



DESENVOLVIMENTO DE NANOFLUIDO BASEADO NO EFEITO COMBINADO
DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA E ÁGUA DE BAIXA SALINIDADE PARA
RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Lucas Rego Barros Rebello

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Helen Conceição Ferraz
João Victor Nicolini

Rio de Janeiro
Março de 2022

DESENVOLVIMENTO DE NANOFLUIDO BASEADO NO EFEITO COMBINADO
DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA E ÁGUA DE BAIXA SALINIDADE PARA
RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Lucas Rego Barros Rebello

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Helen Conceição Ferraz

João Victor Nicolini

Aprovada por: Prof^a. Helen Conceição Ferraz

Prof. João Victor Nicolini

Prof. Tiago Albertini Balbino

Prof. Daniel Grasseschi

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2022

Rebello, Lucas Rego Barros

Desenvolvimento de nanofluido baseado no efeito combinado de nanopartículas de sílica e água de baixa salinidade para Recuperação Avançada de Petróleo / Lucas Rego Barros Rebello. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2022.

XX, 140 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Helen Conceição Ferraz

João Victor Nicolini

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2022.

Referências Bibliográficas: p. 104-120.

1. Desenvolvimento de nanofluido para Recuperação Avançada de Petróleo. 2. Nanopartículas de sílica. 3. Água de baixa salinidade. I. Ferraz, Helen Conceição *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“If I have seen further, it is by standing on the
shoulders of Giants.”*

Sir Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido força e capacitação para a realização deste trabalho. A Ele seja toda a honra, toda a glória e todo o louvor!

Agradeço aos meus pais, Alvaro e Marta, à minha tia Andréa e à minha avó Nereida por todo o suporte que recebi durante o mestrado. Minha família sempre me incentivou fortemente a estudar, não poupando esforços para me dar as melhores condições para tal. Da mesma forma, agradeço ainda a Dilson Losso e Ruy Carvalho, que também sempre estiveram presentes para me amparar na minha trajetória acadêmica. Todas essas pessoas me fizeram entender a importância da educação para a transformação da vida de um indivíduo e de uma sociedade.

Agradeço aos meus estimados orientadores, professora Helen Ferraz e professor João Victor Nicolini, pelo direcionamento deste trabalho e pelos conhecimentos que me foram transmitidos. Também sou grato a ambos pela sensibilidade e pela empatia que sempre estiveram presentes no tratamento dispensado a mim.

Agradeço à Rejane e ao Eduardo do Centro de Pesquisas e Caracterização de Petróleo e Combustíveis (CoppeComb) pelo auxílio na realização das medições de densidade, viscosidade dinâmica e pH. Sou grato também à Nathalie Silva do Laboratório de Engenharia de Polimerização (EngePol) e à doutoranda Jéssica Alves do PENT/COPPE por me instruírem na operação do equipamento no qual conduzi as análises de potencial zeta e tamanho de partícula. Agradeço também à Thamiris do SENAI CETIQT por me treinar para a utilização do equipamento em que realizei as medições de ângulo de contato.

Estendo também meus agradecimentos aos professores e funcionários do Programa de Engenharia Química da COPPE pelo empenho constante na manutenção da tradicional excelência acadêmica desse programa de pós-graduação.

Dedico ainda um agradecimento aos meus colegas do LABEFIT e a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a execução deste trabalho.

Por fim, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro durante o meu curso de mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE NANOFLUIDO BASEADO NO EFEITO COMBINADO
DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA E ÁGUA DE BAIXA SALINIDADE PARA
RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Lucas Rego Barros Rebello

Março/2022

Orientadores: Helen Conceição Ferraz

João Victor Nicolini

Programa: Engenharia Química

Estudos recentes têm indicado que nanofluidos que combinam nanopartículas de sílica e água de baixa salinidade apresentam um caráter promissor como agentes de Recuperação Avançada de Petróleo para aplicação em arenitos. Em vista disso, o objetivo deste trabalho é investigar os efeitos que nanofluidos de sílica com baixa salinidade induzem nas interações fluido-fluido e rocha-fluido a fim de se gerar contribuições para a compreensão dos mecanismos de recuperação de óleo desse potencial fluido de injeção. Para tanto, foram conduzidas análises experimentais com nanofluidos contendo nanopartículas de sílica com concentrações entre 0,01 e 0,2% m/m dispersas tanto em água deionizada como em uma água de baixa salinidade contendo um Total de Sólidos Dissolvidos de 1343,4 mg/L. Os resultados mostraram que a viscosidade dinâmica dos nanofluidos excede a da água deionizada em, no máximo, cerca de 4,23% apenas. O potencial zeta das nanopartículas de sílica foi significativamente reduzido quando elas estavam dispersas na água de baixa salinidade. Por outro lado, o tamanho das nanopartículas de sílica nos nanofluidos não ultrapassou 200 nm e não foi afetado de forma consistente por fatores como concentração de nanopartículas, fluido dispersante ou tempo decorrido após a sonicação dos nanofluidos. A tensão interfacial entre o óleo bruto e a água deionizada não foi substancialmente alterada quando a fase aquosa foi substituída pelos nanofluidos. Já as análises de ângulo de contato apontaram que a introdução de nanopartículas de sílica em uma determinada concentração ótima (cerca de 0,05% m/m) na água de baixa salinidade potencializa a modificação da molhabilidade de superfícies de arenito envelhecidas com óleo bruto para condições mais molháveis à água.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DEVELOPMENT OF NANOFLUID BASED ON THE COMBINED EFFECT OF SILICA NANOPARTICLES AND LOW SALINITY WATER FOR ENHANCED OIL RECOVERY

Lucas Rego Barros Rebello

March/2022

Advisors: Helen Conceição Ferraz

João Victor Nicolini

Department: Chemical Engineering

Recent studies have indicated that nanofluids that combine silica nanoparticles and low salinity water have a promising character as Enhanced Oil Recovery agents for application in sandstones. In view of that, the aim of this work is to investigate the effects that low-salinity silica nanofluids induce on fluid/fluid and rock/fluid interactions in order to generate contributions to the understanding of the oil recovery mechanisms of this potential injection fluid. Therefore, experimental analyzes were carried out with nanofluids containing silica nanoparticles at concentrations between 0.01 and 0.2 wt% dispersed both in deionized water and in a low salinity water containing a Total Dissolved Solids of 1343.4 mg/L. The results showed that the dynamic viscosity of the nanofluids exceeds that of deionized water by, at most, only about 4.23%. The zeta potential of silica nanoparticles was significantly decreased when they were dispersed in the low salinity water. On the other hand, the size of the silica nanoparticles in the nanofluids did not increase over 200 nm and was not consistently affected by factors such as nanoparticle concentration, dispersing fluid or time elapsed after sonication of the nanofluids. The interfacial tension between crude oil and deionized water was not substantially changed when the aqueous phase was replaced by the nanofluids. The contact angle analyzes showed that the introduction of silica nanoparticles at a certain optimum concentration (about 0.05 wt%) in the low salinity water strengthens the wettability alteration of sandstone surfaces aged with crude oil towards more water-wet conditions.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Contextualização e motivações | 1 |
| 1.2. Objetivos | 3 |
| 1.3. Organização da dissertação | 4 |
| 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 2.1. Etapas da recuperação de óleo | 5 |
| 2.2. Conceitos fundamentais em EOR | 8 |
| 2.3. Fenômenos Interfaciais em EOR | 14 |
| 2.3.1. Tensão superficial e interfacial..... | 15 |
| 2.3.2. Aspectos elétricos de interfaces em meio aquoso | 17 |
| 2.3.2.1. Distribuição dos íons próximos a uma interface carregada: a dupla camada elétrica | 17 |
| 2.3.2.2. Desenvolvimento de carga elétrica nas interfaces rocha-salmoura e óleo-salmoura | 24 |
| 2.3.3. Molhabilidade..... | 30 |
| 2.3.3.1. Descrição física | 30 |
| 2.3.3.2. Interações existentes no sistema óleo-salmoura-rocha..... | 34 |
| 2.3.4. Pressão capilar | 37 |
| 2.4. Injeção de água com composição iônica alterada | 41 |
| 2.4.1. Aspectos gerais | 41 |
| 2.4.2. Principais mecanismos de modificação da molhabilidade em arenitos atribuídos à água de baixa salinidade..... | 42 |
| 2.4.2.1. Migração de partículas de argila | 43 |
| 2.4.2.2. Aumento de pH com geração dos efeitos de uma injeção alcalina ... | 44 |
| 2.4.2.3. Troca multi-iônica..... | 45 |
| 2.4.2.4. Mecanismo de salting-in | 46 |
| 2.4.2.5. Expansão da dupla camada elétrica..... | 47 |

| | | |
|-------------|--|-----------|
| 2.4.3. | Principais mecanismos de modificação da molhabilidade em carbonatos atribuídos à água com composição iônica alterada | 48 |
| 2.4.3.1. | Mecanismo químico proposto por ZHANG, TWEHEYO e AUSTAD (2007) | 48 |
| 2.4.3.2. | Expansão da dupla camada elétrica..... | 50 |
| 2.5. | Nanopartículas em EOR | 51 |
| 2.5.1. | Benefícios da aplicação de nanopartículas | 51 |
| 2.5.2. | Principais mecanismos de recuperação de óleo promovidos por nanopartículas..... | 54 |
| 2.5.2.1. | Bloqueio temporário..... | 54 |
| 2.5.2.2. | Decréscimo da razão de mobilidade..... | 54 |
| 2.5.2.3. | Redução da tensão interfacial óleo-água..... | 55 |
| 2.5.2.4. | Modificação da molhabilidade | 55 |
| 2.5.3. | Nanopartículas de sílica..... | 57 |
| 2.6. | Efeitos combinados de nanopartículas de sílica e água de baixa salinidade na recuperação de óleo de arenitos..... | 59 |
| 2.6.1. | Principais estudos sobre o tema..... | 60 |
| 2.6.2. | Conclusões sobre a revisão da literatura | 63 |
| 3. | METODOLOGIA EXPERIMENTAL..... | 65 |
| 3.1. | Materiais | 65 |
| 3.2. | Preparo dos nanofluidos..... | 66 |
| 3.3. | Medições de densidade e viscosidade dinâmica | 67 |
| 3.4. | Medições de pH e potencial zeta | 68 |
| 3.5. | Determinação de tamanho de partícula..... | 68 |
| 3.6. | Medição de tensão superficial | 69 |
| 3.7. | Análise da tensão interfacial óleo-nanofluido | 70 |
| 3.8. | Análise de ângulo de contato..... | 71 |
| 4. | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 74 |
| 4.1. | Densidade e viscosidade dinâmica..... | 74 |
| 4.2. | pH e potencial zeta..... | 75 |

| | |
|---|------------|
| 4.3. Tamanho de partícula | 78 |
| 4.3.1. Determinação de tamanho de partícula logo após a sonicação dos nanofluidos | 78 |
| 4.3.2. Determinação de tamanho de partícula nos nanofluidos ao longo do tempo | |
| 81 | |
| 4.4. Tensão superficial | 84 |
| 4.5. Tensão interfacial óleo-nanofluido | 86 |
| 4.6. Ângulo de contato | 92 |
| 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 101 |
| REFERÊNCIAS | 104 |
| APÊNDICE | 121 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Demanda global por energia por tipo de combustível em 2020 e a prevista para 2045. Fonte: baseado em (OPEC’s WORLD OIL OUTLOOK 2021, 2021)..... | 1 |
| Figura 2 – Representação esquemática das técnicas de IOR, com destaque para os métodos de EOR..... | 7 |
| Figura 3 – (a) Vazão de produção de óleo em função do tempo com a aplicação dos tipos de recuperação em ordem cronológica; (b) Volume acumulado de óleo produzido em função do tempo empregando-se os tipos de recuperação em ordem cronológica. Fonte: baseado em AHMED (2010). | 8 |
| Figura 4 – Acréscimo no volume de óleo recuperado resultante da aplicação de um método de EOR. Fonte: adaptado de SHENG (2011). | 10 |
| Figura 5 – (a) Representação esquemática da ocorrência de <i>viscous fingering</i> em uma operação de injeção de água e (b) da injeção de polímeros em solução aquosa. Fonte: baseado em SHENG (2011). | 12 |
| Figura 6 – Representação esquemática de uma curva de dessaturação capilar para uma fase não molhante. Fonte: baseado em SCHRAMM (2000). | 13 |
| Figura 7 – Moléculas em uma interface líquido-gás. Fonte: baseado em BUTT <i>et al.</i> (2003). | 16 |
| Figura 8 – Estrutura da dupla camada elétrica e variação de potencial em função da distância da superfície carregada segundo o modelo de Stern. Fonte: baseado em SHAW (1992). | 21 |
| Figura 9 – (a) Inversão do sinal da carga ($\psi_0 = -\psi_s$) decorrente da adsorção de íons polivalentes ou tensoativos; (b) acréscimo no potencial de Stern em relação ao potencial da superfície ($\psi_s > \psi_0$) devido à adsorção de co-íons tensoativos. Fonte: baseado em SHAW (1992). | 22 |
| Figura 10 – Polaridade da carga superficial de minerais de acordo com o pH. Fonte: baseado em (WORDEN e MORAD, 2000). | 28 |
| Figura 11 – Representação das tensões interfaciais existentes em um sistema água-óleo-rocha. Fonte: baseado em JR. CRAIG (1971). | 31 |
| Figura 12 – Injeção de água em (a) uma rocha fortemente molhável à água e em (b) uma rocha fortemente molhável ao óleo. Fonte: baseado em ANDERSON (1987). | 34 |

| | |
|---|----|
| Figura 13 – Interações existentes entre componentes do óleo bruto e a superfície rochosa. Fonte: baseado em BUCKLEY <i>et al.</i> (1998)..... | 36 |
| Figura 14 – Ascensão capilar da água em um sistema óleo-água. Fonte: baseado em GREEN e WILLHITE (2018). | 39 |
| Figura 15 – Raios de curvatura de uma interface óleo-água formada entre dois grãos esféricos. Fonte: baseado em GREEN e WILLHITE (2018) e em LEVERETT (1941).40 | |
| Figura 16 – Curva de pressão capilar. Fonte: baseado em AHMED (2010). | 41 |
| Figura 17 – Esquemática do mecanismo proposto por TANG e MORROW (1999) para o aumento da recuperação de óleo por meio da injeção de água de baixa salinidade. Fonte: baseado em TANG e MORROW (1999). | 43 |
| Figura 18 – Mecanismo de expansão da dupla camada elétrica proposto por LIGTHELM <i>et al.</i> (2009). Fonte: baseado em MYINT e FIROOZABADI (2015). | 47 |
| Figura 19 – Representação esquemática do mecanismo proposto por ZHANG, TWEHEYO e AUSTAD (2007) para modificação da molhabilidade de carbonatos por meio de injeção de água do mar quando: (a) os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} estão ativos em baixa ou alta temperatura e (b) os íons Mg^{2+} e SO_4^{2-} estão ativos em alta temperatura. Fonte: baseado em ZHANG, TWEHEYO e AUSTAD (2007). | 50 |
| Figura 20 – Representação esquemática do mecanismo do bloqueio temporário (<i>temporary log-jamming</i>). Fonte: baseado em EL-DIASTY e ALY (2015). | 54 |
| Figura 21 – Representação esquemática do mecanismo da pressão de disjunção. Fonte: baseado em HENDRANINGRAT <i>et al.</i> (2013b). | 57 |
| Figura 22 – Representação esquemática dos grupos químicos encontrados na superfície e no interior da estrutura da sílica amorfa. Fonte: baseado em ZHURAVLEV (2000). | 58 |
| Figura 23 – Representação esquemática do aparato experimental empregado nas medições de tensão superficial. | 70 |
| Figura 24 – Representação esquemática do aparato experimental empregado nas medições de tensão interfacial. | 71 |
| Figura 25 – Representação esquemática do aparato experimental empregado nas medições de ângulo de contato. | 72 |
| Figura 26 – Resultados das medições de potencial zeta das nanopartículas de sílica em função da concentração de nanosílica nos nanofluidos, cujos valores de pH encontram-se na Tabela 12. | 76 |

| | |
|---|-----|
| Figura 27 – Tamanhos médios das nanopartículas de sílica obtidos logo após a sonicação dos nanofluidos..... | 79 |
| Figura 28 – Tamanhos médios das nanopartículas de sílica obtidos por até quatro semanas após a sonicação dos nanofluidos..... | 82 |
| Figura 29 – Fotografias de amostras dos nanofluidos (a) logo após a sonicação e (b) seis semanas após a sonicação..... | 83 |
| Figura 30 – Resultados das medições de tensão superficial da água deionizada (DW), da água de baixa salinidade (LSW) e dos nanofluidos..... | 85 |
| Figura 31 – Tensão interfacial ao longo do tempo para o óleo bruto em contato com a água deionizada (DW), com a água de baixa salinidade (LSW) e com os nanofluidos NF1, NF2, NF3 e NF4. | 87 |
| Figura 32 – Tensão interfacial ao longo do tempo para o óleo bruto em contato com a água deionizada (DW), com a água de baixa salinidade (LSW) e com os nanofluidos NF5, NF6, NF7 e NF8. | 87 |
| Figura 33 – Valores finais da tensão interfacial para o óleo bruto em contato com a água deionizada (DW), com a água de baixa salinidade (LSW) e com os nanofluidos. As barras de erro representam a magnitude dos valores de desvio-padrão dos dados de tensão interfacial obtidos nos últimos 10 minutos de medição. | 89 |
| Figura 34 – Ângulos de contato médios obtidos durante 30 minutos para uma gotícula da água de baixa salinidade (LSW) e para uma gotícula de cada um dos nanofluidos preparados com esse mesmo fluido dispersante (NF1, NF2, NF3 e NF4). | 93 |
| Figura 35 – Ângulos de contato médios obtidos no 30º minuto de medição para a água de baixa salinidade (LSW) e para os nanofluidos preparados com esse mesmo fluido dispersante (NF1, NF2, NF3 e NF4). | 94 |
| Figura 36 – Imagens das gotículas dos fluidos aquosos empregados nas análises de ângulo de contato imediatamente após terem sido dispensadas sobre superfícies de arenito envelhecido com óleo bruto (imagens à esquerda) e 30 minutos após terem sido dispensadas (imagens à direita). | 95 |
| Figura 37 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF1 que foram realizadas logo após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 121 |

| | |
|--|-----|
| Figura 38 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF2 que foram realizadas logo após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 122 |
| Figura 39 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF3 que foram realizadas logo após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 122 |
| Figura 40 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF4 que foram realizadas logo após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 122 |
| Figura 41 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF5 que foram realizadas logo após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 123 |
| Figura 42 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF6 que foram realizadas logo após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 123 |
| Figura 43 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF7 que foram realizadas logo após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 124 |
| Figura 44 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF8 que foram realizadas logo após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 124 |
| Figura 45 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF1 que foram realizadas uma semana após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 125 |

| | |
|--|-----|
| Figura 46 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF2 que foram realizadas uma semana após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 125 |
| Figura 47 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF3 que foram realizadas uma semana após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 126 |
| Figura 48 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF4 que foram realizadas uma semana após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 126 |
| Figura 49 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF5 que foram realizadas uma semana após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 127 |
| Figura 50 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF6 que foram realizadas uma semana após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 127 |
| Figura 51 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF7 que foram realizadas uma semana após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 128 |
| Figura 52 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF8 que foram realizadas uma semana após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 128 |
| Figura 53 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF1 que foram realizadas duas semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 129 |

| | |
|--|-----|
| Figura 54 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF2 que foram realizadas duas semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 129 |
| Figura 55 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF3 que foram realizadas duas semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 130 |
| Figura 56 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF4 que foram realizadas duas semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 130 |
| Figura 57 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF5 que foram realizadas duas semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 131 |
| Figura 58 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF6 que foram realizadas duas semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 131 |
| Figura 59 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF7 que foram realizadas duas semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 132 |
| Figura 60 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF8 que foram realizadas duas semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 132 |
| Figura 61 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF1 que foram realizadas três semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 133 |

| | |
|--|-----|
| Figura 62 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF2 que foram realizadas três semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 133 |
| Figura 63 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF3 que foram realizadas três semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 134 |
| Figura 64 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF4 que foram realizadas três semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 134 |
| Figura 65 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF5 que foram realizadas três semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 135 |
| Figura 66 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF6 que foram realizadas três semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 135 |
| Figura 67 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF7 que foram realizadas três semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 136 |
| Figura 68 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF8 que foram realizadas três semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 136 |
| Figura 69 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF1 que foram realizadas quatro semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 137 |

| | |
|--|-----|
| Figura 70 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF2 que foram realizadas quatro semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 137 |
| Figura 71 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF3 que foram realizadas quatro semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 138 |
| Figura 72 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF4 que foram realizadas quatro semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 138 |
| Figura 73 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF5 que foram realizadas quatro semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 139 |
| Figura 74 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF6 que foram realizadas quatro semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 139 |
| Figura 75 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF7 que foram realizadas quatro semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 140 |
| Figura 76 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF8 que foram realizadas quatro semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas. | 140 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Fenômenos eletrocinéticos agrupados de acordo com suas características comuns. Fonte: baseado em ADAMSON e GAST (1997)..... | 23 |
| Tabela 2 – Reações de complexação superficial consideradas no modelo proposto por MAHANI <i>et al.</i> (2016). O símbolo > designa os complexos superficiais. Fonte: baseado em MAHANI <i>et al.</i> (2016). | 25 |
| Tabela 3 – Reações envolvidas nas bordas e no plano basal da caulinita empregadas no modelo de complexação superficial de BRADY <i>et al.</i> (2015). O símbolo > representa os sítios da caulinita. Fonte: baseado em BRADY <i>et al.</i> (2015)..... | 27 |
| Tabela 4 – Composição elementar típica do óleo bruto. Fonte: baseado em SPEIGHT (2014). | 29 |
| Tabela 5 – Reações que se processam na interface óleo-água segundo o modelo de complexação superficial de BRADY <i>et al.</i> (2012). Fonte: baseado em BRADY <i>et al.</i> (2012). | 30 |
| Tabela 6 – Algumas das principais nanopartículas com potencial para aplicação em EOR e seus respectivos mecanismos dominantes de recuperação de óleo..... | 52 |
| Tabela 7 – Sais inorgânicos utilizados no preparo da água de baixa salinidade (LSW). 65 | |
| Tabela 8 – Composição iônica da água de baixa salinidade (LSW). | 65 |
| Tabela 9 – Propriedades do óleo bruto empregado neste estudo..... | 66 |
| Tabela 10 – Concentrações de nanosílica e fluidos dispersantes dos nanofluidos..... | 67 |
| Tabela 11 – Densidade e viscosidade dinâmica a 20°C da água deionizada (DW), da água de baixa salinidade (LSW) e dos nanofluidos (NF1 a NF8)..... | 74 |
| Tabela 12 – pH dos nanofluidos medido a 20°C..... | 76 |
| Tabela 13 – Exemplos de estudos que reportaram o tamanho de partícula medido por Espalhamento de Luz Dinâmico (<i>Dynamic Light Scattering - DLS</i>) para dispersões de nanopartículas de sílica em água pura, deionizada ou destilada..... | 80 |
| Tabela 14 – Principais estudos que analisaram a tensão interfacial entre um óleo bruto e nanofluidos a base de nanopartículas de sílica. | 90 |

Tabela 15 – Principais estudos que reportaram medições de ângulo de contato de sistemas envolvendo óleo bruto, nanofluidos a base de nanopartículas de sílica e arenitos ou outros materiais representativos como sílica, quartzo e vidro..... 97

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contextualização e motivações

A proeminente relevância do petróleo como recurso energético e principal matéria-prima para a indústria petroquímica alcançada ao longo do século passado e consolidaram como um elemento-chave da economia global (DE ALMEIDA *et al.*, 2016; FERREIRA FILHO, 2016). Como forma de contornar a forte dependência da humanidade pelo petróleo bruto e seus derivados, há um grande empenho atualmente no desenvolvimento de tecnologias relacionadas a fontes renováveis de energia. Entretanto, muitas delas ainda não são capazes de competir com o petróleo por razões operacionais, econômicas ou até mesmo de segurança, além do fato de que os combustíveis fósseis constituem a base da infraestrutura da nossa sociedade (GEETHA *et al.*, 2018). De acordo com a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), estima-se que, até 2045, a demanda global por energia irá aumentar em 27,8% e, particularmente, a demanda por óleo crescerá 20%. Nesse período, a OPEP também prevê que o óleo continuará sendo a fonte de energia com maior parcela de contribuição na matriz energética mundial, como mostra a Figura 1 (OPEC's WORLD OIL OUTLOOK 2021, 2021).

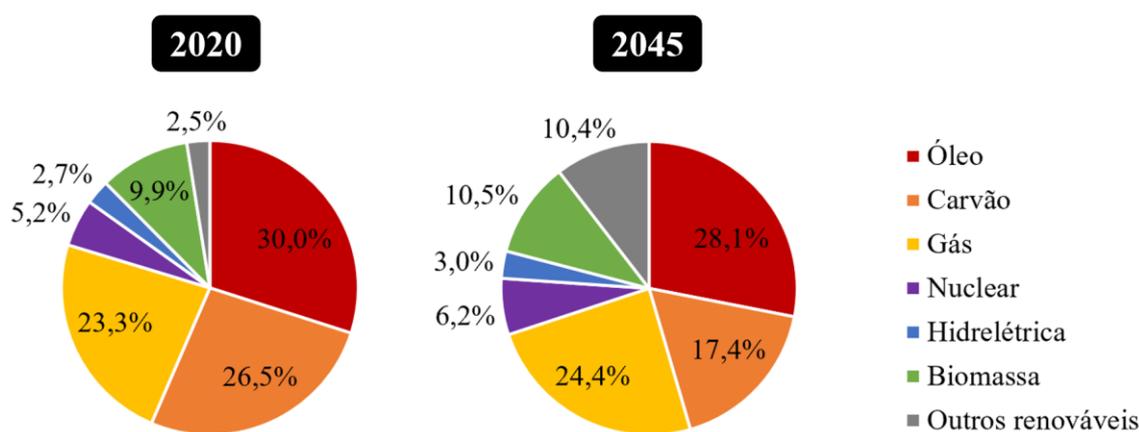


Figura 1 – Demanda global por energia por tipo de combustível em 2020 e a prevista para 2045.

Fonte: baseado em (OPEC's WORLD OIL OUTLOOK 2021, 2021).

Em vista disso, para se atender à imprescindível necessidade por petróleo nas próximas décadas, pesquisadores e companhias persistem na busca por novos campos

petrolíferos. Paralelamente, grandes esforços têm sido empregados no desenvolvimento de novas tecnologias de *Enhanced Oil Recovery* (EOR) ou, como se conhece em português, Recuperação Avançada de Petróleo, que possibilitem extrair os hidrocarbonetos remanescentes dos campos que já se encontram em fase de produção (SARAFZADEH *et al.*, 2014). Essa fração de óleo que ainda permanece no reservatório após a recuperação convencional (recuperações primária e secundária) é estimada como sendo próxima de 65%, o que justifica a crescente concentração das atenções para os métodos de EOR (GANZER e REINICKE, 2017; LAKE, 1989). Vale ainda salientar que, no âmbito mundial, esse volume de óleo não recuperado supera bastante o que se alcançaria com os alvos de exploração ou de novas perfurações (GANZER e REINICKE, 2017). As razões para a existência dessa grande quantidade de óleo deixada para trás pelos métodos convencionais de recuperação estão relacionadas às forças capilares atuantes no meio poroso, as quais são responsáveis por aprisionar o óleo no interior dos poros da rocha-reservatório (LASHKARBOLOOKI *et al.*, 2014).

Nesse cenário, um método químico de EOR que vem ganhando notoriedade nas últimas décadas é a injeção de água com composição iônica alterada, que se mostrou capaz de modificar a molhabilidade de rochas para condições mais favoráveis ao escoamento do óleo por meio de mecanismos que ainda não estão completamente elucidados. No caso de reservatórios areníticos, testes em laboratório e em campos petrolíferos demonstraram que a injeção de água de baixa salinidade foi capaz de recuperar de 5 a 20% do volume de óleo originalmente presente em subsuperfície (REZAEIDOUST *et al.*, 2009). Ademais, outros fatores de atratividade desse método incluem o seu baixo custo de implementação, a grande disponibilidade de água e a ausência de impactos negativos ao meio ambiente (ALI *et al.*, 2018; SHENG, 2014).

Atualmente a nanotecnologia também tem sido um campo fértil para o desenvolvimento de aplicações promissoras para EOR. Em particular, as nanopartículas exibem vantagens excepcionais em comparação aos fluidos de injeção tradicionais. O tamanho reduzido das nanopartículas, tipicamente pertencente ao intervalo de 1 a 100 nm, evita que sejam retidas no meio poroso e permite que acessem mais zonas do reservatório. Além disso, esse tamanho nanométrico confere a elas propriedades físicas e químicas diferenciadas em razão do elevado valor da relação entre área e volume das nanopartículas. Adicionalmente, alguns tipos de nanopartículas também possuem uma aplicação economicamente viável e ambientalmente segura quando comparadas a agentes

químicos (SUN *et al.*, 2017; OLAYIWOLA e DEJAM, 2019). Um típico exemplo é o das nanopartículas de sílica, que também se destacam por outros atributos favoráveis para injeção em reservatórios, como, por exemplo, a possibilidade de manipulação de seu comportamento químico a partir de modificações superficiais (ALNARABIJI e HUSEIN, 2020). Os resultados benéficos dessas nanopartículas como agentes de EOR têm sido atribuídos à sua capacidade de reduzir a tensão interfacial óleo-água e modificar a molhabilidade da rocha para um estado mais molhável à água (ZALLAGHI *et al.*, 2018), embora seus mecanismos de recuperação de óleo ainda careçam de uma plena compreensão.

Nos últimos anos também surgiram estudos apontando que a combinação de nanopartículas de sílica com água de baixa salinidade apresenta um caráter sinérgico para a recuperação de petróleo em reservatórios areníticos. De acordo com esses trabalhos, os nanofluidos com essa formulação podem contribuir para o controle da migração de finos que pode ser provocada pela presença da água de baixa salinidade em arenitos e também podem atuar na modificação da molhabilidade do meio poroso para um estado mais molhável à água (ABHISHEK, HAMOUDA e MURZIN, 2018; MANSOURI *et al.*, 2018; EBRAHIM *et al.*, 2019; DEHAGHANI e DANESHFAR, 2019). Ainda assim, o principal desafio relativo ao desenvolvimento de nanofluidos de injeção que combinem esses métodos de EOR consiste em compreender de forma mais aprofundada os seus mecanismos de recuperação de óleo. Nesse contexto, vale salientar que grande parte da dificuldade de elucidação desses fenômenos é oriunda da própria complexidade do sistema óleo-salmoura-rocha encontrado em reservatórios de petróleo.

1.2. Objetivos

O principal objetivo desta dissertação é investigar os efeitos de nanofluidos formulados a partir de nanopartículas de sílica dispersas em água de baixa salinidade nas interações fluido-fluido e rocha-fluido a fim de se gerar contribuições para a compreensão dos mecanismos de recuperação de óleo promovidos por esse método de EOR combinado. Já os objetivos específicos desse trabalho são:

- Avaliar se as nanopartículas de sílica são capazes de elevar a viscosidade do fluido aquoso em que estão dispersas de modo a contribuir significativamente para uma maior eficiência de varrido do nanofluido;

- Avaliar a estabilidade dos nanofluidos por meio de medições de potencial zeta e tamanho de partícula;
- Avaliar as interações dos nanofluidos com o óleo bruto analisando-se a tensão interfacial óleo-nanofluido ao longo do tempo;
- Avaliar as interações rocha-fluido por intermédio de medições do ângulo de contato de gotículas de nanofluidos dispensadas sobre placas de arenito envelhecido com óleo bruto.

1.3. Organização da dissertação

O presente texto está dividido em cinco capítulos:

- O Capítulo 1 introduz o tema da Recuperação Avançada de Petróleo (*Enhanced Oil Recovery* - EOR), contextualizando-o no âmbito da Engenharia de Reservatórios de Petróleo e salientando a sua crescente relevância para as décadas vindouras. São expostas também as motivações para o desenvolvimento de nanofluidos para aplicação em EOR que combinam nanopartículas de sílica com água de baixa salinidade. Além disso, esse capítulo ainda explicita os objetivos pretendidos por esta dissertação.
- O Capítulo 2 descreve as etapas da recuperação de óleo e fornece uma fundamentação teórica a respeito dos conceitos relevantes em EOR e dos principais fenômenos interfaciais envolvidos nessa área. Adicionalmente, esse capítulo também inclui revisões da literatura sobre os mecanismos de recuperação de óleo atribuídos tanto para a injeção de água com composição iônica alterada quanto para as nanopartículas e, ainda, sobre os efeitos combinados de nanopartículas de sílica e água de baixa salinidade na recuperação de óleo de arenitos.
- O Capítulo 3 descreve a metodologia experimental empregada neste estudo, relatando os materiais e equipamentos utilizados, bem como os procedimentos experimentais adotados.
- O Capítulo 4 revela os resultados experimentais obtidos e discute a interpretação dos mesmos.
- O Capítulo 5 apresenta as conclusões decorrentes desta dissertação e oferece sugestões para trabalhos futuros.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Etapas da recuperação de óleo

As operações de recuperação de óleo são tradicionalmente categorizadas em etapas, denominadas recuperação primária, recuperação secundária e recuperação terciária, que constituem a vida produtiva de um reservatório de petróleo (THOMAS, 2004; GREEN e WILLHITE, 2018). A recuperação primária consiste na produção de hidrocarbonetos que é impulsionada apenas pela energia inicialmente disponível no reservatório, sem a injeção de fluidos externos ou fornecimento de calor (SHENG, 2011). Essa energia acumulada na rocha-reservatório e nos fluidos confinados em seus poros é resultante de todas as etapas do processo geológico que os formou, sendo designada energia natural ou primária. Ela se manifesta na forma de uma determinada quantidade de pressão contida nos fluidos que os permite vencer a resistência ao escoamento inerente à heterogeneidade do meio poroso ao se deslocar para os poços produtores (ROSA *et al.*, 2006). Os principais mecanismos de recuperação primária incluem gás em solução, capa de gás, influxo de água e segregação gravitacional, que podem ocorrer de forma combinada ou haver algum que seja predominante (DAKE, 1983; AHMED, 2010). Esses mecanismos são responsáveis pela produção dos fluidos do reservatório, pois, em geral, provocam dois efeitos principais: a descompressão, que faz com que os fluidos se expandam e os poros se contraíam, e o deslocamento de um fluido por outro, quando, por exemplo, a água de um aquífero invade a zona de óleo (ROSA *et al.*, 2006). No entanto, geralmente apenas cerca de 10% do óleo originalmente presente no reservatório consegue ser obtido pela recuperação primária (GANZER e REINICKE, 2017).

A recuperação secundária, por sua vez, é definida como a quantidade adicional de hidrocarbonetos que se obtém além da que foi gerada pela recuperação primária por meio da injeção de fluidos externos no reservatório, como água ou um gás não miscível, com o objetivo de varrer a região entre os poços injetores e produtores e de manter a pressão do reservatório (ROSA *et al.*, 2006; SHENG, 2011). Nesse caso, espera-se que o fluido injetado tenha um comportamento puramente mecânico ao deslocar o óleo no meio poroso, não havendo interações de natureza química ou termodinâmica entre os elementos

do reservatório (THOMAS, 2004). Dessa forma, apenas cerca de 35% em média do volume original de óleo do reservatório é capaz de ser produzido por meio da ação conjunta das recuperações primária e secundária (GANZER e REINICKE, 2017).

Por fim, a recuperação terciária, que passou a ser designada como *Enhanced Oil Recovery* (EOR) (GREEN e WILLHITE, 2018), consiste no incremento do fator de recuperação de óleo que se obtém mediante a injeção de polímeros, surfactantes, gases, energia térmica, microrganismos ou bioprodutos em qualquer momento da vida produtiva do reservatório de modo a modificar as interações existentes entre os fluidos e entre os fluidos e a rocha (SHENG, 2011; LAKE, 1989). Os métodos de EOR são classificados em métodos químicos, térmicos, miscíveis e microbiológicos, de acordo com a natureza das operações responsáveis por promover a recuperação de óleo. Vale também destacar que esses métodos possuem a finalidade de produzir o volume de óleo que não pode ser recuperado pelas técnicas de recuperação secundária (STOSUR *et al.*, 2003; LAKE, 1989).

Além disso, os métodos de EOR ainda integram um grupo mais amplo de processos chamado de *Improved Oil Recovery* (IOR), que compreendem virtualmente quaisquer técnicas que visam aumentar a vazão e a recuperação de óleo, com exceção da recuperação primária (SHENG, 2011). Dessa maneira, como mostra a Figura 2, os processos de IOR incluem também os métodos de recuperação secundária, a estimulação de poços, a perfuração de poços horizontais, o *infill drilling*, entre outros (SHENG, 2011; LAKE, 1989). No caso das operações de estimulação de poços, embora elas provoquem alterações nas proximidades dos poços, esses processos não ocorrem em escala de reservatório e, por isso, são incluídos no conjunto das técnicas de IOR, porém não de EOR (SHENG, 2011).

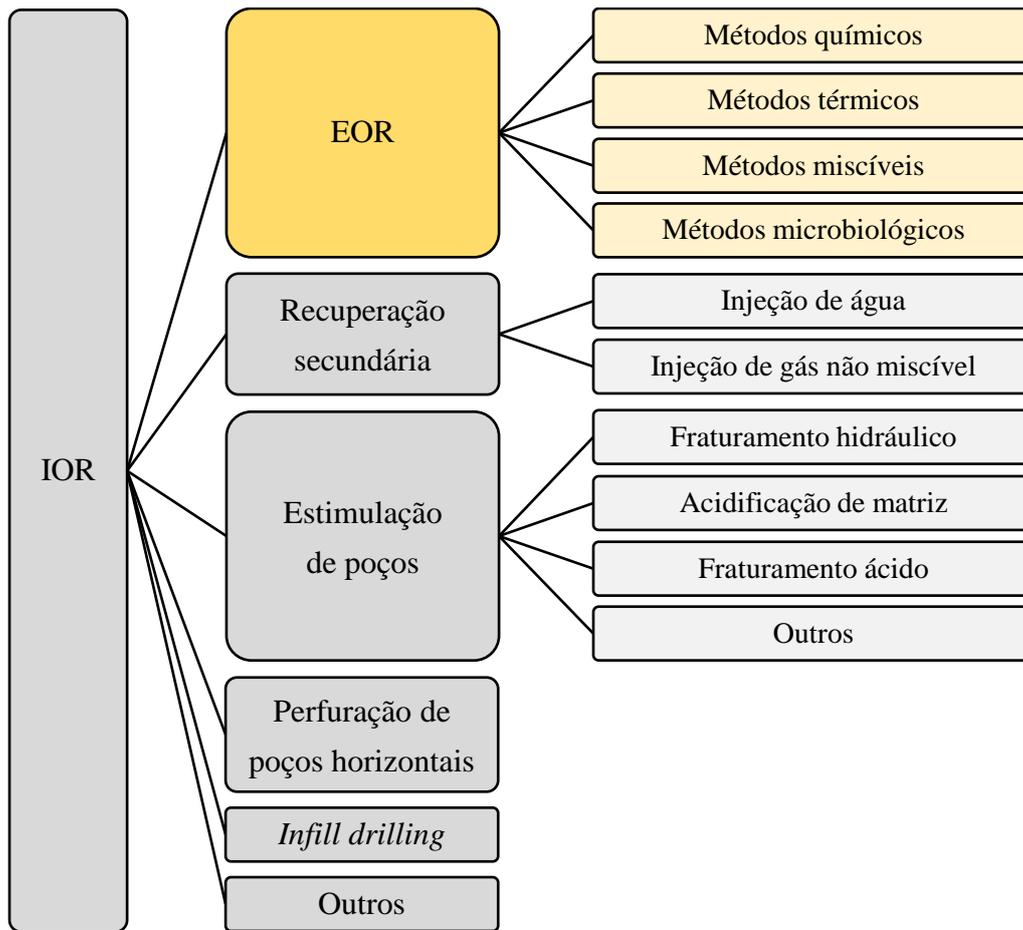


Figura 2 – Representação esquemática das técnicas de IOR, com destaque para os métodos de EOR.

Inicialmente, os termos recuperação primária, recuperação secundária e recuperação terciária denotavam a ordem cronológica em que os métodos de recuperação seriam aplicados ao longo da vida produtiva de um reservatório, como exibem os gráficos da Figura 3. Entretanto, por falta de conformidade de muitas operações de produção a essa descrição, tornou-se mais aceito que essa terminologia passasse a caracterizar unicamente a natureza dos processos e que a expressão *Enhanced Oil Recovery* substituísse o termo recuperação terciária (THOMAS, 2004; GREEN e WILLHITE, 2018). Para exemplificar a inadequação da aceção cronológica dessa terminologia, pode-se verificar que atualmente os métodos de recuperação secundária são majoritariamente empregados tão cedo quanto possível. Isso se deve ao fato de que, por motivos de otimização da produção de óleo, não é vantajoso aguardar que o reservatório esteja em um momento próximo do esgotamento de sua energia natural para que se inicie a injeção de fluidos imiscíveis (ROSA *et al.*, 2006; THOMAS, 2004).

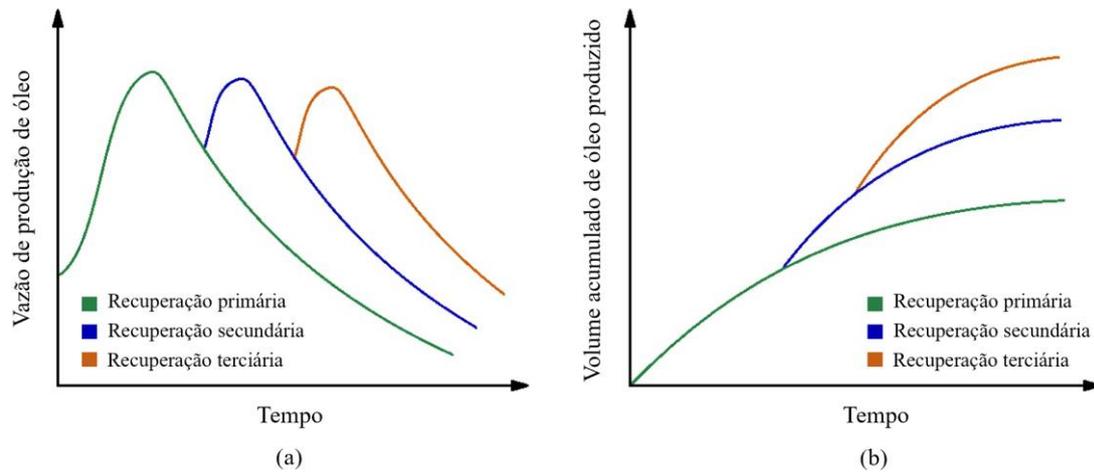


Figura 3 – (a) Vazão de produção de óleo em função do tempo com a aplicação dos tipos de recuperação em ordem cronológica; (b) Volume acumulado de óleo produzido em função do tempo empregando-se os tipos de recuperação em ordem cronológica. Fonte: baseado em AHMED (2010).

Semelhantemente, os métodos de EOR também não são aplicáveis unicamente quando um reservatório submetido a um método de recuperação secundária está próximo de seu limite econômico. Na realidade, o momento de aplicação de um determinado método de EOR depende de uma variedade de fatores operacionais e econômicos, como os custos de implementação e operação, o preço do barril de óleo, as previsões do fator de recuperação incremental em diferentes cenários, as características dos fluidos do reservatório, entre muitos outros. Um exemplo expressivo que ilustra essa questão é o caso da produção de óleos pesados e extrapesados, cujas altas viscosidades que apresentam em condições de reservatório muitas vezes os impedem de serem produzidos com vazões economicamente satisfatórias (ALVARADO e MANRIQUE, 2010; GREEN e WILLHITE, 2018). Nesse caso, a implementação de métodos de recuperação secundária também seria infrutífera, uma vez que a mobilidade demasiadamente superior do fluido injetado em relação ao óleo levaria a uma eficiência de varrido bastante reduzida (THOMAS, 2004). Sendo assim, um método térmico de EOR passa a ser a primeira e, eventualmente, também a última opção a ser aplicada para se possibilitar a produção desses óleos altamente viscosos (GREEN e WILLHITE, 2018).

2.2. Conceitos fundamentais em EOR

O fator de recuperação de hidrocarbonetos de um reservatório, FR , é definido como a razão entre o volume recuperável de óleo ou gás que se espera ter produzido ao final da vida produtiva do reservatório, N_p , e o volume original de óleo ou gás do reservatório, também chamado de *original oil in place*, $OOIP$:

$$FR = \frac{N_p}{OOIP} \quad (1)$$

O volume recuperável é estimado levando-se em consideração diversos fatores técnicos e econômicos, como análise de rochas e fluidos em laboratório, custos de instalação e operação de equipamentos, custos de serviços, volume de fluido que está sendo produzido, preço do petróleo, entre muitos outros. Sendo assim, a contínua obtenção de novas informações acerca do reservatório e seus fluidos bem como as oscilações no quadro econômico resultam em alterações no valor do volume recuperável e, conseqüentemente, no valor do fator de recuperação ao longo da vida produtiva do reservatório (ROSA *et al.*, 2006).

Para que se possa avaliar o êxito do emprego de um método de EOR, uma maneira comum consiste em comparar o fator de recuperação alcançado com o que seria previsto sem a sua aplicação. A Figura 4 esquematiza esse procedimento, em que se extrapola a curva de declínio da vazão de óleo produzido do ponto B até o ponto D, que corresponde ao volume acumulado de óleo que se esperaria obter caso o método de EOR não tivesse sido iniciado no ponto B. Já o volume de óleo acumulado alcançado ao final da aplicação do método de EOR é dado pelo ponto E. Portanto, a diferença entre os volumes de óleo acumulado dos pontos E e D constitui o acréscimo do volume de óleo recuperado, que, dividido pelo volume de óleo inicialmente presente no reservatório, resulta no fator de recuperação de óleo incremental oriundo do emprego do método de EOR (SHENG, 2011; LAKE, 1989).

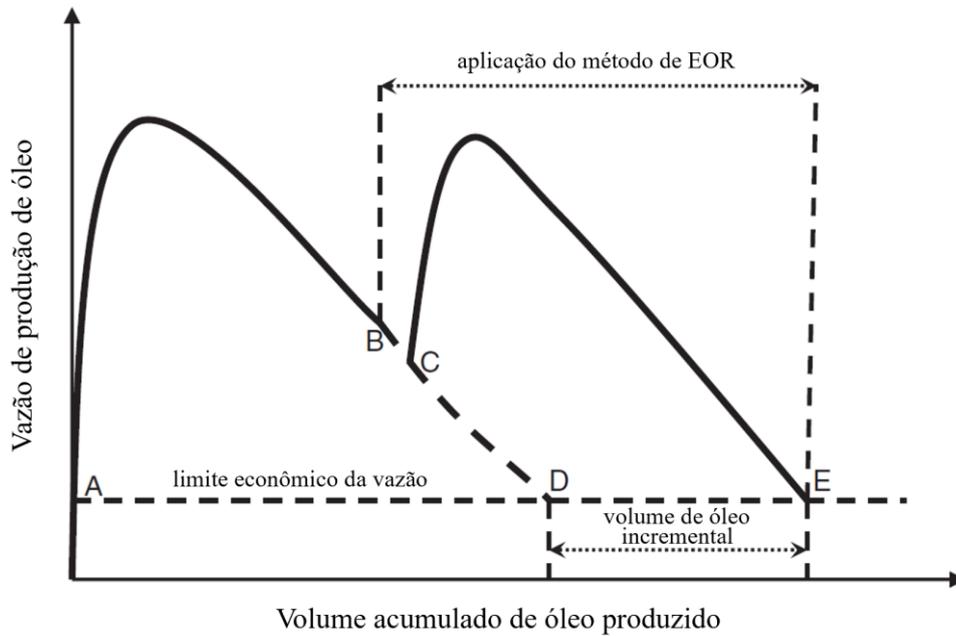


Figura 4 – Acréscimo no volume de óleo recuperado resultante da aplicação de um método de EOR. Fonte: adaptado de SHENG (2011).

O fator de recuperação também corresponde ao produto entre a eficiência de varrido volumétrica, E_v , e a eficiência de deslocamento, E_d (ROSA *et al.*, 2006):

$$FR = E_v E_d \quad (2)$$

A eficiência de varrido volumétrica consiste na fração do volume poroso do reservatório, ou de uma determinada porção de interesse, que é contatada pelo fluido injetado. Dessa forma, essa variável equivale ao produto entre as eficiências de varrido areal, E_{va} , e vertical, E_{vv} (JR. CRAIG, 1971):

$$E_v = E_{va} E_{vv} \quad (3)$$

Além disso, um conceito estreitamente relacionado à eficiência de varrido volumétrica é a mobilidade de uma determinada fase, λ_j , que é definida como sendo a razão entre a permeabilidade efetiva do meio poroso a essa fase, k_j , e a sua viscosidade, μ_j :

$$\lambda_j = \frac{k_j}{\mu_j} \quad (4)$$

onde o subscrito j na equação acima indica a fase, designando-se w para a água e o para o óleo. Outro parâmetro de grande relevância nesse contexto é a razão de mobilidade, M , a qual é definida como sendo a razão entre a mobilidade da fase injetada (água) e a mobilidade da fase deslocada (óleo):

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{k_w \mu_o}{k_o \mu_w} \quad (5)$$

Sendo assim, para fins de se obter uma alta eficiência de varrido, convencionou-se qualificar a razão de mobilidade como favorável quando $M \leq 1$ e desfavorável quando $M > 1$, devido à necessidade de que a mobilidade da fase injetada seja inferior à da fase deslocada. Contudo, valores de M muito baixos levam a um declínio acentuado da injetividade relativa¹ com o aumento da eficiência de varrido (JR. CRAIG, 1971).

