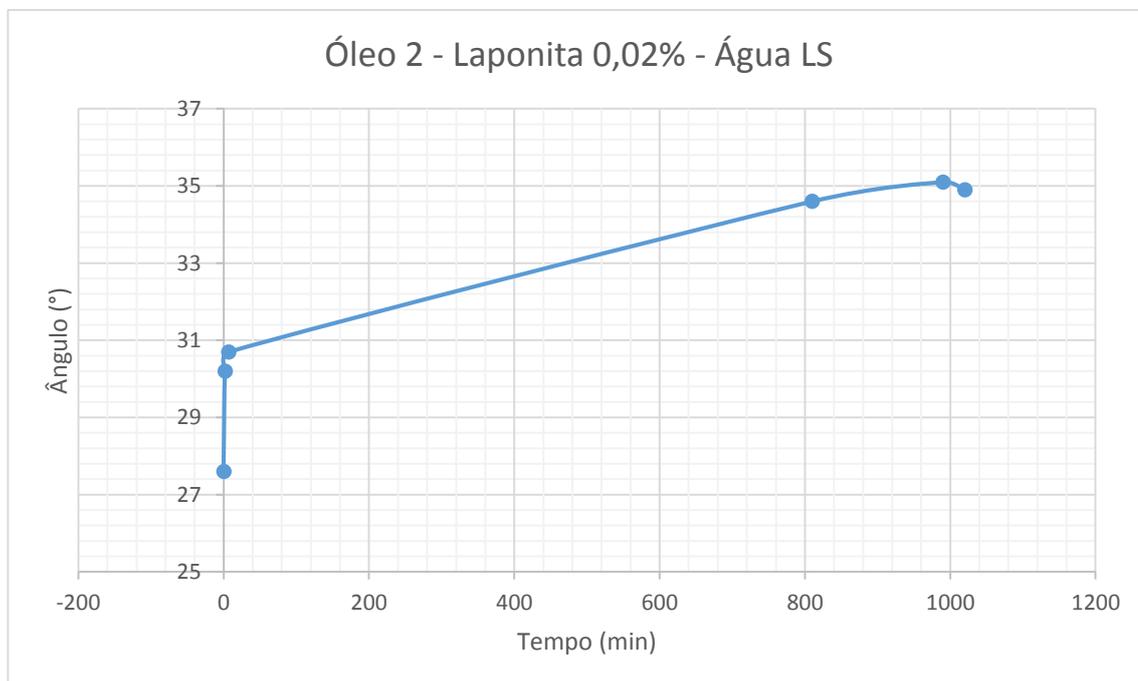


Figura 22: Gráfico da variação no ângulo de contato com o tempo - Óleo 2; Laponita 0,02%; Água LS

- Alta salinidade (HS)

Para ambas as concentrações de laponita testadas com o óleo 2, não observou-se variações expressivas no ângulo de contato. A Figura 23 demonstra a afinidade do óleo pela laponita em virtude do pequeno ângulo de contato que este faz com a superfície. Este ângulo pouco se altera, pois como a força iônica da água de alta salinidade é maior, não há repulsão significativa entre as camadas óleo/água e água/argila e, conseqüentemente, não há alteração na molhabilidade da superfície, que permanece molhável ao óleo, fazendo-o aderir a ela.