Em vista disso, uma causa recorrente para a baixa eficiência de varrido de operações de injeção de água consiste em uma razão de mobilidade desfavorável, já que geralmente o óleo é mais viscoso que a água injetada. Tal fato favorece a ocorrência de fenômenos de instabilidade da frente de avanço, como o *viscous fingering*, esquematizado na Figura 5a, que se caracteriza pelo avanço irregular da água através do óleo na forma de flâmulas discretas e decorre de uma mobilidade bem superior da fase injetada em relação à da fase deslocada (JR. CRAIG, 1971). Adicionalmente, esse fenômeno ainda pode ser amplificado por heterogeneidades do meio poroso (GREEN e WILLHITE, 2018). Como resultado, há uma baixa recuperação do óleo presente nas zonas do reservatório que não foram contactadas pelo fluido injetado. Sendo assim, agentes viscosificantes podem ser empregados para contornar esse problema. Em particular, um característico método químico de EOR que se adequa a esse caso é a injeção de polímeros, visto que eles viscosificam em solução por meio das interações de suas moléculas com as do solvente. As longas cadeias poliméricas apresentam muitos modos de movimento e,

¹ A injetividade é definida como a razão entre a vazão de fluido injetado medida em condições-padrão e a diferença de pressão entre os poços produtor e injetor (ROSA *et al.*, 2006). Já a injetividade relativa mencionada no texto corresponde à razão entre a injetividade em um certo instante da injeção e a injetividade no início da injeção em um reservatório preenchido com líquido (JR. CRAIG, 1971).

com isso, dissipam mais energia mecânica por atrito com as moléculas do solvente do que moléculas menores, o que se reflete em um acréscimo na viscosidade da solução aquosa (SORBIE, 1991). Desse modo, a injeção de polímeros em solução aquosa permite a obtenção de um varrido mais uniforme, como ilustra a Figura 5b.

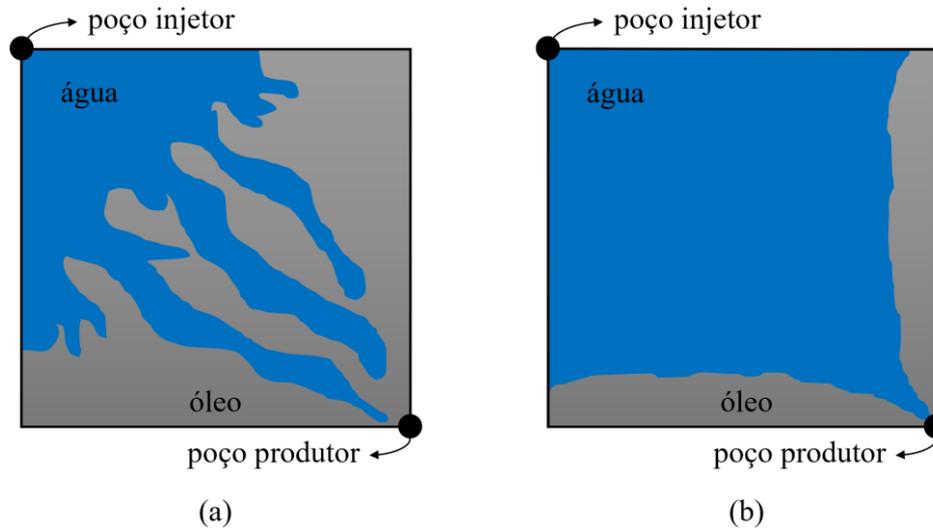


Figura 5 – (a) Representação esquemática da ocorrência de *viscous fingering* em uma operação de injeção de água e (b) da injeção de polímeros em solução aquosa. Fonte: baseado em SHENG (2011).

Por sua vez, a eficiência de deslocamento é considerada uma eficiência de recuperação microscópica e sua magnitude está relacionada ao balanço entre os fenômenos capilares, viscosos e de molhabilidade. Admitindo-se que um determinado fluido injetado no reservatório consiga contatar todo o óleo inicialmente existente no meio poroso, ou seja, assumindo-se uma eficiência de varrido de 100%, pode-se definir a eficiência de deslocamento, E_d , como:

$$E_d = \frac{S_{oi} - S_{or}}{S_{oi}} \quad (6)$$

onde S_{oi} é a saturação de óleo inicial e S_{or} é a saturação de óleo residual (ROSA *et al.*, 2006; LAKE, 1989).

Nesse contexto, a eficiência de deslocamento está intimamente associada ao número capilar, N_c , que é um número adimensional que representa a relação entre as forças viscosas e as forças capilares, podendo ser calculado pela equação a seguir:

$$N_c = \frac{\text{forças viscosas}}{\text{forças capilares}} = \frac{v_w \mu_w}{\sigma_{ow} \cos \theta} \quad (7)$$

onde v_w e μ_w são a velocidade de Darcy (vazão por unidade de área) e a viscosidade do fluido deslocante, respectivamente, σ_{ow} é a tensão interfacial entre o óleo e o fluido deslocante (como a água, por exemplo) e θ é o ângulo de contato entre a fase molhante e a rocha. Dessa forma, o valor de N_c se relaciona diretamente com a saturação de óleo residual, de modo que as forças viscosas favorecem a mobilização do óleo, enquanto que as forças capilares contribuem para o aprisionamento do óleo no meio poroso. A curva de dessaturação mostrada na Figura 6 ilustra a relação entre a saturação de óleo residual e o número capilar (SCHRAMM, 2000; OLAJIRE, 2014).

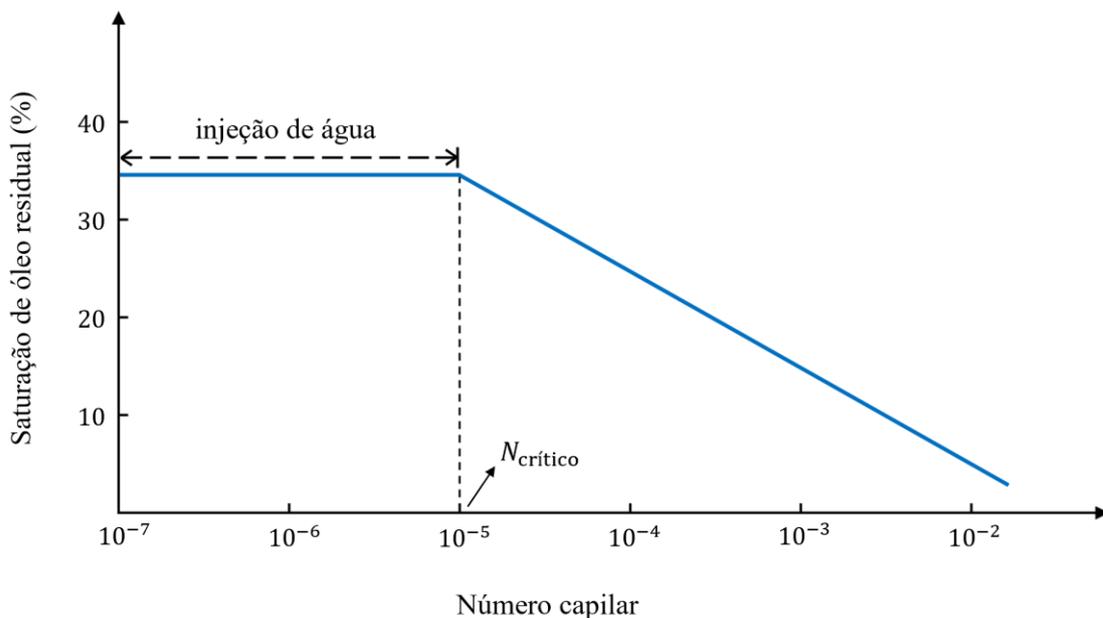


Figura 6 – Representação esquemática de uma curva de dessaturação capilar para uma fase não molhante. Fonte: baseado em SCHRAMM (2000).

Para haver um deslocamento de óleo residual, o número capilar deve ser consideravelmente maior que o número capilar crítico, $N_{\text{crítico}}$, identificado pelo ponto de mudança da derivada da curva mostrada na Figura 6. O número capilar crítico e o formato da curva de dessaturação refletem diretamente as propriedades da rocha, como a relação entre o diâmetro do corpo do poro e o diâmetro de sua garganta, a distribuição dos tamanhos de poros e a molhabilidade. Em geral, após a injeção de água em um meio

molhável à água, o valor de N_c pertence ao intervalo de 10^{-7} a 10^{-5} e a saturação de óleo residual reside na faixa de 30 a 40%, enquanto que valores típicos de $N_{\text{crítico}}$ residem no intervalo de 10^{-5} a 10^{-4} . Além disso, conforme indicado na Figura 6, em valores de N_c na faixa de 10^{-2} a 10^{-1} ocorre a completa dessaturação da fase não molhante (óleo). Sendo assim, para que haja um deslocamento significativo de óleo residual, o valor de N_c deve ser elevado em torno de 3 ou 4 ordens de grandeza. Para tanto, devem ser empregados agentes redutores da tensão interfacial óleo-água e/ou modificadores de molhabilidade para tornar o meio poroso mais molhável à água (SCHRAMM, 2000). Nesse caso, um típico método químico de EOR que pode ser utilizado com essas finalidades é a injeção de surfactantes, principalmente quando se visa diminuir a tensão interfacial óleo-água. Essas moléculas tendem a adsorver na interface entre os líquidos, orientando seus grupos hidrofóbicos para a fase óleo e seus grupos hidrofílicos para a fase água. Dessa maneira, as interações originais entre as moléculas de água e de óleo são substituídas por interações mais fortes entre as moléculas de cada fase e as moléculas de surfactante, fazendo com que a tensão interfacial seja consideravelmente reduzida a partir da introdução do tensoativo (ROSEN, 2004).

2.3. Fenômenos Interfaciais em EOR

Uma interface constitui a região existente entre uma fase condensada (líquida ou sólida) e outra fase qualquer, que pode ser condensada ou não, ou vácuo. Através dessa região as propriedades intensivas do sistema variam de uma fase para a outra. Essa variação pode ser mais abrupta, como na região de transição de cerca de uma camada molecular de espessura entre a superfície de um sólido e um gás inerte, ou mais gradual, como na região de transição com várias camadas moleculares de espessura entre um líquido puro e seu vapor, dependendo, assim, das características das fases que estão em contato. Para fins de maior especificidade, convencionou-se reservar o termo interface para designar a região existente entre duas fases condensadas, enquanto que o termo superfície foi destinado a denominar a região presente entre uma fase condensada e uma fase gasosa ou vácuo. No entanto, o termo interface e suas derivações também são utilizados quando se pretende transmitir uma completa generalização (MYERS, 1999).

No caso das dispersões coloidais, o comportamento do sistema como um todo é amplamente influenciado pelas propriedades interfaciais em razão do elevado valor da

relação entre área e volume das partículas envolvidas (BUTT *et al.*, 2003; SHAW, 1992). Nesses sistemas os efeitos interfaciais prevalecem sobre os efeitos mássicos, o que faz com que o desenvolvimento de muitas aplicações nanotecnológicas dependam de conhecimentos do campo dos Fenômenos Interfaciais (BUTT *et al.*, 2003). Além disso, essa área ainda fornece a base para a compreensão das interações fluido-fluido e rocha-fluido que governam diversos mecanismos de recuperação de óleo promovidos por métodos de EOR. Em vista disso, as subseções a seguir descrevem os aspectos mais relevantes relativos a interfaces para o âmbito do sistema óleo-salmoura-rocha encontrado em reservatórios de petróleo.

2.3.1. Tensão superficial e interfacial

As propriedades únicas das interfaces têm origem nas diferentes interações às quais as moléculas dessa região estão submetidas em comparação com as moléculas presentes no seio de uma fase (MYERS, 1999). No caso de um líquido em contato com um gás, por exemplo, as moléculas localizadas no interior da fase líquida experimentam, em média, forças de atração de mesma magnitude em todas as direções, como ilustra a Figura 7. Em contrapartida, o mesmo não ocorre para as moléculas presentes na superfície do líquido e, assim, ficam submetidas a um desbalanço de forças cuja resultante é direcionada para o interior do líquido (SHAW, 1992). Sendo assim, o maior número possível de moléculas irá se deslocar da superfície para o seio da fase líquida, onde as interações com as moléculas adjacentes geram uma diminuição de sua energia livre, o que leva a uma contração espontânea da superfície (SHAW, 1992; MYERS, 1999).

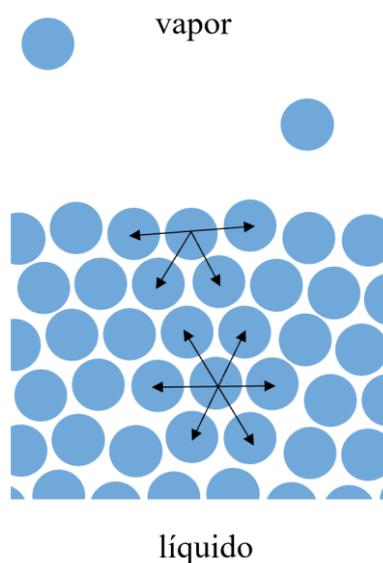


Figura 7 – Moléculas em uma interface líquido-gás. Fonte: baseado em BUTT *et al.* (2003).

Dessa maneira, esse conteúdo adicional de energia que dispõem as moléculas localizadas na superfície em relação ao apresentado por aquelas que estão presentes no interior do líquido é denominado energia livre superficial em excesso. Assim, para um líquido puro em equilíbrio com seu vapor, a tensão superficial se iguala numericamente à energia livre superficial em excesso específica (energia livre superficial em excesso por unidade de área). Analogamente, pode-se estabelecer a mesma equivalência para a tensão interfacial e a energia livre interfacial em excesso específica no caso de dois líquidos puros e imiscíveis em contato (MYERS, 1999). A tensão interfacial (ou superficial) corresponde ao mínimo trabalho necessário para trazer moléculas do seio de uma determinada fase para a sua interface de modo a aumentar essa interface na medida de uma área unitária. Além disso, vale salientar que essa propriedade também pode ser interpretada como uma estimativa da diferença de natureza química entre duas fases que estejam em contato (ROSEN, 2004).

Em vista desses aspectos, a tensão interfacial existente entre líquidos imiscíveis representa o grau de resistência oferecido pelo sistema aos esforços de expansão da área interfacial. Em reservatórios de petróleo, a tensão interfacial óleo-água, juntamente com outros fatores, influencia fortemente a mobilização do óleo no meio poroso. Isso se deve ao fato de que ela impacta diretamente a magnitude das forças capilares atuantes nesse ambiente, as quais são responsáveis por aprisionar o óleo nos poros da rocha. Portanto, no caso de uma operação de injeção de água, quanto mais elevada for a tensão interfacial entre o óleo presente no reservatório e a água de formação, maior será a pressão que o

fluido injetado deverá dispor para ser capaz de deslocar o óleo no meio poroso (DREXLER, 2018). Mais detalhes sobre esse assunto serão discutidos na subseção 2.3.4.

2.3.2. Aspectos elétricos de interfaces em meio aquoso

2.3.2.1. Distribuição dos íons próximos a uma interface carregada: a dupla camada elétrica

Ao entrar em contato com um meio polar, a maioria das substâncias tende a desenvolver uma carga elétrica em sua interface (SHAW, 1992). Em particular, os meios aquosos são meios polares que se destacam em razão da alta constante dielétrica da água, o que os tornam bons solventes para íons (BUTT *et al.*, 2003). A formação de uma interface eletricamente carregada pode ser resultante de um ou mais mecanismos. Os principais deles são a solubilização preferencial de íons, a ionização de grupos superficiais, a substituição de íons superficiais, a adsorção de íons e a clivagem de cristais anisotrópicos (MYERS, 1999).

A carga elétrica adquirida por uma interface afeta a distribuição dos íons em sua proximidade no meio polar, de modo a atrair íons de carga oposta, designados contra-íons, e repelir íons de mesma carga, designados co-íons (SHAW, 1992). A conjugação das cargas presentes na interface com os contra-íons constitui o que se conhece como dupla camada elétrica (BUTT *et al.*, 2003). O primeiro e mais simples modelo proposto para a dupla camada elétrica foi o modelo de Helmholtz, que considera apenas que os contra-íons se ligam diretamente à interface carregada, neutralizando suas cargas. As cargas nesse sistema estariam dispostas em dois planos paralelos, representando um capacitor molecular. Desse modo, o campo elétrico produzido pelas cargas superficiais estaria restrito à espessura de uma camada molecular (BUTT *et al.*, 2003; MYERS, 1999).

Por sua vez, o modelo de Gouy-Chapman incluiu na representação da dupla camada elétrica o movimento térmico dos íons em solução, que tende a afastar os contra-íons da interface e origina uma camada difusa que se estende para além de uma camada molecular (BUTT *et al.*, 2003). Esse modelo também admite que os íons na parte difusa da dupla camada elétrica são cargas pontuais que seguem a distribuição de Boltzmann (SHAW, 1992). Sendo assim, a distribuição de potencial na solução, $\psi(x, y, z)$, é expressa pela equação de Poisson-Boltzmann:

$$\nabla^2\psi = \frac{c_0 e}{\varepsilon \varepsilon_0} \left(e^{\frac{e\psi(x,y,z)}{k_B T}} - e^{-\frac{e\psi(x,y,z)}{k_B T}} \right) \quad (8)$$

onde c_0 é a concentração *bulk* do sal 1:1 que está dissolvido no líquido, e é a carga elementar de um elétron, ε é a constante dielétrica do meio, ε_0 é a permissividade do vácuo, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura (BUTT *et al.*, 2003).

Uma das poucas geometrias para as quais a Equação (8) apresenta solução analítica é a de uma superfície plana infinita (BUTT *et al.*, 2003). Nesse caso, pode-se aplicar a aproximação de Debye-Hückel para baixos valores de potencial ou, mais especificamente, quando $e|\psi| \ll k_B T$, o que implica $\psi \leq 25 \text{ mV}$ em temperatura ambiente (SHAW, 1992; BUTT *et al.*, 2003). Nessas condições, o potencial decresce exponencialmente com a distância da superfície conforme a seguinte expressão:

$$\psi = \psi_0 e^{-kx} \quad (9)$$

onde ψ_0 é o potencial da superfície, x é a distância da superfície carregada e k é reconhecido como o inverso da espessura da dupla camada elétrica, tendo em vista que, para $x = k^{-1}$, o potencial se reduz por um fator de e^{-1} (MYERS, 1999). Dessa forma, para baixos potenciais de superfície ($\psi \leq 25 \text{ mV}$), a espessura da dupla camada elétrica, também designada como comprimento de Debye, λ_D , é dada por:

$$\lambda_D = \frac{1}{k} = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}{2 N_A e^2 I} \right)^{1/2} \quad (10)$$

onde N_A é o número de Avogadro e I é a força iônica. Por sua vez, a força iônica é determinada por:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (11)$$

onde n é o número de espécies iônicas, c_i é a concentração molar da espécie i e z_i é a carga da espécie i (MYERS, 1999; MYINT e FIROOZABADI, 2015). Portanto, de

acordo com as Equações (10) e (11), constata-se que a espesura da dupla camada elétrica é reduzida com o aumento da concentração de eletrólitos no meio e, sobretudo, quanto maior a valência dos íons presentes (MYERS, 1999).

Além disso, o requerimento de eletroneutralidade exige que a carga interfacial se iguale em módulo à carga dos íons existentes na dupla camada elétrica, de modo que a carga total seja nula. Com base nessa condição, é possível deduzir uma relação entre a carga superficial, σ , e o potencial da superfície, denominada equação de Grahame (BUTT *et al.*, 2003):

$$\sigma = \sqrt{8c_0 \varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \sinh\left(\frac{e\psi_0}{2k_B T}\right) \quad (12)$$

No caso de baixos valores de potencial, a equação acima é simplificada para a seguinte relação (BUTT *et al.*, 2003):

$$\sigma = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \psi_0}{\lambda_D} \quad (13)$$

A teoria de Poisson-Boltzmann, da qual deriva a maior parte das equações apresentadas anteriormente nesta subseção, foi desenvolvida a partir de diversas hipóteses simplificadoras que comprometem a sua validade em determinadas circunstâncias. Entre essas suposições, as principais são destacadas abaixo (MYERS, 1999; BUTT *et al.*, 2003):

- Os íons presentes tanto na interface quanto em solução são assumidos como cargas pontuais, desprezando-se seus volumes finitos;
- Admite-se uma carga uniforme na interface e uma distribuição contínua de cargas em solução, desconsiderando-se a natureza discreta dos íons;
- Nenhuma interação não coulombiana é reconhecida;
- Assume-se que a influência do solvente se restringe à sua constante dielétrica, a qual é considerada ser constante por toda a dupla camada elétrica;
- Supõe-se que as interfaces sejam planas em escala molecular.

Apesar dessas hipóteses não serem fidedignas da realidade, os erros introduzidos por elas geram efeitos opostos, de modo que se compensam entre si. Por conseguinte, o modelo

de Gouy-Chapman é capaz de gerar previsões adequadas para soluções aquosas de sais monovalentes em concentrações inferiores a 0,2 M e para valores de potencial até 50-80 mV (BUTT *et al.*, 2003).

Posteriormente, o físico alemão Otto Stern propôs uma extensão semiempírica a esse modelo, que permite uma explicação para a maior parte das observações experimentais. No modelo de Stern, a dupla camada elétrica é dividida em duas partes: a camada de Stern, que é a parte interna, e a camada difusa ou camada de Gouy-Chapman, que é a parte externa (BUTT *et al.*, 2003). Além disso, o plano que separa essas regiões é denominado plano de Stern, que se situa a aproximadamente um raio iônico hidratado da superfície (SHAW, 1992). Na camada de Stern, há um determinado número de contra-íons especificamente adsorvidos na superfície, que estão ligados a ela por forças eletrostáticas e/ou de van der Waals. A magnitude dessas forças é suficiente para superar o movimento térmico Browniano, fazendo com que tais íons permaneçam imóveis em relação aos mais distantes da superfície, além de neutralizarem parte da carga superficial. Por sua vez, a camada difusa é constituída de íons cujos centros se localizam além do plano de Stern. Para esses íons, pode-se aplicar o modelo de Gouy-Chapman desde que o potencial da superfície, ψ_0 , seja substituído pelo potencial de Stern, ψ_s (SHAW, 1992; MYERS, 1999).

Nesse contexto, a Figura 8 esquematiza a estrutura de uma típica dupla camada elétrica, em que ocorre adsorção específica e, assim, geralmente a adsorção de contra-íons predomina sobre a de co-íons. Dessa maneira, na camada de Stern, observa-se que o potencial varia de ψ_0 para ψ_s , ao passo que, na camada difusa, o potencial decresce de ψ_s até zero (SHAW, 1992). Além disso, a adsorção específica também pode produzir efeitos como os ilustrados na Figura 9. Como aponta a Figura 9a, é possível haver uma inversão do sinal da carga no interior da camada de Stern ($\psi_0 = -\psi_s$) mediante a adição de contra-íons polivalentes ou tensoativos no sistema. Já a Figura 9b indica que a introdução de co-íons tensoativos pode causar um acréscimo no potencial de Stern em relação ao potencial da superfície ($\psi_s > \psi_0$) (SHAW, 1992).

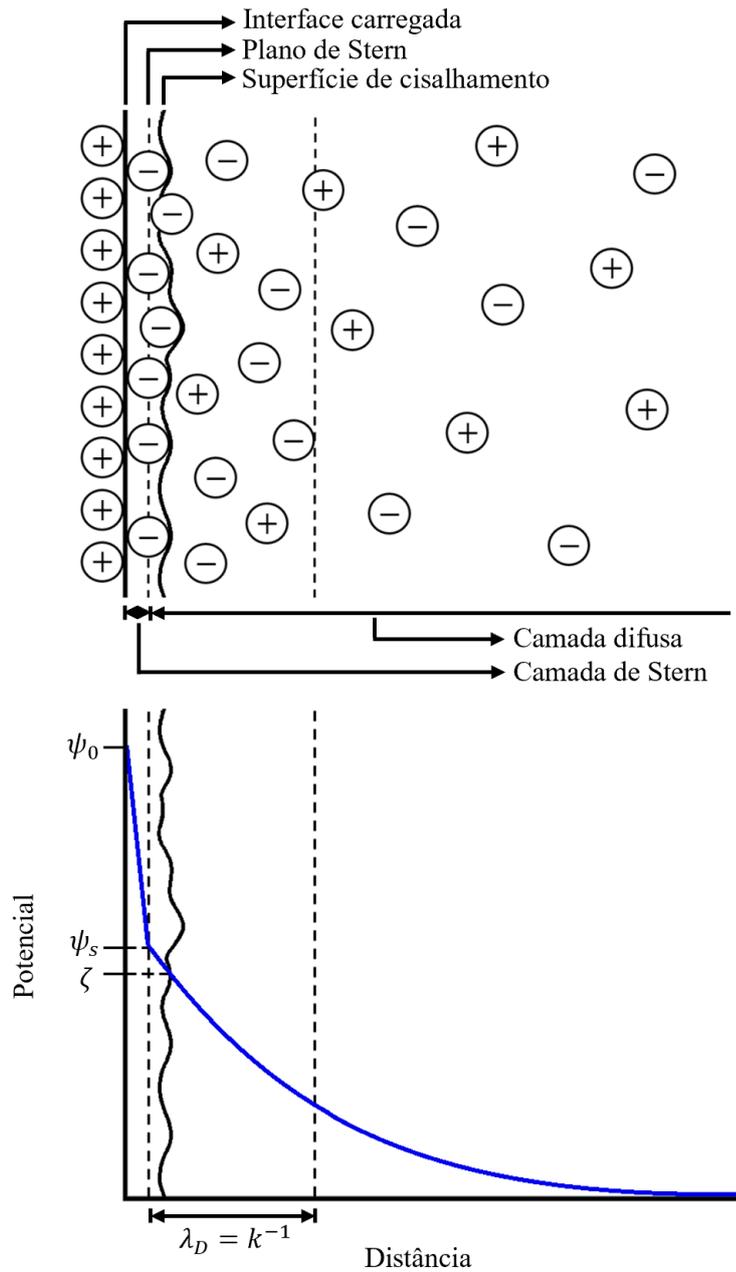


Figura 8 – Estrutura da dupla camada elétrica e variação de potencial em função da distância da superfície carregada segundo o modelo de Stern. Fonte: baseado em SHAW (1992).

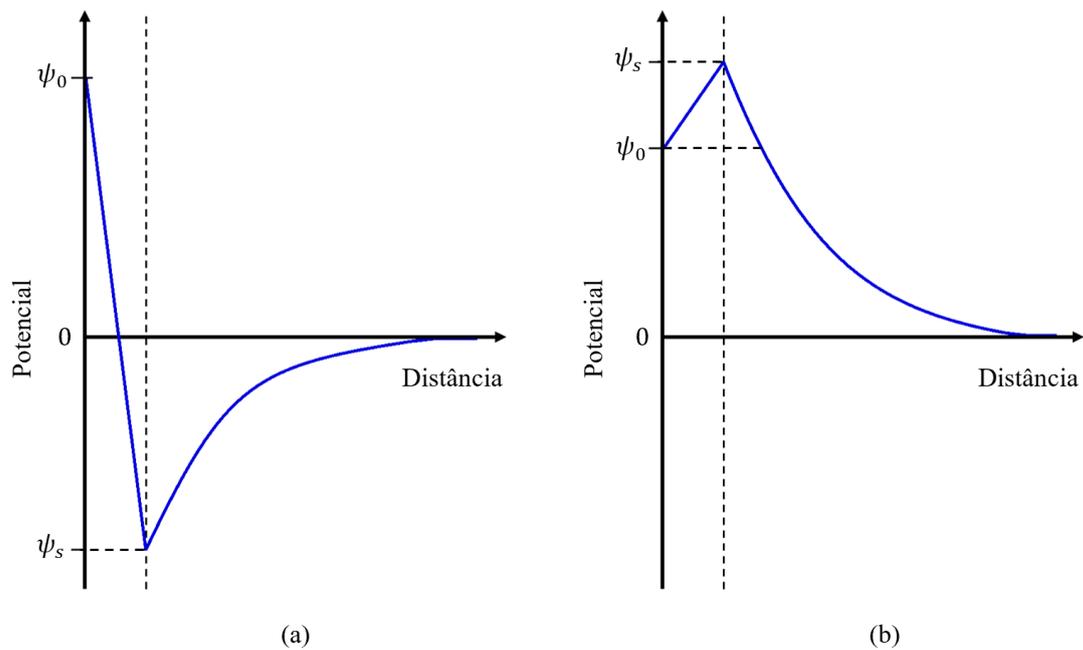


Figura 9 – (a) Inversão do sinal da carga ($\psi_0 = -\psi_s$) decorrente da adsorção de íons polivalentes ou tensoativos; (b) acréscimo no potencial de Stern em relação ao potencial da superfície ($\psi_s > \psi_0$) devido à adsorção de co-íons tensoativos. Fonte: baseado em SHAW (1992).

Outro conceito relevante a ser abordado é o potencial zeta, ζ , também conhecido como potencial eletrocinético, que é o potencial no plano de cisalhamento (indicado na Figura 8) e constitui o valor efetivamente medido em procedimentos experimentais relacionados a fenômenos eletrocinéticos. Havendo movimento relativo entre uma interface carregada e uma solução eletrolítica, o plano de cisalhamento irá representar a divisão entre a porção mais interna da dupla camada elétrica que permanece com a interface carregada devido a efeitos de viscosidade e a porção da dupla camada elétrica para além do plano de Stern que se move em relação à interface carregada. Na realidade, o plano de cisalhamento é uma estreita região na qual a viscosidade varia rapidamente (MYERS, 1999). Além dos íons presentes na camada de Stern, uma determinada quantidade de solvente tende a se ligar à interface, compondo uma parte da unidade eletrocinética (SHAW, 1992). Dessa forma, acredita-se que, em geral, o plano de cisalhamento se situa um pouco mais afastado da superfície que o plano de Stern, embora sua exata localização seja desconhecida. Consequentemente, também se supõe que o valor de ζ seja ligeiramente inferior ao de ψ_s . Em testes da teoria da dupla camada elétrica usualmente se admite que os valores desses potenciais sejam iguais, uma vez que os erros incorporados por essa hipótese tendem a ser pequenos. Em contrapartida, em condições

de altos potenciais, altas concentrações de eletrólitos ou surfactantes não iônicos adsorvidos a discrepância entre ζ e ψ_s se torna significativa (SHAW, 1992; MYERS, 1999). Além disso, vale salientar que há uma concentração de íons determinantes do potencial para a qual $\zeta = 0$, que se denomina ponto isoelétrico (pI). Tal parâmetro se diferencia do chamado ponto de zero carga, no qual a carga superficial é nula (BUTT *et al.*, 2003).

Adicionalmente, o movimento relativo entre uma interface carregada e uma solução eletrolítica origina quatro importantes fenômenos eletrocinéticos. Esses fenômenos são agrupados segundo suas características comuns na Tabela 1 e são brevemente descritos a seguir (MYERS, 1999; ADAMSON e GAST, 1997):

- **Eletroforese:** constitui o movimento de uma interface carregada, juntamente com sua dupla camada elétrica, em relação à uma solução estacionária impulsionado pela aplicação de um gradiente de potencial;
- **Eletrosmose:** é um fenômeno complementar à eletroforese, pois, neste caso, a interface carregada é fixa, como um tubo capilar ou um tampão poroso e, assim, a aplicação de um gradiente de potencial gera um movimento da camada difusa móvel, a qual carrega solução com ela;
- **Potencial de escoamento:** consiste no potencial que é induzido quando uma solução é forçada a escoar por uma interface carregada fixa;
- **Potencial de sedimentação:** trata-se do potencial que é induzido quando uma interface carregada se move em relação a uma solução estacionária, impulsionada por um campo gravitacional ou centrífugo, por exemplo.

Tabela 1 – Fenômenos eletrocinéticos agrupados de acordo com suas características comuns.

Fonte: baseado em ADAMSON e GAST (1997).

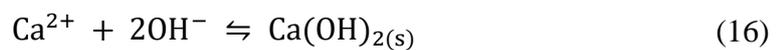
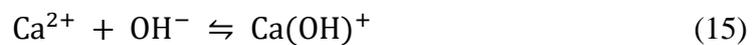
| Potencial | Interface carregada | |
|-----------|---------------------------|-------------------------|
| | Em movimento | Estacionária |
| Aplicado | Eletroforese | Eletrosmose |
| Induzido | Potencial de sedimentação | Potencial de escoamento |

2.3.2.2. Desenvolvimento de carga elétrica nas interfaces rocha-salmoura e óleo-salmoura

As rochas-reservatórios que abrigam a maioria das acumulações comerciais de petróleo consistem principalmente de carbonatos e arenitos (ROSA *et al.*, 2006). Esses dois tipos de rochas geralmente apresentam carga superficial e reatividade química bastante distintas em condições de reservatório (MYINT e FIROOZABADI, 2015). Sendo assim, os mecanismos por meio dos quais a interface da rocha com a água de formação adquire carga elétrica variam segundo a mineralogia do meio poroso. Por sua vez, o óleo bruto também interage com a salmoura existente no reservatório de modo a desenvolver carga em sua interface com o meio aquoso. Esses processos são discutidos a seguir.

a) Interface carbonato-salmoura

Os carbonatos são compostos predominantemente por calcita, podendo também haver em sua composição outros minerais como aragonita, dolomita e anidrita (MYINT e FIROOZABADI, 2015). A calcita, uma forma mineral comum do carbonato de cálcio, é quimicamente reativa, de modo que a água de formação provoca a sua dissolução e alterações mineralógicas (MYINT e FIROOZABADI, 2015; CHEN *et al.*, 2014). As principais espécies químicas geradas pela dissolução da calcita são Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 , H^+ , OH^- , $\text{Ca}(\text{OH})^+$ e $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$, conforme as reações abaixo (FAROOQ *et al.*, 2011):

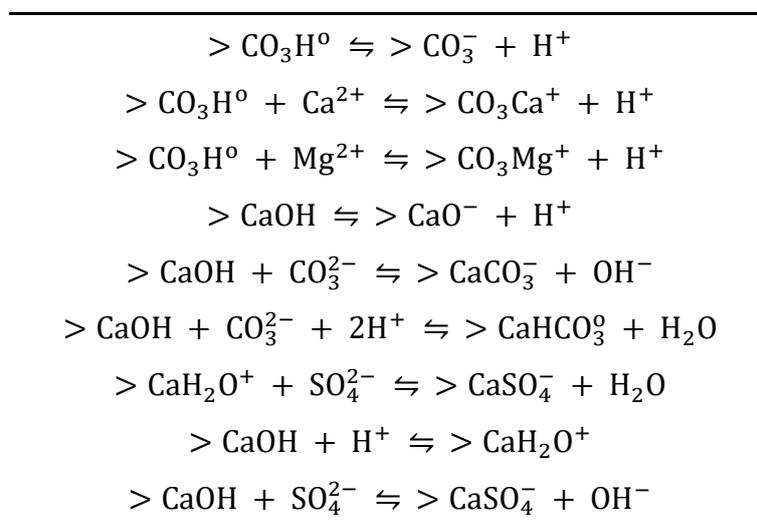


Dessa forma, para valores de pH elevados (acima de 8,2), produz-se um excesso das espécies negativas HCO_3^- e CO_3^{2-} em solução, as quais adsorvem na superfície da calcita, o que tende a tornar a interface carbonato-água pura negativamente carregada. Já para

baixos valores de pH, origina-se um excesso de espécies positivas Ca^{2+} em solução, as quais, ao adsorverem na superfície da calcita, irão conferir carga positiva à interface carbonato-água pura (FAROOQ *et al.*, 2011).

Por outro lado, acredita-se que fatores como a composição, a salinidade e o pH da salmoura, juntamente com a mineralogia da rocha e a temperatura, impactam substancialmente a carga desenvolvida na interface carbonato-salmoura. O pI da calcita e da dolomita depende da salinidade da salmoura, em razão da dinâmica das interações eletrostáticas/iônicas interfaciais. Em vista disso, têm sido propostos modelos de complexação superficial que, com base nos complexos químicos que resultam das reações que ocorrem na interface mineral-salmoura, visam elucidar o processo de formação de cargas nessa região (MAHANI *et al.*, 2016). Em seu modelo, MAHANI *et al.* (2016) consideraram as reações de complexação superficial apresentadas na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2 – Reações de complexação superficial consideradas no modelo proposto por MAHANI *et al.* (2016). O símbolo > designa os complexos superficiais. Fonte: baseado em MAHANI *et al.* (2016).



Os íons Ca^{2+} , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- , Mg^{2+} e SO_4^{2-} foram apontados como os principais íons determinantes do potencial, o que significa que tanto a polaridade quanto a densidade de carga na interface mineral-salmoura são determinadas pela concentração desses íons na salmoura (MAHANI *et al.*, 2016; ALROUDHAN *et al.*, 2016). Tipicamente, a água de formação existente em um reservatório carbonático é levemente alcalina, com valor de pH entre 7 e 8, bem como é rica em íons Ca^{2+} e pobre em íons CO_3^{2-} . Como resultado, espera-se que os carbonatos exibam carga superficial positiva nessas condições (ZHANG

e AUSTAD, 2006). Nesse sentido, um estudo experimental envolvendo amostras de rochas de carbonato na presença de salmouras com salinidades entre 0,001 e 5,5 M observou que o pI desse tipo de rocha pertence ao intervalo de pH entre 9,40 e 9,60 (JAAFAR *et al.*, 2014). Sendo assim, corroborando o que foi discutido previamente, esse resultado aponta que a interface carbonato-salmoura é positivamente carregada para valores de pH típicos de reservatório.

b) Interface arenito-salmoura

Os arenitos possuem em sua composição o quartzo como mineral predominante, podendo também estar inclusos minerais como feldspato, anidrita, mica, calcita e, ainda, várias argilas, as quais geralmente estão presentes ao longo das superfícies dos poros (MYINT e FIROOZABADI, 2015). O termo argila abrange genericamente diversos tipos de minerais cristalinos caracterizados como aluminossilicatos hidratados que integram o grupo mineral dos filossilicatos (CIVAN, 2015; WORDEN e MORAD, 2003). Resumidamente, os minerais de argila apresentam uma estrutura em formato de folha constituída por tetraedros ou octaedros que, por meio do compartilhamento de íons oxigênio entre íons silício e alumínio dos tetraedros ou octaedros adjacentes, se ligam entre si em camadas planas. Nos arenitos, os principais grupos de minerais de argila encontrados incluem caulim, ilita, clorita, esmectita e variedades de camadas mistas (WORDEN e MORAD, 2003).

Nesse contexto, as reações de protonação/desprotonação influenciadas pelo pH e as reações de sorção de cátions/ânions irão determinar a carga de cada mineral (BRADY e KRUMHANSL, 2012). No caso da sílica, da qual se constitui o quartzo, a sua carga superficial se desenvolve principalmente a partir da dissociação de grupos silanol em meio aquoso, conforme a reação abaixo (BEHRENS e GRIER, 2001):



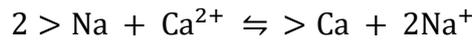
No ambiente típico de reservatórios de petróleo pode-se desconsiderar uma protonação adicional do grupo SiOH, uma vez que a sua ocorrência é esperada apenas em condições extremamente ácidas. Além disso, admite-se em geral que os grupos Si₂ – O duplamente

coordenados são inertes, de modo que a protonação desses grupos também pode ser desprezada (BEHRENS e GRIER, 2001; HIEMSTRA *et al.*, 1989).

No entanto, os mecanismos pelos quais a interface arenito-salmoura adquire carga tendem a ser governados pelos minerais de argila, pois eles apresentam pequeno tamanho de grão, elevadas áreas superficiais específicas e uma morfologia caracterizada por uma alta concentração de ligações não satisfeitas nas bordas das folhas. A carga superficial da argila é decorrente da soma da carga do plano basal, originada por substituição heterovalente na rede cristalina, e da carga da borda, oriunda de reações de protonação/desprotonação dependentes do pH (BRADY e KRUMHANSL, 2012). Em particular, a caulinita, mineral mais comum do grupo caulim (MURRAY, 1999), é provavelmente o componente dos arenitos com maior reatividade superficial (BRADY *et al.*, 2012). A Tabela 3 mostra as reações envolvidas nas bordas e no plano basal da caulinita que foram empregadas por BRADY *et al.* (2015) para modelagem da carga da interface mineral-água. Embora essa argila não possua carga em seu plano basal quando pura, a caulinita natural exibe uma carga mensurável em seu plano basal devido à presença de impurezas (BRADY e KRUMHANSL, 2012). Contudo, essa carga é considerada relativamente baixa (BRADY *et al.*, 2015). Geralmente a capacidade de carga da borda da caulinita natural é aproximadamente três vezes maior que a de seu plano basal (BRADY *et al.*, 2012).

Tabela 3 – Reações envolvidas nas bordas e no plano basal da caulinita empregadas no modelo de complexação superficial de BRADY *et al.* (2015). O símbolo > representa os sítios da caulinita. Fonte: baseado em BRADY *et al.* (2015).

| Bordas da caulinita |
|---|
| $> \text{AlOH}_2^+ \rightleftharpoons > \text{AlOH} + \text{H}^+$ |
| $> \text{AlOH} \rightleftharpoons > \text{AlO}^- + \text{H}^+$ |
| $> \text{SiOH} \rightleftharpoons > \text{SiO}^- + \text{H}^+$ |
| $> \text{AlOH} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons > \text{AlOCa}^+ + \text{H}^+$ |
| $> \text{SiOH} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons > \text{SiOCa}^+ + \text{H}^+$ |
| $> \text{AlOH} + \text{CaOH}^+ \rightleftharpoons > \text{AlOCaOH} + \text{H}^+$ |
| $> \text{SiOH} + \text{CaOH}^+ \rightleftharpoons > \text{SiOCaOH} + \text{H}^+$ |
| Plano basal da caulinita |
| $> \text{H} + \text{Na}^+ \rightleftharpoons > \text{Na} + \text{H}^+$ |



A sensibilidade da carga superficial de alguns minerais à variação de pH é ilustrada pela Figura 10. Como se pode observar, o quartzo apresenta carga superficial positiva em valores bem baixos de pH e carga superficial negativa acima de uma faixa de transição de valores de pH entre 2 e 3,7. Dessa forma, em condições típicas de reservatório, em que os valores de pH pertencem ao intervalo entre 4 e 7, a superfície do quartzo é negativamente carregada. Similarmente, nota-se que nessas condições a caulinita também tende a exibir carga superficial negativa (WORDEN e MORAD, 2000). Nesse contexto, um estudo experimental realizado com amostras de rochas de arenito na presença de salmouras com salinidades entre 0,001 e 5,5 M verificou que o pI desse tipo de rocha se encontra na faixa de pH entre 2,20 e 2,80 (JAAFAR *et al.*, 2014). Consequentemente, também se espera que em condições de reservatório a interface arenito-salmoura seja negativamente carregada.

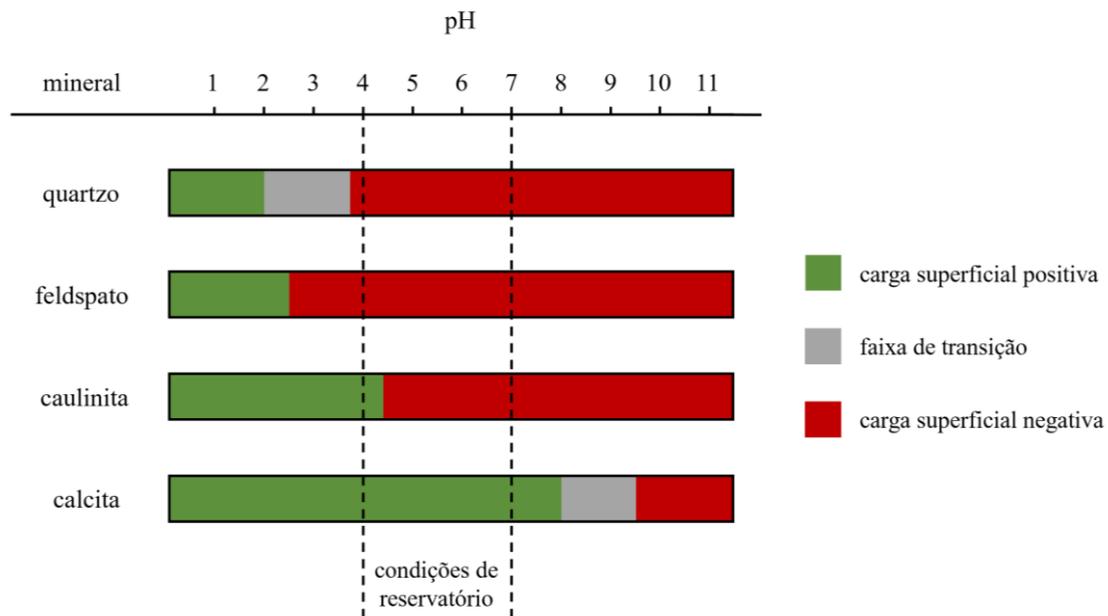


Figura 10 – Polaridade da carga superficial de minerais de acordo com o pH. Fonte: baseado em (WORDEN e MORAD, 2000).

c) Interface óleo-salmoura

O óleo bruto consiste em uma mistura complexa constituída predominantemente por dezenas de milhares de moléculas de hidrocarbonetos diferentes, comumente estando

presentes também menores quantidades de compostos contendo nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais (SPEIGHT, 2014; SJÖBLOM *et al.*, 2003). Além disso, o óleo bruto não é uma substância uniforme, uma vez que sua composição química pode ser variável segundo fatores como a idade e a localização do campo petrolífero, bem como a profundidade em que se encontra o óleo bruto (SPEIGHT, 2014). Entretanto, a análise de amostras desse material coletadas por todo o planeta revela que, em geral, as proporções dos elementos químicos nos óleos brutos são bastante similares, como evidencia a Tabela 4 (SCHOBERT, 2013; SPEIGHT, 2014).

Tabela 4 – Composição elementar típica do óleo bruto. Fonte: baseado em SPEIGHT (2014).

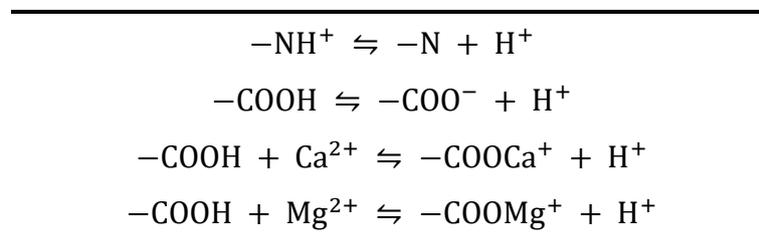
| Elemento | Porcentagem em massa |
|---------------------------|----------------------|
| Carbono | 83,0 – 87,0% |
| Hidrogênio | 10,0 – 14,0% |
| Nitrogênio | 0,1 – 2,0% |
| Oxigênio | 0,05 – 1,5% |
| Enxofre | 0,05 – 6,0% |
| Metais (Níquel e Vanádio) | Inferior a 1000 ppm |

Em vista disso, a pequena discrepância das porcentagens em massa de carbono e hidrogênio juntamente com a expressiva variação das propriedades físicas dos óleos brutos impedem que eles sejam classificados de acordo com seus conteúdos de carbono (SCHOBERT, 2013; SPEIGHT, 2014). Semelhantemente, também é inviável descrever completamente o óleo bruto em termos de cada um de seus compostos em razão da enorme variedade de funcionalidades orgânicas e tamanhos moleculares (SPEIGHT, 2014). Como alternativa, utilizam-se análises dos tipos de grupos de hidrocarbonetos para a caracterização do óleo bruto. Uma dessas possibilidades que é frequentemente empregada é a análise SARA, na qual, a partir de diferenças de solubilidade e polaridade, os componentes do óleo bruto são divididos em quatro grupos químicos principais: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SJÖBLOM *et al.*, 2003; SHI *et al.*, 2010).

Os grupos carboxila ($-COOH$) e as bases nitrogenadas ($-N$), encontrados em resinas e asfaltenos, constituem os principais componentes polares do óleo bruto e, por meio da dissociação e da adsorção de íons, eles podem atuar no processo de formação de cargas na interface do óleo com o meio aquoso (TAKEYA *et al.*, 2019). A Tabela 5 exhibe

as reações que ocorrem nessa interface de acordo com o modelo de complexação superficial de BRADY *et al.* (2012).

Tabela 5 – Reações que se processam na interface óleo-água segundo o modelo de complexação superficial de BRADY *et al.* (2012). Fonte: baseado em BRADY *et al.* (2012).



Para baixos valores de pH, observa-se experimentalmente que a interface óleo-água apresenta carga positiva, o que se admite ser decorrente da protonação de grupos interfaciais básicos. Já para valores de pH elevados, verifica-se em experimentos que essa interface adquire carga negativa, o que se considera ser devido à dissociação de grupos interfaciais ácidos. No entanto, medições de potencial zeta em função do pH para óleo bruto emulsificado em salmoura apontam que a carga na interface não é unicamente resultante da ionização de grupos interfaciais. Acredita-se que a adsorção específica de íons hidróxido provenientes da fase aquosa na interface óleo-água possa ser um mecanismo adicional de desenvolvimento de carga interfacial (FAROOQ *et al.*, 2013).

Nesse contexto, um estudo avaliou o potencial zeta de três óleos brutos emulsionados em soluções aquosas de cloreto de sódio variando-se o pH e a salinidade da fase aquosa e reportou que o pI dos óleos brutos analisados varia no intervalo de pH entre 3,4 e 4,75 (BUCKLEY *et al.*, 1989). Dessa forma, em condições típicas de reservatório espera-se que, em geral, a interface óleo-salmoura exiba carga negativa.