- Laponita 0,2%

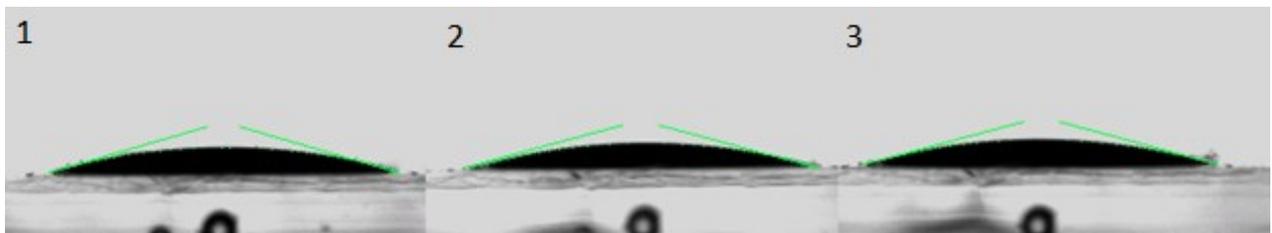


Figura 23: Óleo 2; Laponita 0,2%; Água HS

<i>Quadro</i>	<i>Tempo (t)</i>	<i>Ângulo (Θ)</i>
1	0	15,4°
2	6h	14,9°
3	18h	14,8°

Tabela 4: Variação no ângulo de contato com o tempo - Óleo 2; Laponita 0,2%; Água HS

- Laponita 0,02%

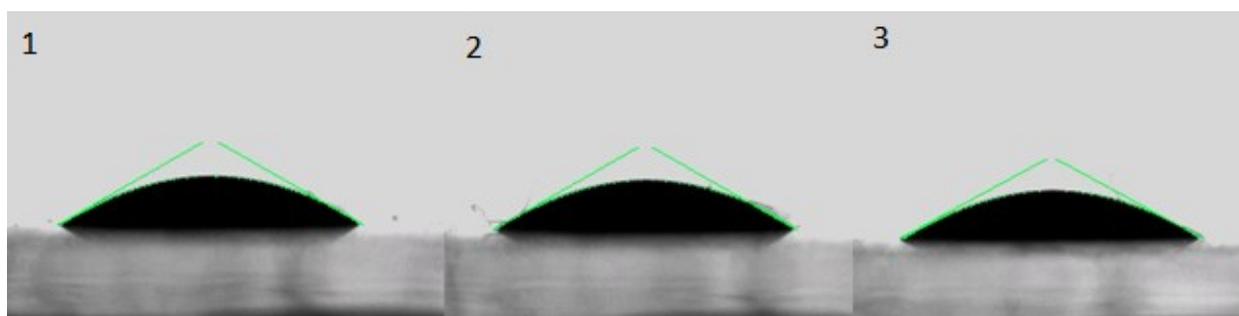


Figura 24: Óleo 2; Laponita 0,02%; Água HS

<i>Quadro</i>	<i>Tempo (t)</i>	<i>Ângulo (Θ)</i>
1	0	30°
2	6h	29,7°
3	18h	29,1°

Tabela 5: Variação no ângulo de contato com o tempo - Óleo 2; Laponita 0,02%; Água HS

3.3.3 Óleo 3 (óleo Petrobrás)

- Baixa salinidade

O óleo 3 apresentou resultados mais efetivos na exposição à água de baixa salinidade se comparado aos resultados dos ensaios com o óleo 2, o que pode ser explicado pela diferente composição dos óleos (asfaltenos, resinas, ácidos) e como estes interagem no processo de troca iônica.

É possível ver com clareza na Figura 25 como o uso de água de baixa salinidade atua no sentido de promover a mudança na molhabilidade da superfície de uma condição molhável ao óleo para uma molhável à água, uma vez que a LSW aumenta a repulsão entre as camadas óleo/água e água/argila, permitindo a troca iônica entre cátions da água injetada e da laponita.

- Laponita 0,02%

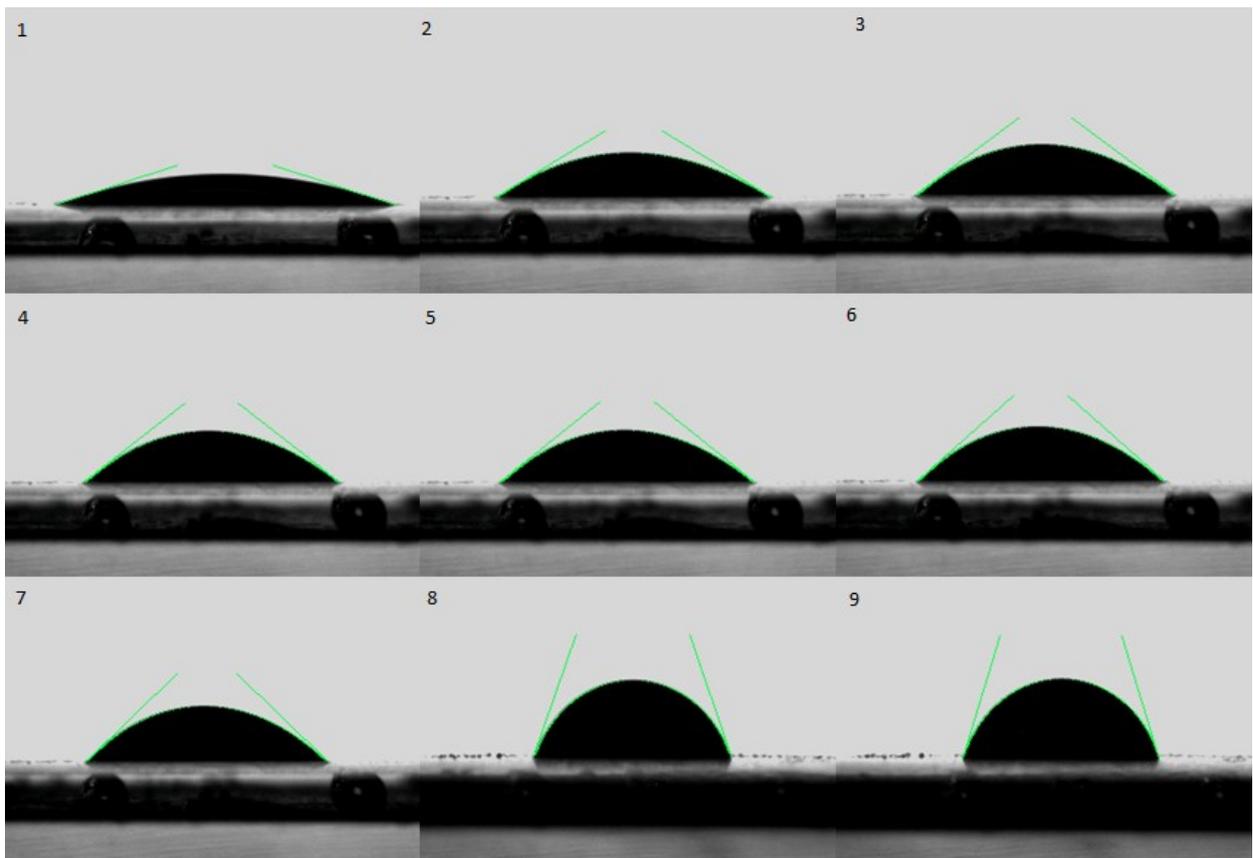


Figura 25: Óleo 3; Laponita 0,02%; Água LS

<i>Quadro</i>	<i>Tempo (t)</i>	<i>Ângulo (θ)</i>
1	5 min	17,9°
2	15 min	31,2°
3	17 min	37,0°
4	20 min	38,0°
5	22 min	38,9°
6	34 min	41,7°
7	51 min	44,1°
8	40h	71,0°
9	43h	73,0°

Tabela 6: Variação no ângulo de contato com o tempo - Óleo 3; Laponita 0,02%; Água LS

A Figura 26 permite a visualização da diferença no comportamento dos dois óleos crus sob as mesmas condições quando expostos à água de baixa salinidade. Apesar da gotícula de óleo 3 possuir um menor ângulo de contato no início do ensaio devido aos motivos explicados no item 3.2, há uma melhor resposta à LSW.

No mesmo intervalo de tempo, a variação no ângulo de contato do óleo 3 é oito vezes maior que a do óleo 2, como detalhado na Figura 27.