2.3.3. Molhabilidade

2.3.3.1. Descrição física

A molhabilidade pode ser definida como a adesão relativa de um fluido por uma superfície sólida na presença de outros fluidos imiscíveis (HONARPOUR *et al.*, 1986; DONALDSON e ALAM, 2008). No âmbito do sistema óleo-salmoura-rocha existente em um reservatório de petróleo, a molhabilidade reflete a tendência de um desses fluidos

de aderir preferencialmente às superfícies intersticiais do meio poroso (DONALDSON e ALAM, 2008). Assim, uma das fases que estão em contato com a rocha geralmente experimenta uma maior atração pelo meio poroso que a outra, sendo então denominada fase molhante e, assim, a outra fase, que é menos fortemente atraída, é chamada de fase não molhante (GREEN e WILLHITE, 2018).

Ainda no contexto desse sistema óleo-salmoura-rocha, caso os fluidos estiverem estáticos e as suas interações entre si e com a rocha forem termodinamicamente estáveis, forma-se um ângulo de contato a partir do ponto de contato das três fases presentes que é resultante do equilíbrio mecânico das três tensões interfaciais existentes nesse sistema, como ilustra a Figura 11. A relação de equilíbrio entre o ângulo de contato e as tensões interfaciais é expressa pela equação de Young, apresentada a seguir:

$$\sigma_{or} - \sigma_{wr} = \sigma_{ow} \cos \theta \quad (20)$$

onde σ_{or} é a tensão interfacial entre o óleo e a rocha, σ_{wr} é a tensão interfacial entre a água e a rocha, σ_{ow} é tensão interfacial entre a água e o óleo e θ é o ângulo de contato, o qual se mede frequentemente a partir da fase aquosa (SCHRAMM, 2000). A determinação dos valores de σ_{or} e σ_{wr} não é possível de ser realizada por métodos experimentais, diferentemente dos valores de σ_{ow} e θ , que podem ser medidos de forma independente (JR. CRAIG, 1971; HONARPOUR *et al.*, 1986).

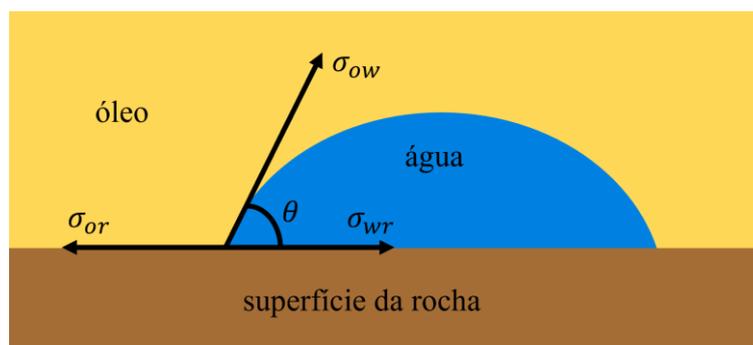


Figura 11 – Representação das tensões interfaciais existentes em um sistema água-óleo-rocha.

Fonte: baseado em JR. CRAIG (1971).

Os valores ângulo de contato podem variar no intervalo de 0° a 180°, de modo que uma superfície é qualificada como molhável à água quando esses valores são inferiores a

90° (medidos a partir da fase aquosa) e qualificada como molhável ao óleo quando esses valores são superiores a 90° (JR. CRAIG, 1971; HONARPOUR *et al.*, 1986). Adicionalmente, a literatura ainda emprega as seguintes expressões: “fortemente molhável à água”, para indicar valores de ângulo de contato próximos de 0° e “fortemente molhável ao óleo”, para indicar valores de ângulo de contato próximos de 180°, além de utilizar o termo “molhabilidade intermediária” para qualificar valores próximos de 90° (JR. CRAIG, 1971). Por outro lado, DONALDSON e ALAM (2008) apontaram a existência de quatro estados de molhabilidade para o sistema óleo-salmoura-rocha, os quais foram descritos com as características apresentadas abaixo:

- **Sistema molhável à água:** o meio poroso é assim designado quando mais da metade de sua superfície é molhada pela água, de modo que os poros menores são ocupados pela água, enquanto os poros maiores preferencialmente molháveis à água são cobertos por um filme de água, onde repousam gotículas de óleo. Desse modo, a água constitui uma fase contínua por todo o meio poroso, diferentemente do óleo (fase não molhante), que é encontrado na forma de glóbulos cercados por água nos poros maiores. Essas condições tendem a se manter mesmo quando a saturação de água alcança seu valor irreduzível, em que a saturação de óleo atinge um valor suficientemente elevado para que ele exista como uma fase contínua. No entanto, conforme a saturação de água aumenta, ocorre uma embebição espontânea do meio poroso pela água, a qual desloca o óleo até que um estado de equilíbrio entre as forças capilares e de superfície seja alcançado. Assim, o óleo rapidamente volta a ser uma fase descontínua, formando glóbulos nos poros maiores.
- **Sistema com molhabilidade fracionada:** BROWN e FATT (1956) introduziram essa expressão como forma de descrever um sistema heterogêneo no qual o meio poroso exibe uma distribuição aleatória de molhabilidades por toda a sua extensão. Em alguns casos, essa condição decorre da existência na superfície dos poros de uma distribuição aleatória de minerais com diversas propriedades químicas, fazendo com que não haja uma rede contínua de óleo.
- **Sistema com molhabilidade mista:** segundo SALATHIEL (1973), esse sistema se caracteriza por apresentar seus poros menores molháveis à água e saturados com essa fase, enquanto os poros maiores são molháveis ao óleo, nos quais o óleo se estende de forma contínua por toda a rocha. Dessa maneira, esse autor defendeu que a origem desse sistema pode estar relacionada ao deslocamento da água conata dos poros

maiores por óleo que contém tensoativos durante a acumulação original de hidrocarbonetos no reservatório, uma vez que a grande pressão capilar presente nos poros menores impediria a entrada de óleo para deslocar a água existente nesses poros.

- **Sistema molhável ao óleo:** esse sistema é oposto ao sistema molhável à água descrito anteriormente, visto que a fase molhante passa a ser o óleo e a fase não molhante a água. Sendo assim, vale para este caso a mesma descrição dada para o primeiro sistema desde que se invertam as posições da água e do óleo.

Para evidenciar como o estado de molhabilidade do meio poroso afeta o deslocamento do óleo pela água, a Figura 12 ilustra o processo de injeção de água em uma rocha fortemente molhável à água e em uma rocha fortemente molhável ao óleo. Conforme exposto na Figura 12a, quando a água ingressa em um poro fortemente molhável à água, ela se espalha pelas paredes do poro, visto que ela é o fluido molhante, de modo a deslocar o óleo à sua frente. Com o avanço desse processo, em algum momento a porção de óleo que une o óleo presente no interior do poro com o óleo restante se torna instável e se rompe, fazendo com que um glóbulo de óleo fique aprisionado dentro do poro. Já em um poro fortemente molhável ao óleo, como mostra a Figura 12b, a água avança na forma de canais contínuos ou “*fingers*” que atravessam os poros maiores, deslocando o óleo à sua frente. Dessa forma, o óleo tende a ficar retido em poros e fendas menores (ANDERSON, 1987). Em vista disso, constata-se que o sistema molhável à água é o que mais favorece a recuperação de óleo, já que, nesse caso, o óleo tende a se localizar majoritariamente nos poros maiores, nos quais há um menor requerimento de pressão para que ele seja deslocado. Por outro lado, em um sistema molhável ao óleo, os poros menores são ocupados pelo óleo, de onde dificilmente esse fluido poderá ser removido em razão das altas pressões capilares atuantes.

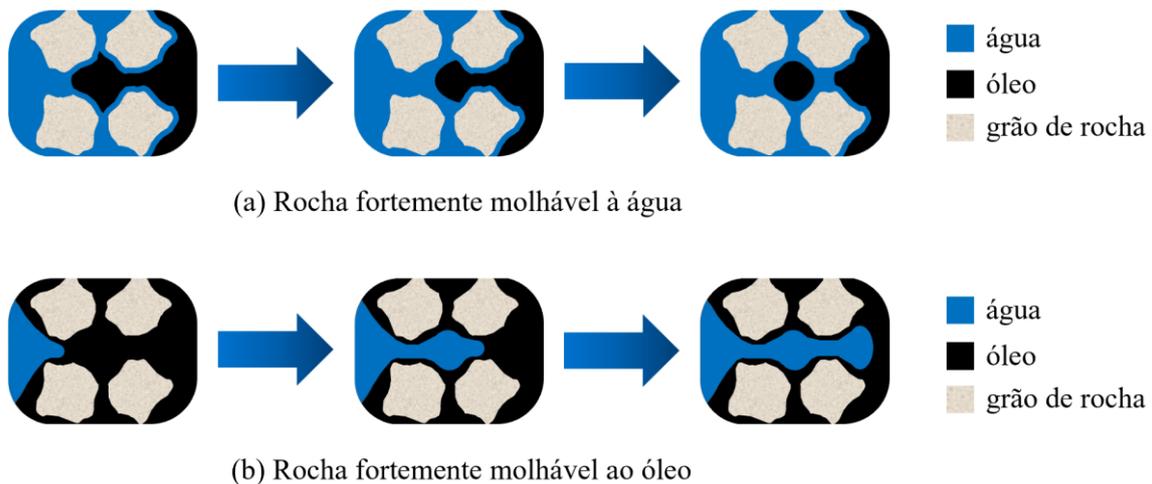


Figura 12 – Injeção de água em (a) uma rocha fortemente molhável à água e em (b) uma rocha fortemente molhável ao óleo. Fonte: baseado em ANDERSON (1987).

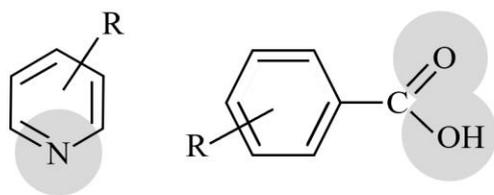
A molhabilidade é, portanto, um fator de acentuada relevância para a recuperação de óleo em reservatórios petrolíferos, já que ela exerce uma forte influência na distribuição microscópica dos fluidos no meio poroso, nas curvas de pressão capilar, nas características do deslocamento do óleo pela água e também na saturação de óleo residual e em sua distribuição (DONALDSON e ALAM, 2008). Nesse sentido, a análise de fatores como a química dos fluidos, a polaridade e o peso molecular dos hidrocarbonetos e a ocorrência de processos químicos nas interfaces sólido-fluido se faz necessária para a determinação das causas das condições de molhabilidade de um sistema (HONARPOUR *et al.*, 1986).

2.3.3.2. Interações existentes no sistema óleo-salmoura-rocha

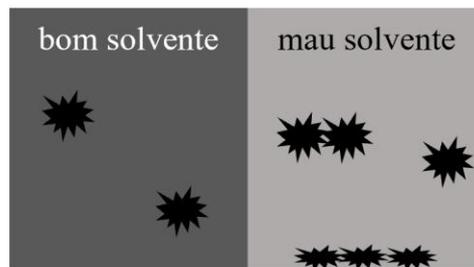
O tema desta subseção é extenso e complexo, além de ser objeto de permanente investigação. Sendo assim, aqui se pretende apenas expor brevemente os aspectos mais relevantes das interações que envolvem o óleo bruto, a salmoura e os minerais da superfície rochosa, as quais influenciam fortemente as condições de molhabilidade da rocha-reservatório.

As interações existentes no sistema óleo-salmoura-rocha foram classificadas por BUCKLEY e colaboradores (BUCKLEY e LIU, 1998; BUCKLEY *et al.*, 1998) em quatro tipos principais:

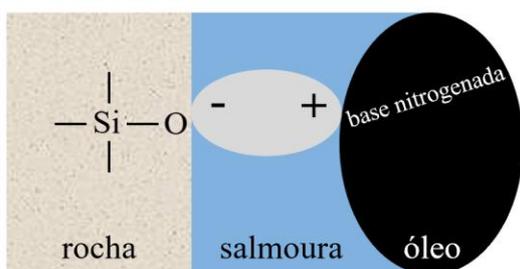
- **Interações polares:** essas interações que predominam quando não há um filme de água entre o óleo e a superfície sólida se dão entre grupos funcionais polares presentes no óleo, como provavelmente os exemplificados na Figura 13a, e sítios polares da superfície.
- **Precipitação superficial:** ocorre em condições de baixa solubilidade dos asfaltenos no óleo bruto, o que favorece a tendência de modificação da molhabilidade da superfície sólida, conforme representado na Figura 13b.
- **Interações ácido/base:** estão relacionadas à capacidade de os grupos funcionais polares da rocha e do óleo atuarem como ácidos, ao serem desprotonados, e como bases, ao serem protonados. Em vista disso, as interações envolvidas no sistema óleo-salmoura-rocha são afetadas pela carga formada nas interfaces com o meio aquoso predominantemente por meio de duas formas. A primeira delas é referente ao efeito da carga interfacial na estabilidade do fino filme de salmoura existente entre a superfície rochosa e o óleo. Nos casos em que as cargas das interfaces óleo-salmoura e rocha-salmoura são de mesmo sinal, a repulsão entre elas propicia a estabilização desse filme aquoso, o que contribui para a manutenção de um estado fortemente molhável à água. A segunda forma é relativa à influência de sítios ácidos e/ou básicos ionizados na adsorção. Na etapa de colapso do filme de água, que constitui a primeira fase da modificação da molhabilidade, pode haver a adsorção na superfície da rocha de componentes do óleo presentes na interface óleo-salmoura. Como exemplos desse fenômeno, há a possibilidade de adsorção de bases nitrogenadas positivamente carregadas em superfícies de sílica, que possuem carga negativa em condições de reservatório, conforme esquematizado na Figura 13c, bem como é possível que espécies ácidas adsorvam em superfícies de calcita, que tendem a exibir carga positiva em condições de reservatório.
- **Interações de ligações de íons (*ion-binding interactions*):** ocorrem entre sítios carregados e íons de maior valência, como o Ca^{2+} , e podem se estabelecer de diversas formas. Em particular, interações do tipo óleo-Ca-óleo e mineral-Ca-mineral podem restringir a modificação da molhabilidade e, por outro lado, interações do tipo óleo-Ca-mineral podem favorecê-la, como exemplifica a Figura 13d.



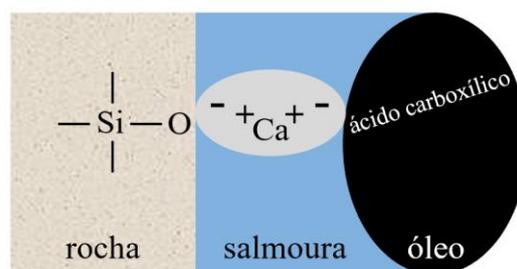
(a) Típicos grupos funcionais polares



(b) Precipitação superficial



(c) Interações ácido-base



(d) Interações de ligações de íons

Figura 13 – Interações existentes entre componentes do óleo bruto e a superfície rochosa. Fonte: baseado em BUCKLEY *et al.* (1998).

A molhabilidade da rocha é determinada pela estabilidade do fino filme de salmoura que separa o óleo da superfície da rocha. Por sua vez, a estabilidade desse filme aquoso, que pode ser indicada por sua espessura, irá depender das interações entre as interfaces óleo-salmoura e rocha-salmoura, as quais compõem a pressão de disjunção exercida no filme (MYINT e FIROOZABADI, 2015; XIE *et al.*, 2014). Dessa forma, caso as interações entre essas interfaces sejam repulsivas, a pressão de disjunção será positiva, tornando o filme de salmoura mais espesso, o que contribui para um estado mais molhável à água. Por outro lado, sendo atrativas as interações entre essas interfaces, a pressão de disjunção será negativa, provocando o colapso do filme de salmoura, o que favorece um estado mais molhável ao óleo (MYINT e FIROOZABADI, 2015; SANAEI e SEPEHRNOORI, 2018).

A pressão de disjunção que atua entre o óleo e a superfície da rocha, $\Pi(h)$, é resultante das contribuições de três tipos de forças intermoleculares ou interiônicas: as forças de van der Waals, $\Pi_{vdW}(h)$, as forças da dupla camada elétrica, $\Pi_{EDL}(h)$, e as forças estruturais, $\Pi_S(h)$, de acordo com a equação abaixo:

$$\Pi(h) = \Pi_{vdW}(h) + \Pi_{EDL}(h) + \Pi_S(h) \quad (21)$$

onde h é a distância que separa as superfícies do óleo e da rocha (BUCKLEY *et al.*, 1989; HIRASAKI, 1991; SANAEI e SEPEHRNOORI, 2018). As forças de van der Waals são forças atrativas fracas oriundas do fenômeno de polarização entre partículas em escala atômica e molecular (SADEQI-MOQADAM *et al.*, 2016; BUSIREDDY e RAO, 2004). Já as forças da dupla camada elétrica podem ser de natureza atrativa ou repulsiva, pois são influenciadas pelos potenciais de superfície das interfaces e pela distância entre as interfaces. Uma característica em comum entre ambas essas forças é que elas consistem em interações de longo alcance. Por outro lado, as forças estruturais são apontadas como interações de curto alcance, tendo em vista que afetam a pressão de disjunção em distâncias inferiores a 5 nanômetros, e são de caráter repulsivo (SANAEI e SEPEHRNOORI, 2018; SADEQI-MOQADAM *et al.*, 2016). Além disso, as forças estruturais estão relacionadas a interações íon-água específicas e ligações de hidrogênio, cujos efeitos não são considerados pela teoria Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO), que possui como base as forças de van der Waals e da dupla camada elétrica (HIRASAKI, 1991).

2.3.4. Pressão capilar

As forças capilares atuantes em um reservatório de petróleo decorrem da combinação dos efeitos das tensões superficiais e interfaciais entre a rocha e os fluidos, do tamanho do poro e de sua geometria e, ainda, das características de molhabilidade do sistema. Qualquer interface curva entre dois fluidos imiscíveis, como óleo e água, água e gás ou óleo e gás (até mesmo ar), tende a se contrair de modo a minimizar sua relação área por volume. Devido à curvatura da interface que separa fluidos imiscíveis, há uma descontinuidade na pressão entre os fluidos em contato. Sendo assim, essa diferença de pressão é denominada pressão capilar, P_c , a qual é definida como o excesso de pressão da fase não molhante em relação à fase molhante, conforme expresso a seguir:

$$P_c = P_{nw} - P_w \quad (22)$$

onde P_{nw} é a pressão da fase não molhante e P_w é a pressão da fase molhante. Desse modo, a pressão capilar depende das distribuições de saturação dos fluidos presentes no meio poroso. Em vista disso, vale destacar que as forças interfaciais da pressão capilar podem contribuir ou se opor ao deslocamento de um fluido por outro no meio poroso. Sendo assim, para manter um meio poroso parcialmente saturado com um fluido não molhante enquanto o meio também é submetido a um fluido molhante, é preciso manter a pressão do fluido não molhante em um valor superior à pressão do fluido molhante (AHMED, 2010).

Além disso, o conceito de pressão capilar também pode ser ilustrado pelo clássico exemplo da ascensão de um fluido em um tubo capilar. Dessa maneira, a Figura 14 exhibe um sistema óleo-água com um capilar imerso no qual a água ascende até uma determinada altura h , admitindo-se que ela molha preferencialmente o material desse capilar. Nesse caso, a partir de balanços de forças e manipulações algébricas, pode-se obter a seguinte equação para a pressão capilar:

$$P_c = \frac{2\sigma_{ow} \cos \theta}{r} \quad (23)$$

onde σ_{ow} é tensão interfacial entre a água e o óleo, θ é o ângulo de contato e r é o raio do capilar. Similarmente, no âmbito do sistema óleo-salmoura-rocha, nota-se que a pressão capilar é maior para um poro mais estreito, para uma alta tensão interfacial entre os fluidos em contato e/ou uma grande afinidade da fase molhante pelo meio poroso (GREEN e WILLHITE, 2018).

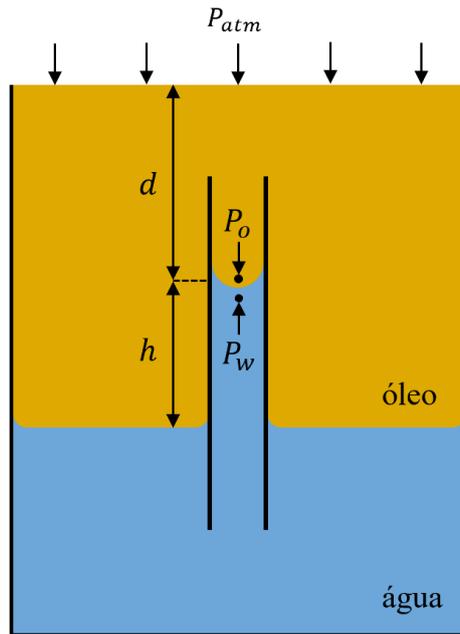


Figura 14 – Ascensão capilar da água em um sistema óleo-água. Fonte: baseado em GREEN e WILLHITE (2018).

Na prática, a grande complexidade relativa à estrutura dos poros impede um tratamento matemático rigoroso dos mecanismos de aprisionamento e mobilização de óleo e demais fluidos, de modo que esse modelo de capilar retilíneo é apenas uma aproximação simplista dos fenômenos capilares existentes em um reservatório de petróleo. No entanto, uma abordagem exitosa, concebida por LEVERETT (1941), considera uma configuração composta de partículas esféricas uniformes, não consolidadas e com dimensões definidas na ordem de grandeza observada no meio poroso. Para esse sistema, a pressão capilar é dada pela seguinte expressão:

$$P_c = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (24)$$

onde R_1 e R_2 são os raios de curvatura, os quais se encontram indicados na Figura 15. Essa expressão é conhecida como equação de Young-Laplace e se revelou ser uma relação generalizada quando R_1 e R_2 são assumidos como os principais raios de curvatura de uma interface fluido-fluido (GREEN e WILLHITE, 2018).

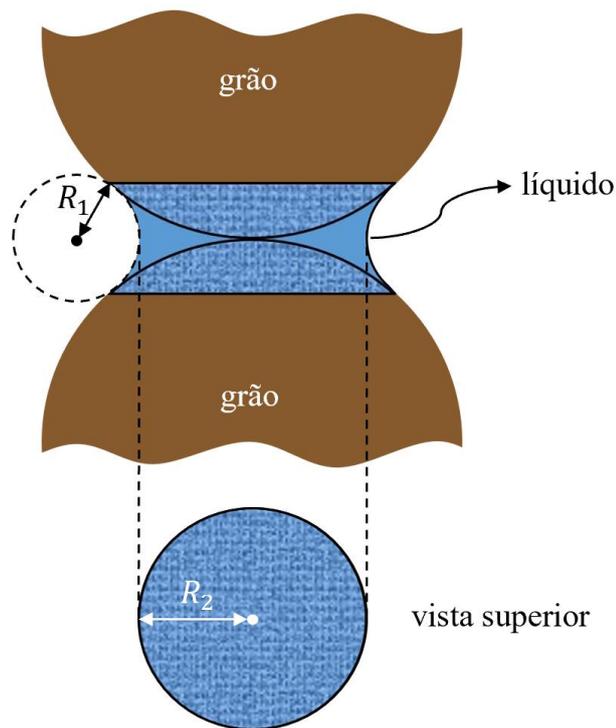


Figura 15 – Raios de curvatura de uma interface óleo-água formada entre dois grãos esféricos.

Fonte: baseado em GREEN e WILLHITE (2018) e em LEVERETT (1941).

Nesse contexto, a determinação da magnitude das forças capilares no meio poroso e, por conseguinte, das distribuições de saturação dos fluidos e da saturação de água conata pode ser realizada por meio de experimentos laboratoriais que visam simular o deslocamento dos fluidos em um reservatório. O resultado de tais experimentos permite a obtenção de curvas de pressão capilar, que apresentam a variação da pressão capilar em função da saturação da fase molhante, como se observa na Figura 16. Analisando-se essa curva, verifica-se que, quando o meio poroso se encontra 100% saturado com água (fase molhante), há uma pressão capilar mínima, denominada pressão de deslocamento (P_d), que corresponde à menor pressão requerida para que a fase não molhante desloque a fase molhante do maior poro, já que os poros de dimensões menores irão necessitar de maiores pressões, segundo a equação de Young-Laplace. Sendo assim, conforme a fase molhante é deslocada pela fase não molhante (processo de drenagem), demanda-se um valor de pressão progressivamente maior para a fase não molhante de modo a continuar reduzindo a saturação de água do meio poroso. Esse processo prossegue até que se atinja uma saturação de água irreduzível, chamada de saturação de água conata, para a qual a pressão capilar exibe um comportamento assintótico (AHMED, 2010).

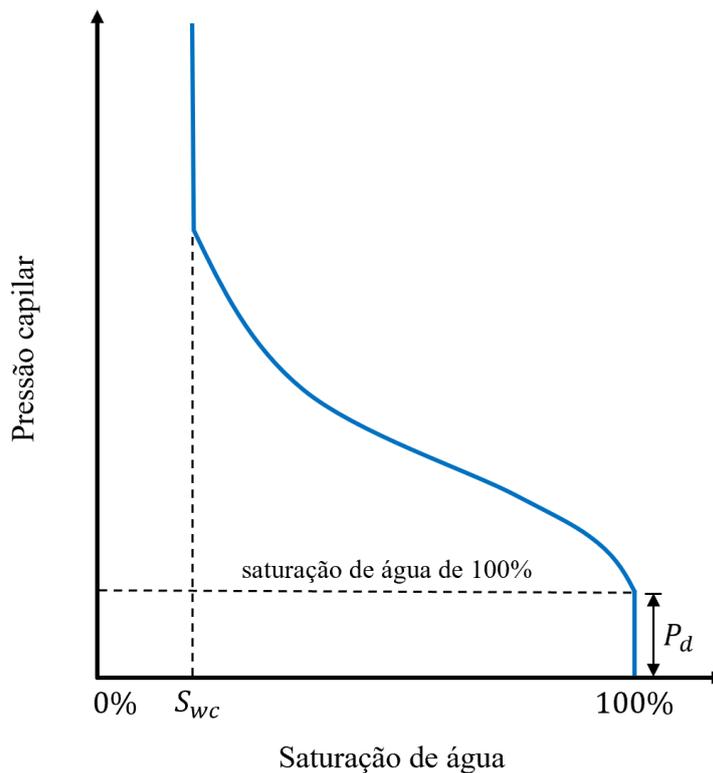


Figura 16 – Curva de pressão capilar. Fonte: baseado em AHMED (2010).

2.4. Injeção de água com composição iônica alterada

2.4.1. Aspectos gerais

Conforme já discutido, tradicionalmente a injeção de água possui as finalidades de deslocar o óleo no meio poroso e de manter a pressão do reservatório e, dessa forma, é considerada um método de recuperação secundária, tendo em vista que sua ação é puramente mecânica. No entanto, a injeção de água passa a ser incluída como um método químico de EOR quando a composição iônica da água injetada é alterada visando-se causar uma modificação da molhabilidade da rocha para um estado mais molhável à água e, por conseguinte, obter um aumento na recuperação de óleo. Nesse caso, esse tipo de água de injeção também é designado como *smart water* (STRAND *et al.*, 2016).

Entretanto, devido às diferenças mineralógicas entre reservatórios areníticos e carbonáticos, a composição iônica da água de injeção a ser empregada não pode ser a mesma para ambos os tipos, uma vez que os mecanismos químicos que levam à modificação da molhabilidade da rocha são diferentes em cada caso, conforme será

discutido posteriormente. Em vista disso, para reservatórios de arenito utilizam-se águas de baixa salinidade, em geral com Total de Sólidos Dissolvidos (*Total Dissolved Solids* – TDS) inferior a 5000 mg/L e com concentrações reduzidas de íons divalentes. Por outro lado, para reservatórios de carbonato preferem-se águas de injeção com TDS entre 10000 e 32000 mg/L, bem como ricas em íons divalentes (sulfato, cálcio e magnésio) e pobres em íons monovalentes (NAIR *et al.*, 2018).

Acredita-se que as primeiras discussões sobre a influência da salinidade da água de injeção na recuperação de petróleo datem do início da década de 1940, embora apenas no final da década de 1950 tenham sido reportados resultados positivos em relação à injeção de água de baixa salinidade (ZHANG, XIE e MORROW, 2007). Desde então, diversos testes em laboratório e em campos petrolíferos evidenciaram efeitos benéficos promovidos pela injeção de água de baixa salinidade para a recuperação de petróleo em reservatórios areníticos (WEBB *et al.*, 2003; MCGUIRE *et al.*, 2005; LAGER *et al.*, 2006; REZAEIDOUST *et al.*, 2009; ROBERTSON, 2007; LIGTHELM *et al.*, 2009). No caso dos reservatórios carbonáticos, a própria composição iônica da água do mar se revelou capaz de tornar o meio poroso mais molhável à água de modo a favorecer a recuperação de óleo (WEBB *et al.*, 2005; PUNTERVOLD *et al.*, 2007; ZHANG, TWEHEYO e AUSTAD, 2007; AUSTAD *et al.*, 2005; AUSTAD *et al.*, 2008), embora ainda se possa potencializar esse efeito adicionando-se íons sulfato à água do mar injetada (AUSTAD *et al.*, 2005) e/ou removendo-se dela íons sódio e cloreto (FATHI *et al.*, 2010).

Além disso, vantagens da injeção de água de baixa salinidade como o seu baixo custo de implementação, a grande disponibilidade de água e a ausência de impactos negativos ao meio ambiente suscitaram crescentes esforços para que se avance na compreensão dos mecanismos de recuperação de óleo desse método de EOR, com vistas ao seu aperfeiçoamento (ALI *et al.*, 2018; SHENG, 2014). Nesse contexto, as subseções a seguir trazem uma revisão da literatura a respeito dos principais mecanismos que foram propostos para explicar os efeitos da composição iônica da água de injeção na molhabilidade de reservatórios areníticos e carbonáticos e que, por conseguinte, acarretam um acréscimo na recuperação de óleo.

2.4.2. Principais mecanismos de modificação da molhabilidade em arenitos atribuídos à água de baixa salinidade

2.4.2.1. Migração de partículas de argila

TANG e MORROW (1999) sugeriram que componentes polares pesados do óleo bruto adsorvem nas superfícies externas das partículas de argila que cobrem as paredes dos poros do arenito, de modo a gerar partículas com molhabilidade mista, como ilustra a Figura 17a. Dessa maneira, segundo os autores, a injeção de água de baixa salinidade leva a uma remoção parcial dessas partículas com molhabilidade mista das paredes dos poros, as quais tendem a se localizar na interface óleo-água, conforme indicado na Figura 17b. Portanto, os autores sugeriram que esse processo ocasiona uma mobilização de parte do óleo inicialmente retido, como mostra a Figura 17c.

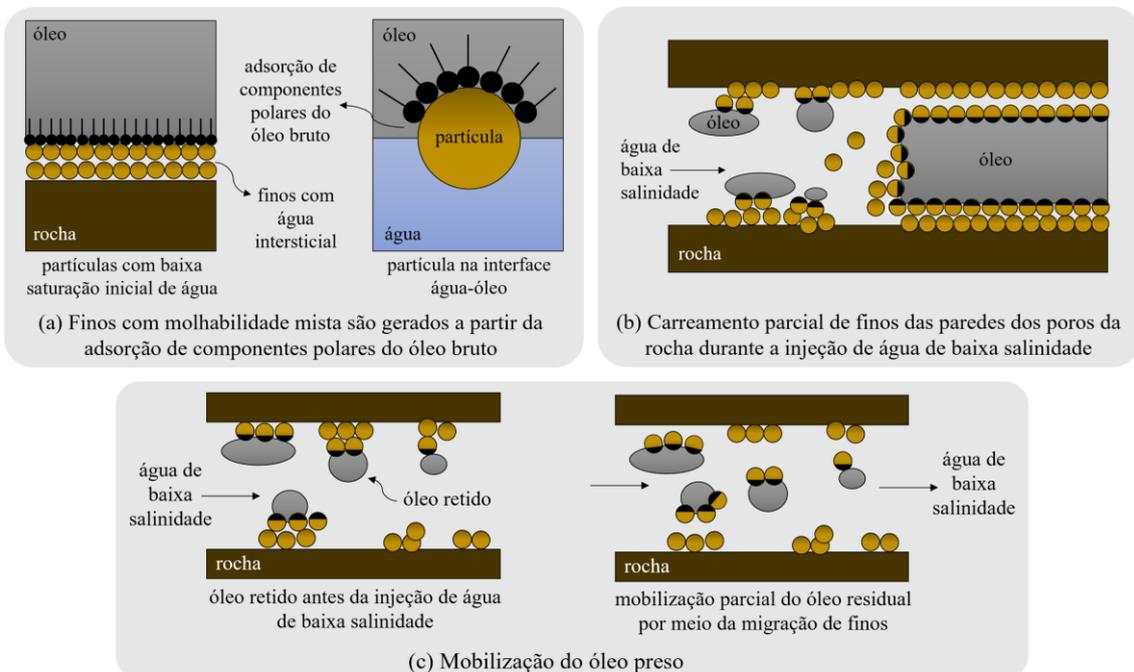


Figura 17 – Esquematização do mecanismo proposto por TANG e MORROW (1999) para o aumento da recuperação de óleo por meio da injeção de água de baixa salinidade. Fonte: baseado em TANG e MORROW (1999).

Ainda de acordo com esses pesquisadores, a remoção dessas partículas depende de um balanço entre forças mecânicas e coloidais. Quanto às forças mecânicas, devem ser consideradas as forças capilares, oriundas da adesão do óleo bruto às partículas, e as forças viscosas, que tendem a contribuir para a remoção. Já as forças coloidais entre as partículas são determinadas por um balanço entre as forças atrativas de van der Waals e a repulsão eletrostática. Nesse contexto, a água de baixa salinidade promove uma

expansão das duplas camadas elétricas na fase aquosa entre as partículas, o que favorece a remoção das partículas de argila e, por conseguinte, um aumento na recuperação de óleo (TANG e MORROW, 1999).

Por outro lado, LAGER *et al.* (2006) argumentaram que vários testes de *coreflood* em condição de baixa salinidade e em condição completa de reservatório apresentaram acréscimos na recuperação de óleo sem que se fosse constatado migração de finos ou perda considerável de permeabilidade, o que os levou a questionar o mecanismo proposto por TANG e MORROW (1999).

2.4.2.2. Aumento de pH com geração dos efeitos de uma injeção alcalina

MCGUIRE *et al.* (2005) defenderam que as alterações promovidas pela injeção de água de baixa salinidade nos fluidos presentes no meio poroso, nas suas interações com a rocha e na molhabilidade do reservatório assemelham-se àquelas observadas na injeção alcalina. Segundo os pesquisadores, a introdução da água de baixa salinidade leva a um aumento de pH do intervalo entre 7 e 8 para valores iguais ou superiores a 9. De acordo com LAGER *et al.* (2006), esse efeito é resultante de dois processos simultâneos: a dissolução de carbonato, que gera um excesso de íons hidroxila, como mostram as reações (25) e (26), e a troca de cátions entre minerais da argila e a água, de forma que a superfície mineral trocará cátions previamente adsorvidos com íons H^+ existentes na fase líquida, provocando um decréscimo na concentração de H^+ dentro da fase líquida. Ainda segundo LAGER *et al.* (2006), essas reações de dissolução são afetadas pela quantidade de carbonato encontrada na rocha e são relativamente lentas, enquanto que é mais rápida a troca de cátions que se dá nos minerais de argila e, em bem menor grau, no quartzo.



Sendo assim, MCGUIRE *et al.* (2005) acreditam que o principal mecanismo que gera o aumento da recuperação de óleo consiste, provavelmente, na produção de surfactantes *in situ* decorrente da saponificação dos componentes ácidos do óleo quando entram em contato com a água de baixa salinidade, como mostra a reação generalizada

(27). De acordo com esses autores, tais surfactantes são responsáveis por reduzir a tensão interfacial óleo-água e tornar a rocha mais molhável à água, além de atuarem como agentes emulsificantes capazes de promover a dispersão do óleo na água.



Adicionalmente, também foi destacado que em ambientes de alta salinidade são encontradas concentrações significativas de cátions divalentes, como Ca^{2+} e Mg^{2+} (íons de “dureza”), que ocasiona a precipitação dos surfactantes, conforme mostra a reação generalizada (28). Sendo assim, concluiu-se que os baixos níveis de “dureza” presentes na água de baixa salinidade previnem a inutilização da função dos tensoativos (MCGUIRE *et al.*, 2005).



No entanto, LAGER *et al.* (2006) também contestaram o mecanismo sugerido por MCGUIRE *et al.* (2005) aqui tratado, argumentando, entre outros motivos, que os melhores resultados de testes de *coreflood* de baixa salinidade até então reportavam um óleo bruto com índice de acidez bastante baixo e, portanto, insuficiente, segundo dados da literatura, para produzir a quantidade necessária de surfactante para causar inversão de molhabilidade ou formação de emulsão.

2.4.2.3. Troca multi-iônica

LAGER *et al.* (2006) propuseram que a troca multi-iônica entre a superfície da argila e a água de baixa salinidade fosse o mecanismo responsável pelo aumento na recuperação de óleo. Segundo os pesquisadores, complexos organometálicos são formados em uma superfície de argila molhável ao óleo a partir das ligações que cátions multivalentes fazem com compostos polares da fase óleo e, concomitantemente, alguns compostos orgânicos polares adsorvem diretamente na superfície da argila, deslocando os cátions mais instáveis nela presentes. Desse modo, destacou-se que esses dois processos contribuem para tornar a superfície da argila mais molhável ao óleo. Ainda de acordo com os autores, durante a injeção de água de baixa salinidade, ocorre uma troca

multi-iônica na qual compostos orgânicos polares e complexos organometálicos são removidos da superfície da argila e substituídos por cátions não complexados presentes na água injetada, o que resulta em uma superfície mais molhável à água, favorecendo, assim, uma maior recuperação de óleo.

Entretanto, BOUSSOUR *et al.* (2009) questionaram esse mecanismo de troca multi-iônica apontado por LAGER *et al.* (2006) a partir de novas observações experimentais que mostraram uma insensibilidade da recuperação de óleo em relação à composição da água de baixa salinidade injetada. Além disso, esses pesquisadores também salientaram que a literatura de ciências do solo apresenta evidências contrárias à ideia defendida por LAGER *et al.* (2006) de que compostos orgânicos positivamente carregados são dessorvidos com a redução da salinidade da água.

2.4.2.4. Mecanismo de *salting-in*

Como forma de explicar o aumento na recuperação de óleo obtido a partir da injeção de água de baixa salinidade, REZAEIDOUST *et al.* (2009) sugeriram o mecanismo de *salting-in*, fundamentado no impacto causado pela composição iônica e pela salinidade na solubilidade de componentes orgânicos polares em água. Segundo os autores, material orgânico em água é solvatado pela formação de uma estrutura de moléculas de água gerada por ligações de hidrogênio em torno da parte hidrofóbica. Em vista disso, eles afirmaram que íons inorgânicos, como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , são capazes de quebrar essa estrutura da água ao redor das moléculas orgânicas e, com isso, reduzir sua solubilidade. Nesse sentido, foi relatado que o potencial dos cátions para provocar esse efeito é refletido em suas energias de hidratação e, conseqüentemente, íons divalentes acarretam um efeito bem mais pronunciado na solubilidade do material orgânico em fase aquosa. Portanto, esses pesquisadores sustentaram que um decréscimo na salinidade para um nível inferior a uma força iônica crítica pode elevar a solubilidade do material orgânico em água, o que caracteriza o efeito de *salting-in*. Ainda de acordo com os mesmos, esse processo leva a uma dessorção de parte do material orgânico da superfície da argila, contribuindo, assim, para uma maior molhabilidade da argila à água.

Por outro lado, AUSTAD *et al.* (2010) testaram o mecanismo em questão por meio da realização de estudos de adsorção e dessorção de quinolina em caulinita em temperatura ambiente. No entanto, os investigadores não observaram diferenças

apreciáveis entre condições de baixa e alta salinidade, o que contesta a validade do mecanismo proposto por REZAEIDOUST *et al.* (2009).

2.4.2.5. Expansão da dupla camada elétrica

LIGTHELM *et al.* (2009), por sua vez, defenderam que, para reservatórios de arenito, o principal mecanismo responsável pelo aumento da recuperação de óleo decorrente da redução da salinidade da água de injeção está associado a uma expansão das duplas camadas elétricas que cercam as partículas de argila e as gotículas de óleo, as quais, por sua vez, passam a experimentar uma maior repulsão eletrostática entre si. Dessa forma, os pesquisadores acreditam que gotículas de óleo podem ser desorvidas das superfícies de argila quando essas forças repulsivas superarem as forças de ligação promovidas por pontes de cátions multivalentes, o que torna a superfície da rocha mais molhável à água.

Conforme explicado na seção 2.3.3.2, a estabilidade do fino filme de salmoura que molha a superfície da rocha impacta diretamente a sua molhabilidade. Os contra-íons desse filme adsorvem nas interfaces negativamente carregadas salmoura/óleo e salmoura/rocha, originando uma dupla camada elétrica em cada uma delas e blindando a repulsão entre elas, como mostra a Figura 18a (MYINT e FIROOZABADI, 2015).

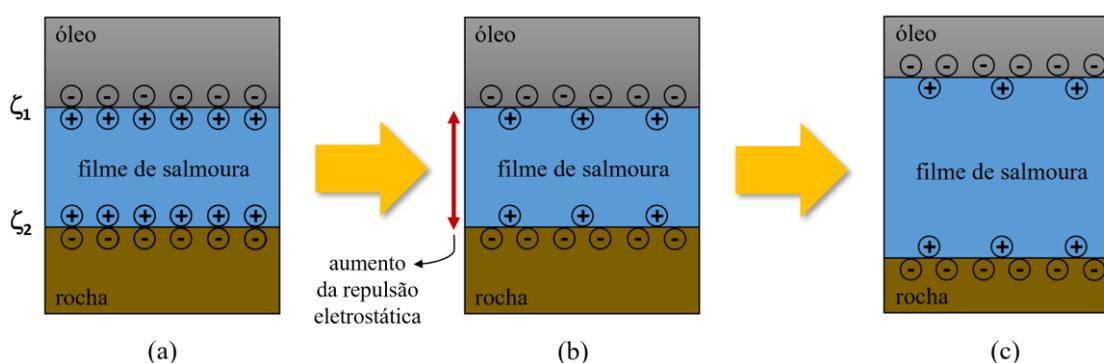


Figura 18 – Mecanismo de expansão da dupla camada elétrica proposto por LIGTHELM *et al.* (2009). Fonte: baseado em MYINT e FIROOZABADI (2015).

Sendo assim, segundo as equações (10) e (11) apresentadas anteriormente, uma diminuição na salinidade da salmoura e, por conseguinte, uma redução da força iônica leva a uma expansão das partes difusas das duplas camadas elétricas. Desse modo, a blindagem exercida pelos contra-íons se torna mais fraca e ocorre uma maior repulsão

eletrostática entre as duas interfaces, como mostra a Figura 18b. Como resultado desse processo, a Figura 18c ilustra um filme de salmoura mais estável e mais espesso, como um indicativo de um estado mais molhável à água, favorecendo uma maior recuperação de óleo (MYINT e FIROOZABADI, 2015).

Esse mecanismo tem sido apontado por diversas publicações têm apontado como o predominante para a recuperação de óleo em arenitos promovida pela injeção de água de baixa salinidade (LIGTHELM *et al.*, 2009; NASRALLA e NASR-EL-DIN, 2014; NICOLINI *et al.*, 2017). Contudo, a quantidade de óleo recuperado não necessariamente tende a ser maior quanto menor a salinidade da água de injeção empregada. KHILAR e FOGLER (1984) revelaram a existência de uma concentração crítica de sal (*critical salt concentration* – CSC) na sensibilidade à água do arenito Berea, de modo que, quando a salinidade do fluido injetado é inferior a esse valor, há a liberação de partículas de argila das paredes dos poros, o que se acredita ser resultante principalmente da força repulsiva da dupla camada elétrica. Essas partículas, então, bloqueiam as gargantas de poro, ocasionando uma perda significativa de permeabilidade do meio poroso e, por conseguinte, prejudicando a recuperação de óleo. Além disso, esses autores também observaram que a CSC é altamente impactada pela natureza do cátion. Para cátions monovalentes, verificou-se que a CSC varia significativamente, de forma que ela decresce conforme aumenta a afinidade de troca iônica da argila pelo contra-íon. Já para cátions polivalentes, constatou-se que a CSC virtualmente inexiste, uma vez que, nesse caso, a forte afinidade de troca iônica da argila pelo contra íon previne de forma efetiva a liberação de partículas de argila (KHILAR e FOGLER, 1984).

2.4.3. Principais mecanismos de modificação da molhabilidade em carbonatos atribuídos à água com composição iônica alterada

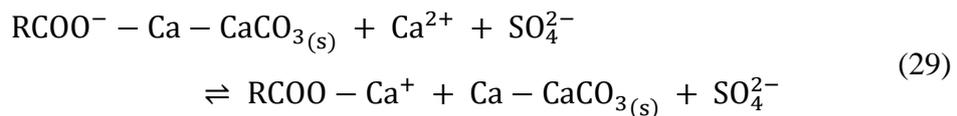
2.4.3.1. Mecanismo químico proposto por ZHANG, TWEHEYO e AUSTAD (2007)

Para valores de pH inferiores a 9,5, as superfícies do carbonato exibem carga positiva e seu conteúdo de argila é usualmente desprezível. Sendo assim, em condições de pH de reservatório, gotículas de óleo negativamente carregadas irão adsorver nas superfícies de carbonato da rocha devido à atração eletrostática entre elas. Dessa maneira,

os reservatórios de carbonato geralmente apresentam uma molhabilidade mista ou são molháveis ao óleo (LIGTHELM *et al.*, 2009).

Nesse contexto, foi observado que íons determinantes do potencial, como SO_4^{2-} , adsorvem em superfícies de carbonato, podendo alterar o sinal de sua carga e sua densidade de carga. Como a água do mar possui uma concentração molar de SO_4^{2-} cerca de duas vezes a de Ca^{2+} , ela se revelou um fluido de injeção com grande capacidade de modificar a molhabilidade de reservatórios de carbonato para um estado mais molhável à água (AUSTAD *et al.*, 2005; AUSTAD *et al.*, 2008).

Em vista disso, ZHANG, TWEHEYO e AUSTAD (2007) propuseram um mecanismo segundo o qual o sulfato encontrado na água do mar, que não está presente na salmoura da formação, adsorve em regiões positivamente carregadas e molháveis à água do carbonato, de modo a reduzir a carga superficial positiva da rocha. Consequentemente, mais íons Ca^{2+} irão adsorver na superfície do carbonato em razão de uma menor repulsão eletrostática. Por conseguinte, gera-se um excesso de íons Ca^{2+} próximo a essa superfície, os quais podem então reagir com grupos carboxílicos adsorvidos na superfície e liberar parte desses materiais orgânicos carboxílicos, conforme a seguinte reação (ZHANG, TWEHEYO e AUSTAD, 2007; REZAEIDOUST *et al.*, 2009):



na qual o SO_4^{2-} age unicamente como um relevante catalisador, promovendo um acréscimo na concentração de Ca^{2+} próxima à superfície, como ilustra a Figura 19a (REZAEIDOUST *et al.*, 2009).

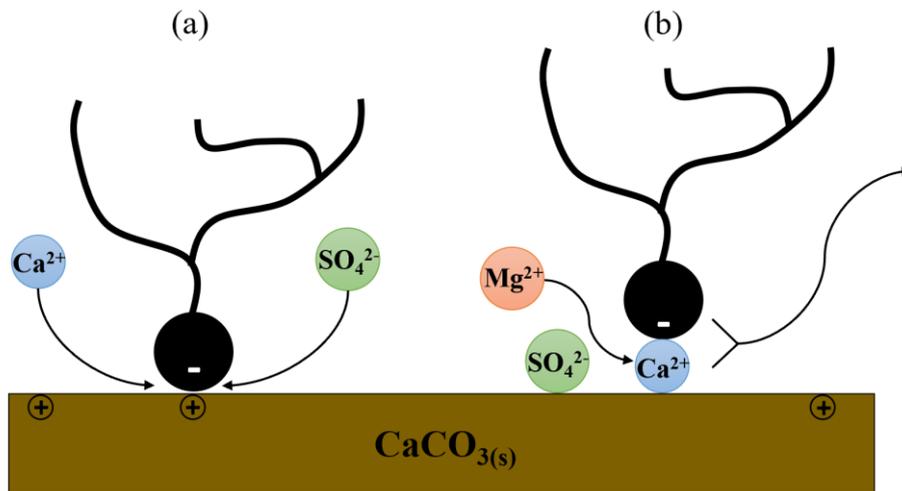
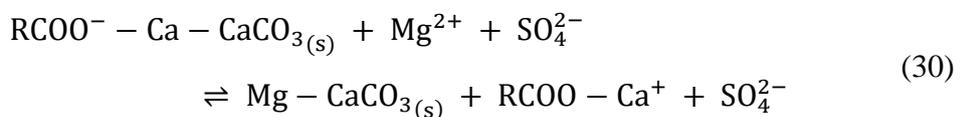


Figura 19 – Representação esquemática do mecanismo proposto por ZHANG, TWEHEYO e AUSTAD (2007) para modificação da molhabilidade de carbonatos por meio de injeção de água do mar quando: (a) os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} estão ativos em baixa ou alta temperatura e (b) os íons Mg^{2+} e SO_4^{2-} estão ativos em alta temperatura. Fonte: baseado em ZHANG, TWEHEYO e AUSTAD (2007).

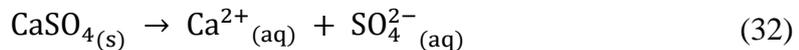
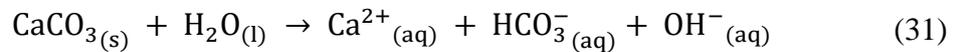
Adicionalmente, ZHANG, TWEHEYO e AUSTAD (2007) também sugeriram que, em temperaturas elevadas, íons Mg^{2+} podem deslocar íons Ca^{2+} da rede do carbonato próximo à superfície, bem como podem deslocar íons Ca^{2+} ligados a grupos carboxílicos na superfície do carbonato, desde que o acesso seja obtido por meio da fase aquosa, como indica a Figura 19b. Essa reação, mostrada abaixo, também é catalisada por SO_4^{2-} , o qual, da mesma forma, é responsável por reduzir a repulsão eletrostática entre a superfície do carbonato e os íons Mg^{2+} , aumentando a concentração desses íons próximo à superfície (ZHANG, TWEHEYO e AUSTAD, 2007; REZAEIDOUST *et al.*, 2009).