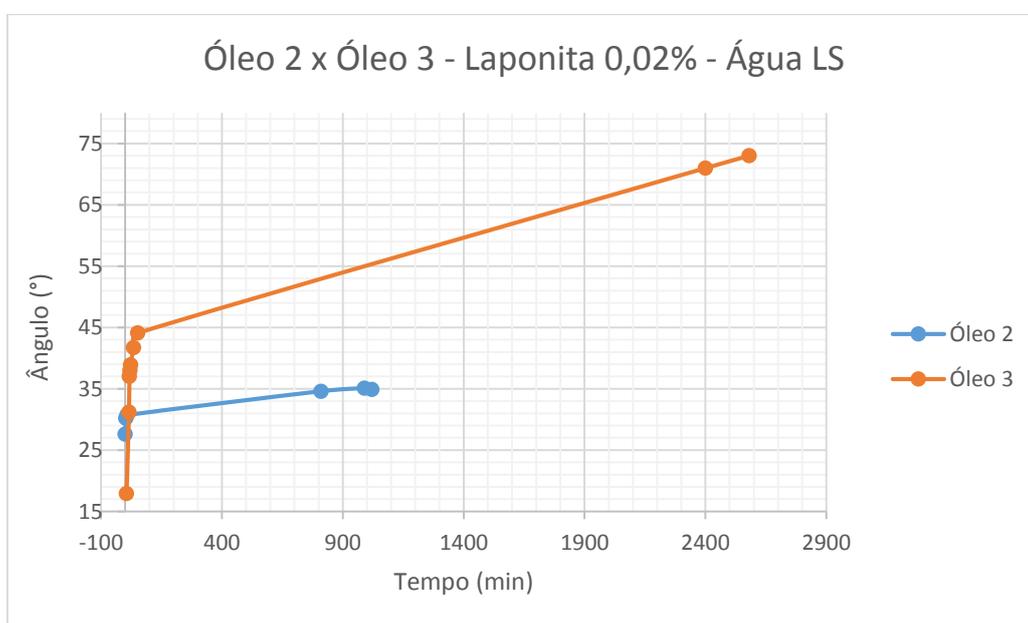


Figura 26: Gráfico da variação no ângulo de contato com o tempo - Óleo 3 versus óleo 2; Laponita 0,02%; Água LS

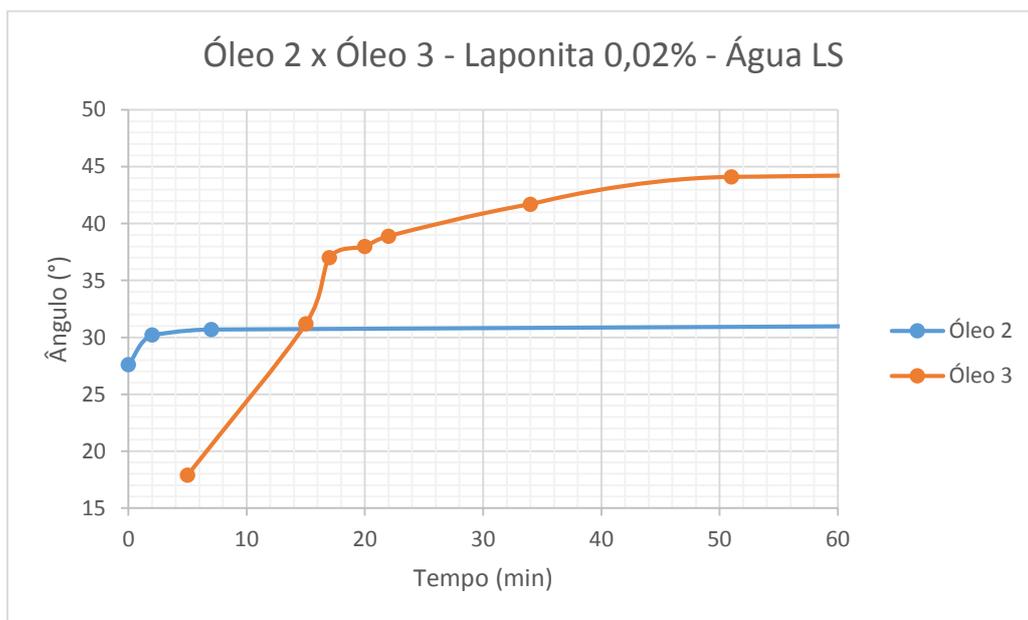


Figura 27: Gráfico da variação no ângulo de contato com o tempo - Óleo 3 versus óleo 2; Laponita 0,02%; Água LS, com foco na primeira hora de ensaio