2.4.3.2. Expansão da dupla camada elétrica

Acredita-se que a expansão da dupla camada elétrica também seja um dos mecanismos responsáveis pela modificação da molhabilidade de carbonatos quando água de baixa salinidade é injetada nesse meio poroso. Isso ocorre porque, para compensar a baixa concentração de íons presente na água de baixa salinidade, a dissolução de minerais

como calcita e anidrita é induzida, gerando aumento de pH e íons sulfato, como mostram as reações (31) e (32), respectivamente. Como consequência, aumenta-se a carga negativa da interface carbonato-salmoura, a qual experimenta maior repulsão da interface óleo-salmoura, que é negativamente carregada. Adicionalmente, reações interfaciais como a adsorção de íons, que podem se processar mesmo quando não há dissolução, podem alterar ainda mais a carga ao longo da interface carbonato-salmoura. Devido à baixa força iônica da água de baixa salinidade, ocorre a expansão da dupla camada elétrica da interface carbonato-salmoura e a da interface óleo-salmoura, o que leva a um aumento da espessura do filme aquoso que separa essas interfaces, promovendo uma maior molhabilidade à água do carbonato (MYINT e FIROOZABADI, 2015).



2.5. Nanopartículas em EOR

2.5.1. Benefícios da aplicação de nanopartículas

O tamanho diminuto das nanopartículas, que tipicamente varia no intervalo de 1 a 100 nm, confere a elas propriedades físicas e químicas diferenciadas, uma vez que a nanoescala é entendida como a fronteira entre os efeitos quânticos e os efeitos *bulk*. Dessa forma, o comportamento das nanopartículas, embora complexo e em muitos aspectos ainda não compreendido, encontra inúmeras aplicações na engenharia (NEGIN *et al.*, 2016; OLAYIWOLA e DEJAM, 2019). Além disso, avanços tecnológicos permitiram que a fabricação desses materiais se tornasse mais simples e economicamente viável, favorecendo, assim, a sua aplicação em reservatórios de petróleo como um método de EOR (OLAYIWOLA e DEJAM, 2019).

Um dos principais motivos para o grande interesse no emprego das nanopartículas em EOR é que o seu tamanho pode permitir um escoamento na rocha-reservatório com menor probabilidade de ocorrência de retenções. Com isso, torna-se possível a utilização de uma ampla gama de aplicações de partículas coloidais que, até então, eram inviáveis por ficarem retidas nos reservatórios de petróleo (KO e HUH, 2019). Além disso, as nanopartículas apresentam muitas propriedades especiais para a recuperação de petróleo,

como a sua alta área específica e sua reatividade química diferenciada (KAZEMZADEH *et al.*, 2019). EL-DIASTY e ALY (2015) resumiram as vantagens mais relevantes das nanopartículas em relação a sólidos coloidais convencionais:

- As nanopartículas e as micro-gotículas de emulsão estabilizadas por elas são capazes de escoar sem retenções em meios porosos com uma ampla faixa de permeabilidade;
- Uma partícula coberta com polímero em sua superfície pode se situar na interface da fase aquosa/não aquosa com um ângulo de contato desejado, o que possibilita que se formem gotículas de emulsão com uma curvatura desejada da interface e, ainda, auxiliar a reduzir a sua retenção no meio poroso;
- O tamanho uniforme das nanopartículas esféricas permite que elas formem uma monocamada compacta e bem estruturada na interface da fase aquosa/não aquosa, tornando a emulsão extremamente estável, mesmo sob condições severas de reservatório, como em temperatura elevada;
- As nanopartículas sólidas podem ser magnéticas, magnetostritivas ou piezoelétricas, o que cria a perspectiva de controle externo para qualidade, textura e desestabilização da emulsão;
- As nanopartículas podem ser catalíticas, reativas ou associativas com polímeros solúveis em água ou moléculas de surfactantes.

Nesse contexto, diversas nanopartículas vêm sendo avaliadas em termos de suas aplicações em nanofluidos de injeção em reservatórios e múltiplos mecanismos de recuperação de óleo foram propostos, como o bloqueio temporário (*temporary log-jamming*), o decréscimo da razão de mobilidade, a redução da tensão interfacial óleo-água e a modificação da molhabilidade da rocha, os quais serão abordados na próxima subseção. Adicionalmente, acredita-se que esses processos possam coexistir entre si (EL-DIASTY e ALY, 2015) e, assim, um ou mais deles podem ser predominantes. Algumas das principais nanopartículas com potencial para serem empregadas como agentes de EOR são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Algumas das principais nanopartículas com potencial para aplicação em EOR e seus respectivos mecanismos dominantes de recuperação de óleo.

| Nanopartícula | Fluidos dispersante | Mecanismos dominantes de recuperação de óleo | Observações | Referências relevantes |
|---------------|---------------------|--|-------------|------------------------|
|---------------|---------------------|--|-------------|------------------------|

| | | | | |
|--|-----------------|---|---|---|
| Al ₂ O ₃ | salmoura | decrécimo da razão de mobilidade (redução da viscosidade do óleo) e modificação da molhabilidade da rocha para um estado mais molhável à água | bom agente de EOR | OGOLO <i>et al.</i> (2012); BAYAT <i>et al.</i> (2014); HOSSEINI <i>et al.</i> (2019) |
| CuO | CO ₂ | decrécimo da razão de mobilidade (aumento na viscosidade do fluido injetado e redução da viscosidade do óleo) | nanofluido recomendado para reservatórios de óleo pesado | SHAH (2009) |
| Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ | variados | decrécimo da razão de mobilidade (aumento na viscosidade do fluido injetado) | nanofluido com comportamento paramagnético | KOTHARI <i>et al.</i> (2010); OGOLO <i>et al.</i> (2012) |
| Ni ₂ O ₃ | salmoura | decrécimo da razão de mobilidade (aumento na viscosidade do fluido injetado e redução da viscosidade do óleo) | nanopartículas atuam como adsorventes para remoção de asfaltenos de óleos pesados | NASSAR <i>et al.</i> (2008); OGOLO <i>et al.</i> (2012) |
| a base de carbono | variados | incertos | bom potencial para EOR em condições adversas; necessidade de mais estudos | YU <i>et al.</i> (2010); KANJ <i>et al.</i> (2011) |
| SiO ₂ | salmoura | modificação da molhabilidade da rocha para um estado mais molhável à água e, possivelmente, redução da tensão interfacial óleo-água | diversas vantagens para aplicação em EOR | HENDRANINGRAT <i>et al.</i> (2013a); HENDRANINGRAT e TORSÆTER (2014); YOUSSEF <i>et al.</i> (2018); LI <i>et al.</i> (2018); ABHISHEK, HAMOUDA e MURZIN (2018); AL-ANSSARI <i>et al.</i> (2018); EBRAHIM <i>et al.</i> (2019); XU <i>et al.</i> (2019); DEHAGHANI e DANESHFAR (2019); AGHAJANZADEH <i>et al.</i> (2019); ROSTAMI <i>et al.</i> (2019) |

2.5.2. Principais mecanismos de recuperação de óleo promovidos por nanopartículas

2.5.2.1. Bloqueio temporário

O mecanismo do bloqueio temporário (*temporary log-jamming*) ocorre quando as nanopartículas se acumulam em gargantas de poro bastante estreitas e as bloqueiam, como resultado da diferença de massa específica entre as nanopartículas e a água, que retarda o movimento das nanopartículas. Consequentemente, o aumento da pressão nos poros adjacentes faz com que a água desloque o óleo ali presente, como mostrado na Figura 20a. A partir do instante em que o óleo é liberado, a pressão no entorno decresce, fazendo com que o bloqueio se dissolva gradualmente e, então, as partículas começam a fluir juntamente com a água, conforme ilustra a Figura 20b (EL-DIASTY e ALY, 2015).

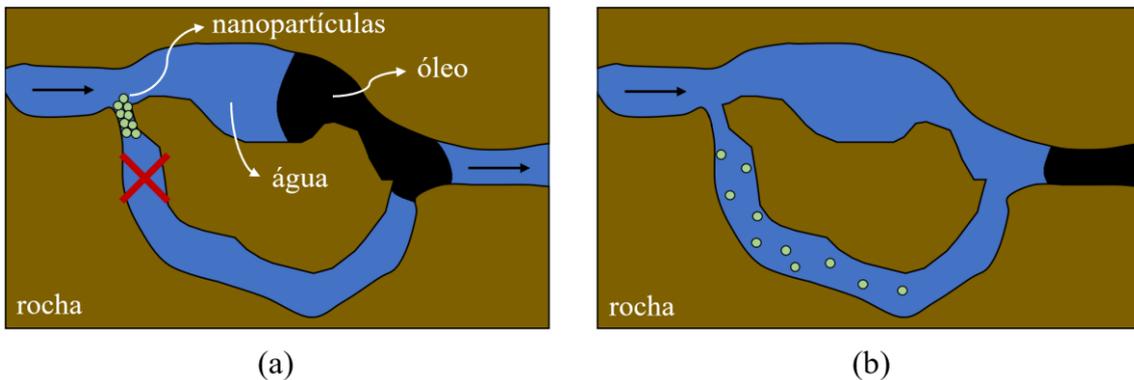


Figura 20 – Representação esquemática do mecanismo do bloqueio temporário (*temporary log-jamming*). Fonte: baseado em EL-DIASTY e ALY (2015).

2.5.2.2. Decréscimo da razão de mobilidade

Conforme discutido anteriormente, a existência de uma razão de mobilidade favorável, ou seja, inferior à unidade, é uma condição necessária para a obtenção de uma alta eficiência de varrido do fluido a ser injetado em um reservatório de petróleo. Dessa forma, a mobilidade do fluido injetado deve ser menor do que a do fluido deslocado (óleo). Para isso, no âmbito da nanotecnologia, pode-se empregar nanopartículas capazes de aumentar a viscosidade do fluido de injeção e/ou reduzir a viscosidade do óleo presente

no meio poroso. Como exemplo, foi demonstrada a capacidade de nanopartículas de níquel atuarem como adsorventes para remoção de asfaltenos de óleos pesados, o que acarreta uma diminuição na viscosidade do óleo (NASSAR *et al.*, 2008). Também se atribuiu a recuperação de óleo obtida por nanopartículas de óxido de alumínio dispersas em água destilada e em salmoura à redução da viscosidade do óleo (OGOLO *et al.*, 2012). Além disso, foi reportado que nanopartículas de óxido cúprico contribuíram tanto para o aumento da viscosidade do gás de injeção (CO₂) como para o decréscimo da viscosidade do óleo (SHAH, 2009).

2.5.2.3. Redução da tensão interfacial óleo-água

Acredita-se a adsorção de nanopartículas em uma interface fluido-fluido é um processo energeticamente favorável, pois menos energia por unidade de área é requerida para que se mantenha uma interface partícula-fluido do que para uma interface fluido-fluido (FRIJTERS *et al.*, 2012). Dessa forma, a camada de nanopartículas que geralmente tenta se formar na interface óleo-água seria capaz de reduzir a tensão interfacial entre essas fases, o que é afetado pela concentração de nanopartículas no nanofluido (ALI *et al.*, 2018). A título de exemplo, BAYAT *et al.* (2014) constatou que nanofluidos contendo nanopartículas de dióxido de silício (SiO₂), óxido de alumínio (Al₂O₃) e dióxido de titânio (TiO₂) dispersas em água deionizada foram capazes de promover reduções entre 33 e 42% da tensão interfacial entre um óleo bruto e uma salmoura a 26°C. Além disso, esses pesquisadores também observaram que, em temperaturas mais altas (de até 60°C), essa tendência de diminuição da tensão interfacial se manteve para todos os nanofluidos analisados.

2.5.2.4. Modificação da molhabilidade

A modificação da molhabilidade provocada por nanopartículas tem sido relacionada à adsorção das nanopartículas em superfícies sólidas, como arenito (XU *et al.*, 2019), quartzo (HENDRANINGRAT e TORSÆTER, 2014), calcita (MONFARED *et al.*, 2016), calcário (BAYAT *et al.*, 2014) e dolomita (SADATSHOJAEI *et al.*, 2016). Um estudo realizado por AL-ANSSARI *et al.* (2016) mostrou que nanofluidos preparados com nanopartículas de sílica dispersas em salmouras foram capazes de modificar a

molhabilidade da superfície de uma calcita molhável ao óleo, tornando-a fortemente molhável à água. Quando a superfície da calcita foi exposta ao nanofluido, observou-se por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura que houve uma adsorção considerável de nanopartículas nessa superfície, as quais aglomeraram parcialmente em *clusters* maiores. A superfície, que era originalmente bastante plana, teve sua morfologia substancialmente modificada por efeito do nanofluido, constatando-se uma cobertura espalhada de forma irregular. Em conformidade com tais observações, as análises de microscopia de força atômica realizadas na superfície modificada com nanofluido revelaram um aumento da rugosidade da superfície e um espalhamento quase homogêneo das nanopartículas adsorvidas nela. A estabilidade da modificação da superfície promovida pelo nanofluido também foi avaliada e, para tanto, a superfície de carbonato modificada pelo nanofluido foi exposta a vários solventes, medindo-se os ângulos de avanço e de recuo em cada caso, o que revelou que a maioria das nanopartículas adsorveram de forma irreversível na superfície de calcita (AL-ANSSARI *et al.*, 2016).

Além disso, a alteração da molhabilidade causada por nanopartículas também é atribuída à pressão de disjunção exercida pelos nanofluidos (ORTEGA *et al.*, 2017). Esse mecanismo é decorrente do confinamento das nanopartículas em um filme aquoso fino em formato de cunha formado entre uma gota de óleo e uma superfície sólida, conforme ilustra a Figura 21. Nesse filme aquoso as nanopartículas tendem a se organizar em camadas bem ordenadas, uma vez que esse arranjo leva a um aumento da entropia de toda a dispersão por permitir com que as nanopartículas no seio da fase aquosa tenham maior liberdade. Dessa forma, esse arranjo gera um excesso de pressão no filme em relação ao seio da fase aquosa, que consiste na denominada pressão de disjunção, a qual exibe um decaimento exponencial oscilatório com o aumento da espessura do filme. Na geometria de cunha, a espessura do filme varia com a distância e, assim, a pressão de disjunção também varia em função da distância do vértice da cunha. Conseqüentemente, origina-se um gradiente de pressão de disjunção que impulsiona o movimento do nanofluido em direção à cunha, ocasionando um deslocamento da linha de contato nominal, o que contribui para a separação da gota de óleo da superfície sólida (CHENGARA *et al.*, 2004; WASAN *et al.*, 2011).

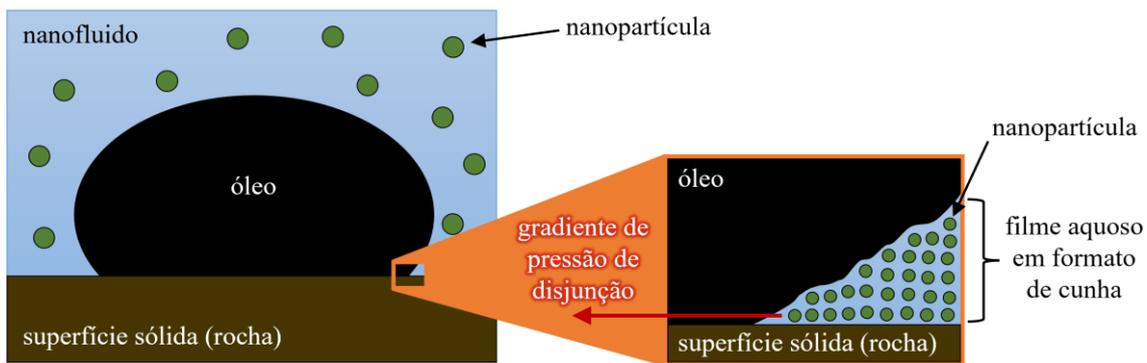


Figura 21 – Representação esquemática do mecanismo da pressão de disjunção. Fonte: baseado em HENDRANINGRAT *et al.* (2013b).

2.5.3. Nanopartículas de sílica

Entre as nanopartículas consideradas para aplicação em EOR, as nanopartículas de sílica têm sido as mais amplamente investigadas (CHERAGHIAN e HENDRANINGRAT, 2016a). Esse grande interesse nessas nanopartículas decorre de seus muitos atributos favoráveis para injeção em reservatórios, os quais são expostos a seguir (LI *et al.*, 2013; YOUSSEF *et al.*, 2018; NEGIN *et al.*, 2016; ALNARABIJI e HUSEIN, 2020; WANG *et al.*, 1999; MIRANDA *et al.*, 2012):

- As nanopartículas de sílica são ecologicamente corretas, em termos de sua natureza química, em comparação a outros nanomateriais e agentes químicos, visto que o dióxido de silício (SiO_2), que constitui cerca de 99,8% da sílica, é o componente predominante dos arenitos;
- Esse tipo de nanopartículas é uma das mais economicamente viáveis;
- A nanosílica exibe boa estabilidade térmica, tendo em vista que a área superficial específica do pó de dióxido de silício permanece quase inalterada quando aquecido a temperaturas de até 650°C ;
- As nanopartículas de sílica permitem funcionalização com diferentes grupos terminais, possibilitando um fácil controle de seu comportamento químico;
- A morfologia tipicamente esférica dessas nanopartículas auxilia a prevenir sua retenção em meios porosos.

A estrutura da sílica é composta por tetraedros de SiO_4 nos quais em cada um deles a cavidade central acomoda um átomo de silício e cada um dos seus quatro cantos é ocupado por um átomo de oxigênio. Na superfície da sílica formam-se grupos silanol

durante a condensação-polimerização de $\text{Si}(\text{OH})_4$ na síntese da sílica e também podem ser originados da rehidroxilação da sílica termicamente desidroxilada quando tratada com água ou soluções aquosas (BERGNA e ROBERTS, 2006). Esses grupos silanol são classificados em: (i) silanóis livres ou isolados, $\equiv \text{SiOH}$; (ii) silanóis geminais ou silanodióis, $= \text{Si}(\text{OH})_2$; e (iii) silanóis vicinais ligados por ligação de hidrogênio. São encontrados ainda na superfície da sílica grupos siloxano ou pontes $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ com átomos de oxigênio na superfície. Além disso, grupos silanol internos também podem estar presentes dentro de partículas de sílica coloidal e, em alguns casos, são considerados como água estruturalmente ligada (ZHURAVLEV, 2000; BERGNA e ROBERTS, 2006). Todos esses grupos químicos citados até aqui estão representados esquematicamente na Figura 22.

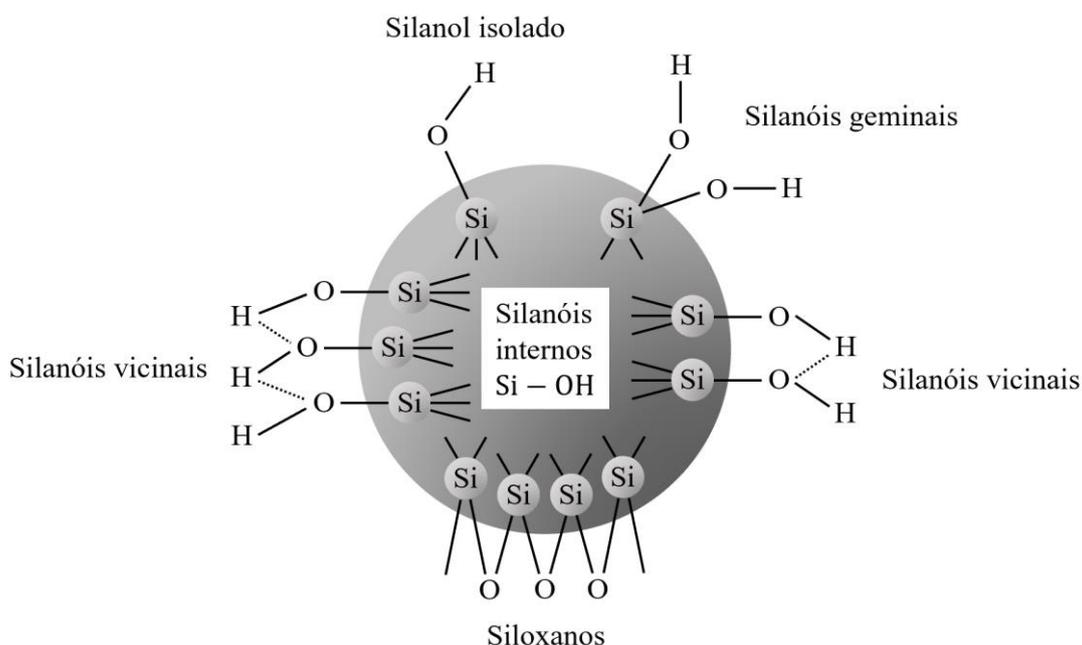
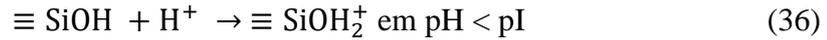
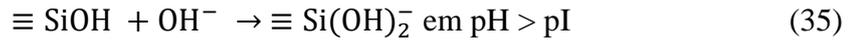
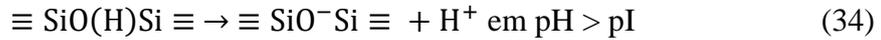
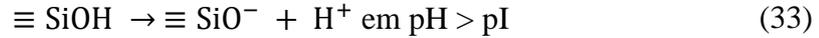


Figura 22 – Representação esquemática dos grupos químicos encontrados na superfície e no interior da estrutura da sílica amorfa. Fonte: baseado em ZHURAVLEV (2000).

Em vista disso, cargas superficiais são formadas na sílica por meio da dissociação desses grupos silanóis e siloxanos e da adsorção de íons da solução na superfície da sílica. Essas cargas são afetadas pelas concentrações de eletrólitos, pela natureza dos sítios superficiais e pelo pH (CORREDOR *et al.*, 2018). Em geral, acredita-se que o pI da sílica em condições ambientes se situa em $\text{pH} = 2,0 \pm 0,5$ (DUFFY *et al.*, 2019). Sendo assim, em $\text{pH} > 2,0$, grupos negativamente carregados são gerados a partir da ionização dos

grupos silanóis de acordo com as reações (33) a (35); enquanto que, em $\text{pH} < 2,0$, originam-se grupos $\equiv \text{SiOH}_2^+$ positivamente carregados segundo a reação (36) (CORREDOR *et al.*, 2018).



Além disso, muitas publicações têm corroborado os efeitos positivos da aplicação de nanopartículas de sílica para a recuperação de óleo (YOUSSIF *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2018; HENDRANINGRAT e TORSÆTER, 2014; AGHAJANZADEH *et al.*, 2019; ROUSTAEI e BAGHERZADEH, 2015). Embora os mecanismos de recuperação de óleo promovidos por nanopartículas de sílica não modificadas ainda não estejam completamente elucidados, a literatura tem reportado majoritariamente que essas nanopartículas são capazes de alterar a molhabilidade da rocha para condições mais molháveis à água, tanto em arenitos (XU *et al.*, 2019; HENDRANINGRAT e TORSÆTER, 2014; HOSSEINI *et al.*, 2019; ORTEGA *et al.*, 2017), como em carbonatos (AGHAJANZADEH *et al.*, 2019; AL-ANSSARI *et al.*, 2016; AL-ANSSARI *et al.*, 2018; BAYAT *et al.*, 2014; HOSSEINI *et al.*, 2019; ROUSTAEI e BAGHERZADEH, 2015). Adicionalmente, alguns estudos também observaram reduções consideráveis da tensão interfacial óleo-salmoura devido à presença de nanopartículas de sílica (HENDRANINGRAT *et al.*, 2013a; LI e TORSÆTER, 2014; BAYAT *et al.*, 2014), porém evidências contrárias também já foram publicadas (LI *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2019; ROUSTAEI e BAGHERZADEH, 2015), tornando ainda dubitável a existência desse efeito.

2.6. Efeitos combinados de nanopartículas de sílica e água de baixa salinidade na recuperação de óleo de arenitos

2.6.1. Principais estudos sobre o tema

Os resultados do trabalho realizado por ABHISHEK, HAMOUDA e MURZIN (2018) apontaram que a combinação de água de baixa salinidade com nanopartículas de sílica exibiu um caráter sinérgico para a recuperação de um óleo sintético de amostras de arenito Berea, sendo capaz de minorar a probabilidade de dano à formação oriunda da mobilização de finos nesse tipo de formação. Por meio de adsorção estática e microscopia eletrônica de varredura, os autores observaram uma maior afinidade para a adsorção das nanopartículas de sílica na superfície de quartzo em comparação à de caulinita. Também foi reportado que a adsorção das nanopartículas foi favorecida pelo aumento da salinidade da salmoura, enquanto que o aumento de pH contribuiu para a dessorção das nanopartículas. Além disso, os autores atribuíram à adsorção de nanopartículas os efeitos de reduzir a dissolução mineral, o processo de troca iônica e a perda de minerais de cimentação provocados pela injeção de água com salinidade reduzida. Em vista disso, a estimativa das forças de superfície indicou que a combinação desses métodos diminuiu a repulsão eletrostática entre os finos e o arenito Berea (ABHISHEK, HAMOUDA e MURZIN, 2018).

Nesse contexto, MANSOURI *et al.* (2018) também conduziram um estudo acerca desse tema que, primeiramente, objetivou determinar o melhor tipo de nanopartícula, entre Al_2O_3 , SiO_2 e MgO , para o controle da migração de finos durante a injeção de água de baixa salinidade em arenitos saturados com um óleo sintético. Além disso, foram avaliados os efeitos da concentração do nanofluido e do tempo de imersão do meio poroso no nanofluido. Desse modo, foi observado que as nanopartículas de sílica exibiram os melhores resultados, apresentando uma boa estabilidade em ambiente de alta salinidade e sendo capaz de reduzir a migração de finos na presença de hidrocarbonetos ao longo da injeção da água de baixa salinidade. Adicionalmente, foi verificada a existência de uma concentração ótima de 0,1% m/m de sílica no nanofluido em que se obteve o maior aumento na recuperação de óleo (de cerca de 57% para 67%) e a menor queda de pressão adimensional entre os casos avaliados. Tal resultado, segundo os autores, reflete um melhor controle da migração de finos, já que a ocorrência desse fenômeno levaria a um incremento na queda de pressão e não uma redução, devido à obstrução das gargantas de poro pelos finos. Além disso, também foi salientado que esse resultado se contrapõe diretamente à hipótese de que a migração de finos pudesse ser o mecanismo

preponderante para a recuperação de óleo em arenitos causada pela injeção de água de baixa salinidade. Quanto ao tempo de imersão do meio poroso no nanofluido de sílica, os autores constataram uma maior contenção da mobilização de finos para o tempo de 24 horas. No entanto, eles concluíram que essa variável apresenta um efeito de menor relevância para a recuperação de óleo em comparação à concentração do nanofluido (MANSOURI *et al.*, 2018).

EBRAHIM *et al.* (2019), por sua vez, empenharam-se em comparar os efeitos da injeção de água de baixa salinidade e de nanofluidos de nanopartículas de sílica dispersas em água de baixa salinidade para a recuperação de óleo bruto de arenitos. Inicialmente, os pesquisadores avaliaram a influência na recuperação de óleo dos íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes na água de baixa salinidade e, em seguida, com o íon de melhor desempenho selecionado, investigaram os efeitos resultantes da introdução de nanopartículas de sílica com as concentrações de 0,02, 0,05, 0,08 e 0,10% m/m na água de baixa salinidade. Dessa maneira, os resultados experimentais revelaram que as salmouras de baixa salinidade reduziram em cerca de 25% a tensão interfacial salmoura-óleo em relação à salmoura de alta salinidade. Adicionalmente, foram observadas maiores recuperações de óleo para as salmouras de baixa salinidade que possuíam íons monovalentes em comparação com as que possuíam íons divalentes, o que foi justificado em termos da obtenção de valores mais negativos de potencial zeta e de menores valores de força iônica nessas soluções. Em particular, a salmoura de baixa salinidade que gerou a maior recuperação de óleo foi a que continha o íon K^+ , a qual promoveu um acréscimo de 6,1% na quantidade de óleo recuperado em relação ao obtido pela salmoura de alta salinidade. Além disso, quando concentrações de até 0,05% m/m de nanopartículas de sílica foram adicionadas à essa salmoura que possuía o íon K^+ , os pesquisadores reportaram um incremento de mais 4% de recuperação de óleo em relação ao que foi alcançado por essa salmoura de baixa salinidade sem a presença de nanopartículas. Por fim, também foi constatado que os nanofluidos não provocaram alterações apreciáveis na tensão interfacial salmoura-óleo, porém, em comparação com a salmoura de baixa salinidade, os nanofluidos apresentaram maior viscosidade e foram capazes de tornar as placas de vidro ainda mais molháveis à água (EBRAHIM *et al.*, 2019).

Nessa linha de investigação, DEHAGHANI e DANESHFAR (2019) também visaram avaliar a melhoria no desempenho da injeção de água de baixa salinidade ocasionada pela introdução de nanopartículas de sílica. Com vistas a esse propósito,

foram analisados nanofluidos com variadas concentrações de nanopartículas de sílica e salinidades de salmoura em termos de seus efeitos na modificação da molhabilidade de superfícies de vidro tratadas e no deslocamento de óleo bruto em micromodelos representativos de arenitos. Dessa forma, os resultados experimentais mostraram uma redução abrupta no ângulo de contato de uma gotícula de n-heptano em uma superfície de vidro molhável ao óleo quando imersa em nanofluidos a base de água deionizada com concentrações de nanosílica superiores a 0,75% m/m. Em contraste, quando as superfícies foram imersas em salmouras que simulavam água do mar diluída e em temperatura ambiente, foi constatado que a variação de salinidade das salmouras não provocou modificações significativas na molhabilidade da superfície de vidro. No entanto, na temperatura de 80°C as salmouras com diluição acima de 10 vezes foram capazes de reduzir consideravelmente o ângulo de contato do n-heptano com essa superfície, o que foi atribuído às maiores atividades dos íons em altas temperaturas. Além disso, a molhabilidade da superfície de vidro também foi alterada para um estado mais molhável à água após ser imersa no nanofluido contendo a salmoura diluída 20 vezes e com uma concentração ótima de 0,25% m/m de nanosílica, sinalizando um efeito sinérgico das nanopartículas de sílica com a água de baixa salinidade nessas condições. Quanto aos experimentos de injeção de nanofluidos em micromodelos molháveis ao óleo, foi observado que o nanofluido com 0,25% m/m de nanosílica dispersa na salmoura 20 vezes diluída foi responsável por uma maior recuperação de óleo e um tempo mais longo de *breakthrough* do que o nanofluido com 1,00% m/m de nanosílica dispersa em água deionizada. Portanto, os autores defenderam que a adição de nanopartículas de sílica em água de baixa salinidade permite uma modificação mais acentuada na molhabilidade do meio poroso, tornando-o mais molhável à água, e um incremento na viscosidade do fluido de injeção, melhorando a sua eficiência de varrido (DEHAGHANI e DANESHFAR, 2019).

Adicionalmente, ROSTAMI *et al.* (2019) focaram em avaliar a influência da salinidade das salmouras que compõem nanofluidos com uma mesma concentração de nanopartículas de sílica (0,2% m/m) para a recuperação de óleo bruto. Para tanto, foram realizadas medições de tensão interfacial e ângulo de contato, bem como testes de adesão em grãos de arenito e experimentos de injeção de óleo em micromodelos de vidro. Desse modo, foi constatado que a variação de salinidade dos nanofluidos não provocou uma alteração considerável na tensão interfacial óleo-nanofluido. No entanto, os valores

obtidos de ângulo de contato de gotículas de óleo mostraram que tanto as superfícies de vidro molháveis ao óleo quanto as molháveis à água tiveram suas molhabilidades modificadas para um estado mais molhável à água proporcionalmente ao aumento da salinidade dos nanofluidos com os quais estavam em contato. Além disso, esses resultados ficaram em conformidade com a análise qualitativa realizada nos testes de adesão, em que se observou que os nanofluidos com maiores salinidades foram os mais eficientes em promover a dessorção de óleo dos grãos de arenito. Ainda em concordância com os resultados anteriores, os experimentos de injeção de nanofluidos em micromodelos de vidro molháveis à água revelaram o nanofluido com a presença de sais gerou um incremento de 6% na recuperação de óleo em relação ao nanofluido que não continha sais. Em vista desses resultados, os pesquisadores explicaram que as forças repulsivas experimentadas pelas nanopartículas são reduzidas na presença de salinidade, permitindo, assim, que um maior número delas adsorva na parede dos poros da rocha. Consequentemente, segundo eles, aumenta-se a pressão de disjunção exercida nas superfícies das gotículas de óleo pelo filme fino em formato de cunha contendo nanopartículas, o que favorece a separação das gotículas de óleo das superfícies dos poros, as quais, por sua vez, tendem a se tornar mais molháveis à água (ROSTAMI *et al.*, 2019).

2.6.2. Conclusões sobre a revisão da literatura

As publicações citadas na subseção anterior demonstram combinação de nanopartículas de sílica e água de baixa salinidade apresenta dois efeitos sinérgicos principais para a recuperação de óleo de arenitos: (i) as nanopartículas de sílica contribuem para controlar a migração de finos que pode ocorrer durante a injeção de água de baixa salinidade em arenitos e (ii) o emprego conjunto de nanopartículas de sílica e água de baixa salinidade torna arenitos ainda mais molháveis à água do que se conseguiria utilizando apenas água de baixa salinidade. Entretanto, a despeito das importantes contribuições para o tema fornecidas por esses trabalhos, verifica-se que ainda há a necessidade de elaboração de novos estudos sobre esse método combinado de EOR. Os principais motivos para isso são identificados a seguir:

- Como esse tema se tornou recentemente um objeto de investigação, ainda há um número reduzido de estudos relevantes a respeito dele, conforme se observa na subseção anterior;

- Foram reportados resultados conflitantes acerca do comportamento da tensão interfacial óleo-nanofluido em resposta a variações na concentração de nanopartículas de sílica (HENDRANINGRAT *et al.*, 2013a; ROUSTAEI e BAGHERZADEH, 2015) e da influência da salinidade dos nanofluidos na molhabilidade de superfícies representativas de um meio poroso (DEHAGHANI e DANESHFAR, 2019; ROSTAMI *et al.*, 2019). Sendo assim, tais constatações representam um entrave para a compreensão dos mecanismos de recuperação de óleo promovidos por nanofluidos formulados a partir de nanopartículas de sílica dispersas em água de baixa salinidade.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

Para o preparo dos nanofluidos foram utilizadas nanopartículas de sílica que consistem de dióxido de silício com 99,8% de pureza, as quais foram adquiridas da Sigma-Aldrich na forma de um pó de cor branca (CAS Number: 7631-86-9). De acordo com o fabricante, essas nanopartículas possuem diâmetro de 12 nm e área superficial específica de 175-225 m²/g. Os fluidos aquosos empregados neste trabalho foram água deionizada (DW), produzida por um sistema de purificação de água Milli-Q®, e uma água de baixa salinidade (LSW) que foi produzida dissolvendo-se as massas adequadas dos sais inorgânicos descritos na Tabela 7 em água deionizada a fim de se obter a composição iônica apresentada na Tabela 8.

Tabela 7 – Sais inorgânicos utilizados no preparo da água de baixa salinidade (LSW).

| Sal inorgânico | Fórmula química | Fabricante | Pureza |
|-----------------------------------|--------------------------------------|------------|---------------|
| Cloreto de sódio | NaCl | ISO FAR | 99,5% |
| Cloreto de cálcio | CaCl ₂ | VETEC | 96% |
| Cloreto de magnésio hexahidratado | MgCl ₂ .6H ₂ O | VETEC | 99,0 - 102,0% |
| Sulfato de sódio anidro | Na ₂ SO ₄ | VETEC | 99% |

Tabela 8 – Composição iônica da água de baixa salinidade (LSW).

| Íon | Concentrações iônicas (em mg/L) |
|-------------------------------|---------------------------------|
| Na ⁺ | 500 |
| Ca ²⁺ | 1,1 |
| Mg ²⁺ | 5,2 |
| SO ₄ ²⁻ | 49 |
| Cl ⁻ | 788,1 |
| TDS (em mg/L) | 1343,4 |

A composição iônica da água de baixa salinidade, exibida na Tabela 8, foi definida com base nos principais íons encontrados na solução aquosa obtida por NICOLINI *et al.* (2017) proveniente da permeação de água do mar por uma membrana de nanofiltração

NF90. Esses pesquisadores observaram que essa solução nanofiltrada de baixa salinidade gerou efeitos positivos como agente de EOR, uma vez que tornou a superfície de um arenito mais molhável à água e promoveu uma recuperação de óleo de 63% de uma amostra de arenito em um experimento de embebição espontânea.

A fase oleosa empregada neste estudo foi um óleo bruto proveniente da Bacia de Campos no Brasil já previamente caracterizado, cujas propriedades estão expostas na Tabela 9. Além disso, amostras de arenito Berea adquiridas da Kocurek Industries foram utilizadas nas medições de ângulo de contato a fim de se simular uma rocha-reservatório arenítica. No processo de envelhecimento dessas amostras de arenito também foi utilizado n-heptano (C₇H₁₆) com dosagem mínima de 99,5% produzido pela Vetec.

Tabela 9 – Propriedades do óleo bruto empregado neste estudo.

| Propriedades do óleo bruto | |
|---------------------------------------|-------|
| Densidade (°API) | 18,96 |
| Densidade a 20°C (g/cm ³) | 0,936 |
| Densidade a 15°C (g/cm ³) | 0,939 |
| Viscosidade a 25°C (mPa.s) | 75 |
| Viscosidade a 50°C (mPa.s) | 27 |
| Número ácido total (mg KOH/g) | 0,47 |
| Asfaltenos (% m/m) | 1,6 |
| Resinas (% m/m) | 16,0 |
| Saturados (% m/m) | 55,4 |
| Aromáticos (% m/m) | 27,0 |

3.2. Preparo dos nanofluidos

Neste trabalho foram preparados oito nanofluidos a partir de quatro concentrações de nanopartículas de sílica e dois fluidos dispersantes. As concentrações de nanosílica selecionadas foram de 0,01, 0,05, 0,1 e 0,2% m/m, de modo a estarem em conformidade com a faixa de concentração adotada em alguns dos principais estudos envolvendo nanopartículas de sílica dispersas em meios aquosos (HENDRANINGRAT *et al.*, 2013a; LI *et al.*, 2013; LI e TORSÆTER, 2014; YOUSSEF *et al.*, 2018; EBRAHIM *et al.*, 2019).

Por sua vez, os fluidos dispersantes escolhidos foram água deionizada (DW) e a água de baixa salinidade (LSW). As formulações dos nanofluidos são sumarizadas na Tabela 10. Dessa forma, pode-se investigar aspectos do caráter sinérgico da combinação de nanopartículas de sílica e água de baixa salinidade para o âmbito de EOR. Além disso, o preparo de nanofluidos utilizando também água deionizada como fluido dispersante ainda permite uma análise comparativa entre os nanofluidos a fim de se estudar o efeito dos íons em suas propriedades interfaciais.

Tabela 10 – Concentrações de nanosílica e fluidos dispersantes dos nanofluidos.

| Nanofluido | Formulação |
|------------|-------------------------------|
| NF1 | 0,01% m/m de nanosílica + LSW |
| NF2 | 0,05% m/m de nanosílica + LSW |
| NF3 | 0,1% m/m de nanosílica + LSW |
| NF4 | 0,2% m/m de nanosílica + LSW |
| NF5 | 0,01% m/m de nanosílica + DW |
| NF6 | 0,05% m/m de nanosílica + DW |
| NF7 | 0,1% m/m de nanosílica + DW |
| NF8 | 0,2% m/m de nanosílica + DW |

Para o preparo dos nanofluidos, as nanopartículas de sílica foram pesadas de acordo com as concentrações estabelecidas e, então, adicionadas aos volumes correspondentes de fluido dispersante. Em seguida, para garantir a completa dispersão das nanopartículas de sílica, todos os nanofluidos foram sonicados por 10 minutos em um Sonicador de Ponteira Modelo DES500 (potência ultrassônica de 500 W) da Unique utilizando-se uma micro ponta de titânio de 4 mm de diâmetro. Antes da execução das análises experimentais, as amostras de nanofluidos também foram submetidas à sonicação por 1 minuto, exceto no caso das determinações de tamanho de partícula ao longo do tempo.

3.3. Medições de densidade e viscosidade dinâmica

A densidade e a viscosidade dinâmica dos nanofluidos e dos fluidos dispersantes foram medidas a 20°C por meio de um viscosímetro Stabinger SVM 3000 da Anton Paar, o qual determina valores de densidade com erro de medição de 0,0005 g/cm³ e valores de viscosidade dinâmica com erro de medição de 0,35%. Esse equipamento realiza as medições de densidade com base no princípio do tubo em U oscilante, enquanto que as medições de viscosidade são executadas aplicando-se um princípio de Couette modificado.

3.4. Medições de pH e potencial zeta

As medições de pH dos nanofluidos foram realizadas a 20°C utilizando-se um pHmetro 914 da Metrohm, que possui erro de medição de 0,1. Por sua vez, o potencial zeta das nanopartículas de sílica presentes nos nanofluidos foi medido utilizando-se um Zetasizer Nano ZS da Malvern Instruments, o qual combina as técnicas de eletroforese e Velocimetria por Laser Doppler (*Laser Doppler Velocimetry*) para realizar essa análise. Na célula de medição contendo a amostra de nanofluido, uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos posicionados em suas extremidades e um feixe de laser é direcionado para o centro da célula. Dessa forma, com base na flutuação da intensidade da luz detectada causada pelo movimento das partículas carregadas, o programa do equipamento é capaz de determinar a mobilidade eletroforética. Em seguida, a partir da viscosidade e da constante dielétrica do fluido o programa calcula o potencial zeta das partículas por meio da equação de Henry. Para cada nanofluido o equipamento realiza três medições do potencial zeta das nanopartículas. Sendo assim, no gráfico de resultados apresentado neste trabalho foi exibido o valor médio do conjunto de três medições de cada nanofluido juntamente com sua barra de erro correspondente, cujo tamanho representa a magnitude do desvio-padrão dos valores do conjunto.

3.5. Determinação de tamanho de partícula

Assim como nas análises de potencial zeta, o tamanho das nanopartículas de sílica nos nanofluidos também foi medido em um Zetasizer Nano ZS da Malvern Instruments. No entanto, a técnica de medição utilizada neste caso é o Espalhamento de Luz Dinâmico (*Dynamic Light Scattering - DLS*), em que as partículas presentes na célula de medição

são iluminadas por um laser e a intensidade da luz espalhada pelas partículas é medida. A velocidade com que as partículas se movem devido ao movimento Browniano está relacionada com seus tamanhos conforme previsto pela equação de Stokes-Einstein. Em vista disso, como a intensidade da luz espalhada flutua de acordo com o movimento das partículas, a obtenção dessa taxa de flutuação da intensidade permite a determinação do tamanho das partículas.

Para cada nanofluido o equipamento realiza três medições da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das partículas por intensidade da luz espalhada e o programa computacional informa o índice de polidispersão (*Polydispersity Index - PDI*) referente a cada uma das três distribuições obtidas. Além disso, o programa também converte as distribuições por intensidade em distribuições por número de partículas (em percentual). Dessa forma, para cada nanofluido analisado foram geradas três distribuições por número de partículas e, para cada uma delas, o tamanho médio das partículas foi calculado realizando-se a média ponderada dos valores de tamanho de partícula cujos pesos são os valores percentuais dos números de partículas com seus tamanhos correspondentes. Em seguida, o tamanho médio das partículas de cada nanofluido foi determinado por meio da média aritmética dos valores de tamanho médio de partícula das três distribuições obtidas para cada nanofluido. Também foi calculado o desvio-padrão do conjunto de três valores de tamanho médio de partícula de cada nanofluido. No gráfico de resultados exibido neste trabalho a magnitude dos valores de desvio-padrão foi representada na forma de barras de erro. Analogamente, o PDI médio das distribuições de cada nanofluido foi calculado realizando-se a média aritmética dos valores de PDI das três distribuições obtidas para cada nanofluido. O desvio-padrão referente ao conjunto de três valores de PDI das distribuições de cada nanofluido também foi apresentado juntamente com o seu valor de PDI médio correspondente.

3.6. Medição de tensão superficial

As medições de tensão superficial dos fluidos em estudo foram realizadas em temperatura ambiente por meio do método da gota pendente utilizando-se um goniômetro Dataphysics OCA 15. O aparato experimental se encontra esquematizado na Figura 23. Neste procedimento uma seringa com uma agulha reta de 1,65 mm de diâmetro é preenchida com o líquido para o qual se deseja determinar a tensão superficial. No

programa do equipamento são inseridos como dados de entrada o diâmetro da agulha e os valores de densidade do líquido e do ar. O líquido é então dispensado até formar uma gotícula pendente de maior volume possível sem que se rompa. Em seguida, com a captura da imagem da gotícula pela câmera, o programa extrai o perfil da gotícula e executa iterações a fim de ajustá-lo ao perfil calculado a partir da equação de Young-Laplace, permitindo a obtenção da tensão superficial do líquido. A fim de se minimizar os erros experimentais foram realizadas três medições de tensão superficial para cada fluido de modo que no gráfico de resultados apresentado neste trabalho exibe-se apenas o valor médio obtido para cada fluido juntamente com sua barra de erro correspondente, cujo tamanho expressa a magnitude do desvio-padrão de cada conjunto de três medições.

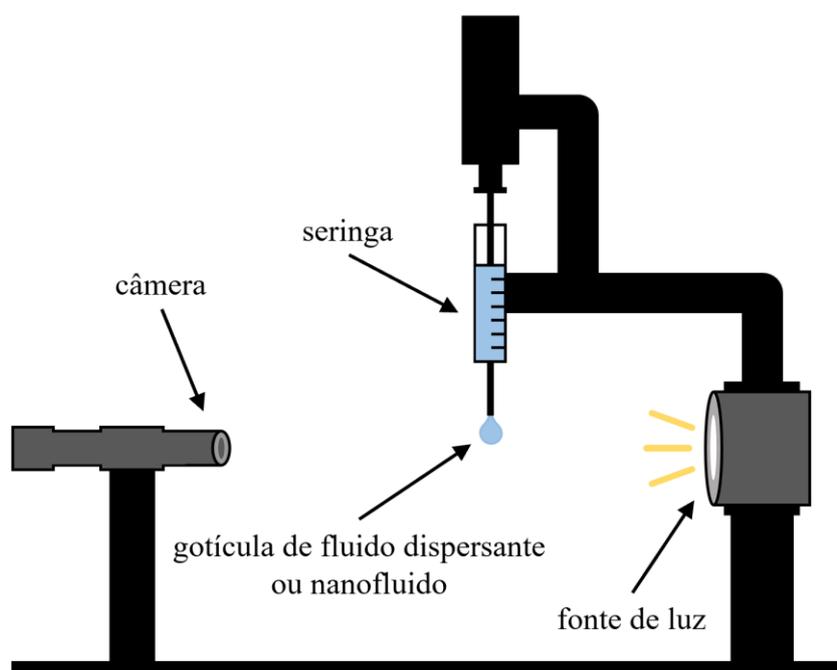


Figura 23 – Representação esquemática do aparato experimental empregado nas medições de tensão superficial.

3.7. Análise da tensão interfacial óleo-nanofluido

Semelhantemente ao procedimento de medição da tensão superficial, a análise da tensão interfacial entre o óleo e os nanofluidos também foi conduzida em temperatura ambiente por meio do método da gota pendente em um goniômetro Dataphysics OCA 15. No entanto, há algumas diferenças no aparato experimental empregado neste procedimento de modo a possibilitar que o óleo bruto esteja em contato com uma fase

aquosa. Conforme se observa na Figura 24, uma seringa com uma agulha em formato de U com 1,65 mm de diâmetro é preenchida com o óleo bruto e, então, a ponta da agulha é imersa em uma cubeta de quartzo contendo um fluido dispersante ou nanofluido. No programa do equipamento são inseridos como dados de entrada o diâmetro da agulha e os valores de densidade da fase aquosa e do óleo bruto. Em seguida, o óleo bruto é dispensado de baixo para cima de modo a formar uma gotícula de maior volume possível no interior da fase aquosa sem se desprender da agulha. Subsequentemente, com a captura da imagem da gotícula pela câmera, o programa extrai o perfil da gotícula e executa iterações a fim de ajustá-lo ao perfil calculado a partir da equação de Young-Laplace, permitindo a obtenção da tensão interfacial entre o óleo bruto e a fase aquosa. Para se avaliar o comportamento da tensão interfacial ao longo do tempo, foram coletados dados dessa propriedade a cada 20 segundos durante 50 minutos.

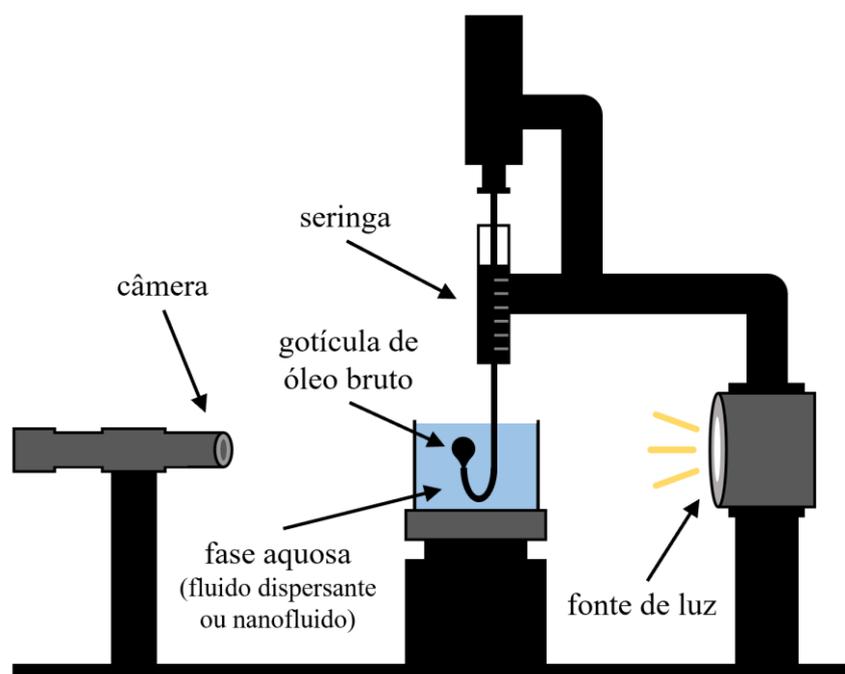


Figura 24 – Representação esquemática do aparato experimental empregado nas medições de tensão interfacial.

3.8. Análise de ângulo de contato

Primeiramente, pequenas placas de arenito Berea foram submetidas a um processo de envelhecimento baseado na metodologia empregada por DOS SANTOS FRANCISCO *et al.* (2021) a fim de torná-las molháveis ao óleo. Nesse processo, as amostras de arenito

foram completamente imersas em óleo bruto e mantidas por três dias em uma estufa a 70°C. Em seguida, as placas foram lavadas com n-heptano e colocadas novamente na estufa por mais um dia a 70°C.

Subsequentemente, foram realizadas as medições de ângulo de contato por meio do método da gota séssil em temperatura ambiente com a utilização de um Drop Shape Analyzer DSA30E da Kruss, que possui precisão de 0,1°. O procedimento adotado para essa análise tem como base a metodologia aplicada por KUMAR *et al.* (2016). Conforme ilustrado na Figura 25, uma agulha reta de cerca de 1,83 mm de diâmetro é utilizada para dispensar uma gotícula de 34 µL de fluido aquoso na superfície do arenito envelhecido com óleo bruto. Em seguida, com a imagem da gotícula sendo registrada pela câmera, o programa do equipamento determina o ângulo de contato do sistema arenito/fluido aquoso/ar medido em direção à gotícula de fluido aquoso tanto pelo lado esquerdo como pelo lado direito, como mostra a Figura 25. A partir desses ângulos calcula-se o ângulo de contato médio, o qual é aquele considerado para fins de interpretação. Ângulos de contato médios foram coletados a cada minuto durante aproximadamente 30 minutos para se abranger eventuais comportamentos dinâmicos.

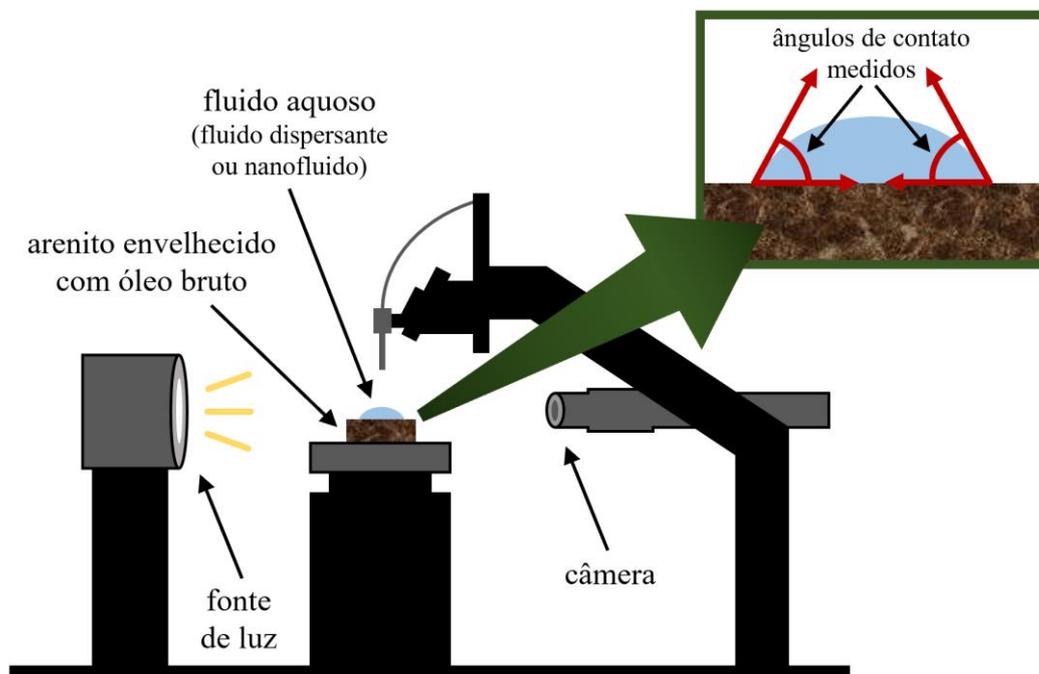


Figura 25 – Representação esquemática do aparato experimental empregado nas medições de ângulo de contato.

No presente estudo, foram empregados apenas a água de baixa salinidade e os nanofluidos contendo esse fluido dispersante (NF1, NF2, NF3 e NF4) nas análises de ângulo de contato. Optou-se por preterir dessas análises a água deionizada e os nanofluidos que a continham em suas formulações (NF5, NF6, NF7 e NF8) em razão da impossibilidade prática de se injetar esses fluidos em reservatórios areníticos, visto que, conforme já mencionado, salmouras com salinidade inferior a um determinado limite podem provocar a liberação de partículas de argila das paredes dos poros de arenitos, acarretando uma redução considerável na permeabilidade do meio poroso (KHILAR e FOGLER, 1984).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Densidade e viscosidade dinâmica

A Tabela 11 fornece os resultados das medições de densidade e viscosidade dinâmica da água deionizada (DW), da água de baixa salinidade (LSW) e dos nanofluidos a 20°C. Como se pode observar, todos os fluidos analisados exibiram valores de densidade bastante próximos entre si e, assim, todos os nanofluidos, independentemente da concentração de nanosílica e do fluido dispersante, apresentaram densidades próximas da obtida para a água deionizada, com variações na ordem de 0,0010 g/cm³. Esses resultados estão em conformidade com outros existentes na literatura para nanofluidos em intervalos similares de concentração de nanosílica e salinidade (CRUZ, 2019; SADATSHOJAEI *et al.*, 2020). Essa constatação é atribuída às baixas concentrações de nanosílica empregadas nos nanofluidos e à baixa densidade das nanopartículas de sílica (CRUZ, 2019).

Tabela 11 – Densidade e viscosidade dinâmica a 20°C da água deionizada (DW), da água de baixa salinidade (LSW) e dos nanofluidos (NF1 a NF8).

| Fluido | Densidade a 20°C (g/cm ³) | Viscosidade dinâmica a 20°C (mPa.s) |
|--------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| DW | 0,9967 ± 0,0005 | 1,0217 ± 0,0036 |
| LSW | 0,9987 ± 0,0005 | 1,0240 ± 0,0036 |
| NF1 | 0,9991 ± 0,0005 | 1,0210 ± 0,0036 |
| NF2 | 0,9991 ± 0,0005 | 1,0344 ± 0,0036 |
| NF3 | 0,9994 ± 0,0005 | 1,0390 ± 0,0036 |
| NF4 | 0,9997 ± 0,0005 | 1,0627 ± 0,0037 |
| NF5 | 0,9968 ± 0,0005 | 1,0196 ± 0,0036 |
| NF6 | 0,9968 ± 0,0005 | 1,0259 ± 0,0036 |
| NF7 | 0,9968 ± 0,0005 | 1,0313 ± 0,0036 |
| NF8 | 0,9969 ± 0,0005 | 1,0649 ± 0,0037 |

Quanto aos resultados de viscosidade dinâmica, os nanofluidos apresentaram um pequeno acréscimo no valor dessa propriedade com o aumento da concentração de nanosílica. Esse comportamento também foi reportado em outros estudos com nanofluidos em uma faixa semelhante de concentração de nanosílica (SADATSHOJAEI *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2013). A maior viscosidade do nanofluido de sílica está relacionada à disposição das moléculas de água em camadas na superfície das nanopartículas de sílica, que gera uma menor fração de moléculas de fluido nas adjacências com maior mobilidade (BALASUBRAMANIAN *et al.*, 2012). Nesse contexto, vale ressaltar que um incremento na viscosidade dos nanofluidos favorece a recuperação de óleo, uma vez que contribui para o decréscimo da razão de mobilidade entre o óleo e a fase aquosa injetada e, por conseguinte, leva a uma maior eficiência de varrido do fluido de injeção. No entanto, como o nanofluido mais viscoso deste estudo (NF8) possui viscosidade apenas cerca de 4,23% maior que a da água deionizada, é bastante improvável que esse pequeno aumento de viscosidade causado principalmente pela presença das nanopartículas constitua um dos mecanismos predominantes de recuperação de óleo a ser promovido pelas formulações dos nanofluidos investigados. A título de comparação, polímeros tipicamente empregados em EOR como a poli(acrilamida parcialmente hidrolisada) (HPAM) e a goma xantana são capazes de elevar a viscosidade da água entre uma e duas ordens de grandeza em concentrações de algumas centenas de partes por milhão (SORBIE, 1991).

4.2. pH e potencial zeta

Conforme mostrado na Tabela 12, o pH de todos os nanofluidos analisados neste trabalho se encontra substancialmente acima do pI da sílica, o qual, por sua vez, se acredita estar em $\text{pH} = 2,0 \pm 0,5$ em condições ambientes (DUFFY *et al.*, 2019), como já mencionado. Sendo assim, as nanopartículas de sílica desenvolvem carga superficial negativa em seus fluidos dispersantes de acordo com as reações (33) a (35) apresentadas anteriormente. Isso explica, portanto, a obtenção de valores negativos de potencial zeta apresentada na Figura 26 para as nanopartículas de sílica em todas as concentrações de nanosílica e fluidos dispersantes sob estudo, visto que o potencial zeta é um indicativo da carga superficial de nanopartículas em um meio dispersante (OLAYIWOLA e DEJAM, 2019).

Tabela 12 – pH dos nanofluidos medido a 20°C.

| | NF1 | NF2 | NF3 | NF4 | NF5 | NF6 | NF7 | NF8 |
|----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| pH | 6,8 ± 0,1 | 6,3 ± 0,1 | 6,3 ± 0,1 | 6,0 ± 0,1 | 8,1 ± 0,1 | 7,4 ± 0,1 | 7,7 ± 0,1 | 7,9 ± 0,1 |

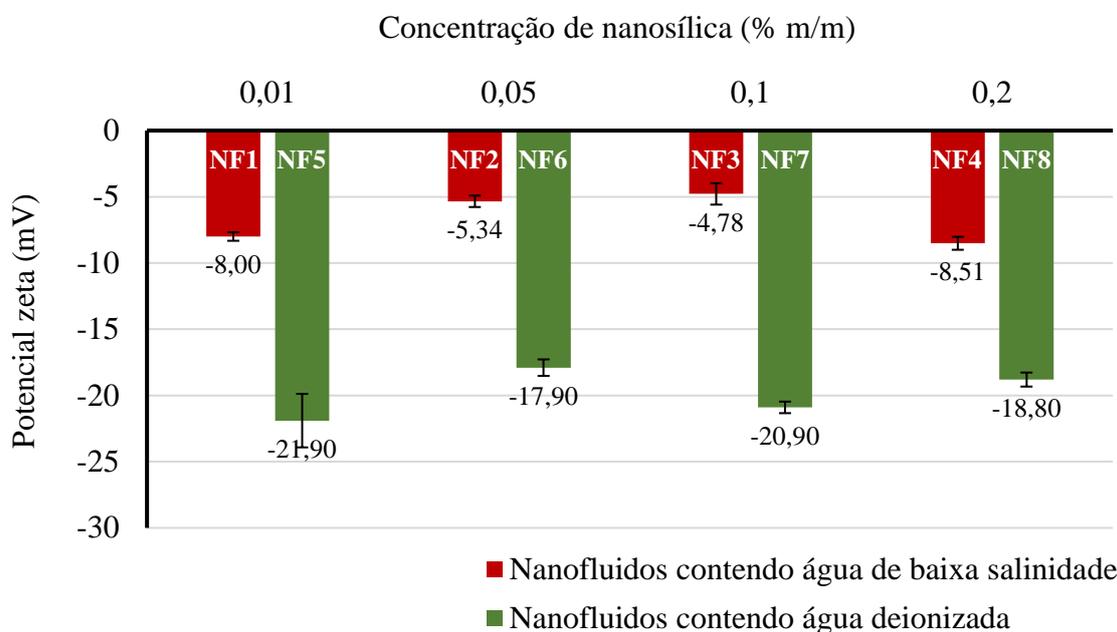


Figura 26 – Resultados das medições de potencial zeta das nanopartículas de sílica em função da concentração de nanosílica nos nanofluidos, cujos valores de pH encontram-se na Tabela 12.

Além disso, os dados da Figura 26 mostram que a variação de concentração de nanosílica nos nanofluidos não interferiu de forma expressiva na magnitude do potencial zeta das nanopartículas. Essa baixa sensibilidade do potencial zeta em relação à concentração de partículas também foi reportada em determinadas faixas de concentração para alguns tipos de nanopartículas; no caso das nanopartículas de sílica verificou-se que essa faixa é de 0,0075 a 0,7% m/m (TANTRA *et al.*, 2010), a qual compreende o intervalo de concentração avaliado neste estudo (0,01 a 0,2% m/m). Contudo, cabe ressaltar que, embora o potencial zeta de uma partícula não seja uma função de sua concentração no meio, a medição do potencial zeta pode ser afetada pela concentração de partículas quando o método de medição envolve a incidência de um feixe de luz nas partículas, como é o caso deste estudo. Isso provavelmente explica as pequenas diferenças entre os valores de potencial zeta com a variação da concentração de nanosílica observadas na Figura 26.

Por outro lado, os resultados da Figura 26 evidenciam uma nítida diferença de magnitude entre os valores de potencial zeta das nanopartículas dependendo do meio aquoso em que estão dispersas. Conforme já discutido, a espessura da dupla camada elétrica varia de forma inversamente proporcional à raiz quadrada da força iônica do meio, a qual, por sua vez, depende da concentração molar dos íons presentes e de suas cargas (MYERS, 1999). Dessa forma, pode-se concluir que a presença de íons na água de baixa salinidade, ainda que em baixa concentração (cerca de 1300 mg/L) e majoritariamente monovalentes, foi capaz de comprimir consideravelmente a dupla camada elétrica existente nas nanopartículas dispersas nesse meio e, por conseguinte, reduzir o módulo de seu potencial zeta em comparação ao das nanopartículas dispersas em água deionizada, onde não havia contra-íons para neutralizar total ou parcialmente a carga superficial das nanopartículas. De fato, medições experimentais do potencial zeta de nanopartículas de TiO_2 , SiO_2 e Al_2O_3 em meio aquoso corroboram essa tendência de decréscimo do valor absoluto dessa propriedade como consequência do aumento da salinidade do fluido em que as nanopartículas estão dispersas (BAYAT *et al.*, 2014).

Adicionalmente, como o potencial zeta fornece uma estimativa da carga superficial de nanopartículas (MIKOLAJCZYK *et al.*, 2015), ele reflete a magnitude das interações repulsivas existentes entre as partículas (HUNTER, 1981) e, assim, é útil para se extrair informações acerca da estabilidade de dispersões coloidais (MIKOLAJCZYK *et al.*, 2015; HUNTER, 1981; YU e XIE, 2012; BAYAT *et al.*, 2014; SINGH e PATIL, 2014; REZK e ALLAM, 2019). Dessa forma, nanopartículas com altos valores absolutos de potencial zeta possuem a tendência de repelir umas às outras de modo que a dispersão coloidal se torna eletricamente estabilizada, enquanto que nanopartículas com baixos valores absolutos de potencial zeta tendem a aderir umas às outras quando colidirem entre si e, com isso, a dispersão coloidal pode flocular e precipitar (SINGH e PATIL, 2014; YU e XIE, 2012; LIN *et al.*, 2010; BAYAT *et al.*, 2014). Usualmente considera-se de forma arbitrária que valores absolutos de potencial zeta superiores a 30 mV garantem a estabilidade de suspensões aquosas (JÚNIOR e BALDO, 2014; REZK e ALLAM, 2019; SINGH e PATIL, 2014). Sob a ótica desse critério, seria esperado que os nanofluidos deste estudo exibissem floculação, sobretudo aqueles preparados com água de baixa salinidade, tendo em vista os valores obtidos de potencial zeta mostrados na Figura 26. No entanto, a estabilidade de uma dispersão não é assegurada necessariamente pelo valor absoluto do potencial zeta (JÚNIOR e BALDO, 2014), haja vista que, além das forças

eletrostáticas, podem existir outras forças repulsivas de magnitude significativa experimentadas pelas partículas contribuindo para impedir a agregação entre elas (HOTZE *et al.*, 2010). Sendo assim, essa discussão a respeito da estabilidade dos nanofluidos em investigação neste trabalho será retomada na próxima seção à luz dos resultados das análises de tamanho de partícula.

4.3. Tamanho de partícula

4.3.1. Determinação de tamanho de partícula logo após a sonicação dos nanofluidos

Com base nas distribuições de tamanho das nanopartículas de sílica obtidas logo após a sonicação dos nanofluidos (Figuras 37 a 44 do Apêndice), foram calculados os tamanhos médios das nanopartículas presentes nos nanofluidos, os quais são apresentados na Figura 27. Como se pode observar nessa figura, o tamanho das nanopartículas, que era inicialmente de 12 nm na forma de pó (segundo o fabricante Sigma-Aldrich), ultrapassa 100 nm quando as nanopartículas são dispersas em meio aquoso. Como as nanopartículas apresentam uma alta energia livre superficial em decorrência da elevada área superficial que possuem, há uma tendência de que elas aglomerem a fim de minimizar suas energias superficiais e, assim, alcancem um estado termodinâmico mais favorável (WU *et al.*, 2011). Diversos estudos reunidos por LIN *et al.* (2010) envolvendo nanopartículas, como de NiO, TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, entre outras, também reportam aumentos substanciais do tamanho de partícula quando esses nanomateriais são introduzidos em meio aquoso. A agregação depende do contato entre superfícies de partículas promovido por processos físicos e da fixação partícula-partícula ocasionada por interações termodinâmicas de curto alcance, as quais podem ser descritas com base na clássica teoria Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) ou na teoria DLVO estendida (HOTZE *et al.*, 2010).

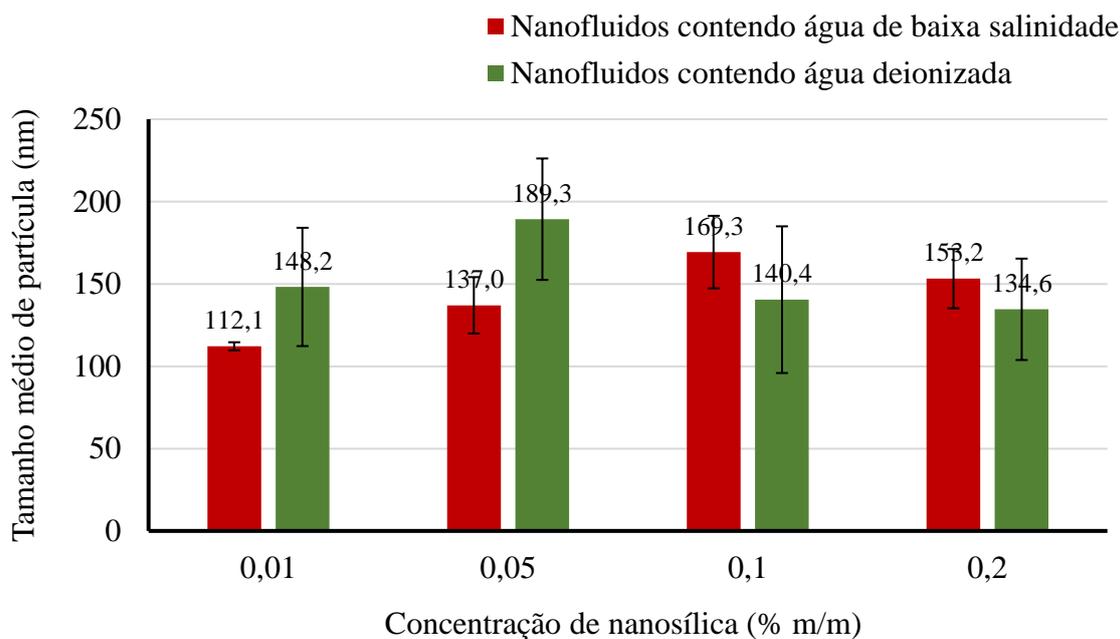


Figura 27 – Tamanhos médios das nanopartículas de sílica obtidos logo após a sonicação dos nanofluidos.

Vale salientar também que o valor do diâmetro hidrodinâmico de uma partícula determinado por meio do método de Espalhamento de Luz Dinâmico (*Dynamic Light Scattering - DLS*) leva em consideração, além do próprio diâmetro da partícula, a espessura de uma camada de água e íons que estão ligados a ela (METIN *et al.*, 2011), o que contribui para a obtenção de valores mais elevados de tamanho de partícula. Particularmente, a superfície da sílica se torna hidratada devido ao caráter hidrofílico dos grupos silanol superficiais (SASAKI e MAEDA, 1994), os quais servem como sítios de ligação para a água por meio de ligações de hidrogênio (METIN *et al.*, 2011). Nesse contexto, estudos envolvendo nanopartículas de sílica não funcionalizadas dispersas em água pura, deionizada ou destilada sem a presença de surfactantes também têm reportado valores de tamanho de partícula obtidos por DLS significativamente superiores aos valores informados pelos fabricantes, como mostra a Tabela 13. Entretanto, nesses casos em que os aumentos no tamanho de partícula são de uma ordem de grandeza, é provável que eles se devam mais à ocorrência de agregação das nanopartículas do que ao fenômeno de hidratação das mesmas no meio aquoso. Adicionalmente, a ampla variação dos valores de tamanho medidos para as nanopartículas de sílica em meio aquoso exibida na Tabela 13 sugere ser resultante dos distintos métodos de dispersão das nanopartículas empregados pelos pesquisadores.

Tabela 13 – Exemplos de estudos que reportaram o tamanho de partícula medido por Espalhamento de Luz Dinâmico (*Dynamic Light Scattering - DLS*) para dispersões de nanopartículas de sílica em água pura, deionizada ou destilada.

| Referência | Fabricante das nanopartículas de sílica | Método de dispersão das nanopartículas de sílica em meio aquoso | Tamanho de partícula informado pelo fabricante | Tamanho de partícula medido por DLS em água pura, deionizada ou destilada |
|-----------------------------------|---|---|--|---|
| ADAMS <i>et al.</i> (2006) | Sigma-Aldrich | Agitação vigorosa | 14 nm | 205 nm |
| ZHANG <i>et al.</i> (2008) | Sigma-Aldrich | Sonicação por 15 minutos a 20 kHz | 10 nm | 740 ± 40 nm |
| BAYAT <i>et al.</i> (2015) | SkySpring Nanomaterials, Inc. | Agitação por 1 hora em um agitador orbital a 220 rpm e ultrassonicação por 1 hora em um banho ultrassônico | 20 nm | 280 nm |
| ABHISHEK e HAMOUDA (2017) | Sigma-Aldrich | Agitação por 30 minutos em um agitador magnético a 500 rpm e sonicação por 120 minutos (amplitude de 50% e pulso de 0,5) pausada a cada 15 minutos para evitar superaquecimento | 10-15 nm | 161,2 nm |
| AGHAJANZADEH <i>et al.</i> (2019) | Não informado | Agitação por 1 hora em um agitador magnético e vibração ultrassônica por 10 minutos a 100 W | 20-30 nm | 69 nm |

Além disso, similarmente ao que foi observado nos resultados de potencial zeta, a Figura 27 aponta que o tamanho das nanopartículas não se alterou de forma considerável devido à variação da concentração de nanosílica nos nanofluidos. Essa independência entre tamanho de partícula e concentração de partículas também foi constatada para alguns tipos de nanopartículas em determinados intervalos de concentração; no caso das nanopartículas de sílica reportou-se que esse intervalo é de 0,0075 a 0,7% m/m (TANTRA *et al.*, 2010), no qual se inclui a faixa de concentração analisada neste estudo (0,01 a 0,2%

m/m). Também se percebe na Figura 27 que o fluido dispersante empregado nos nanofluidos não gerou um efeito pronunciado sobre o tamanho médio das nanopartículas de sílica, diferentemente do que se verificou nos resultados de potencial zeta. No contexto da subseção a seguir será abordado o que se pode depreender de tal observação em conjunto com outros resultados.

4.3.2. Determinação de tamanho de partícula nos nanofluidos ao longo do tempo

A estabilidade de uma dispersão depende da inalteração da quantidade de partículas presentes em uma unidade de volume do meio líquido durante um longo período de tempo. Na condição de instabilidade pode haver floculação ou sedimentação na dispersão, provocando uma redução da quantidade de partículas por unidade de volume com o tempo (KISSA, 1999). De forma alternativa, uma dispersão é compreendida como estável quando a taxa de agregação de suas partículas não é expressiva (YU e XIE, 2012). Dessa forma, faz-se necessário investigar se as nanopartículas de sílica permanecem dispersas em seus meios aquosos por um período de tempo satisfatório após o processo de sonicação dos nanofluidos. Para tanto, foram realizadas análises de tamanho de partícula durante quatro semanas após os nanofluidos terem sido sonicados a fim de se verificar se o tamanho médio das nanopartículas em cada um deles se mantinha relativamente constante ao longo desse período. Os resultados dessas análises são exibidos na Figura 28, na qual os tamanhos médios das nanopartículas apresentados foram calculados a partir das distribuições de tamanho das nanopartículas que foram obtidas durante o período entre uma e quatro semanas após a sonicação dos nanofluidos (Figuras 45 a 76 do Apêndice). Nessa figura também foram incluídos os dados apresentados na subseção anterior a fim de se visualizar a evolução temporal dos tamanhos médios das nanopartículas desde o momento logo após os nanofluidos terem sido sonicados.

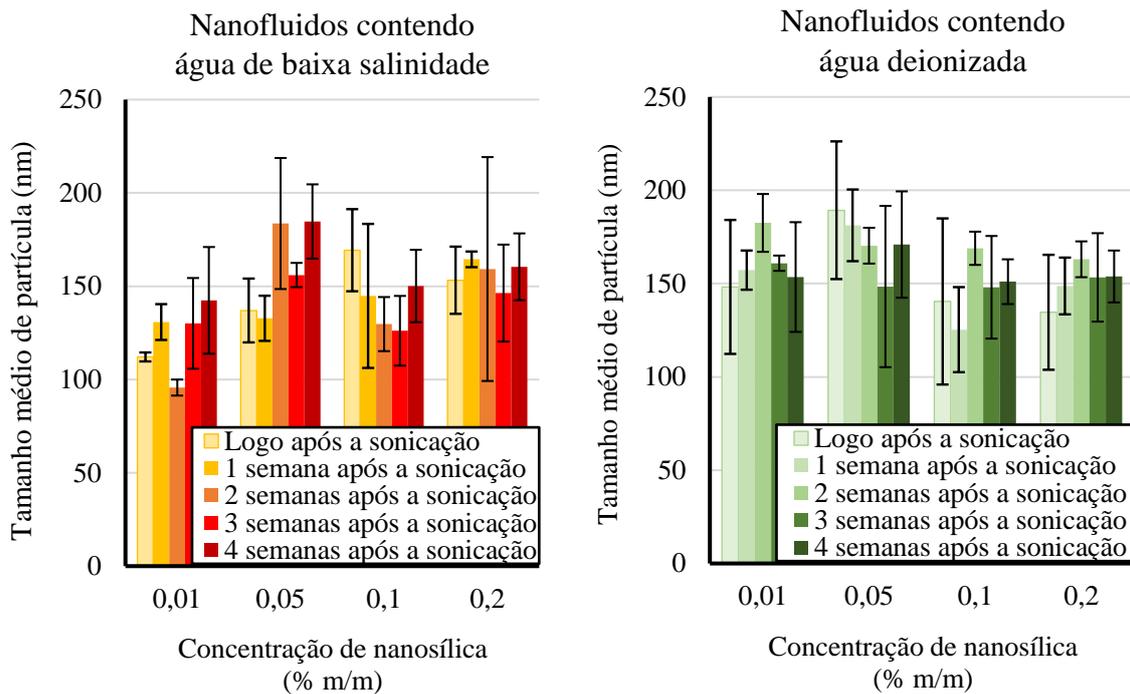


Figura 28 – Tamanhos médios das nanopartículas de sílica obtidos por até quatro semanas após a sonicação dos nanofluidos.

Em face do exposto na Figura 28, percebe-se que a baixa sensibilidade do tamanho médio das nanopartículas em relação a variações da concentração de nanosílica e do fluido dispersante utilizado nos nanofluidos se manteve durante todo o período de quatro semanas em que os nanofluidos não foram submetidos à sonicação e não apenas logo após terem sido sonicados. Além disso, em geral, o tamanho médio das nanopartículas de cada nanofluido oscilou moderadamente ao longo do tempo em torno de valores próximos dos limites das barras de erro. Em conformidade com tal constatação, a inspeção visual das amostras dos nanofluidos após um período de tempo maior, de seis semanas sem terem sido sonicadas, mostra que não foi observado um acúmulo de material precipitado no fundo dos frascos de vidro ou sequer um aumento considerável na turbidez dos nanofluidos em comparação com o momento imediatamente posterior à sonicação, como revela a Figura 29. Essa conclusão de que o tamanho das nanopartículas não apresentou grandes variações ao longo do tempo é favorável à aplicação desse tipo de nanofluido em EOR, pois a preservação de dimensões reduzidas em nanopartículas é importante para prevenir a retenção de partículas em gargantas de poro estreitas, evitando um decréscimo significativo de permeabilidade, bem como permitir que as nanopartículas acessem um maior volume do meio poroso, favorecendo a obtenção de uma maior eficiência de

varrido (SUN *et al.*, 2017; REZK e ALLAM, 2019). Adicionalmente, como já mencionado, diversas propriedades físicas e químicas diferenciadas das nanopartículas estão intrinsecamente relacionadas ao tamanho nanométrico que possuem (OLAYIWOLA e DEJAM, 2019; CHERAGHIAN e HENDRANINGRAT, 2016b; KHALIL *et al.*, 2017; HOO *et al.*, 2008).



(a) Amostras dos nanofluidos fotografadas logo após a sonicação



(b) Amostras dos nanofluidos fotografadas seis semanas após a sonicação

Figura 29 – Fotografias de amostras dos nanofluidos (a) logo após a sonicação e (b) seis semanas após a sonicação.

Adicionalmente, conforme fora explicitado anteriormente, embora tenham sido verificadas magnitudes significativamente inferiores dos valores de potencial zeta das nanopartículas dispersas na água de baixa salinidade comparada com a daquelas dispersas em água deionizada (Figura 26), o tamanho médio das nanopartículas nos nanofluidos não foi alterado de forma clara e expressiva em razão do meio aquoso em que estavam dispersas, nem no momento imediatamente subsequente à sonicação, nem durante quatro semanas após a sonicação (Figura 28). Esse resultado evidencia que a compressão das

duplas camadas elétricas das nanopartículas causada pelos íons presentes na água de baixa salinidade e a consequente redução da magnitude das repulsões eletrostáticas experimentadas pelas nanopartículas não propiciou que elas passassem a se agregar, o que indica que provavelmente as forças eletrostáticas não são as únicas interações repulsivas responsáveis pela estabilização das nanopartículas de sílica em meio aquoso. Nesse caso, já foi proposto que forças não-DLVO conhecidas como forças de hidratação atuam na superfície da sílica de modo a evitar a floculação das partículas (GUN'KO *et al.*, 2001; CORREDOR *et al.*, 2018). Essas forças estão relacionadas à camada de hidratação formada a partir de ligações de hidrogênio entre grupos silanóis presentes na superfície da sílica e moléculas de água, o que afeta a densidade de íons superficial da nanopartícula, bem como a sua forma e a estrutura de agregação do *cluster* de nanopartículas. Dessa maneira, as forças atuantes entre as nanopartículas serão repulsivas no caso de haver uma camada de hidratação suficientemente espessa, ainda que carga superficial das nanopartículas de sílica sejam baixas (CORREDOR *et al.*, 2018). Portanto, esse mecanismo de estabilização das nanopartículas de sílica em meio aquoso é compatível com os dados experimentais de potencial zeta e tamanho de partícula obtidos para os nanofluidos investigados neste estudo.

4.4. Tensão superficial

A Figura 30 apresenta os valores médios de tensão superficial obtidos para os nanofluidos, bem como para a água deionizada e para a água de baixa salinidade. Esses resultados mostram que os valores da tensão superficial dos nanofluidos oscilam levemente em torno do valor obtido para a água deionizada, revelando uma baixa sensibilidade dessa propriedade em relação à variação da concentração de nanopartículas de sílica nos nanofluidos. Ao analisar dispersões aquosas desse mesmo tipo de nanopartículas sem a presença de surfactantes, MA *et al.* (2008) também observaram que o valor da tensão superficial permanecia praticamente constante quando a concentração de nanosílica variava no intervalo de 0 a 20% m/m. Em face desses resultados, esses pesquisadores sugeriram que, como as nanopartículas de sílica são hidrofílicas, elas não tendem a adsorver na interface água-ar, ou então, elas se reúnem na vizinhança, porém não precisamente nas linhas interfaciais. Outros estudos envolvendo dispersões aquosas de nanopartículas de sílica em concentrações de 0,2 e 1% m/m e na ausência de

surfactantes também verificaram que essas nanopartículas não afetam de forma significativa a tensão superficial da água, atribuindo essa constatação à natureza hidrofílica das nanopartículas de sílica, que faz com que elas fiquem totalmente molhadas em meio aquoso e não gerem efeitos nas propriedades da interface do fluido em que estão dispersas (YAZHGUR *et al.*, 2013; RAVERA *et al.*, 2006).

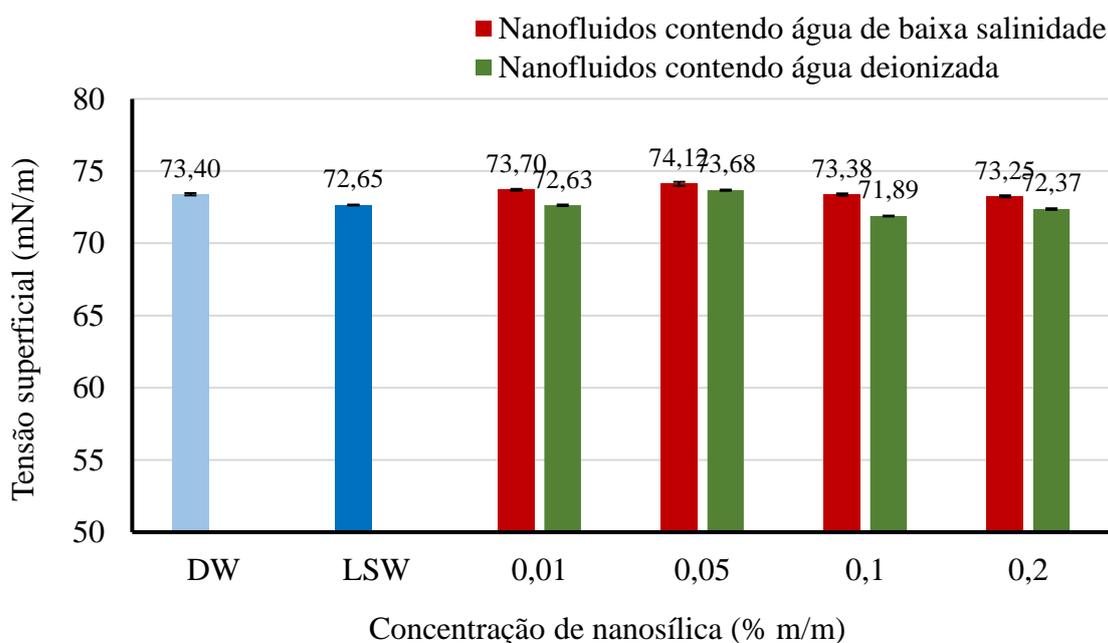


Figura 30 – Resultados das medições de tensão superficial da água deionizada (DW), da água de baixa salinidade (LSW) e dos nanofluidos.

Adicionalmente, os resultados exibidos na Figura 30 ainda apontam que o meio aquoso em que as nanopartículas se encontram dispersas ocasionou uma pequena influência na tensão superficial dos nanofluidos, tendo em vista que os nanofluidos contendo água de baixa salinidade apresentaram valores de tensão superficial ligeiramente superiores aos daqueles preparados com água deionizada. Em contrariedade a essa tendência de elevação da tensão superficial na presença de íons, foi obtido um valor menor para a tensão superficial da água de baixa salinidade do que para a água deionizada, o que deve ter sido causado por algum erro experimental. Em geral, a tensão superficial de uma solução aquosa é aumentada quando são adicionados eletrólitos inorgânicos, o que provavelmente está associado ao fenômeno de solvatação, em que há estruturação de moléculas de água na superfície (MYERS, 1999). A repulsão ou adsorção negativa de íons da interface gás-água (excesso superficial negativo) também é empregada para explicar a elevação da tensão superficial em razão da introdução de eletrólitos. Com base

na isoterma de adsorção de Gibbs, pode-se determinar a deficiência superficial do eletrólito, $\Gamma_{el}^{H_2O}$, de acordo com a seguinte expressão:

$$\Gamma_{el}^{H_2O} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln a_{el}} \right)_T \quad (37)$$

onde R é a constante de gás, T é a temperatura, γ é a tensão superficial e a_{el} é a atividade do eletrólito, sendo o plano de divisão de Gibbs escolhido de modo que $\Gamma_{H_2O} = 0$ (WEISSENBORN e PUGH, 1996; CRAIG *et al.*, 2014).

4.5. Tensão interfacial óleo-nanofluido

Segundo o que fora abordado previamente, as forças capilares que atuam em reservatórios petrolíferos em escala de poro se opõem à mobilização do óleo bruto no meio poroso e a magnitude dessas forças depende fortemente da tensão interfacial existente entre o óleo e a água. Sendo assim, a diminuição da tensão interfacial entre essas fases promovida pelo fluido aquoso injetado no reservatório constitui um dos principais mecanismos capazes de aumentar a recuperação de óleo. Nesse contexto, as Figuras 31 e 32 exibem os dados de tensão interfacial obtidos durante 50 minutos para o óleo bruto em contato com cada um dos fluidos dispersantes e nanofluidos investigados neste trabalho. Em face desses resultados, verifica-se que em todos os casos a tensão interfacial decresce gradativamente até se estabilizar em um valor relativamente constante após aproximadamente 40 minutos de medição. Esse comportamento dinâmico pode ser explicado em termos dos efeitos interfaciais causados por componentes interfacialmente ativos presentes no óleo bruto, como asfaltenos e ácidos naftênicos (POTEAU *et al.*, 2005). Em particular, acredita-se que os asfaltenos inicialmente difundem rapidamente para a interface óleo-água, havendo, subsequentemente, uma longa reorganização dessas moléculas e uma progressiva formação de multicamadas, o que torna lento o processo de adsorção de asfaltenos na interface (JERIBI *et al.*, 2002). A tendência de surfactantes naturais presentes no óleo bruto, como asfaltenos e resinas, migrarem para a interface óleo-água se deve ao caráter anfifílico dessas moléculas, que contribui para que elas orientem seus grupos polares em direção à água e seus grupos não polares em direção ao

óleo, propiciando a redução da tensão interfacial óleo-água (UMAR *et al.*, 2018; ABDEL-RAOUF, 2012; LEPORCHER *et al.*, 1998).

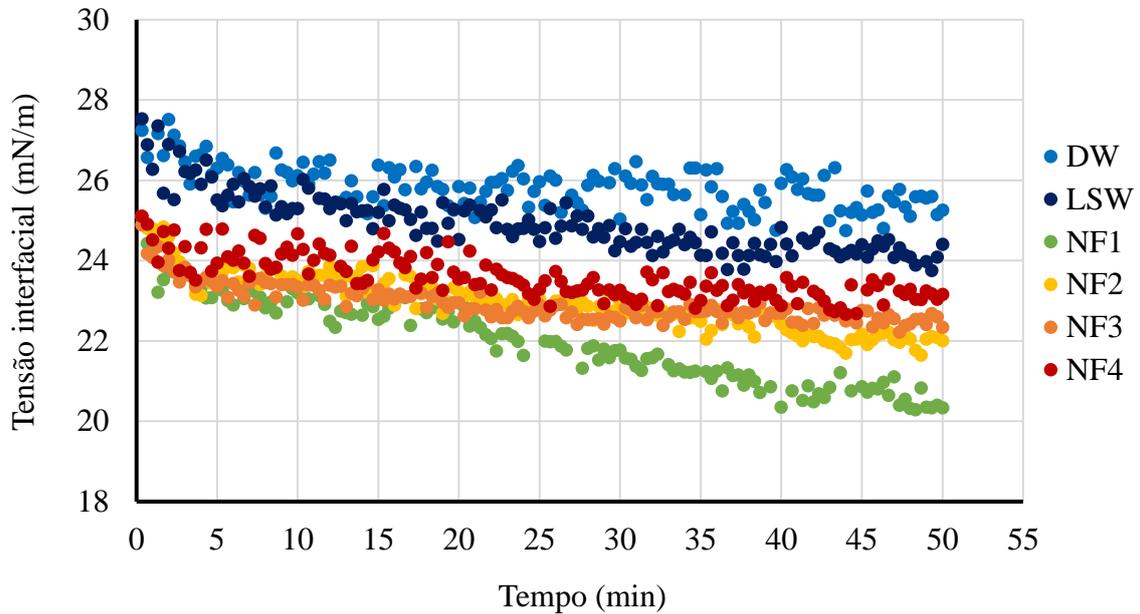


Figura 31 – Tensão interfacial ao longo do tempo para o óleo bruto em contato com a água deionizada (DW), com a água de baixa salinidade (LSW) e com os nanofluidos NF1, NF2, NF3 e NF4.

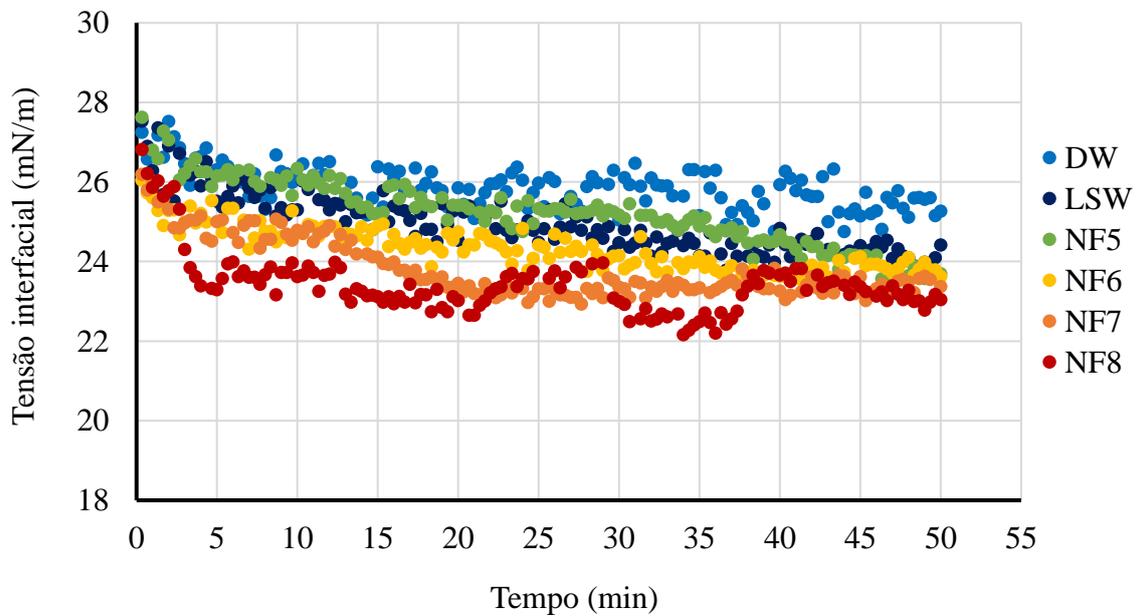


Figura 32 – Tensão interfacial ao longo do tempo para o óleo bruto em contato com a água deionizada (DW), com a água de baixa salinidade (LSW) e com os nanofluidos NF5, NF6, NF7 e NF8.

Os valores finais da tensão interfacial entre o óleo bruto e cada um dos fluidos aquosos sob análise são apresentados na Figura 33, os quais foram determinados calculando-se a média aritmética dos valores de tensão interfacial obtidos nos últimos 10 minutos de medição a fim de se minimizar erros experimentais. Semelhantemente ao que se constatou nos resultados de tensão superficial, esses resultados mostram que a tensão interfacial entre o óleo bruto e a água deionizada não foi substancialmente alterada quando as nanopartículas de sílica foram introduzidas nessa fase aquosa. Esse comportamento é esperado, uma vez que as nanopartículas de sílica sem modificações superficiais não tendem a adsorver na interface água-óleo já que possuem natureza fortemente hidrofílica e, assim, somente por um curto intervalo de tempo elas podem estar presentes na interface devido ao movimento Browniano (VATANPARAST *et al.*, 2017). Essa hidrofílicidade da sílica se deve à afinidade das moléculas de água pelos grupos silanol presentes na superfície da sílica (HASSANALI e SINGER, 2007). Além disso, a interface entre o óleo bruto empregado neste estudo e soluções aquosas de baixa força iônica como os fluidos dispersantes utilizados neste trabalho apresenta carga negativa (NICOLINI *et al.*, 2017), bem como são negativamente carregadas as nanopartículas de sílica nos meios aquosos analisados neste trabalho, conforme mostrado pelos resultados de potencial zeta (Figura 26). Consequentemente, é provável que a repulsão eletrostática existente as nanopartículas de sílica e a interface óleo-água dificulte a adsorção desses nanomateriais nessa interface, o que também desfavorece uma redução da tensão interfacial óleo-água causada pelas nanopartículas.

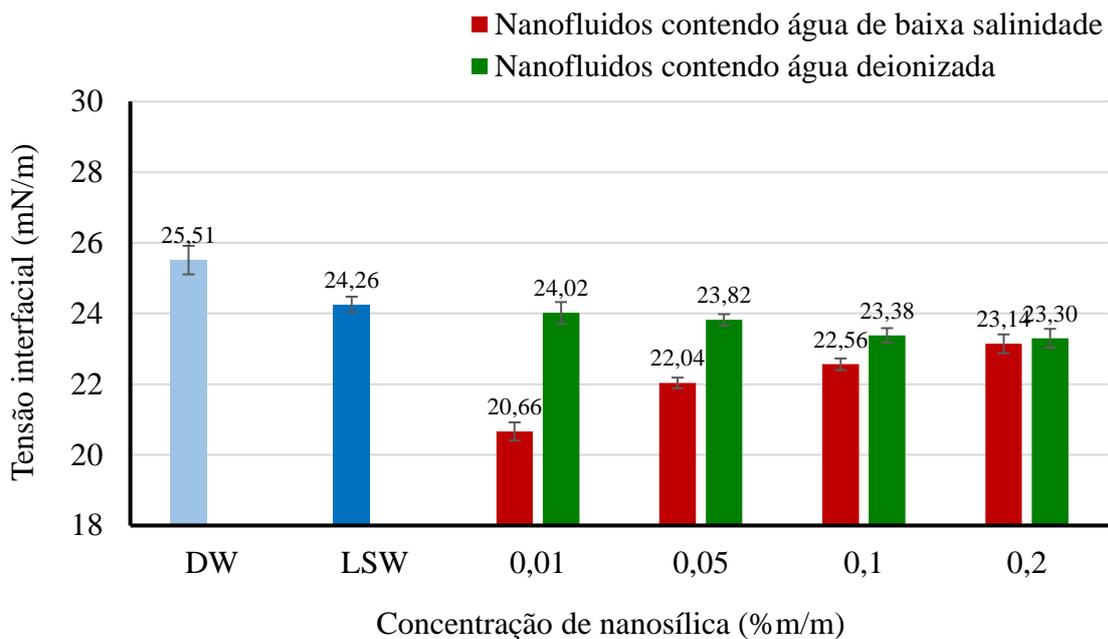


Figura 33 – Valores finais da tensão interfacial para o óleo bruto em contato com a água deionizada (DW), com a água de baixa salinidade (LSW) e os nanofluidos. As barras de erro representam a magnitude dos valores de desvio-padrão dos dados de tensão interfacial obtidos nos últimos 10 minutos de medição.

Por outro lado, percebe-se na Figura 33 que a tensão interfacial entre o óleo bruto e a água deionizada diminui levemente quando essa fase aquosa foi substituída pela água de baixa salinidade. Variações na tensão interfacial água-óleo decorrentes da introdução de sais podem ser causadas por uma modificação na distribuição de surfactantes naturais do óleo bruto na interface por consequência de efeitos eletrostáticos. Entretanto, o impacto dos sais na tensão interfacial água-óleo ainda é pouco compreendido e tendências contraditórias foram publicadas a respeito de como a tensão interfacial é alterada em função de variações de salinidade (LASHKARBOLOOKI *et al.*, 2014). A Figura 33 também revela que a tensão interfacial entre o óleo bruto e a água de baixa salinidade sofre uma pequena redução quando se adicionam nanopartículas de sílica nesse fluido aquoso, o que pode ser explicado por uma menor repulsão eletrostática existente entre as nanopartículas dispersas na água de baixa salinidade e a interface óleo-água, uma vez que foi observado que a magnitude do potencial zeta das nanopartículas decresce significativamente na presença de íons (Figura 26). No entanto, a Figura 33 aponta que, à medida que cresce a concentração de nanosílica na água de baixa salinidade, a tensão interfacial óleo-nanofluido passa a aumentar, aproximando-se da tensão interfacial óleo-água de baixa salinidade. Esse fenômeno pode ser resultante da hipótese de que, quanto

maior a concentração de nanopartículas de sílica, mais íons do meio aquoso são atraídos para a superfície das nanopartículas, gerando uma menor disponibilidade de íons para a interface água-óleo, de modo a elevar a tensão interfacial.