- Alta salinidade

Como explicado anteriormente, a gotícula de óleo exposta à água de alta salinidade apresenta variação no ângulo de contato com a superfície no sentido de aderir-se a ela, por afinidade das cargas do óleo e da argila. Quando comparada à gotícula do óleo 2, sobre filme de laponita de mesma concentração (0,02%), nota-se uma variação total do ângulo ligeiramente maior e mais rápida.

- Laponita 0,02%

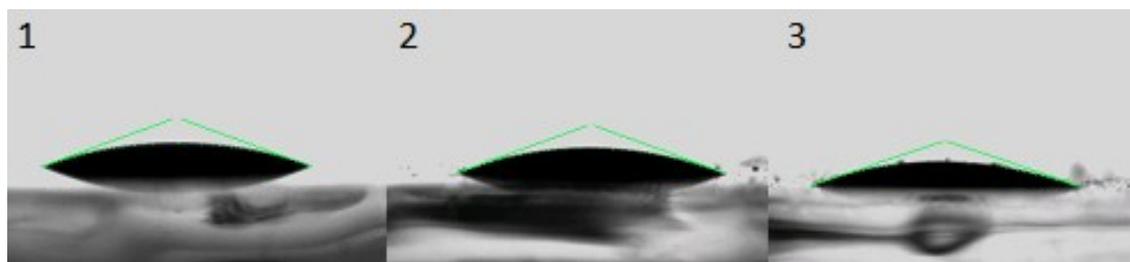


Figura 28: Óleo 3; Laponita 0,02%; Água HS

<i>Quadro</i>	<i>Tempo (t)</i>	<i>Ângulo (θ)</i>
1	0	20,0°
2	1h	19,8°
3	2h	18,5°

Tabela 7: Variação no ângulo de contato com o tempo - Óleo 3; Laponita 0,02%; Água HS

3.3.4 Resumo dos casos estudados

A Tabela 8 sumariza os diferentes cenários estudados e apresenta as variações $\Delta\theta$ no ângulo de contato óleo-argila para cada caso.

Casos	Óleo	Solução aquosa de laponita	Solução aquosa de NaCl	$\Delta\theta$
1	1 (mineral)	0,02%	LS	< 1°
2	2 (cru)	0,2%	LS	17,5°
3	2	0,02%	LS	7,3°
4	2	0,2%	HS	< 1°
5	2	0,02%	HS	< 1°
6	3 (cru)	0,02%	LS	55,1 °
7	3	0,02%	HS	≈ 1 °

Tabela 8: Resumo dos casos estudados

4 Conclusão

Nesse trabalho foi apresentado os efeitos da água de baixa salinidade na molhabilidade de substratos argilosos em contato com diferentes óleos e para diferentes concentrações de argila laponita.

Nos experimentos realizados evidenciou-se a alteração no ângulo de contato dos óleos crus sobre lamínulas cobertas com laponita submersas em água pouca salina, principalmente para o óleo 3. As alterações no ângulo de contato nos ensaios com água de alta salinidade foram inferiores a 1°. O ensaio com óleo mineral não apresentou mudança no ângulo de contato quando em contato com água de baixa salinidade, o que pode estar associado à ausência de componentes polares necessários para que sejam observados efeitos interfaciais relacionados à troca iônica com água de baixa salinidade.