Conforme mostra a Tabela 14, embora alguns estudos reportem diminuições consideráveis na tensão interfacial óleo-salmoura com a presença de nanopartículas de sílica, a maior parte deles tem verificado que esses nanomateriais, quando não acompanhados de surfactantes ou funcionalizações superficiais, geram reduções pequenas ou insignificantes na tensão interfacial, já tendo sido observado até mesmo uma elevação na tensão interfacial óleo-nanofluido com o aumento da concentração de nanopartículas de sílica. Essas diferentes constatações acerca do impacto dos nanofluidos a base de nanopartículas de sílica na tensão interfacial possivelmente estão relacionadas às variações existentes entre as composições químicas dos óleos brutos empregados e, eventualmente, ao método de medição utilizado. Nitidamente, os resultados exibidos na Figura 33 evidenciam que a redução da tensão interfacial óleo-água não é um dos mecanismos predominantes de recuperação de óleo a ser ocasionado pelas formulações dos nanofluidos sob estudo.

Tabela 14 – Principais estudos que analisaram a tensão interfacial entre um óleo bruto e nanofluidos a base de nanopartículas de sílica.

| Referência | Formulação dos nanofluidos a base de nanopartículas de sílica | Propriedades do óleo bruto | Método de medição da tensão interfacial | Alteração na tensão interfacial óleo-água promovida pelo nanofluido |
|-------------------------------------|--|---|---|---|
| HENDRANINGRAT <i>et al.</i> (2013a) | Nanopartículas de sílica entre 0,01 e 0,1% m/m + salmoura de NaCl a 3,0% m/m | Densidade: 0,826 g/cm ³ Viscosidade: 5,10 mPa.s | <i>spinning drop method</i> | A tensão interfacial óleo-nanofluido foi reduzida com o aumento na concentração de nanopartículas de sílica no nanofluido, decrescendo de 19,2 mN/m (a 0% m/m de sílica) para 7,9 mN/m (a 0,05% m/m de sílica) |
| HENDRANINGRAT e TORSÆTER (2014) | Nanopartículas de sílica a 0,05% m/m + salmoura de NaCl a 3,0% m/m | 38° API Densidade: 0,8260 g/cm ³ (22°C) Viscosidade: 5,1 cP (22°C) | <i>spinning drop method</i> | A redução da tensão interfacial promovida pelas nanopartículas de sílica foi pouco significativa (tensão interfacial óleo-salmoura a 22°C de 19,20 mN/m; tensão interfacial óleo-nanofluido a 22°C de 16,90 mN/m) |
| LI e TORSÆTER (2014) | Nanopartículas de sílica entre 0,05 e 0,5% m/m + | Densidade: 0,84 g/mL Viscosidade: 18,4 cP | <i>spinning drop method</i> | A tensão interfacial óleo-nanofluido foi reduzida com o aumento na concentração de nanopartículas de sílica no |

| | | | | |
|---------------------------------|--|---|-----------------------------|--|
| | salmoura a 3% m/m | | | nanofluido, tanto com as partículas nanoestruturadas de sílica (NSP) como com as nanopartículas de sílica coloidal (CNP); no entanto, a magnitude da redução da tensão interfacial foi maior no caso das CNP |
| BAYAT <i>et al.</i> (2014) | Nanopartículas de sílica a 0,005% m/m + água deionizada | Densidade: 0,863 g/cm ³ (26°C) Viscosidade: 21,7±0,02 cP (26°C) | <i>Du Noüy ring method</i> | A tensão interfacial entre o óleo e a salmoura de NaCl a 0,3% m/m foi reduzida em 42% a 26°C quando a fase aquosa foi substituída pelo nanofluido |
| ROUSTAIEI e BAGHERZADEH (2015) | Nanopartículas de sílica entre 1 e 6 g/L + salmoura de NaCl a 5% m/m | 33° API Viscosidade: 11,014 cP (68°F) | <i>pendant drop method</i> | A tensão interfacial óleo-nanofluido aumentou com o acréscimo na concentração de nanopartículas de sílica no nanofluido, variando de 26,5 mN/m (a 0 g/L de sílica) até 38,4 mN/m (a 6 g/L de sílica) |
| FARHANGIAN <i>et al.</i> (2018) | Nanopartículas de sílica entre 0,25 e 2 g/L + água deionizada | Densidade: 0,897 g/cm ³ Viscosidade: 36 cP | Não especificado claramente | A tensão interfacial óleo-nanofluido foi moderadamente reduzida com o aumento na concentração de nanopartículas de sílica no nanofluido |
| LI <i>et al.</i> (2018) | Nanopartículas de sílica a 0,2% m/m + água do mar sintética a 3,8% m/m | Densidade: 0,89 g/cm ³ Viscosidade: 40,6 cP | <i>spinning drop method</i> | As nanopartículas de sílica não foram capazes de gerar uma alteração apreciável na tensão interfacial (tensão interfacial óleo-água do mar sintética de 21,2 mN/m; tensão interfacial óleo-nanofluido de 21,9 mN/m) |
| EBRAHIM <i>et al.</i> (2019) | Nanopartículas de sílica entre 0,02 e 0,10% m/m + salmoura de K ⁺ a 0,03422 mol/L | 24° API Densidade: 0,89 Viscosidade: 29 cP (temperatura ambiente) | <i>ring method</i> | A tensão interfacial óleo-salmoura permaneceu praticamente constante quando a fase aquosa foi substituída pelos nanofluidos (tensão interfacial óleo-salmoura de 21,1 mN/m; tensão interfacial óleo-nanofluido entre 20,3 e 21,2 mN/m) |
| XU <i>et al.</i> (2019) | Nanopartículas de sílica a 0,03% m/m e a 0,05% m/m + água destilada | Densidade: 0,8503 mg/L Viscosidade: 2,73 mPa.s (80°C) | <i>spinning drop method</i> | A tensão interfacial óleo-nanofluido praticamente não variou com a concentração de nanopartículas de sílica nos nanofluidos que não continham surfactante |
| HOSSEINI <i>et al.</i> (2019) | Nanopartículas de sílica entre 0,01 e 5% m/m + água destilada | 19° API Densidade: 0,9366 g/cm ³ Viscosidade: 112 cP | <i>pendant drop method</i> | A tensão interfacial óleo-nanofluido foi reduzida com o aumento na concentração de nanopartículas de sílica no nanofluido, porém essa diminuição foi considerada relativamente baixa para fins de se gerar um impacto relevante na recuperação de óleo |
| ROSTAMI <i>et al.</i> (2019) | Nanopartículas de sílica a 0,2% m/m + salmouras com | Densidade: 875 kg/m ³ (25°C) Viscosidade: | <i>pendant drop method</i> | A tensão interfacial entre o óleo e as salmouras de diferentes salinidades teve uma pequena |

| | | | | |
|-----------------------------------|--|---|----------------------------|---|
| | diferentes graus de diluição | 17,7 cP (25°C) | | diminuição com a introdução das nanopartículas de sílica |
| SADATSHOJAEI <i>et al.</i> (2020) | Nanopartículas de sílica entre 100 e 5000 ppm + água do mar diluída com salinidades entre 1000 e 13000 ppm | 33,4242° API Densidade: 0,85797 g/cm ³ (25°C) Viscosidade: 16,27 cP (25°C) | <i>pendant drop method</i> | A tensão interfacial óleo-solução aquosa foi pouco reduzida na presença dos nanofluidos de maior (13000 ppm) e menor (1000 ppm) salinidades |

4.6. Ângulo de contato

Conforme tratado em discussões anteriores, a molhabilidade da rocha-reservatório impacta expressivamente a distribuição da água e do óleo no meio poroso, assim como a magnitude das pressões capilares atuantes nesse ambiente e, por conseguinte, o deslocamento do óleo residual. Entre os métodos de avaliação da molhabilidade, a medição do ângulo de contato é um dos mais comumente utilizados (MORROW, 1990; TORSÆTER e ABTAHI, 2003; SUN *et al.*, 2017), visto que é uma técnica relativamente simples, além de rápida e econômica (TAYLOR *et al.*, 2007). Como já existem sólidas evidências documentadas na literatura a respeito do efeito da água de baixa salinidade na modificação da molhabilidade de arenitos para condições mais molháveis à água (LIGTHELM *et al.*, 2009; ALOTAIBI *et al.*, 2011; SHABIB-ASL *et al.*, 2015; NICOLINI *et al.*, 2017), este estudo empenhou-se em investigar especificamente a potencialização da alteração da molhabilidade de arenitos causada pela introdução de nanopartículas de sílica na água de baixa salinidade.

Nesse sentido, a Figura 34 apresenta os dados de ângulos de contato médios obtidos durante 30 minutos para uma gotícula da água de baixa salinidade (LSW) e de cada um dos nanofluidos preparados com esse mesmo fluido dispersante (NF1, NF2, NF3 e NF4) sobre a superfície do arenito envelhecido com óleo bruto. Os ângulos de contato obtidos ao final desse intervalo de tempo são mostrados na Figura 35. Já na Figura 36 são exibidas imagens das gotículas imediatamente após terem sido dispensadas sobre as superfícies rochosas envelhecidas e 30 minutos após terem sido dispensadas. Comparando-se essas imagens do início e do final das medições, percebe-se que o volume das gotículas diminui visivelmente durante esse período, o que indica que os fluidos

aquosos estavam penetrando nos poros do arenito em razão de fenômenos capilares. Isso explica o rápido declínio dos valores de ângulo de contato observado na Figura 34. No entanto, como em todas as medições de ângulo de contato foi utilizado o mesmo volume de gotícula, o mesmo arenito envelhecido com óleo bruto e as mesmas demais condições experimentais, pode-se supor que a taxa de embebição do meio poroso é idêntica para todos os fluidos investigados. Sendo assim, a magnitude da redução do ângulo de contato resultante do processo de embebição é a mesma em todos os casos, de modo que as diferenças entre os últimos valores medidos de ângulo de contato são efetivamente decorrentes dos variados graus de alteração da molhabilidade promovidos pelos fluidos sob estudo.

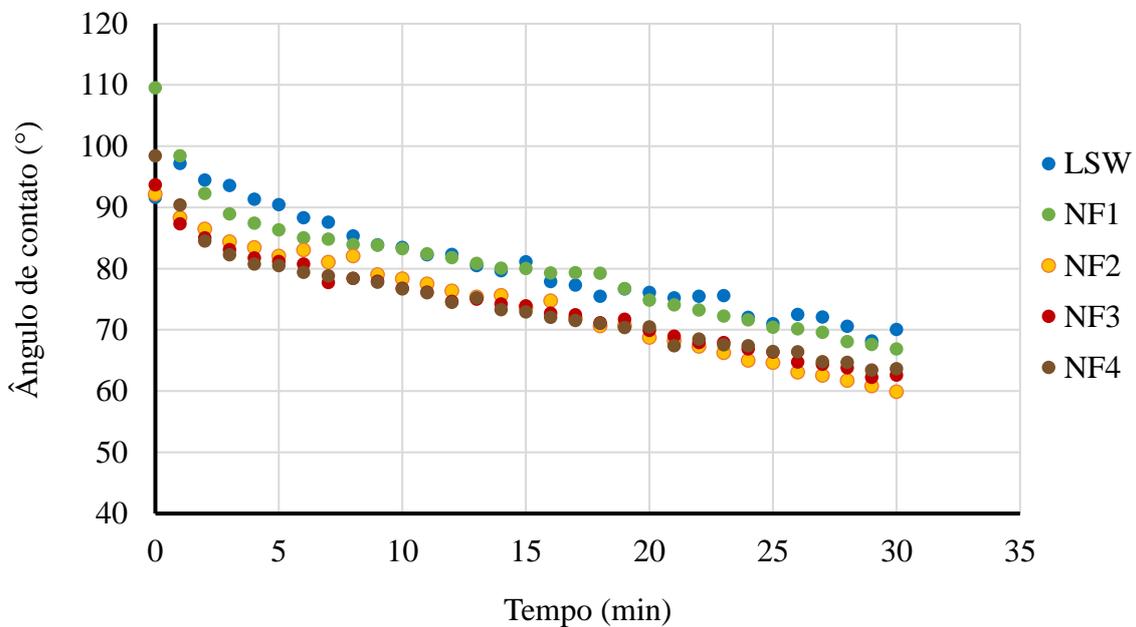


Figura 34 – Ângulos de contato médios obtidos durante 30 minutos para uma gotícula de água de baixa salinidade (LSW) e para uma gotícula de cada um dos nanofluidos preparados com esse mesmo fluido dispersante (NF1, NF2, NF3 e NF4).

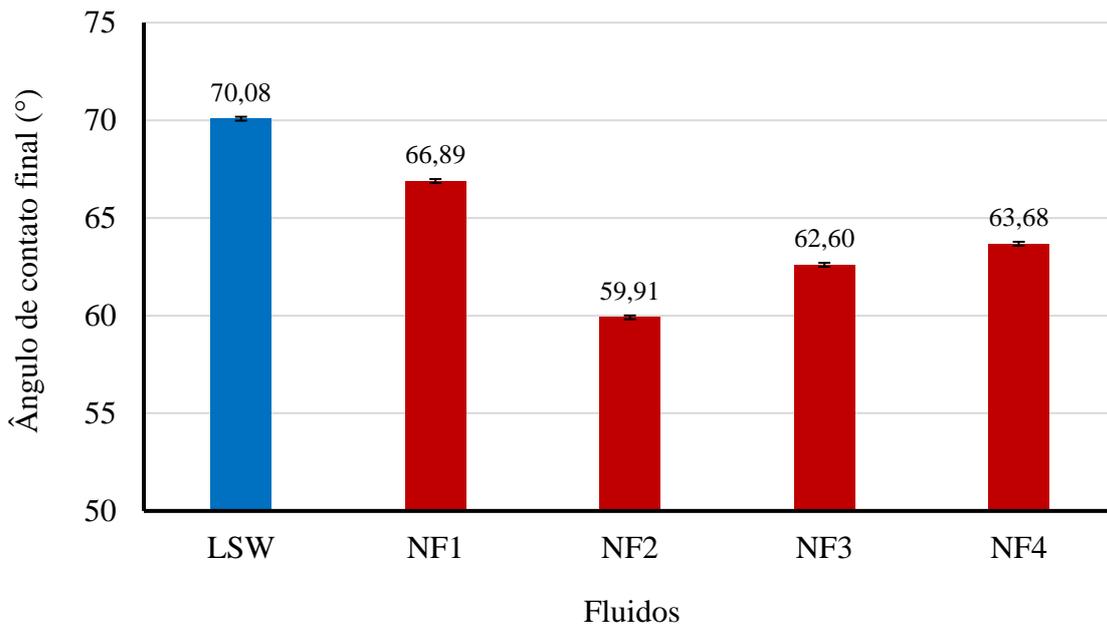


Figura 35 – Ângulos de contato médios obtidos no 30º minuto de medição para a água de baixa salinidade (LSW) e para os nanofluidos preparados com esse mesmo fluido dispersante (NF1, NF2, NF3 e NF4).

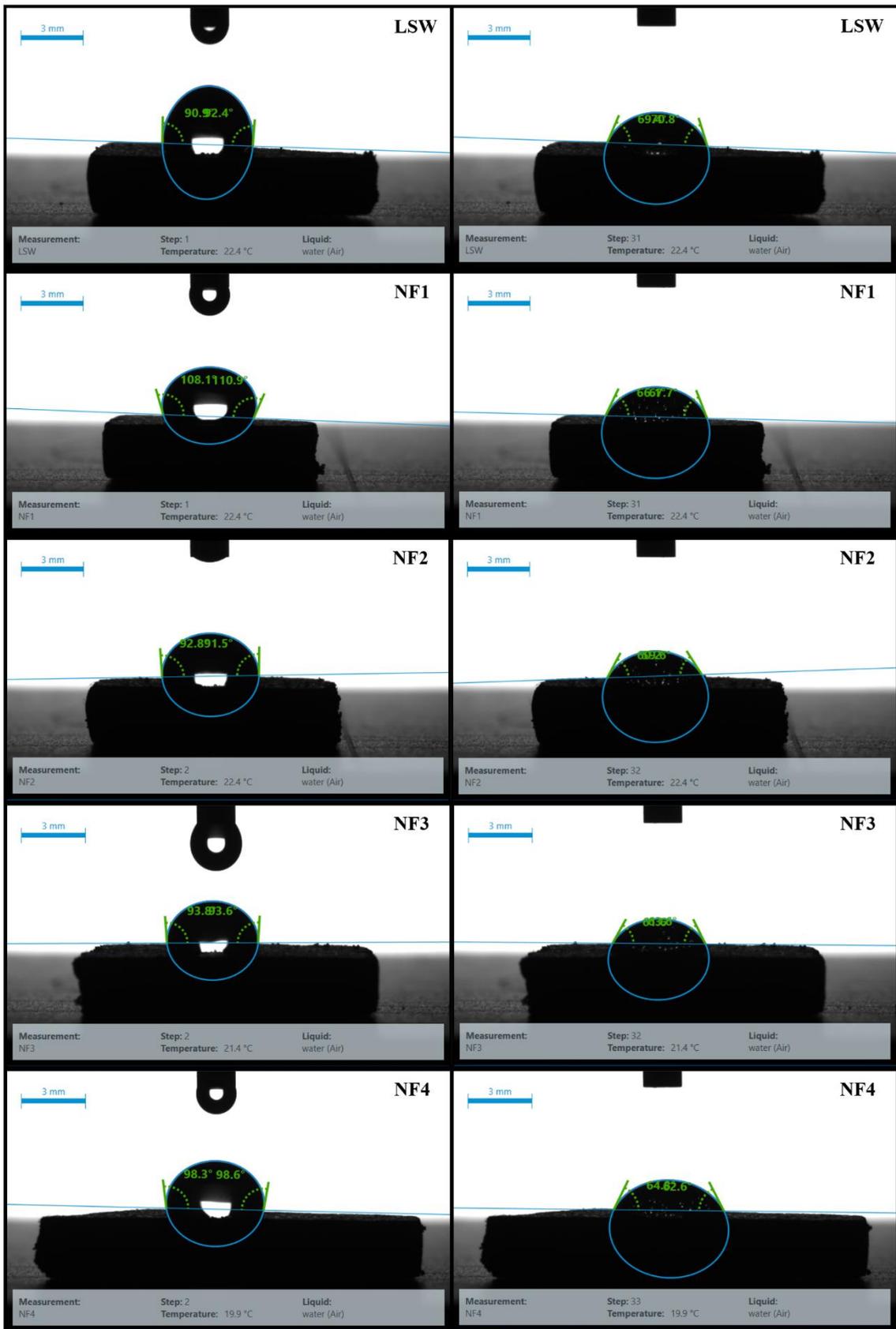


Figura 36 – Imagens das gotículas dos fluidos aquosos empregados nas análises de ângulo de contato imediatamente após terem sido dispensadas sobre superfícies de arenito envelhecido

com óleo bruto (imagens à esquerda) e 30 minutos após terem sido dispensadas (imagens à direita).

Em particular, os resultados expostos na Figura 35 apontam que, na presença dos nanofluidos, o ângulo de contato é reduzido em relação ao valor obtido para a água de baixa salinidade, demonstrando a capacidade das nanopartículas de sílica de tornarem o arenito mais molhável à água. Conforme mostra a Tabela 15, essa observação também é reportada por diversos estudos que investigaram a modificação da molhabilidade de arenitos ou de outros materiais representativos como sílica, quartzo e vidro promovida por nanofluidos a base desses nanomateriais. Nesse contexto, a adsorção das nanopartículas de sílica nessas superfícies tem sido sugerida como uma das causas para a alteração da molhabilidade (XU *et al.*, 2019; HENDRANINGRAT e TORSÆTER, 2014; LI e TORSÆTER, 2014; HENDRANINGRAT e TORSÆTER, 2016; MAGHZI *et al.*, 2012). De acordo com ZHANG *et al.* (2015), a adsorção de nanopartículas em grãos de areia quando são transportadas em um meio poroso é afetada por interações como:

- **Colisão partícula-meio:** a nanopartícula pode ficar retida no ponto de estagnação na superfície do grão ao ter seu caminho bloqueado por um grão de areia;
- **Interações estáticas partícula-superfície:** essas interações dependem da atração de van der Waals e da repulsão da dupla camada elétrica conforme a teoria DLVO. Segundo GUZMAN *et al.* (2006), a energia da interação de van der Waals entre a nanopartícula e o grão de areia pode ser determinada em função da distância que os separam e do tamanho da partícula, já a energia da interação da dupla camada elétrica entre a nanopartícula e o grão de areia pode ser obtida a partir da força iônica do fluido dispersante e dos potenciais de superfície da nanopartícula e do grão de areia;
- **Força termodinâmica:** essa força resulta de diferentes potenciais químicos para um soluto, que, dependendo das concentrações em cada local, se move entre a superfície sólida e a fase aquosa; para se descrever esse tipo de adsorção com uma capacidade intrínseca geralmente se emprega o modelo de adsorção de Langmuir;
- **Força hidrodinâmica:** essa força pode favorecer a remoção da partícula da superfície sólida. De acordo com BURDICK *et al.* (2005), o tamanho da partícula e a altura da aspereza influenciam a velocidade crítica do fluido necessária para mover a nanopartícula para frente.

Em face do exposto, os principais fatores que impactam a adsorção das nanopartículas são as propriedades superficiais das nanopartículas e dos grãos de areia, as forças atrativas de van der Waals existentes entre eles, o tamanho e o revestimento das nanopartículas, a salinidade do fluido dispersante e a litologia da rocha (ZHANG *et al.*, 2015).

Tabela 15 – Principais estudos que reportaram medições de ângulo de contato de sistemas envolvendo óleo bruto, nanofluidos a base de nanopartículas de sílica e arenitos ou outros materiais representativos como sílica, quartzo e vidro.

| Referência | Formulação dos nanofluidos a base de nanopartículas de sílica | Propriedades do óleo bruto | Superfície sólida | Modificação da molhabilidade promovida pelo nanofluido |
|-------------------------------------|---|---|---|--|
| ORTEGA <i>et al.</i> (2017) | Nanopartículas de sílica entre 0,01 e 0,05% m/m + água do mar + HCl entre 0,002 e 0,010 mol/L | Proveniente de Newfoundland, Canadá (<i>offshore</i>) | Arenitos Berea e Bandera envelhecidos em óleo | Por meio de medições de ângulo de contato a 62°C e 19,00 Mpa, verificou-se que, na presença das nanopartículas de sílica, os arenitos envelhecidos em óleo se tornaram fortemente molháveis à água |
| XU <i>et al.</i> (2019) | Nanopartículas de sílica a 0,03% m/m e a 0,05% m/m + água destilada | Densidade: 0,8503 mg/L Viscosidade: 2,73 mPa.s (80°C) | Arenito | Com o aumento da concentração de nanopartículas de sílica nos nanofluidos, os arenitos se tornavam mais molháveis à água, conforme mostrado pelas medições de ângulo de contato (mais óleo também era recuperado por embebição espontânea dos nanofluidos) |
| HENDRANINGRAT <i>et al.</i> (2013a) | Nanopartículas de sílica entre 0,01 e 0,1% m/m + salmoura de NaCl a 3,0% m/m | Densidade: 0,826 g/cm ³ Viscosidade: 5,10 mPa.s | Sílica sintética polida | Utilizando-se medições de ângulo de contato de gotas de óleo bruto imersas em uma fase aquosa, foi observado que as superfícies de sílica sintética polida se tornavam mais molháveis à água aumentando-se a concentração de nanopartículas de sílica nos nanofluidos; o ângulo de contato de 54° na presença da salmoura diminuiu para 22° na presença do nanofluido mais concentrado |
| HENDRANINGRAT e TORSÆTER (2014) | Nanopartículas de sílica a 0,05% m/m + salmoura de NaCl a 3,0% m/m | 38° API Densidade: 0,8260 g/cm ³ (22°C) Viscosidade: 5,1 cP (22°C) | Placas de quartzo molháveis à água e ao óleo | Na placa de quartzo molhável à água o ângulo de contato de uma gotícula de óleo bruto diminuiu de 39° na presença da salmoura para 26° quando a fase aquosa passou a ser o nanofluido (33% de redução); já na placa de quartzo molhável ao óleo o ângulo de contato de uma |

| | | | | |
|---------------------------------|--|--|---|---|
| | | | | gotícula de óleo bruto decresceu de 131° na presença da salmoura para 112° quando a fase aquosa passou a ser o nanofluido (15% de redução) |
| LI e TORSÆTER (2014) | Nanopartículas de sílica entre 0,05 e 0,5% m/m + salmoura a 3% m/m | Densidade: 0,84 g/mL Viscosidade: 18,4 cP | Quartzo polido | Tanto as partículas nanoestruturadas de sílica (NSP) como as nanopartículas de sílica coloidal (CNP) geraram um decréscimo no ângulo de contato de gotículas de óleo bruto imersas em uma fase aquosa com o aumento da concentração de nanopartículas nos nanofluidos de modo a tornar a superfície mais molhável à água; entretanto, a magnitude da alteração da molhabilidade foi maior no caso das CNP |
| HENDRANINGRAT e TORSÆTER (2016) | Nanopartículas de sílica a 0,05% m/m + salmouras com composições e salinidades variadas | Densidade: 0,8260 g/cm ³ (22°C) Viscosidade: 5,1 cP (22°C) | Placas de quartzo | As medições de ângulo de contato de gotículas de óleo bruto em contato com uma fase aquosa mostraram que, de modo geral, a introdução de nanopartículas de sílica nas salmouras tornou a superfície mais molhável à água |
| MAGHZI <i>et al.</i> (2012) | Nanopartículas de sílica entre 0,1 e 5% m/m + água destilada | 19° API (26°C) Densidade: 933 kg/m ³ Viscosidade: 870 mPa.s | Placas de vidro envelhecidas em óleo bruto | Os valores de ângulo de contato foram reduzidos a valores próximos de zero com o aumento da concentração das nanopartículas de sílica nos nanofluidos, possibilitando a obtenção de uma superfície fortemente molhável à água |
| LI <i>et al.</i> (2018) | Nanopartículas de sílica a 0,2% m/m + água do mar sintética a 3,8% m/m | Densidade: 0,89 g/cm ³ Viscosidade: 40,6 cP | Lâminas de vidro envelhecidas em óleo bruto | O ângulo de contato de gotículas de óleo bruto em lâminas de vidro envelhecidas com esse mesmo óleo decresceu de 56,80° na presença da água do mar sintética para 22,40° na presença do nanofluido que não continha HCl; além disso, o ângulo de contato também foi reduzido para valores similares ao se utilizar os nanofluidos que continham HCl |
| EBRAHIM <i>et al.</i> (2019) | Nanopartículas de sílica entre 0,02 e 0,10% m/m + salmoura de K ⁺ a 0,03422 mol/L | 24° API Densidade: 0,89 Viscosidade: 29 cP (temperatura ambiente) | Placas de vidro envelhecidas em óleo bruto | As medições de ângulo de contato de gotas de óleo bruto em superfícies de vidro envelhecidas com esse mesmo óleo revelaram que o emprego dos nanofluidos como fase aquosa tornou as superfícies ainda mais molháveis à água do que com a utilização da água de baixa salinidade sem a presença de nanopartículas; também foi verificado que essa alteração da |

| | | | | |
|------------------------------|--|--|---|---|
| | | | | molhabilidade se intensificava com o aumento da concentração de nanopartículas de sílica nos nanofluidos |
| ROSTAMI <i>et al.</i> (2019) | Nanopartículas de sílica a 0,2% m/m + salmouras com diferentes graus de diluição | Densidade: 875 kg/m ³ (25°C) Viscosidade: 17,7 cP (25°C) | Superfícies de vidro molháveis ao óleo e à água | O ângulo de contato de gotículas de óleo na presença de salmouras foi reduzido quando a fase aquosa foi substituída pelos nanofluidos com diferentes salinidades tanto nas superfícies de vidro molháveis ao óleo como nas molháveis à água, evidenciando a capacidade das nanopartículas de sílica de tornar ambas essas superfícies mais molháveis à água |

Adicionalmente, outra causa proposta para a modificação da molhabilidade ocasionada por nanopartículas consiste na pressão de disjunção exercida pelos nanofluidos (ORTEGA *et al.*, 2017), conforme já discutido anteriormente. O mecanismo da pressão de disjunção é governado pelo movimento Browniano e pela repulsão eletrostática entre as nanopartículas (HENDRANINGRAT *et al.*, 2013b). Em vista disso, vale lembrar que, embora os resultados de potencial zeta deste estudo tenham indicado que a repulsão eletrostática experimentada pelas nanopartículas de sílica é menor quando elas estão dispersas na água de baixa salinidade em comparação com a água deionizada (Figura 26), foi constatado que o tamanho das nanopartículas de sílica não se altera consideravelmente em razão do meio aquoso no qual as nanopartículas estão dispersas (Figura 28). Isso sugere que provavelmente uma maior quantidade de nanopartículas pode ser acomodada no filme aquoso em formato de cunha quando as nanopartículas estão dispersas na água de baixa salinidade em relação à água deionizada, o que possibilita uma maior magnitude da pressão de disjunção promovida pelos nanofluidos contendo a água de baixa salinidade (ABHISHEK, HAMOUDA e ABDULHAMEED, 2019). Além disso, o mecanismo da pressão de disjunção também é favorecido no caso de uma elevada fração volumétrica de nanopartículas, partículas pequenas para a mesma fração volumétrica, partículas monodispersas (em tamanho) em vez de partículas polidispersas e uma baixa pressão capilar resistindo à deformação do menisco (quando a tensão interfacial é baixa e/ou quando o raio da gota/bolha da fase dispersa é grande) (CHENGARA *et al.*, 2004).

Por fim, os resultados apresentados na Figura 35 ainda revelam que, conforme a concentração de nanopartículas nos nanofluidos aumenta até 0,05% m/m, o ângulo de

contato decresce até atingir seu menor valor; porém, em concentrações maiores, o ângulo de contato passa a aumentar. Essa observação indica a existência de uma concentração ótima de nanopartículas de sílica (cerca de 0,05% m/m) na qual se obtém a maior alteração da molhabilidade do arenito para condições mais molháveis à água. Segundo SEFIANE *et al.* (2008), o avanço da linha de contato de uma gotícula de nanofluido é desacelerado ao se aumentar a concentração de nanopartículas além de um determinado limite, uma vez que o efeito lubrificante gerado pelas nanopartículas é neutralizado pela maior dissipação viscosa resultante da elevação da viscosidade. De fato, a molhabilidade à água exibida pela rocha não se torna necessariamente maior com o aumento da concentração de nanopartículas no nanofluido (OLAYIWOLA e DEJAM, 2019). Por meio de medições de ângulo de contato de uma gota de n-heptano em placas de vidro molháveis ao óleo, DEHAGHANI e DANESHFAR (2019) também concluíram que se deve utilizar uma concentração ótima de nanopartículas de sílica para haver uma contribuição sinérgica desses nanomateriais juntamente com a água de baixa salinidade para potencializar a modificação da molhabilidade. Similarmente, HOSSEINI *et al.* (2019) também identificaram uma concentração ótima de nanopartículas em que se alcançava a maior modificação da molhabilidade de arenitos tanto para os nanofluidos com nanopartículas de sílica dispersas em água destilada como para aqueles com nanopartículas de alumina dispersas nesse mesmo meio. Nesse contexto, deve-se ainda destacar que a determinação da concentração ótima de nanopartículas a ser empregada na formulação de um nanofluido é imprescindível para a análise da viabilidade econômica da aplicação desse método de EOR.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho visou contribuir para a elucidação dos mecanismos de recuperação de óleo promovidos por formulações de nanofluidos contendo nanopartículas de sílica dispersas em água de baixa salinidade. Para tanto, nanofluidos preparados em laboratório variando-se concentrações de nanopartículas de sílica e fluidos dispersantes foram caracterizados em termos de densidade, viscosidade dinâmica, pH, potencial zeta das nanopartículas e tamanho das nanopartículas. Adicionalmente, as interações fluido-fluido também foram avaliadas por meio da análise da tensão interfacial óleo-nanofluido, enquanto que as interações rocha-fluido foram avaliadas utilizando-se medições de ângulo de contato de gotículas de nanofluidos dispensadas sobre placas de arenito.

Dessa maneira, a formulação de nanofluido contendo 0,05% m/m de nanopartículas de sílica dispersas em uma água de baixa salinidade com TDS de 1343,4 mg/L e composta majoritariamente de íons monovalentes revelou-se exitosa em tornar a superfície de um arenito envelhecido com óleo bruto mais molhável à água. Foi possível reduzir o ângulo de contato de 70,08° obtido para uma gotícula da água de baixa salinidade para 59,91° na presença desse nanofluido, evidenciando que, com o emprego de uma concentração ótima de nanopartículas de sílica, esses nanomateriais podem potencializar o já reconhecido efeito da água de baixa salinidade de aumentar à molhabilidade à água de arenitos. Em vista disso, espera-se que a aplicação de um fluido de injeção com essa formulação de nanofluido em processos de EOR possa resultar em um impacto considerável no aumento do fator de recuperação de óleo de um reservatório petrolífero.

Os resultados deste estudo também mostraram que a densidade dos nanofluidos é similar à da água deionizada, já a viscosidade dinâmica dos nanofluidos exibiu uma pequena elevação com o aumento da concentração de nanopartículas. Um acréscimo na viscosidade do nanofluido contribui para a redução da razão de mobilidade entre o óleo e a fase aquosa injetada, gerando uma maior eficiência de varrido do fluido de injeção. Entretanto, na faixa de concentração de nanopartículas analisada, a maior viscosidade observada foi apenas cerca de 4,23% maior que a da água deionizada, o que torna bastante improvável que esse diminuto aumento de viscosidade decorrente principalmente da presença de nanopartículas seja um dos mecanismos predominantes de recuperação de

óleo a ser ocasionado pelas formulações dos nanofluidos investigados. Além disso, a tensão superficial dos nanofluidos oscilou levemente em torno do valor obtido para a água deionizada. Semelhantemente, a tensão interfacial entre o óleo bruto e os fluidos aquosos não decresceu de forma satisfatória quando a fase aquosa foi substituída pelos nanofluidos. Esses resultados demonstram que as nanopartículas de sílica não tendem a adsorver na interface do nanofluido com o ar ou com o óleo devido à natureza fortemente hidrofílica que possuem. Dessa forma, demonstrou-se que a redução da tensão interfacial óleo-água também não é um dos mecanismos predominantes de recuperação de óleo a ser promovido pelas formulações dos nanofluidos analisados.

Adicionalmente, o pH dos nanofluidos se mostrou estar acima do ponto isoelétrico da sílica e, nessa condição, as nanopartículas de sílica desenvolvem carga negativa em meio aquoso em razão da ionização dos grupos silanóis superficiais, o que foi confirmado pelos resultados de potencial zeta das nanopartículas. Ademais, a magnitude consideravelmente menor do potencial zeta das nanopartículas nos nanofluidos contendo a água de baixa salinidade em comparação com aqueles contendo água deionizada indicou que a presença de íons na água de baixa salinidade, ainda que em baixa concentração e majoritariamente monovalentes, foi capaz de comprimir de forma significativa a dupla camada elétrica existente nas nanopartículas dispersas nesse meio. Contudo, essa menor repulsão eletrostática experimentada pelas nanopartículas de sílica na água de baixa salinidade não induziu uma maior agregação das nanopartículas nesse fluido dispersante, conforme revelaram os resultados de tamanho de partícula. Essa constatação aponta que forças não-DLVO conhecidas como forças de hidratação cumprem um importante papel na estabilização das nanopartículas de sílica em meio aquoso.

A despeito do caráter promissor da aplicação de nanofluidos na Recuperação Avançada de Petróleo, ainda restam muitas lacunas na compreensão dos efeitos interfaciais das nanopartículas, bem como no entendimento das complexas interações existentes no próprio sistema óleo-salmoura-rocha encontrado em reservatórios de petróleo. Em vista disso, são oferecidas a seguir algumas sugestões para trabalhos futuros envolvendo o tema desta dissertação:

- Funcionalizar as nanopartículas de sílica com surfactantes de diferentes cargas superficiais a fim de se investigar o impacto desse procedimento na estabilidade do nanofluido, na tensão interfacial óleo-água e na molhabilidade da superfície rochosa;

- Avaliar o impacto de diferentes tempos de sonicação dos nanofluidos no tamanho das nanopartículas;
- Realizar caracterizações superficiais das nanopartículas;
- Preparar nanofluidos com diversas salinidades para se determinar a concentração crítica de sal a ser adotada para se evitar migração de finos causada pela água de baixa salinidade e, concomitantemente, obter o maior benefício possível desse fluido aquoso para a recuperação de óleo;
- Analisar a composição superficial da rocha após o processo de envelhecimento e após a exposição aos nanofluidos;
- Realizar as medições de tensão interfacial e ângulo de contato em condições de pressão e temperatura análogas às existentes em um reservatório de petróleo;
- Empregar nos experimentos óleo brutos com diferentes composições químicas;
- Avaliar o desempenho dos nanofluidos na recuperação de óleo por meio de testes de embebição espontânea e/ou forçada.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-RAOUF, M. E.-S. **Crude Oil Emulsions - Composition Stability and Characterization**. InTech, 2012.
- ABHISHEK, R.; HAMOUDA, A. A. Effect of Various Silica Nanofluids: Reduction of Fines Migrations and Surface Modification of Berea Sandstone. **Applied Sciences**, v. 7, n. 12, 2017.
- ABHISHEK, R.; HAMOUDA, A. A.; ABDULHAMEED, F. M. Adsorption kinetics and enhanced oil recovery by silica nanoparticles in sandstone. **Petroleum Science and Technology**, v. 37, n. 12, p. 1363–1369, 2019.
- ABHISHEK, R.; HAMOUDA, A. A.; MURZIN, I. Adsorption of silica nanoparticles and its synergistic effect on fluid/rock interactions during low salinity flooding in sandstones. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 555, p. 397–406, 2018.
- ADAMS, L. K.; LYON, D. Y.; ALVAREZ, P. J. J. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions. **Water Research**, v. 40, n. 19, p. 3527–3532, 2006.
- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry Of Surfaces**. 6th. ed. Wiley-Interscience, 1997.
- AGHAJANZADEH, M. R. *et al.* Wettability modification of oil-wet carbonate reservoirs using silica-based nanofluid: An experimental approach. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 178, p. 700–710, 2019.
- AHMED, T. H. **Reservoir Engineering Handbook**. 4th. ed. Gulf Professional Publishing, 2010.
- AL-ANSSARI, S. *et al.* Wettability alteration of oil-wet carbonate by silica nanofluid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 461, p. 435–442, 2016.
- AL-ANSSARI, S. *et al.* Wettability of nanofluid-modified oil-wet calcite at reservoir conditions. **Fuel**, v. 211, p. 405–414, 2018.
- ALI, J. A. *et al.* Recent advances in application of nanotechnology in chemical enhanced oil recovery: Effects of nanoparticles on wettability alteration, interfacial tension

reduction, and flooding. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 4, p. 1371–1383, 2018.

ALNARABIJI, M. S.; HUSEIN, M. M. Application of bare nanoparticle-based nanofluids in enhanced oil recovery. **Fuel**, v. 267, 2020.

ALOTAIBI, M. B.; NASRALLA, R. A.; NASR-EL-DIN, H. A. Wettability Studies Using Low-Salinity Water in Sandstone Reservoirs. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, v. 14, n. 06, p. 713–725, 2011.

ALROUDHAN, A.; VINOGRADOV, J.; JACKSON, M. D. Zeta Potential of Intact Natural Limestone: Impact of Potential-Determining Ions Ca, Mg and SO₄. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 493, p. 83–98, 2016.

ALVARADO, V.; MANRIQUE, E. **Enhanced Oil Recovery: Field Planning and Development Strategies**. Gulf Professional Publishing, 2010.

ANDERSON, W. G. Wettability Literature Survey – Part 5: The Effects of Wettability on Relative Permeability. **Journal of Petroleum Technology**, v. 39, n. 11, p. 1453–1468, 1987.

AUSTAD, T. *et al.* **Seawater as IOR Fluid in Fractured Chalk**. 2005 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. 2005.

AUSTAD, T. *et al.* Seawater in Chalk: An EOR and Compaction Fluid. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, v. 11, n. 04, p. 648–654, 2008.

AUSTAD, T.; REZAEIDOUST, A.; PUNTERVOLD, T. **Chemical Mechanism of Low Salinity Water Flooding in Sandstone Reservoirs**. 2010 SPE Improved Oil Recovery Symposium. 2010.

BALASUBRAMANIAN, G.; SEN, S.; PURI, I. K. Shear viscosity enhancement in water-nanoparticle suspensions. **Physics Letters A**, v. 376, n. 6–7, p. 860–863, 2012.

BAYAT, A. E. *et al.* Impact of Metal Oxide Nanoparticles on Enhanced Oil Recovery from Limestone Media at Several Temperatures. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 10, p. 6255–6266, 2014.

BAYAT, A. E. *et al.* Transport and retention of engineered Al₂O₃, TiO₂, and SiO₂ nanoparticles through various sedimentary rocks. **Scientific Reports**, v. 5, 2015.

BEHRENS, S. H.; GRIER, D. G. The charge of glass and silica surfaces. **Journal of Chemical Physics**, v. 115, n. 14, p. 6716–6721, 2001.

BERGNA, H. E.; ROBERTS, W. O. **Colloidal Silica: Fundamentals and Applications**. CRC Press, 2006.

BOUSSOUR, S. *et al.* **Oil Recovery by Low Salinity Brine Injection: Laboratory Results on Outcrop and Reservoir Cores**. 2009 SPE Annual Technical Conference and Exhibition. 2009.

BRADY, P. V. *et al.* Electrostatics and the Low Salinity Effect in Sandstone Reservoirs. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 2, p. 666–677, 2015.

BRADY, P. V.; KRUMHANSL, J. L. A surface complexation model of oil-brine-sandstone interfaces at 100°C: Low salinity waterflooding. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 81, p. 171–176, 2012.

BRADY, P. V.; KRUMHANSL, J. L.; MARINER, P. E. **Surface Complexation Modeling for Improved Oil Recovery**. Eighteenth SPE Improved Oil Recovery Symposium. 2012.

BROWN, R. J. S.; FATT, I. **Measurements of Fractional Wettability of Oil Fields' Rocks By The Nuclear Magnetic Relaxation Method**. 31st Annual Fall Meeting of the Petroleum Branch of AIME. 1956.

BUCKLEY, J. S.; LIU, Y. Some mechanisms of crude oil/brine/solid interactions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 20, p. 155–160, 1998.

BUCKLEY, J. S.; LIU, Y.; MONSTERLEET, S. Mechanisms of Wetting Alteration by Crude Oils. **SPE Journal**, v. 3, n. 01, p. 54–61, 1998.

BUCKLEY, J. S.; TAKAMURA, K.; MORROW, N. R. Influence of Electrical Surface Charges on the Wetting Properties of Crude Oils. **SPE Reservoir Engineering**, v. 4, n. 03, p. 332–340, 1989.

BURDICK, G. M.; BERMAN, N. S.; BEAUDOIN, S. P. Hydrodynamic particle removal from surfaces. **Thin Solid Films**, v. 488, n. 1–2, p. 116–123, 2005.

BUSIREDDY, C.; RAO, D. N. **Application of DLVO Theory to Characterize Spreading in Crude oil-Brine-Rock Systems**. 2004 SPE/DOE Fourteenth Symposium on Improved Oil Recovery. 2004.

BUTT, H.-J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and Chemistry of Interfaces**. Wiley-VCH, 2003.

CHEN, L. *et al.* Zeta potential of limestone in a large range of salinity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 450, n. 1, p. 1–8, 2014.

CHENGARA, A. *et al.* Spreading of nanofluids driven by the structural disjoining pressure gradient. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 1, p. 192–201, 2004.

CHERAGHIAN, G.; HENDRANINGRAT, L. A review on applications of nanotechnology in the enhanced oil recovery part B: effects of nanoparticles on flooding. **International Nano Letters**, v. 6, p. 1–10, 2016a.

CHERAGHIAN, G.; HENDRANINGRAT, L. A review on applications of nanotechnology in the enhanced oil recovery part A: effects of nanoparticles on interfacial tension. **International Nano Letters**, v. 6, p. 129–138, 2016b.

CIVAN, F. **Reservoir Formation Damage: Fundamentals, Modeling, Assessment, and Mitigation**. 3rd. ed. Gulf Professional Publishing, 2015.

CORREDOR, L.; MAINI, B.; HUSEIN, M. **Improving Polymer Flooding by Addition of Surface Modified Nanoparticles**. SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition. 2018.

CRAIG, V. S. J.; CUI, J.; BRAZIER, T. G. On the surface tension of electrolyte solutions. In: **Aqua Incognita: Why Ice Floats on Water and Galileo 400 Years on**. Connor Court Publishing Pty Ltd, 2014.

CRUZ, F. A., 2019, *Flow visualization of silica nanofluid injection for Enhanced Oil Recovery in a micromodel based on well-sorted grain-size porous media*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DAKE, L. P. **Fundamentals of Reservoir Engineering**. 1st. ed. Elsevier, 1983.

DE ALMEIDA, D. G. *et al.* Biosurfactants: Promising molecules for petroleum biotechnology advances. **Frontiers in Microbiology**, v. 7, 31 out. 2016.

DEHAGHANI, A. H. S.; DANESHFAR, R. How much would silica nanoparticles enhance the performance of low-salinity water flooding? **Petroleum Science**, v. 16, p. 591–605, 2019.

DONALDSON, E. C.; ALAM, W. **Wettability**. Gulf Publishing Company, 2008.

DOS SANTOS FRANCISCO, A. D.; GRASSESCHI, D.; NASCIMENTO, R. S. V. Wettability alteration of oil-wet carbonate rocks by chitosan derivatives for application in enhanced oil recovery. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 13, 2021.

DREXLER, S. G., 2018, *Study of the fluid-fluid and rock-fluid interactions: Impact of dissolved CO₂ on the interfacial tension and wettability for the Brazilian Pre-Salt scenario*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DUFFY, T. S. *et al.* Experimentation and modeling of surface chemistry of the silica-water interface for low salinity waterflooding at elevated temperatures. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 570, p. 233–243, 2019.

EBRAHIM, T. *et al.* Performance of low-salinity water flooding for enhanced oil recovery improved by SiO₂ nanoparticles. **Petroleum Science**, v. 16, p. 357–365, 2019.

EL-DIASTY, A. I.; ALY, A. M. **Understanding the Mechanism of Nanoparticles Applications in Enhanced Oil Recovery**. SPE North Africa Technical Conference and Exhibition. 2015.

FARHANGIAN, H. *et al.* The application of nanofluids for recovery of asphaltenic oil. **Petroleum Science and Technology**, v. 36, n. 4, p. 287–292, 2018.

FAROOQ, U. *et al.* Surface Characterization of Model, Outcrop, and Reservoir Samples in Low Salinity Aqueous Solutions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 519–531, 2011.

FAROOQ, U. *et al.* Electrophoretic Measurements of Crude Oil Fractions Dispersed in Aqueous Solutions of Different Ionic Compositions-Evaluation of the Interfacial Charging Mechanisms. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 34, n. 10, p. 1376–1381, 2013.

FATHI, S. J.; AUSTAD, T.; STRAND, S. “Smart water” as a Wettability Modifier in Chalk: The Effect of Salinity and Ionic Composition. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2514–2519, 2010.

FERREIRA FILHO, V. J. M. **Gestão de Operações e Logística na Produção de Petróleo: Fundamentos, Metodologia e Modelos Quantitativos**. 1^a ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2016.

FRIJTERS, S.; GÜNTHER, F.; HARTING, J. Effects of nanoparticles and surfactant on droplets in shear flow. **Soft Matter**, v. 8, n. 24, p. 6542–6556, 2012.

GANZER, L.; REINICKE, K. M. Enhanced Oil Recovery. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2017. p. 1–57.

GEETHA, S. J.; BANAT, I. M.; JOSHI, S. J. Biosurfactants: Production and potential applications in microbial enhanced oil recovery (MEOR). **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 14, p. 23–32, 1 abr. 2018.

GREEN, D. W.; WILLHITE, G. P. **Enhanced Oil Recovery**. 2nd. ed. Society of Petroleum Engineers, 2018.

GUN'KO, V. M. *et al.* Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 91, n. 1, p. 1–112, 2001.

GUZMAN, K. A. D.; FINNEGAN, M. P.; BANFIELD, J. F. Influence of Surface Potential on Aggregation and Transport of Titania Nanoparticles. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 24, p. 7688–7693, 2006.

HASSANALI, A. A.; SINGER, S. J. Model for the Water-Amorphous Silica Interface: The Undissociated Surface. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 38, p. 11181–11193, 2007.

HENDRANINGRAT, L.; LI, S.; TORSÆTER, O. A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 111, p. 128–138, 2013a.

HENDRANINGRAT, L.; LI, S.; TORSÆTER, O. **A Coreflood Investigation of Nanofluid Enhanced Oil Recovery in Low-Medium Permeability Berea Sandstone.** SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. 2013b.

HENDRANINGRAT, L.; TORSÆTER, O. Effects of the Initial Rock Wettability on Silica-Based Nanofluid-Enhanced Oil Recovery Processes at Reservoir Temperatures. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 10, p. 6228–6241, 2014.

HENDRANINGRAT, L.; TORSÆTER, O. A study of water chemistry extends the benefits of using silica-based nanoparticles on enhanced oil recovery. **Applied Nanoscience**, v. 6, p. 83–95, 2016.

HIEMSTRA, T.; DE WIT, J. C. M.; VAN RIEMSDIJK, W. H. Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/Solution Interface of (Hydr)oxides: A New Approach: II. Application to Various Important (Hydr)oxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 133, n. 1, p. 105–117, 1989.

HIRASAKI, G. J. Wettability: Fundamentals and Surface Forces. **SPE Formation Evaluation**, v. 6, n. 02, p. 217–226, 1991.

HONARPOUR, M.; KOEDERITZ, L.; HARVEY, A. H. **Relative Permeability of Petroleum Reservoirs.** CRC Press, 1986.

HOO, C. M. *et al.* A comparison of atomic force microscopy (AFM) and dynamic light scattering (DLS) methods to characterize nanoparticle size distributions. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, p. 89–96, 2008.

HOSSEINI, E. *et al.* Experimental investigation of the effect of dispersed silica and alumina nanoparticles on oil-aqueous phase interfacial tension. **Petroleum Science and Technology**, v. 37, n. 13, p. 1485–1494, 2019.

HOTZE, E. M.; PHENRAT, T.; LOWRY, G. V. Nanoparticle Aggregation: Challenges to Understanding Transport and Reactivity in the Environment. **Journal of Environmental Quality**, v. 39, n. 6, p. 1909–1924, 2010.

HUNTER, R. J. **Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications.** Academic Press, 1981.

- JAAFAR, M. Z.; NASIR, A. M.; HAMID, M. F. Measurement of Isoelectric Point of Sandstone and Carbonate Rock for Monitoring Water Encroachment. **Journal of Applied Sciences**, v. 14, n. 23, p. 3349–3353, 2014.
- JERIBI, M. *et al.* Adsorption Kinetics of Asphaltenes at Liquid Interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 256, n. 2, p. 268–272, 2002.
- JR. CRAIG, F. F. **The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding**. Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, 1971.
- JÚNIOR, J. A. A.; BALDO, J. B. The Behavior of Zeta Potential of Silica Suspensions. **New Journal of Glass and Ceramics**, v. 4, n. 2, p. 29–37, 2014.
- KANJ, M. Y.; RASHID, MD. H.; GIANNELIS, E. P. **Industry First Field Trial of Reservoir Nanoagents**. SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference. 2011.
- KAZEMZADEH, Y. *et al.* Review on application of nanoparticles for EOR purposes: A critical review of the opportunities and challenges. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 2, p. 237–246, 2019.
- KHALIL, M. *et al.* Advanced nanomaterials in oil and gas industry: Design, application and challenges. **Applied Energy**, v. 191, p. 287–310, 2017.
- KHILAR, K. C.; FOGLER, H. S. The Existence of a Critical Salt Concentration for Particle Release. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 101, n. 1, p. 214–224, 1984.
- KISSA, E. **Dispersions: Characterization, Testing, and Measurement**. CRC Press, 1999.
- KO, S.; HUH, C. Use of nanoparticles for oil production applications. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 172, p. 97–114, 2019.
- KOTHARI, N. *et al.* **Application of Ferrofluid for Enhanced Surfactant Flooding in EOR**. SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition. 2010.
- KUMAR, S. *et al.* Interfacial Interaction of Cationic Surfactants and Its Effect on Wettability Alteration of Oil-Wet Carbonate Rock. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 4, p. 2846–2857, 2016.

LAGER, A. *et al.* **Low Salinity Oil Recovery - An Experimental Investigation.** International Symposium of the Society of Core Analysts. 2006.

LAKE, L. W. **Enhanced Oil Recovery.** Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1989.

LASHKARBOLOOKI, M.; AYATOLLAHI, S.; RIAZI, M. The Impacts of Aqueous Ions on Interfacial Tension and Wettability of an Asphaltenic-Acidic Crude Oil Reservoir during Smart Water Injection. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, n. 11, p. 3624–3634, 2014.

LEPORCHER, E. M. *et al.* **Multiphase transportation: hydrate plugging prevention through crude oil natural surfactants.** 1998 SPE Annual Technical Conference and Exhibition. 1998.

LEVERETT, M. C. Capillary Behavior in Porous Solids. **Transactions of the AIME**, v. 142, n. 01, p. 152–169, 1941.

LI, S. *et al.* **Silica Nanoparticles Suspension for Enhanced Oil Recovery: Stability Behavior and Flow Visualization.** SPE Europec featured at 80th EAGE Conference and Exhibition. 2018.

LI, S.; HENDRANINGRAT, L.; TORSÆTER, O. **Improved Oil Recovery by Hydrophilic Silica Nanoparticles Suspension: 2-Phase Flow Experimental Studies.** International Petroleum Technology Conference. 2013.

LI, S.; TORSÆTER, O. **An Experimental Investigation of EOR Mechanisms for Nanoparticles Fluid in Glass Micromodel.** International Symposium of the Society of Core Analysts. 2014.

LIGTHELM, D. J. *et al.* **Novel Waterflooding Strategy by Manipulation of Injection Brine Composition.** 2009 SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition. 2009.

LIN, D. *et al.* Fate and Transport of Engineered Nanomaterials in the Environment. **Journal of Environmental Quality**, v. 39, n. 6, p. 1896–1908, 2010.

MA, H.; LUO, M.; DAI, L. L. Influences of surfactant and nanoparticle assembly on effective interfacial tensions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 16, p. 2207–2213, 2008.

- MAGHZI, A. *et al.* Monitoring wettability alteration by silica nanoparticles during water flooding to heavy oils in five-spot systems: A pore-level investigation. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 40, p. 168–176, 2012.
- MAHANI, H. *et al.* Electrokinetics of Carbonate/Brine Interface in Low-Salinity Waterflooding: Effect of Brine Salinity, Composition, Rock Type, and pH on ζ -Potential and a Surface-Complexation Model. **SPE Journal**, v. 22, n. 1, 2016.
- MANSOURI, M.; NAKHAEI, A.; POURAFSHARY, P. Effect of SiO₂ nanoparticles on fines stabilization during low salinity water flooding in sandstones. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 174, p. 637–648, 2018.
- MCGUIRE, P. L. *et al.* **Low Salinity Oil Recovery: An Exciting New EOR Opportunity for Alaska's North Slope**. 2005 SPE Western Regional Meeting. 2005.
- METIN, C. O. *et al.* Stability of aqueous silica nanoparticle dispersions. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, p. 839–850, 2011.
- MIKOLAJCZYK, A. *et al.* Zeta Potential (ζ) for Metal Oxide Nanoparticles: A Predictive Model Developed by Nano-QSPR Approach. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 7, p. 2400–2407, 2015.
- MIRANDA, C. R.; DE LARA, L. S.; TONETTO, B. C. **Stability and Mobility of Functionalized Silica Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery Applications**. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference. 2012.
- MONFARED, A. D. *et al.* Potential Application of Silica Nanoparticles for Wettability Alteration of Oil-Wet Calcite: A Mechanistic Study. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 5, p. 3947–3961, 2016.
- MORROW, N. R. Wettability and Its Effect on Oil Recovery. **Journal of Petroleum Technology**, v. 42, n. 12, p. 1476–1484, 1990.
- MURRAY, H. H. Applied clay mineralogy today and tomorrow. **Clay Minerals**, v. 34, n. 1, p. 39–49, 1999.
- MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. 2nd. ed. John Wiley & Sons, 1999.

- MYINT, P. C.; FIROOZABADI, A. Thin liquid films in improved oil recovery from low-salinity brine. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 20, n. 2, p. 105–114, 2015.
- NAIR, R. R. *et al.* Membrane Performance Analysis for Smart Water Production for Enhanced Oil Recovery in Carbonate and Sandstone Reservoirs. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 4, p. 4988–4995, 2018.
- NASRALLA, R. A.; NASR-EL-DIN, H. A. Double-Layer Expansion: Is It a Primary Mechanism of Improved Oil Recovery by Low-Salinity Waterflooding? **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, v. 17, n. 01, p. 49–59, 2014.
- NASSAR, N. N.; AL-JABARI, M. E.; HUSEIN, M. M. **Removal of asphaltenes from heavy oil by nickel nano and micro particle adsorbents**. Proceedings of the IASTED International Conference. 2008.
- NEGIN, C.; ALI, S.; XIE, Q. Application of nanotechnology for enhancing oil recovery – A review. **Petroleum**, v. 2, n. 4, p. 324–333, 2016.
- NICOLINI, J. V.; FERRAZ, H. C.; BORGES, C. P. Effect of seawater ionic composition modified by nanofiltration on enhanced oil recovery in Berea sandstone. **Fuel**, v. 203, p. 222–232, 2017.
- OGOLO, N. A.; OLAFUYI, O. A.; ONYEKONWU, M. O. **Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles**. SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition. 2012.
- OLAJIRE, A. A. Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges. **Energy**, v. 77, 2014.
- OLAYIWOLA, S. O.; DEJAM, M. A comprehensive review on interaction of nanoparticles with low salinity water and surfactant for enhanced oil recovery in sandstone and carbonate reservoirs. **Fuel**, v. 241, p. 1045–1057, 1 abr. 2019.
- ORGANIZATION OF THE PETROLEUM EXPORTING COUNTRIES (OPEC). **OPEC's World Oil Outlook 2021**. Disponível em: <<https://wo.opec.org/chapter.php?chapterNr=206&tableID=181>>. Acesso em: 13 jan. 2022.

ORTEGA, D. S.; KIM, H.; JAMES, L. **Wettability Alteration and Interactions between Silicon Dioxide (SiO₂) Nanoparticles and Reservoir Minerals in Standard Cores Mimicking Hebron Field Conditions for Enhanced Oil Recovery**. IOR 2017 - 19th European Symposium on Improved Oil Recovery. 2017.

POTEAU, S. *et al.* Influence of pH on Stability and Dynamic Properties of Asphaltenes and Other Amphiphilic Molecules at the Oil-Water Interface. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 4, p. 1337–1341, 2005.

PUNTERVOLD, T.; STRAND, S.; AUSTAD, T. Water Flooding of Carbonate Reservoirs: Effects of a Model Base and Natural Crude Oil Bases on Chalk Wettability. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 3, p. 1606–1616, 2007.

RAVERA, F. *et al.* Effect of Nanoparticles on the Interfacial Properties of Liquid/Liquid and Liquid/Air Surface Layers. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 39, p. 19543–19551, 2006.

REZAEIDOUST, A. *et al.* Smart Water as Wettability Modifier in Carbonate and Sandstone: A Discussion of Similarities/Differences in the Chemical Mechanisms. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 9, p. 4479–4485, 2009.

REZK, M. Y.; ALLAM, N. K. Impact of Nanotechnology on Enhanced Oil Recovery: A Mini-Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 36, p. 16287–16295, 2019.

ROBERTSON, E. P. **Low-Salinity Waterflooding To Improve Oil Recovery-Historical Field Evidence**. 2007 SPE Annual Technical Conference and Exhibition. 2007.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. John Wiley & Sons, 2004.

ROSTAMI, P. *et al.* Enhanced oil recovery using silica nanoparticles in the presence of salts for wettability alteration. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 41, n. 3, p. 402–413, 2019.

ROUSTAEI, A.; BAGHERZADEH, H. Experimental investigation of SiO₂ nanoparticles on enhanced oil recovery of carbonate reservoirs. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 5, p. 27–33, 2015.

SADATSHOJAEI, E. *et al.* Effects of low-salinity water coupled with silica nanoparticles on wettability alteration of dolomite at reservoir temperature. **Petroleum Science and Technology**, v. 34, n. 15, p. 1345–1351, 2016.

SADATSHOJAEI, E. *et al.* The impacts of silica nanoparticles coupled with low-salinity water on wettability and interfacial tension: Experiments on a carbonate core. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 41, n. 8, p. 1159–1173, 2020.

SADEQI-MOQADAM, M.; RIAHI, S.; BAHRAMIAN, A. An investigation into the electrical behavior of oil/water/reservoir rock interfaces: The implication for improvement in wettability prediction. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 490, p. 268–282, 2016.

SALATHIEL, R. A. Oil Recovery by Surface Film Drainage In Mixed-Wettability Rocks. **Journal of Petroleum Technology**, v. 25, n. 10, p. 1216–1224, 1973.

SANAEI, A.; SEPEHRNOORI, K. **Implication of Oil/Brine/Rock Surface Interactions in Modeling Modified Salinity Waterflooding in Carbonate and Sandstone Reservoirs**. 2018 SPE Annual Technical Conference and Exhibition. 2018.

SARAFZADEH, P. *et al.* Modification of rock/fluid and fluid/fluid interfaces during MEOR processes, using two biosurfactant producing strains of *Bacillus stearothermophilus* SUCPM#14 and *Enterobacter cloacae*: A mechanistic study. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 117, p. 457–465, 2014.

SASAKI, S.; MAEDA, H. Electrostatic Effect on the Hydration Layer of Colloidal Silica Particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 167, n. 1, p. 146–149, 1994.

SCHOBERT, H. H. **Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels**. Cambridge University Press, 2013.

SCHRAMM, L. L. **Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**. Cambridge University Press, 2000.

- SEFIANE, K.; SKILLING, J.; MACGILLIVRAY, J. Contact line motion and dynamic wetting of nanofluid solutions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 138, n. 2, p. 101–120, 2008.
- SHABIB-ASL, A.; AYOUB, M. A.; ELRAIES, K. A. **Laboratory Investigation into Wettability Alteration by different Low Salinity Water Compositions in Sandstone Rock**. SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition. 2015.
- SHAH, R. D. **Application of Nanoparticle Saturated Injectant Gases for EOR of Heavy Oils**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. 2009.
- SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4th. ed. Butterworth-Heinemann, 1992.
- SHENG, J. J. **Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice**. Burlington, MA: Gulf Professional Publishing, 2011.
- SHENG, J. J. Critical review of low-salinity waterflooding. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 120, p. 216–224, 2014.
- SHI, Q. *et al.* Characterization of Heteroatom Compounds in a Crude Oil and Its Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes (SARA) and Non-basic Nitrogen Fractions Analyzed by Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2545–2553, 2010.
- SINGH, S. N.; PATIL, U. K. Evaluation of Non Micronized Piroxicam SEDDS Formulation. **Journal of Pharmaceutical Research & Clinical Practice**, v. 4, n. 3, p. 6–16, 2014.
- SJÖBLOM, J. *et al.* Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100–102, p. 399–473, 2003.
- SORBIE, K. S. **Polymer-Improved Oil Recovery**. Springer Science+Business Media, 1991.
- SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 5th. ed. CRC Press, 2014.

STOSUR, G. J. *et al.* **The Alphabet Soup of IOR, EOR and AOR: Effective Communication Requires a Definition of Terms.** SPE International Improved Oil Recovery Conference in Asia Pacific. 2003.

STRAND, S.; PUNTERVOLD, T.; AUSTAD, T. Water based EOR from clastic oil reservoirs by wettability alteration: A review of chemical aspects. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 146, p. 1079–1091, 2016.

SUN, X. *et al.* Application of Nanoparticles in Enhanced Oil Recovery: A Critical Review of Recent Progress. **Energies**, v. 10, n. 3, 2017.

TAKEYA, M. *et al.* Predicting the electrokinetic properties of the crude oil/brine interface for enhanced oil recovery in low salinity water flooding. **Fuel**, v. 235, p. 822–831, 2019.

TANG, G.-Q.; MORROW, N. R. Influence of brine composition and fines migration on crude oil/brine/rock interactions and oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 24, p. 99–111, 1999.

TANTRA, R.; SCHULZE, P.; QUINCEY, P. Effect of nanoparticle concentration on zeta-potential measurement results and reproducibility. **Particuology**, v. 8, n. 3, p. 279–285, 2010.

TAYLOR, M. *et al.* Picoliter Water Contact Angle Measurement on Polymers. **Langmuir**, v. 23, n. 13, p. 6875–6878, 2007.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** 2^a ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

TORSÆTER, O.; ABTAHI, M. **Experimental Reservoir Engineering Laboratory Work Book.** Norwegian University of Science and Technology, 2003.

UMAR, A. A. *et al.* A Review of Petroleum Emulsions and Recent Progress on Water-in-Crude Oil Emulsions Stabilized by Natural Surfactants and Solids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 165, p. 673–690, 2018.

VATANPARAST, H.; JAVADI, A.; BAHRAMIAN, A. Silica nanoparticles cationic surfactants interaction in water-oil system. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 521, p. 221–230, 2017.

- WANG, L. *et al.* The study of thermal stability of the SiO₂ powders with high specific surface area. **Materials Chemistry and Physics**, v. 57, n. 3, p. 260–263, 1999.
- WASAN, D.; NIKOLOV, A.; KONDIPARTY, K. The wetting and spreading of nanofluids on solids: Role of the structural disjoining pressure. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 16, n. 4, p. 344–349, 2011.
- WEBB, K. J.; BLACK, C. J. J.; AL-AJEEL, H. **Low Salinity Oil Recovery - Log-Inject-Log**. SPE 13th Middle East Oil Show & Conference. 2003.
- WEBB, K. J.; BLACK, C. J. J.; TJETLAND, G. **A Laboratory Study Investigating Methods for Improving Oil Recovery in Carbonates**. International Petroleum Technology Conference. 2005.
- WEISSENBORN, P. K.; PUGH, R. J. Surface Tension of Aqueous Solutions of Electrolytes: Relationship with Ion Hydration, Oxygen Solubility, and Bubble Coalescence. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 184, n. 2, p. 550–563, 1996.
- WORDEN, R. H.; MORAD, S. **Quartz Cementation in Sandstones**. Blackwell Science, 2000.
- WORDEN, R. H.; MORAD, S. Clay minerals in sandstones: controls on formation, distribution and evolution. In: WORDEN, R. H.; MORAD, S. (Eds.). . **Clay Mineral Cements in Sandstones**. Blackwell Publishing, 2003. p. 3–41.
- WU, L.; ZHANG, J.; WATANABE, W. Physical and chemical stability of drug nanoparticles. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 63, n. 6, p. 456–469, 2011.
- XIE, Q. *et al.* Ions tuning water flooding experiments and interpretation by thermodynamics of wettability. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 124, p. 350–358, 2014.
- XU, D. *et al.* Mechanisms of imbibition enhanced oil recovery in low permeability reservoirs: Effect of IFT reduction and wettability alteration. **Fuel**, v. 244, p. 110–119, 2019.
- YAZHGUR, P. A. *et al.* Dynamic properties of mixed nanoparticle/surfactant adsorption layers. **Soft Matter**, v. 9, n. 12, p. 3305–3314, 2013.

YOUSSEF, M. I. *et al.* Silica nanofluid flooding for enhanced oil recovery in sandstone rocks. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 1, p. 105–110, 2018.

YU, J. *et al.* **Transport Study of Nanoparticles for Oilfield Application**. SPE International Conference on Oilfield Scale. 2010.

YU, W.; XIE, H. A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 2012.

ZALLAGHI, M.; KHARRAT, R.; HASHEMI, A. Improving the microscopic sweep efficiency of water flooding using silica nanoparticles. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 8, n. 1, p. 259–269, 2018.

ZHANG, P.; AUSTAD, T. Wettability and oil recovery from carbonates: Effects of temperature and potential determining ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 279, p. 179–187, 2006.

ZHANG, P.; TWEHEYO, M. T.; AUSTAD, T. Wettability alteration and improved oil recovery by spontaneous imbibition of seawater into chalk: Impact of the potential determining ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , and SO_4^{2-} . **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 301, n. 1–3, p. 199–208, 2007.

ZHANG, T. *et al.* Investigation of Nanoparticle Adsorption During Transport in Porous Media. **SPE Journal**, v. 20, n. 04, p. 667–677, 2015.

ZHANG, Y. *et al.* Stability of commercial metal oxide nanoparticles in water. **Water Research**, v. 42, n. 8–9, p. 2204–2212, 2008.

ZHANG, Y.; XIE, X.; MORROW, N. R. **Waterflood Performance by Injection of Brine With Different Salinity for Reservoir Cores**. 2007 SPE Annual Technical Conference and Exhibition. 2007.

ZHURAVLEV, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 173, n. 1–3, p. 1–38, 2000.

APÊNDICE

As Figuras 37 a 44 apresentam as distribuições de tamanho das nanopartículas de sílica contidas nos nanofluidos que foram obtidas **logo após a sonicação das amostras**, sendo informado também o índice de polidispersão (PdI) médio das distribuições obtidas.

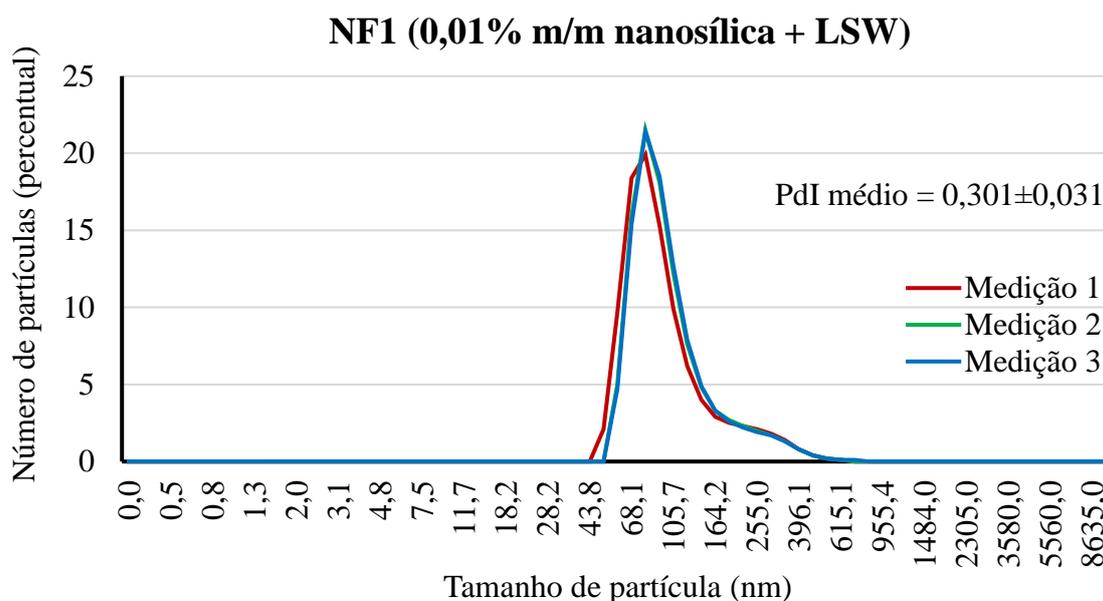


Figura 37 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF1 que foram realizadas logo após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

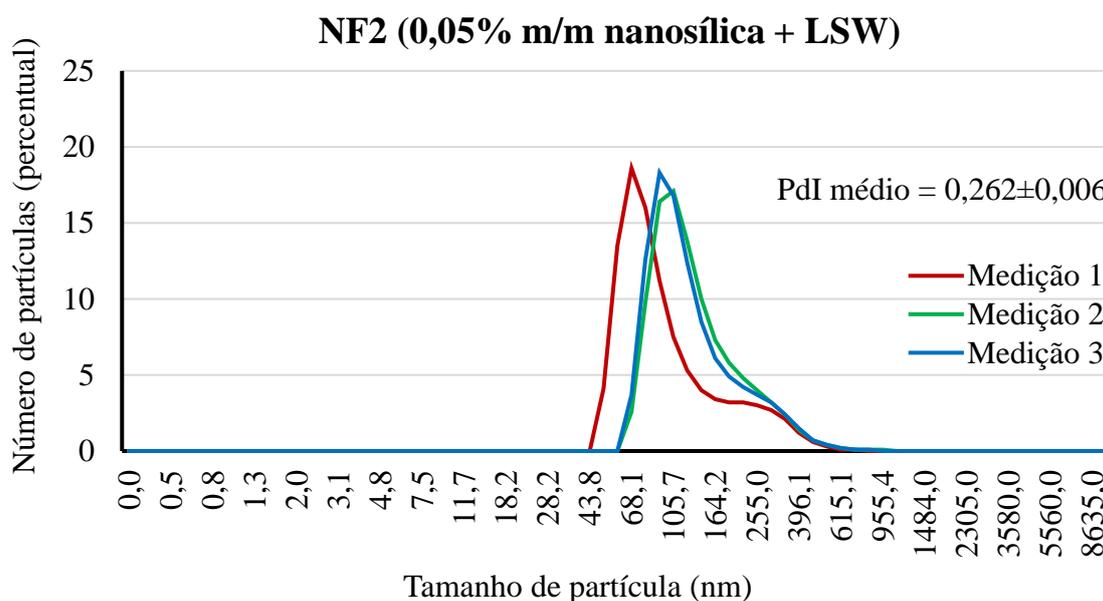


Figura 38 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF2 que foram realizadas logo após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

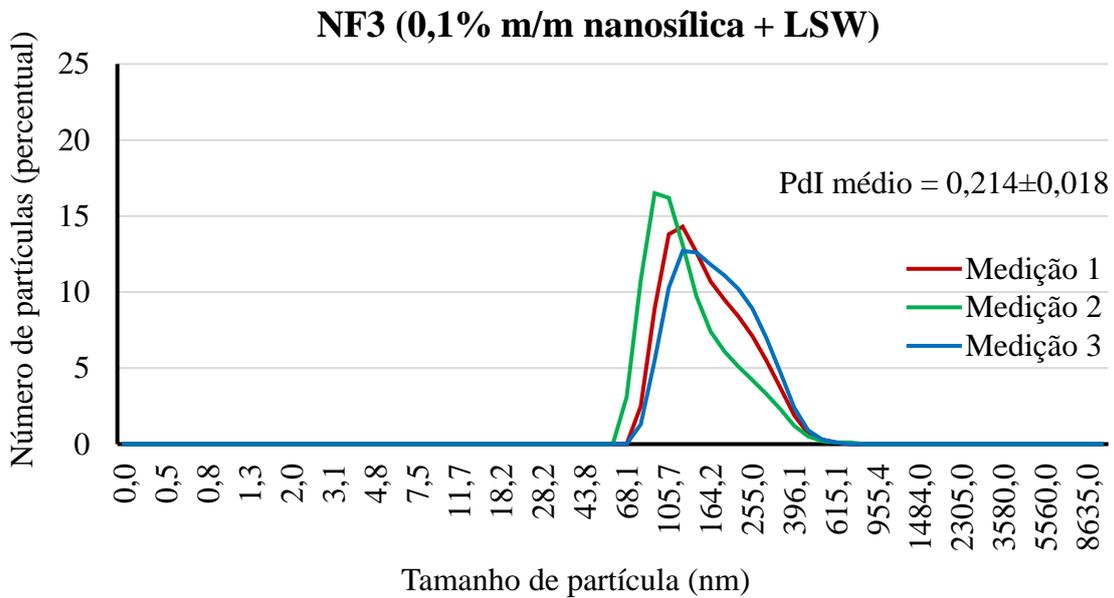


Figura 39 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF3 que foram realizadas logo após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

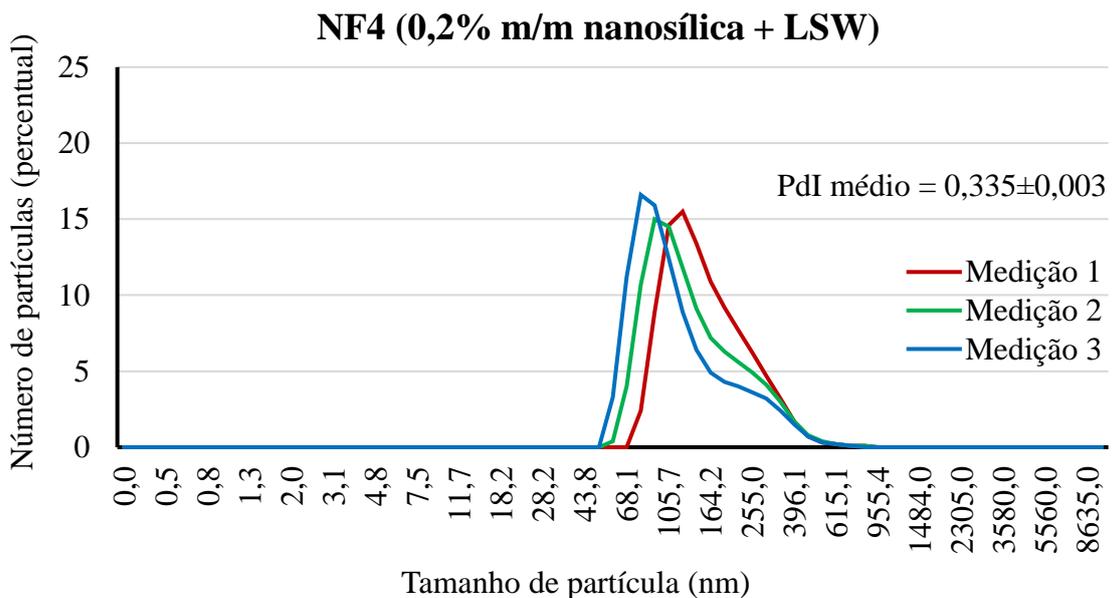


Figura 40 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF4 que foram realizadas logo após a sonicação

da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

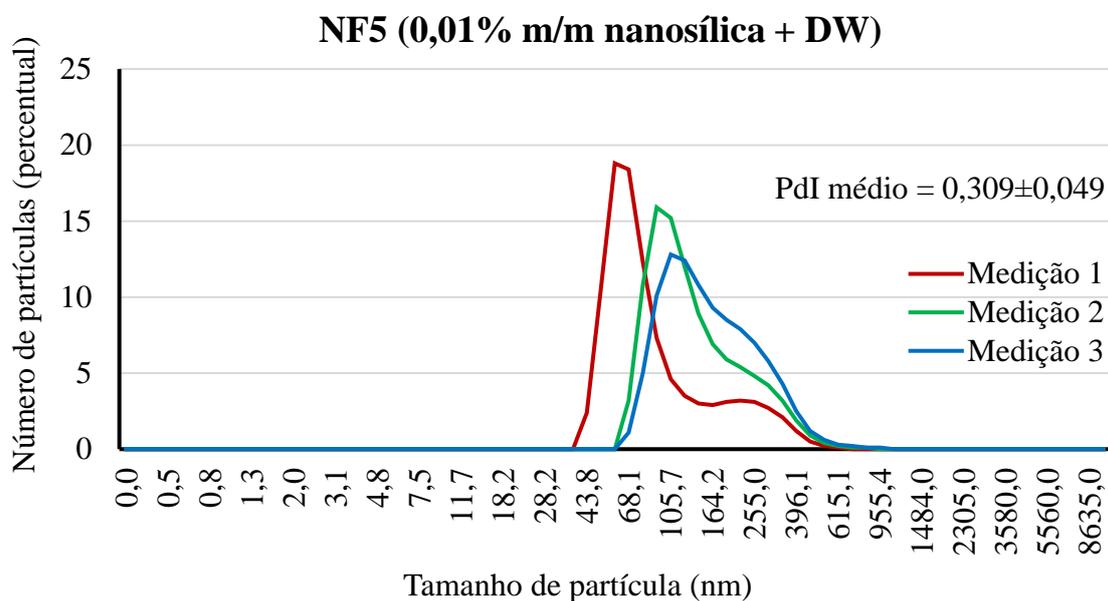


Figura 41 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF5 que foram realizadas logo após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

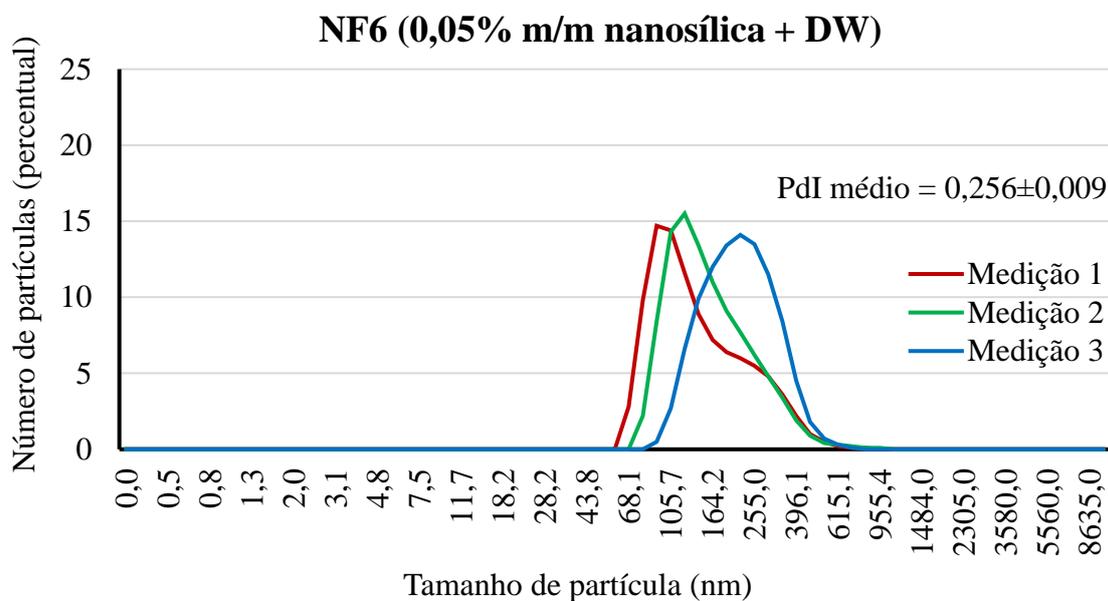


Figura 42 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF6 que foram realizadas logo após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

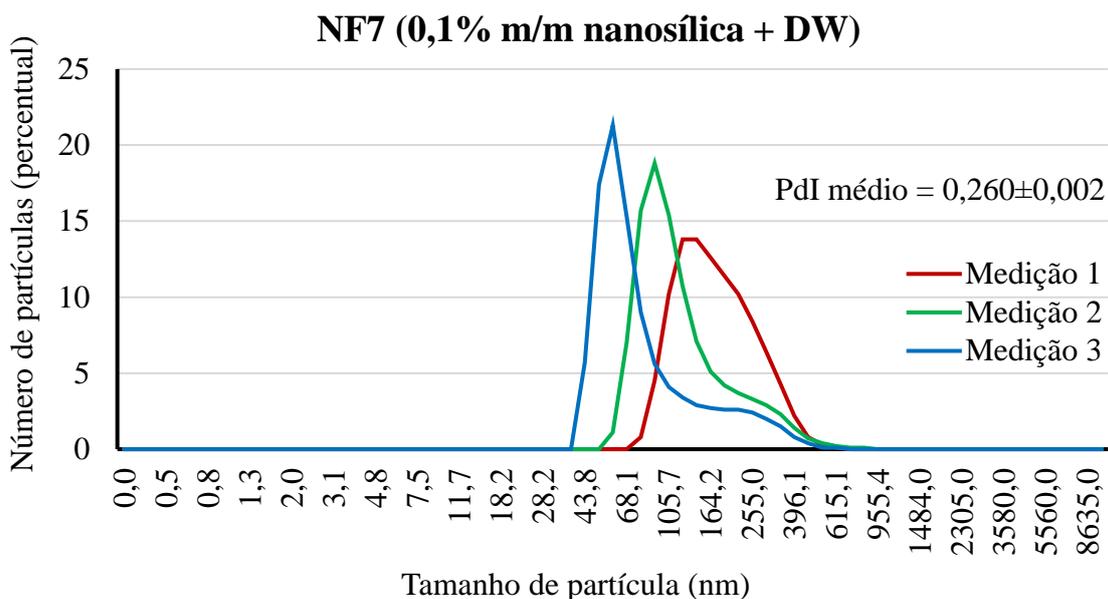


Figura 43 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF7 que foram realizadas logo após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

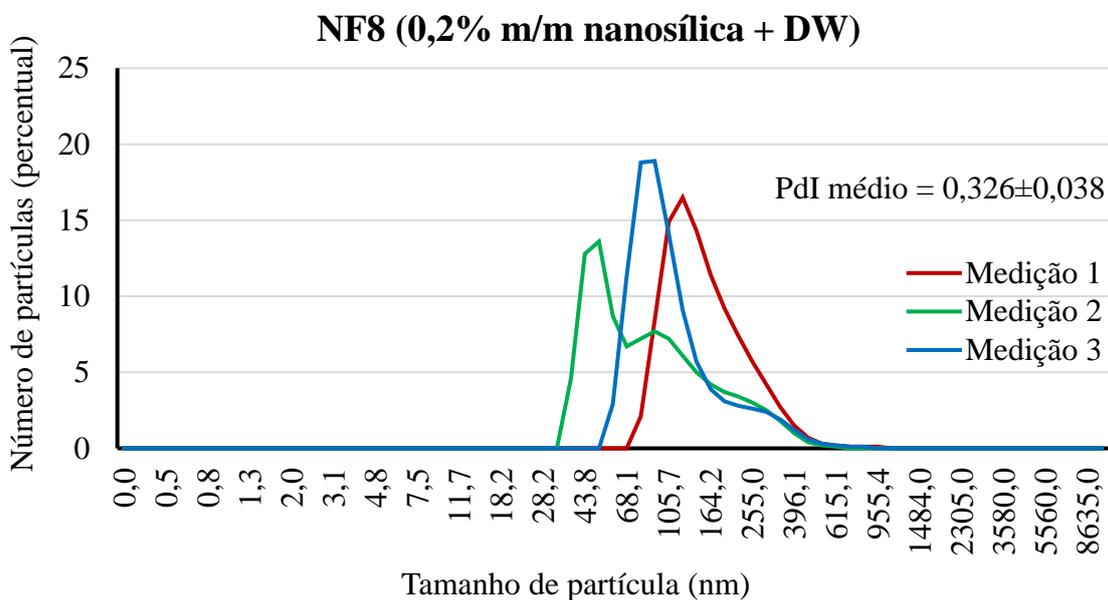


Figura 44 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF8 que foram realizadas logo após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

As Figuras 45 a 52 apresentam as distribuições de tamanho das nanopartículas de sílica contidas nos nanofluidos que foram obtidas **uma semana após a sonicação das amostras**, sendo informado também o índice de polidispersão (PdI) médio das distribuições obtidas.

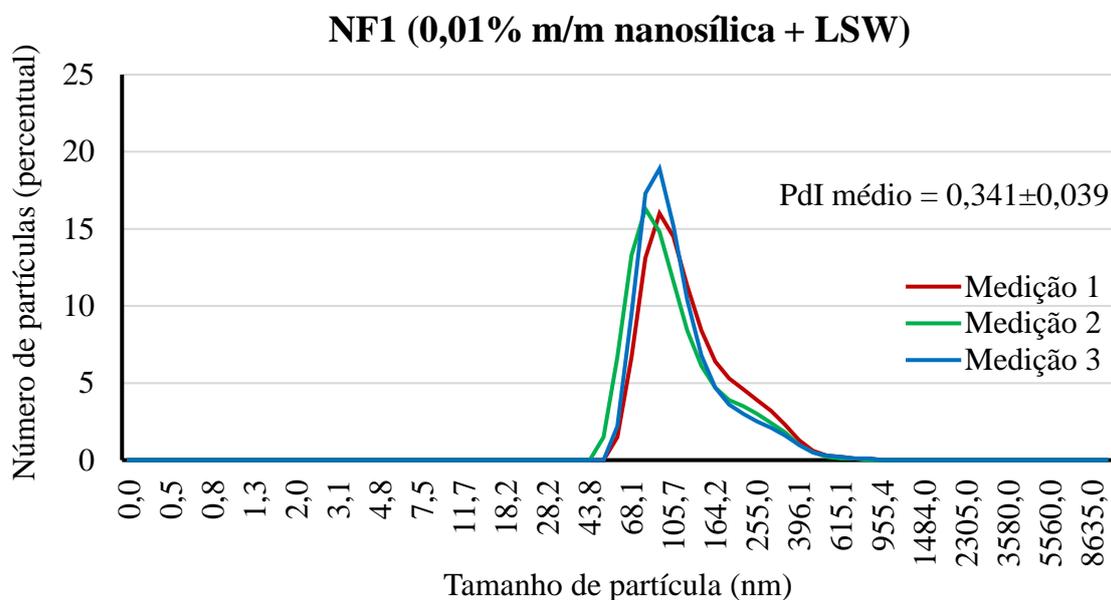


Figura 45 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF1 que foram realizadas uma semana após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

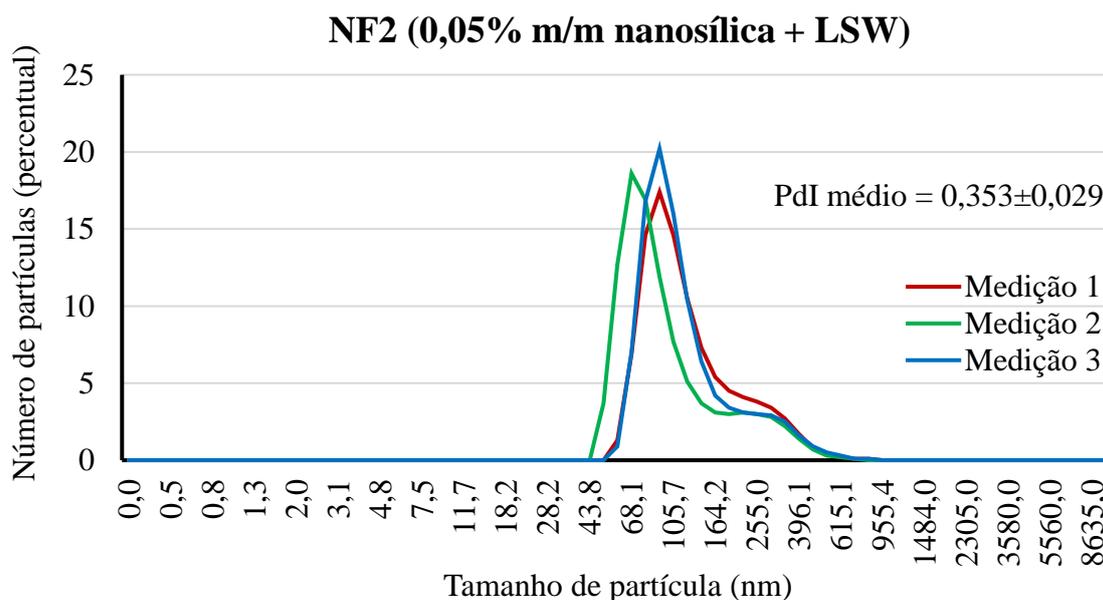


Figura 46 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF2 que foram realizadas uma semana após a

sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

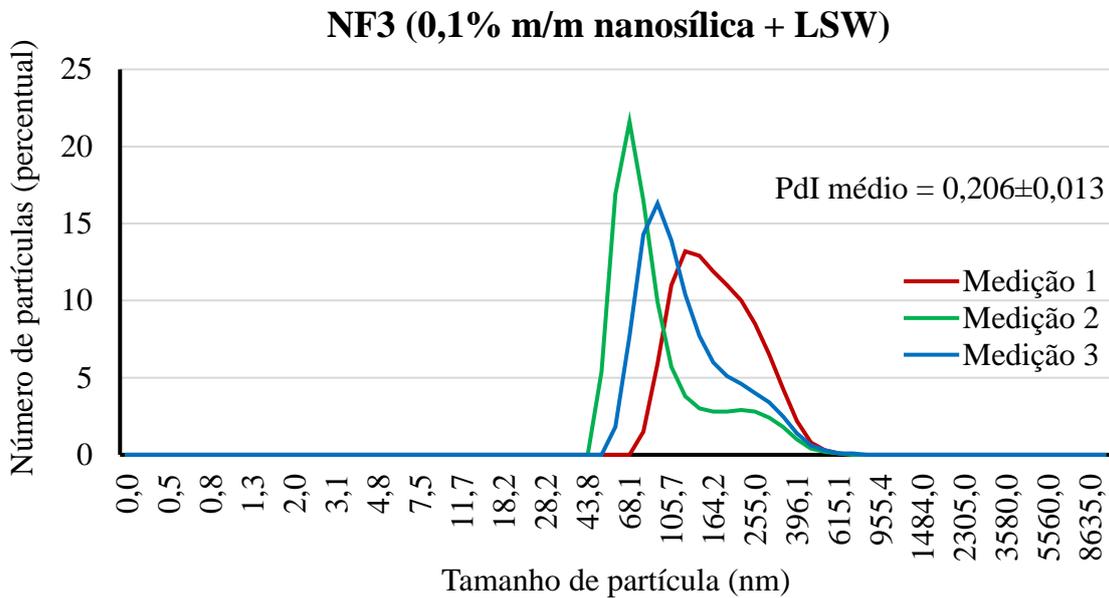


Figura 47 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF3 que foram realizadas uma semana após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

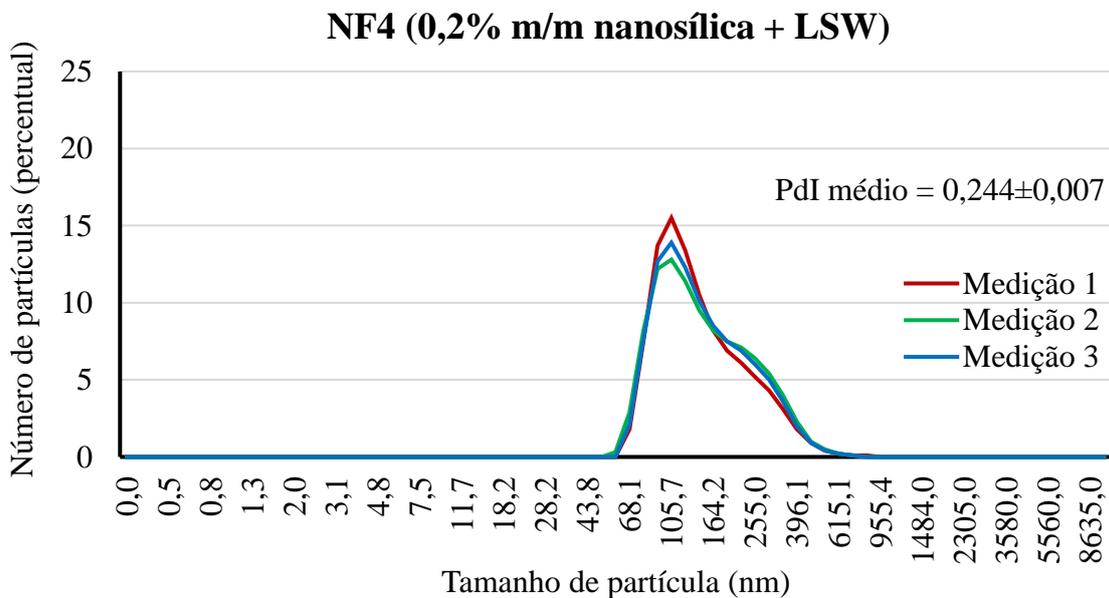


Figura 48 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF4 que foram realizadas uma semana após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

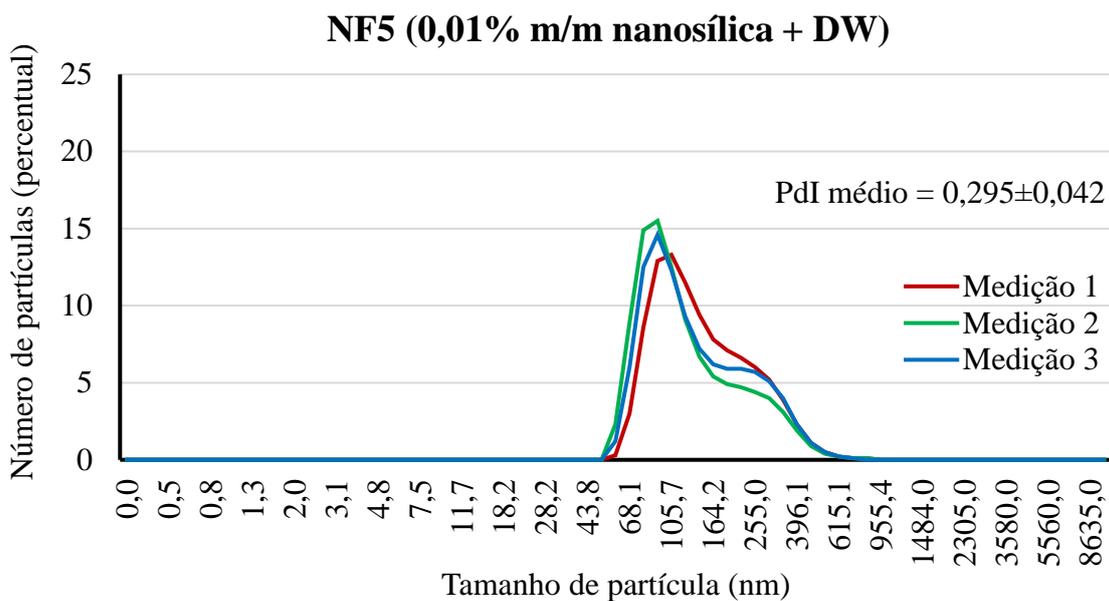


Figura 49 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF5 que foram realizadas uma semana após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

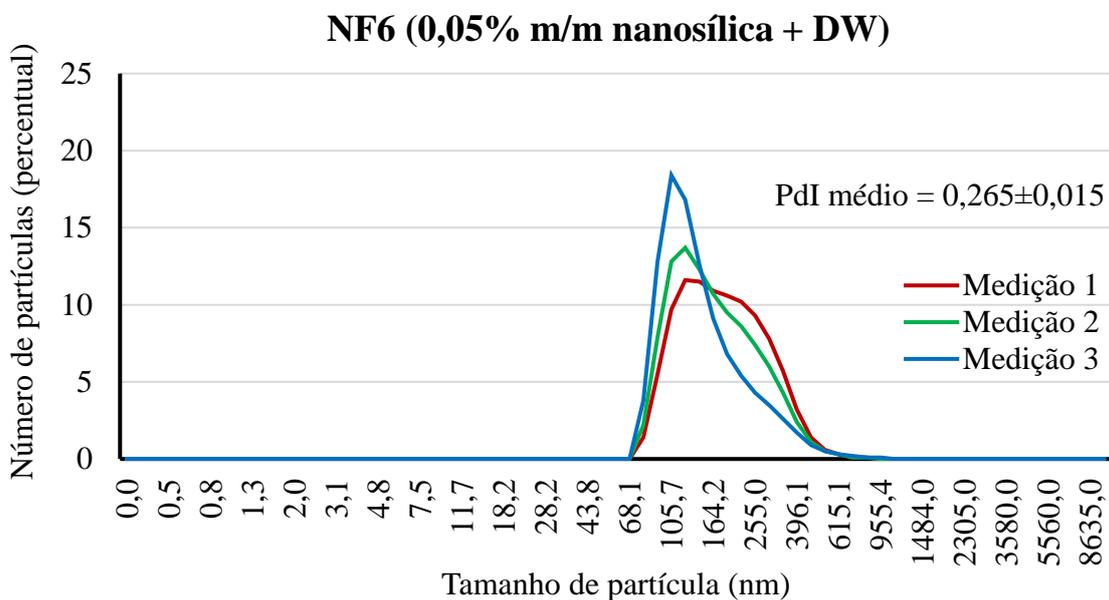


Figura 50 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF6 que foram realizadas uma semana após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

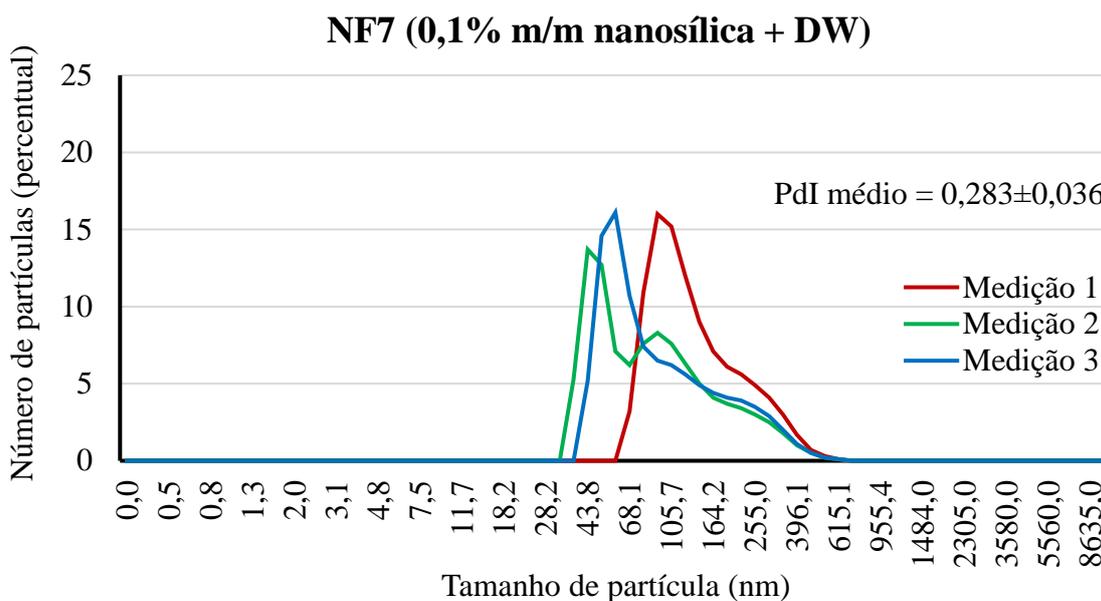


Figura 51 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF7 que foram realizadas uma semana após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

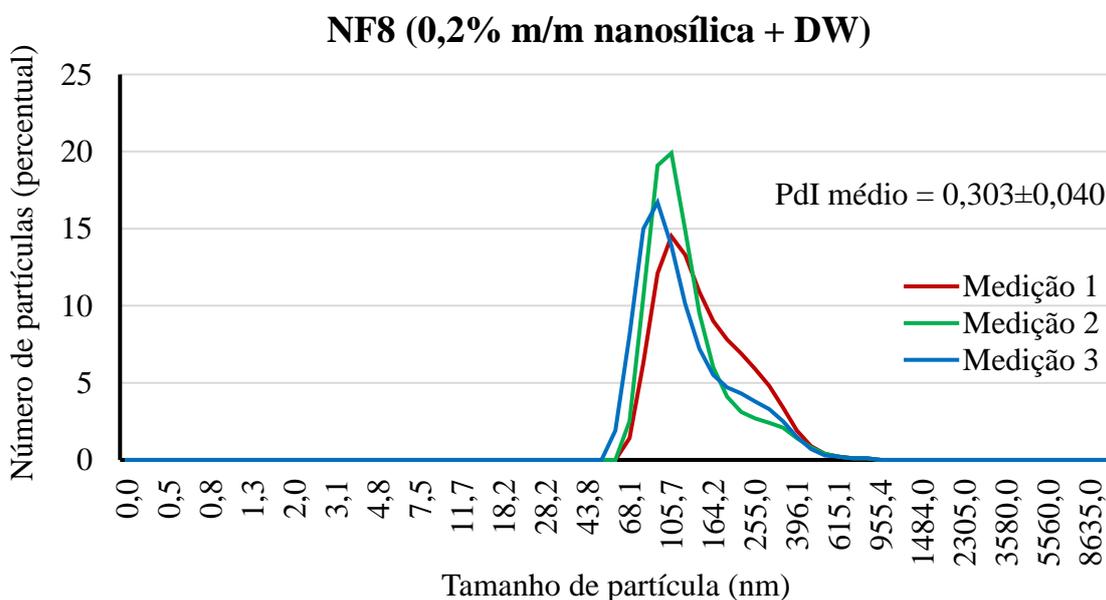


Figura 52 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF8 que foram realizadas uma semana após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

As Figuras 53 a 60 apresentam as distribuições de tamanho das nanopartículas de sílica contidas nos nanofluidos que foram obtidas **duas semanas após a sonicação das**

amostras, sendo informado também o índice de polidispersão (PDI) médio das distribuições obtidas.