Os resultados apresentados nesse trabalho são satisfatórios e fornecem uma visão sobre o mecanismo de mudança de molhabilidade promovida pela LSW, bem como relata o comportamento da laponita em diferentes cenários e das gotículas sob águas de diferentes salinidades. Através da mudança no ângulo de contato observa-se que se desenvolve um processo de mudança de molhabilidade da superfície da argila.

Não foi possível observar o completo desprendimento da gota, fato talvez potencializado pelas incertezas e dificuldades no controle de diversas variáveis, que devem ser apuradas e investigadas para se chegar a resultados mais conclusivos.

Referências

1. (2015, May 2). Retrieved from Teclis Instruments: <http://www.teclis-instruments.com/>
2. Anyfantakis, M., Geng, Z., Morel, M., Rudiuk, S., & Baigl, D. (2015). Modulation of the Coffee-Ring Effect in Particle/Surfactant Mixtures: the Importance of Particle–Interface Interactions. *Langmuir*, pp. 4113 – 4120.
3. ASTM D1141-98(2013). (2013). Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. West Conshohocken: ASTM International.
4. Austad, T., Rezaeidoust, A., & Puntervold, T. (2010). Chemical Mechanism of Low Salinity Water Flooding in Sandstone Reservoirs. *SPE Improved Oil Recovery Symposium*. Tulsa, Oklahoma: Society of Petroleum Engineers.
5. Berni, L. (2012). *Injeção de Água de Baixa Salinidade (Revisão Bibliográfica)*. CENPES/PDGP/TR.
6. Dang, C., Nghiem, L., Chen, Z., & Nguyen, Q. (2013). State-of-the Art Low Salinity Waterflooding for Enhanced Oil Recovery. *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*. Jakarta: Society of Petroleum Engineers.
7. Farias, M. L., Carvalho, M., & Souza, A. (2015, Janeiro 9). Recuperação Avançada de Óleos Pesados por Injeção em Emulsões Diluídas de Óleo em Água. p. 186.
8. Lager, A., Webb, K., Black, C., Singleton, M., & Sorbie, K. (2008, February 1). Low Salinity Oil Recovery - An Experimental Investigation. *Society of Petrophysicists and Well-Log Analysts*, pp. 28-35.
9. Lebovka, N., Gigiberiya, V., Lytvyn, O., Tarasevich, Y., Vodolazskaya, I., & Bondarenko, O. (2014, November 20). Drying of sessile droplets of laponite-based aqueous nanofluids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, pp. 52-63.
10. Mahani, H., Berg, S., Ilic, D., Bartels, W.-B., & Joekar-Niasar, V. (2015, February). Kinetics of Low-Salinity-Flooding Effect. *SPE Journal*, pp. 8-20.

11. McGuire, P. L., Chatham, J. R., Paskvan, F. K., & Sommer, D. (2005). Low Salinity Oil Recovery: An Exciting New EOR Opportunity for Alaska's North Slope. *SPE Western Regional Meeting*. Irvine, California: Society of Petroleum Engineers.
12. Paula, F., Silva, G. d., Aquino, R., Depeyrot, J., Fossum, J., Knudsen, K., . . . Tourinho, F. (2009, April). Gravitational and magnetic separation in self-assembled clay-ferrofluid nanocomposites. *Brazilian Journal of Physics*, pp. 163-170.
13. Rotondi, M., Callegaro, C., Masserano, F., & Bartosek, M. (2014, November 10). Low Salinity Water Injection: eni's Experience. *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference*. Abu Dhabi: Society of Petroleum Engineers.
14. Sharma, M. M., Pang, S., Wennberg, K., & Morgenthaler, L. (2007, January 1). Injectivity Decline in Water Injection Wells: An Offshore Gulf of Mexico Case Study. *SPE European Formation Damage Conference* (pp. 341-351). The Hague: Society of Petroleum Engineers.
15. Slatt, R. M. (2006). *Stratigraphic Reservoir Characterization for Petroleum Geologists, Geophysicists, and Engineers*. Norman, Oklahoma: Elsevier.