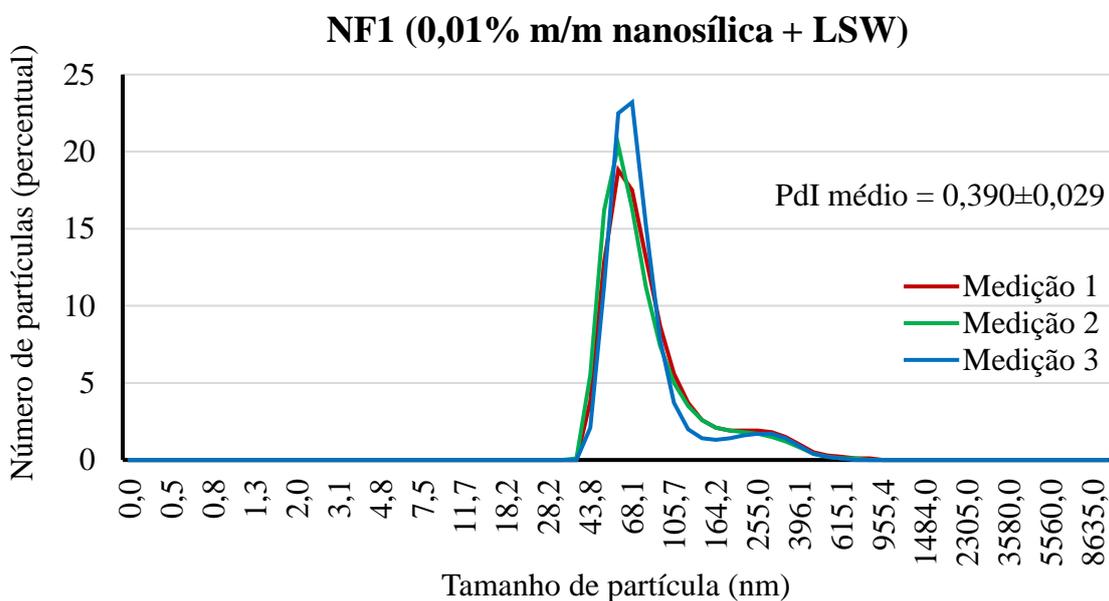


Figura 53 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF1 que foram realizadas duas semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PDI) médio das três distribuições obtidas.

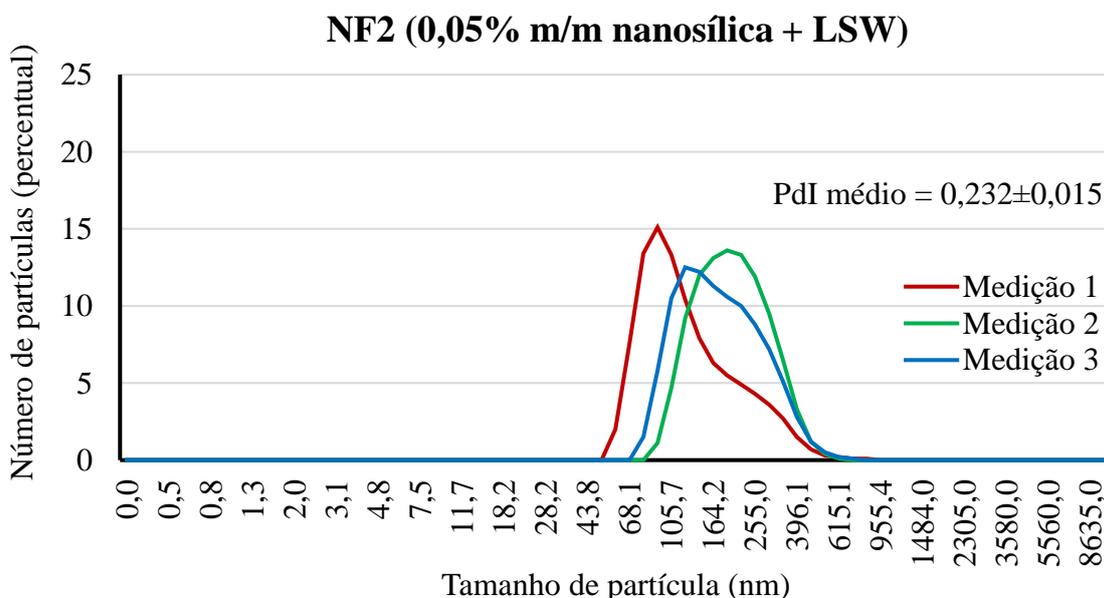


Figura 54 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF2 que foram realizadas duas semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PDI) médio das três distribuições obtidas.

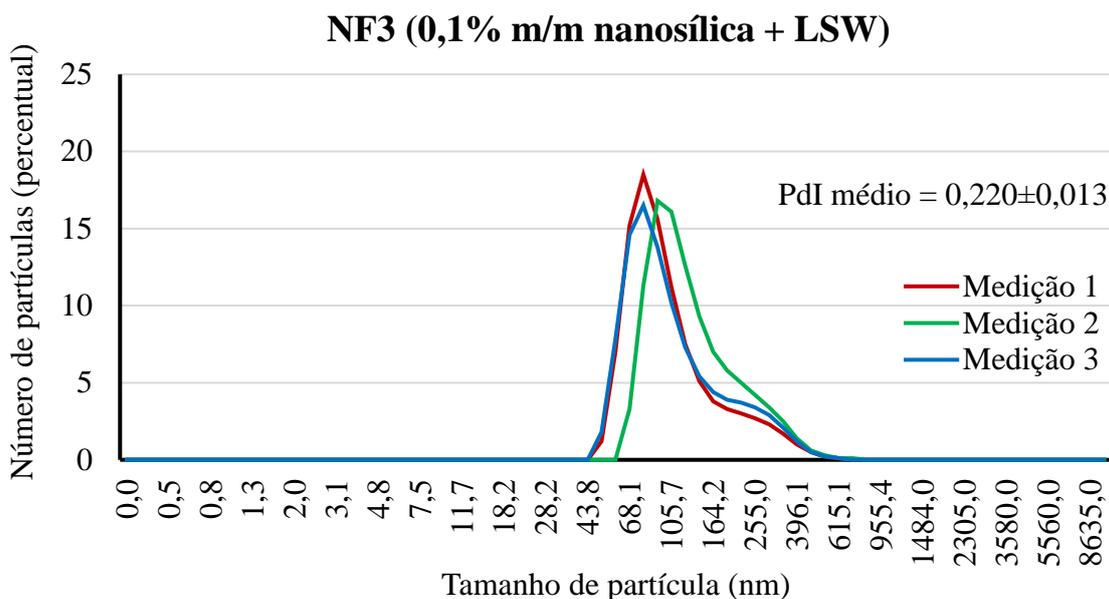


Figura 55 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF3 que foram realizadas duas semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

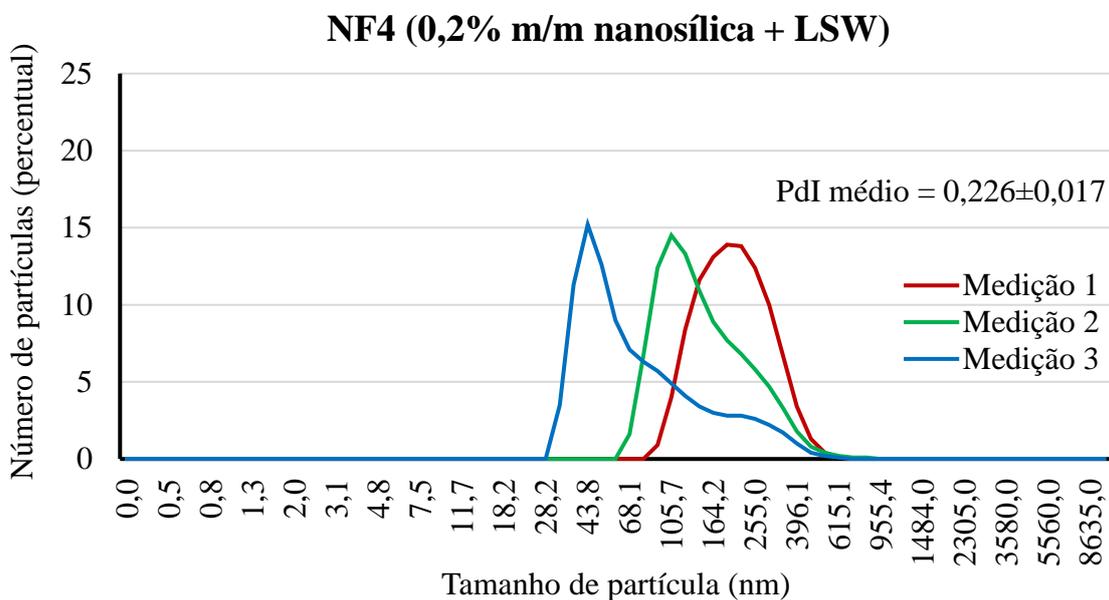


Figura 56 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF4 que foram realizadas duas semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

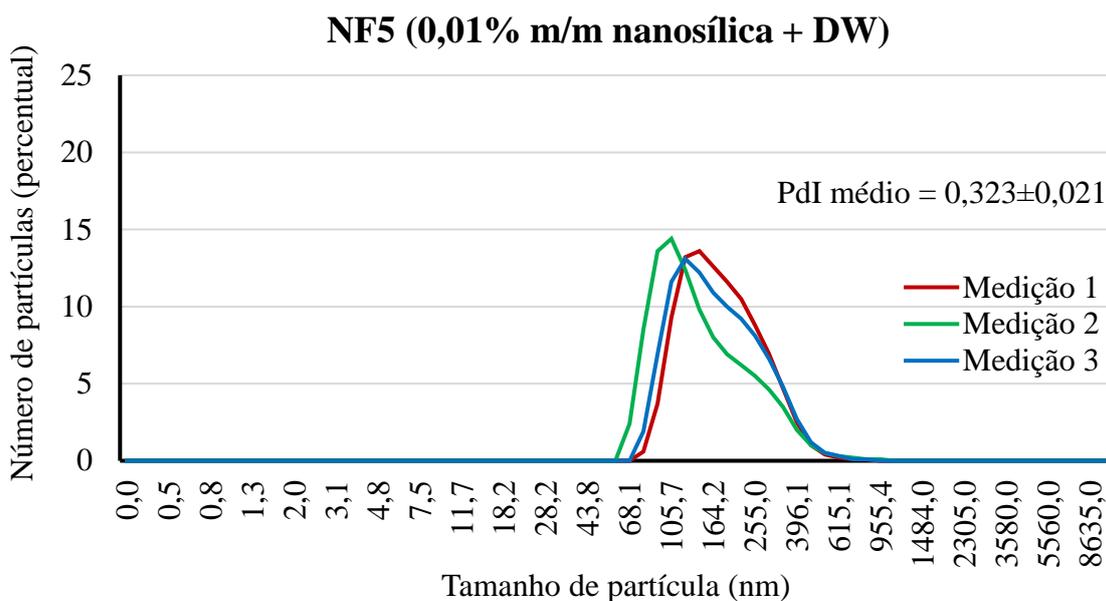


Figura 57 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF5 que foram realizadas duas semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

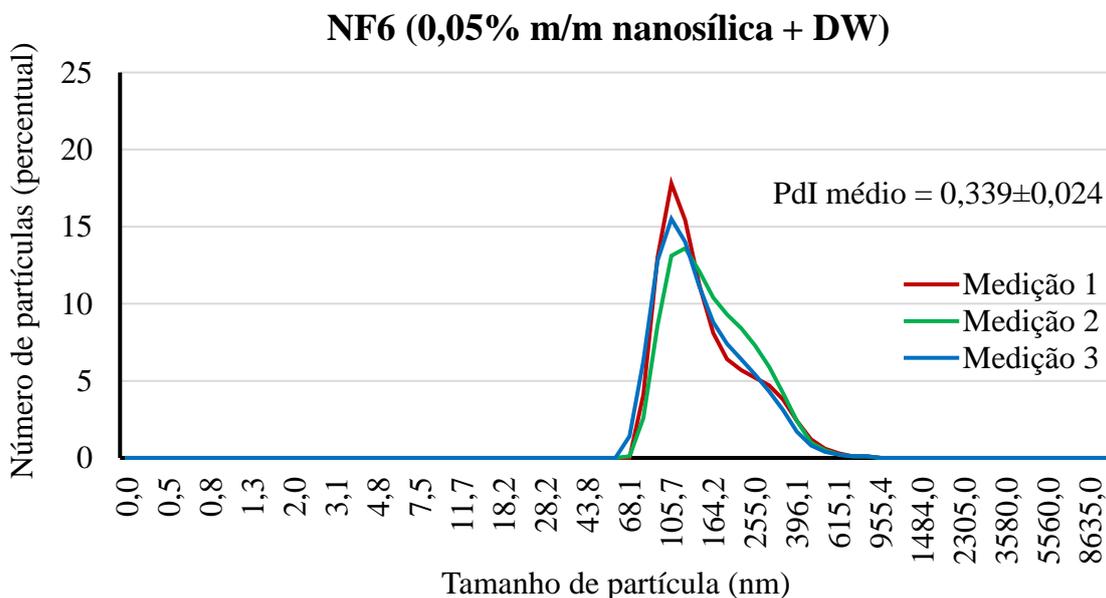


Figura 58 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF6 que foram realizadas duas semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

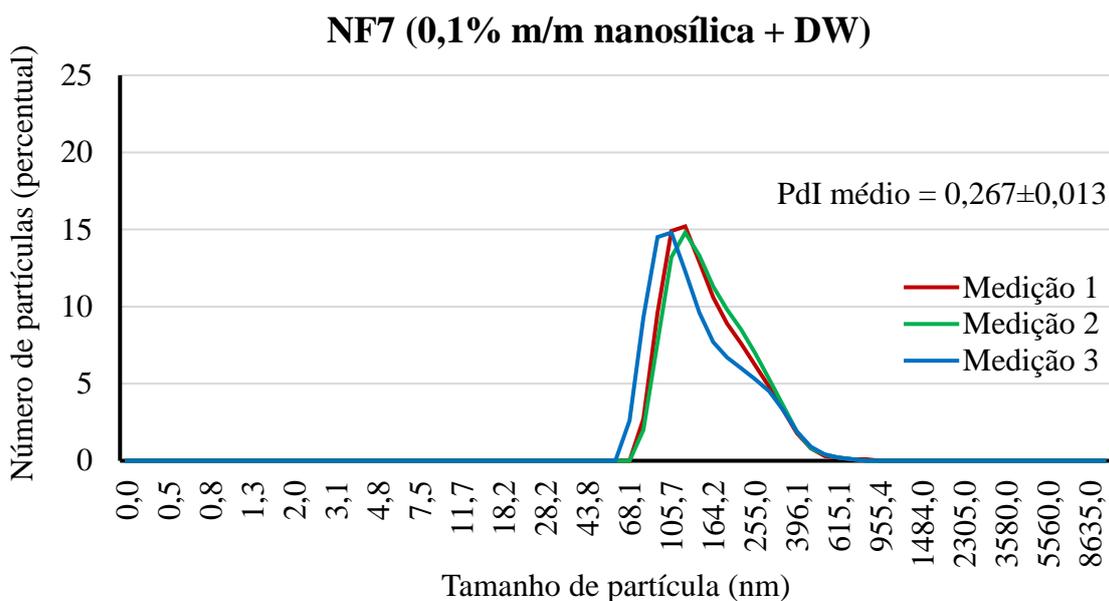


Figura 59 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF7 que foram realizadas duas semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

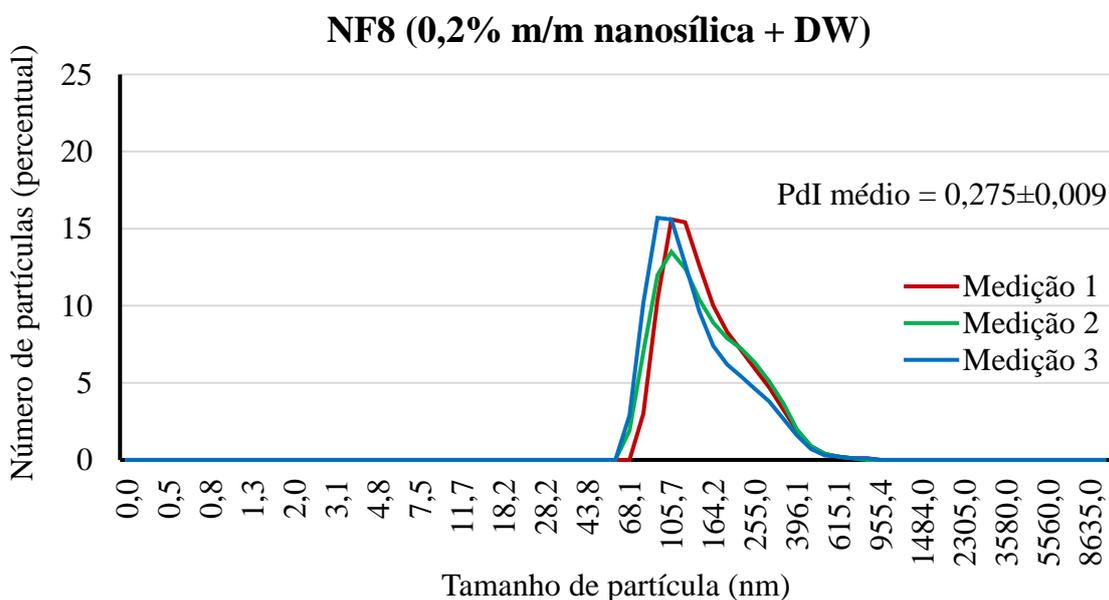


Figura 60 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF8 que foram realizadas duas semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

As Figuras 61 a 68 apresentam as distribuições de tamanho das nanopartículas de sílica contidas nos nanofluidos que foram obtidas **três semanas após a sonicação das**

amostras, sendo informado também o índice de polidispersão (PdI) médio das distribuições obtidas.

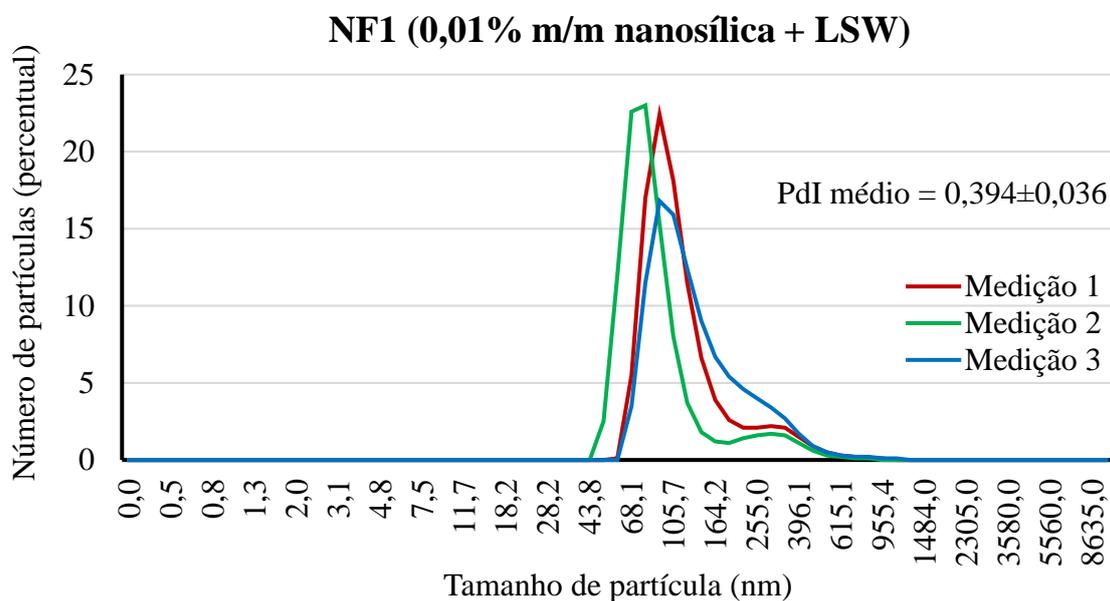


Figura 61 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF1 que foram realizadas três semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

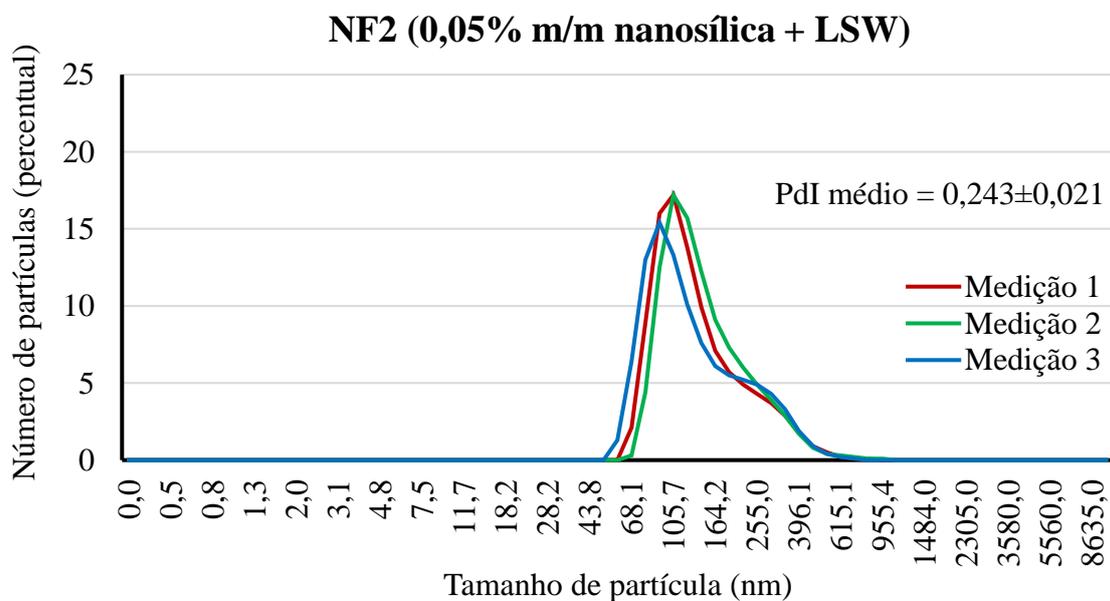


Figura 62 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF2 que foram realizadas três semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

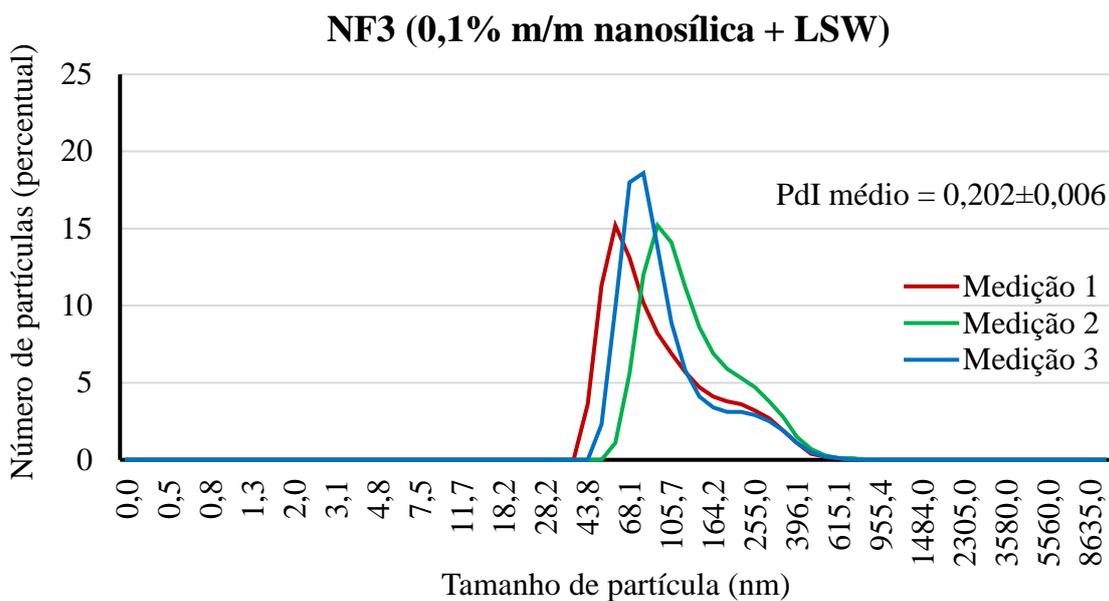


Figura 63 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF3 que foram realizadas três semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

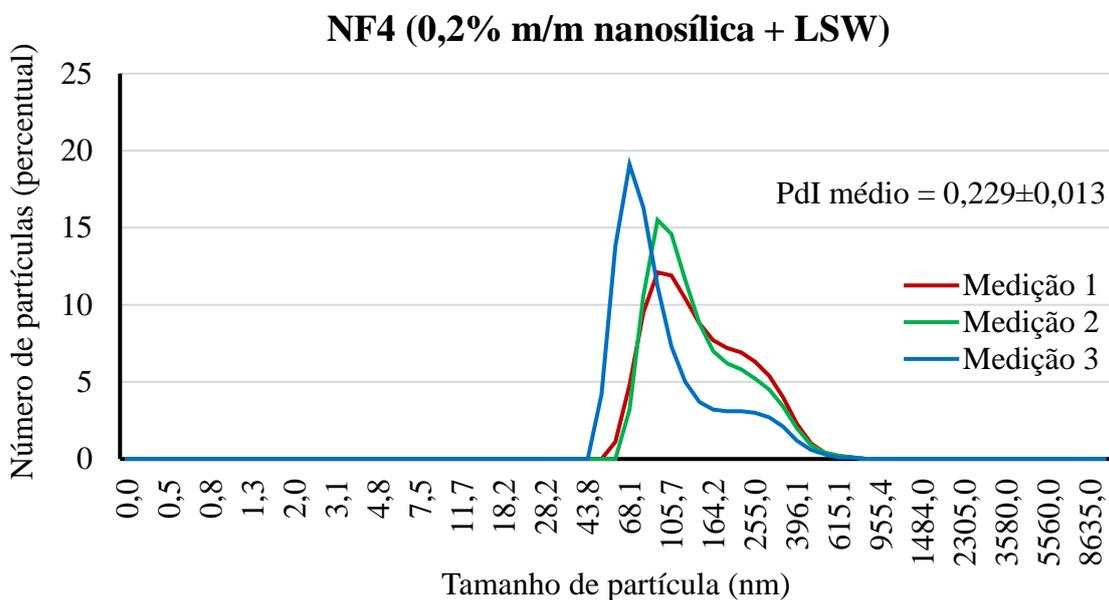


Figura 64 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF4 que foram realizadas três semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

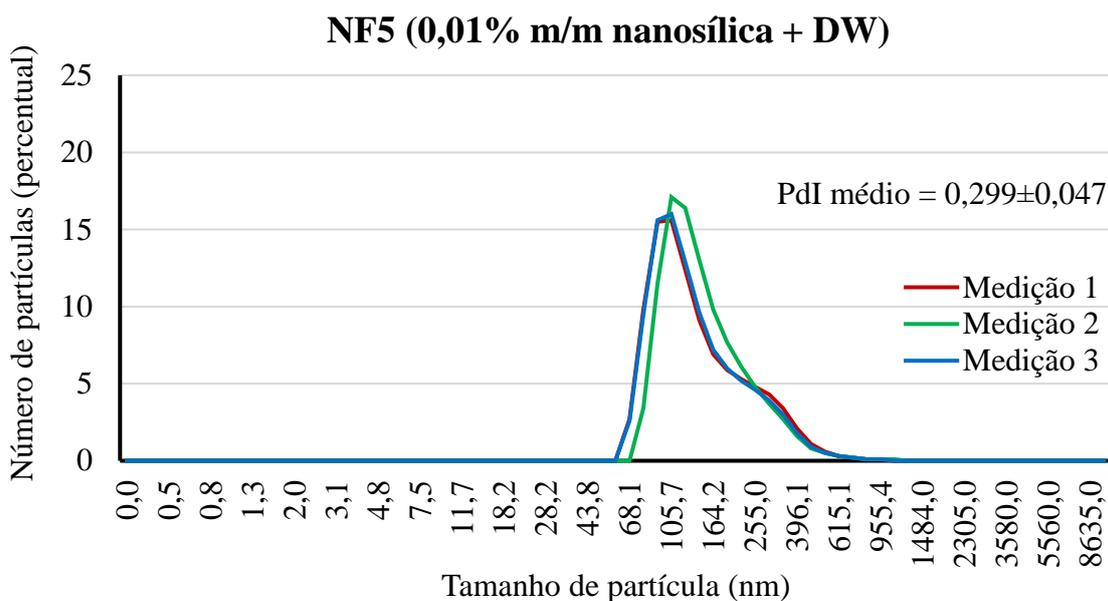


Figura 65 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF5 que foram realizadas três semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

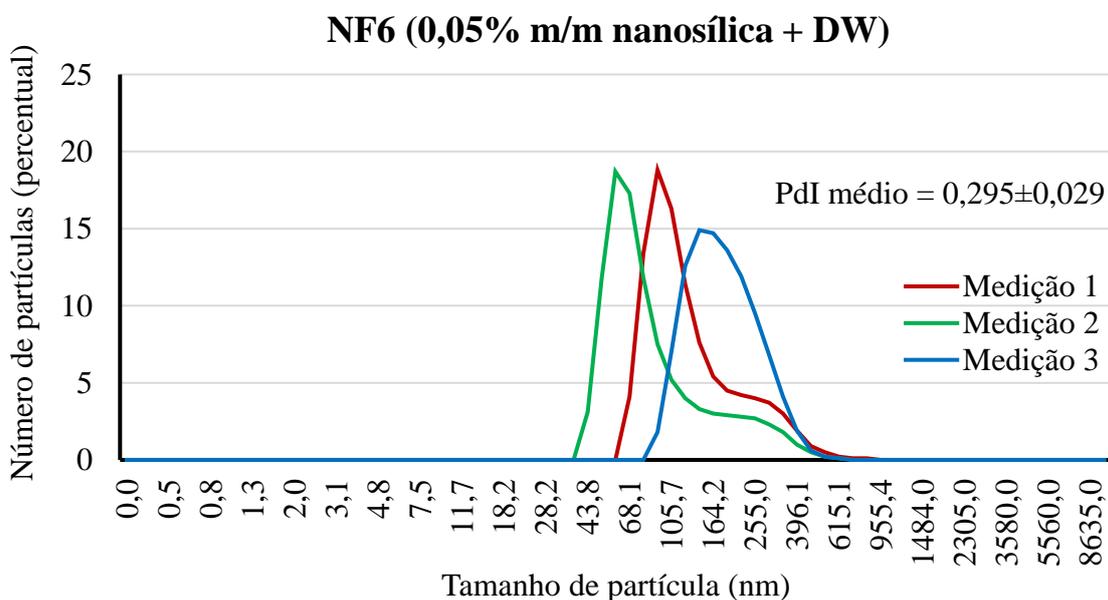


Figura 66 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF6 que foram realizadas três semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

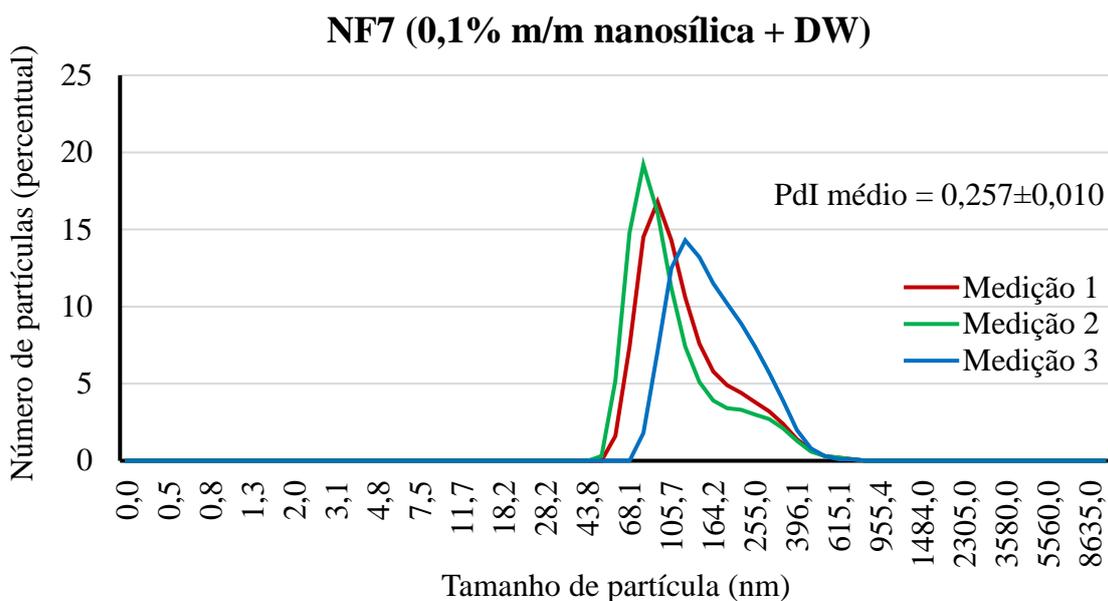


Figura 67 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF7 que foram realizadas três semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

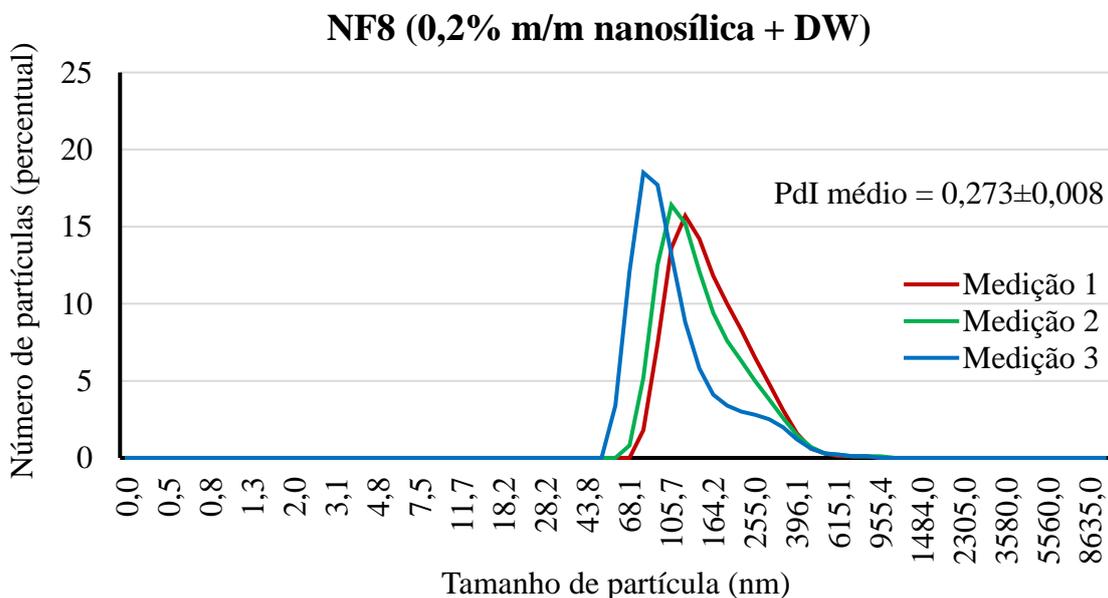


Figura 68 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF8 que foram realizadas três semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

As Figuras 69 a 76 apresentam as distribuições de tamanho das nanopartículas de sílica contidas nos nanofluidos que foram obtidas **quatro semanas após a sonicação das**

amostras, sendo informado também o índice de polidispersão (PDI) médio das distribuições obtidas.

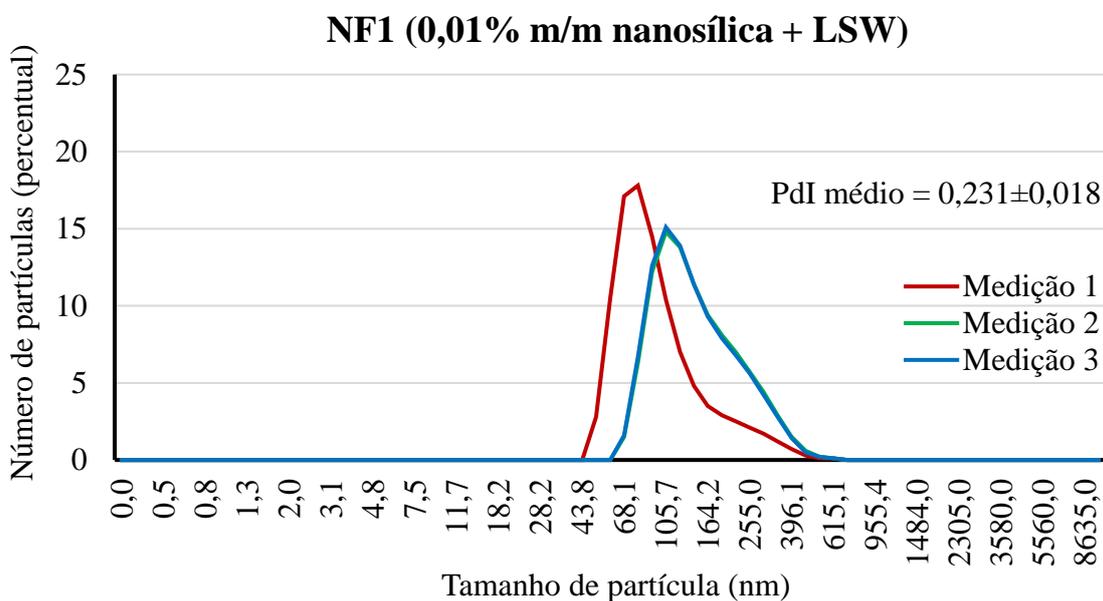


Figura 69 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF1 que foram realizadas quatro semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PDI) médio das três distribuições obtidas.

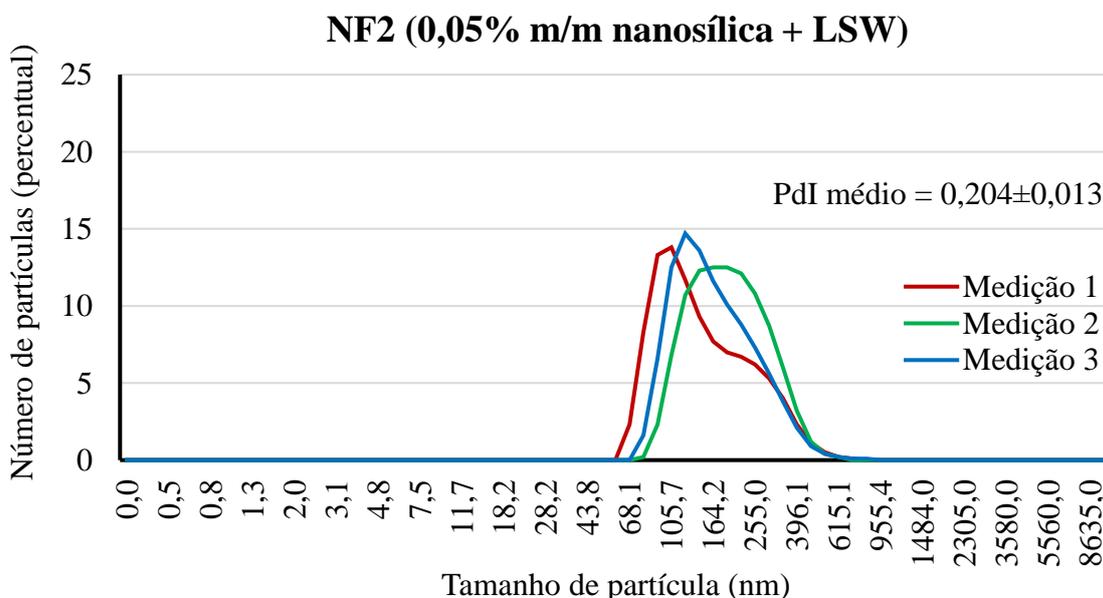


Figura 70 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF2 que foram realizadas quatro semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PDI) médio das três distribuições obtidas.

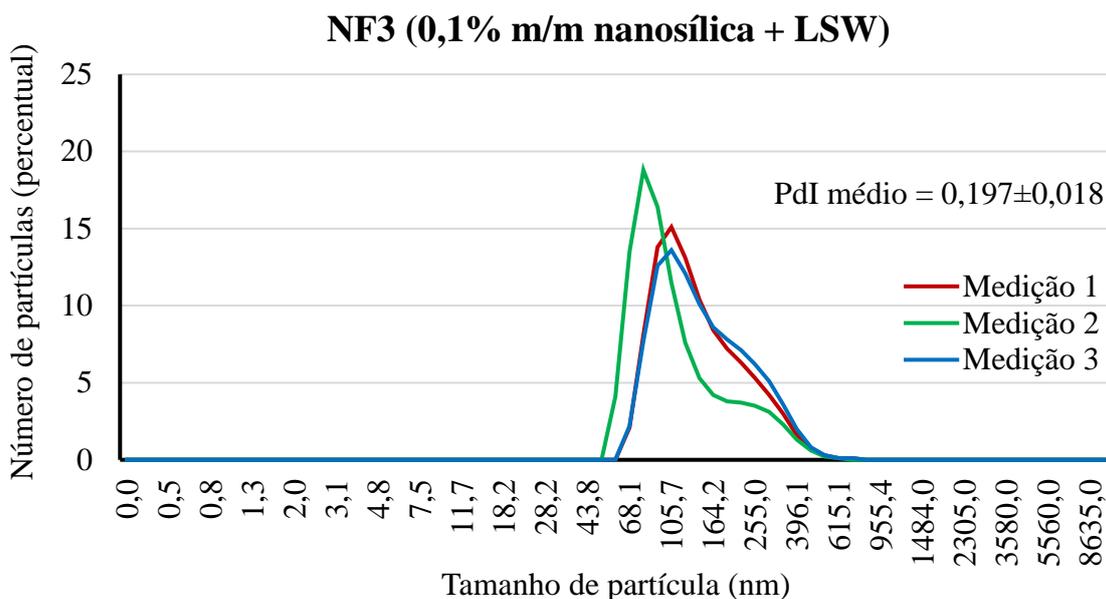


Figura 71 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF3 que foram realizadas quatro semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

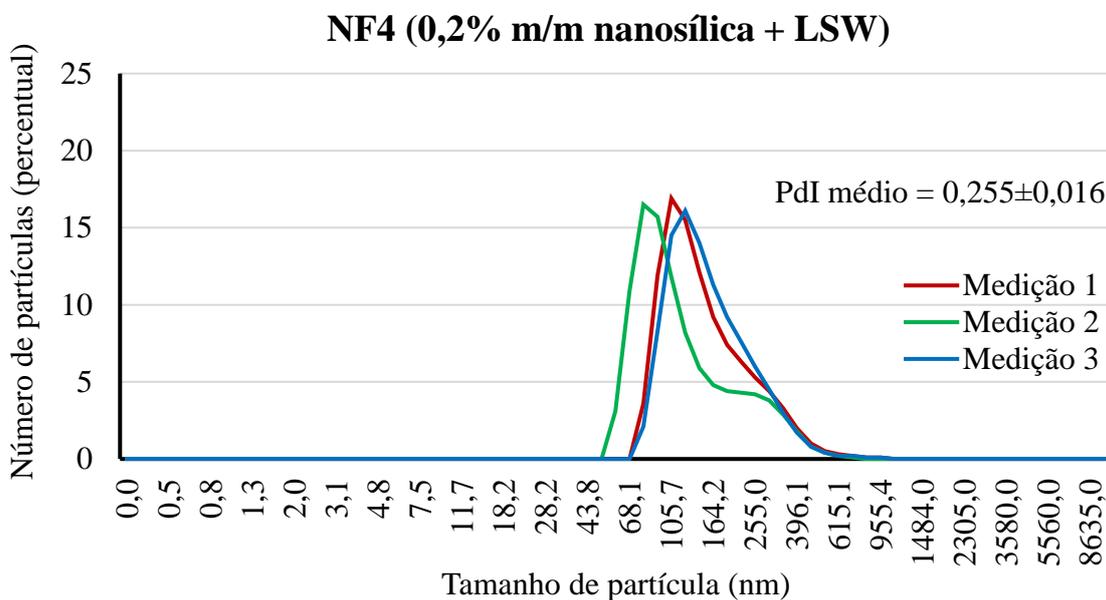


Figura 72 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF4 que foram realizadas quatro semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

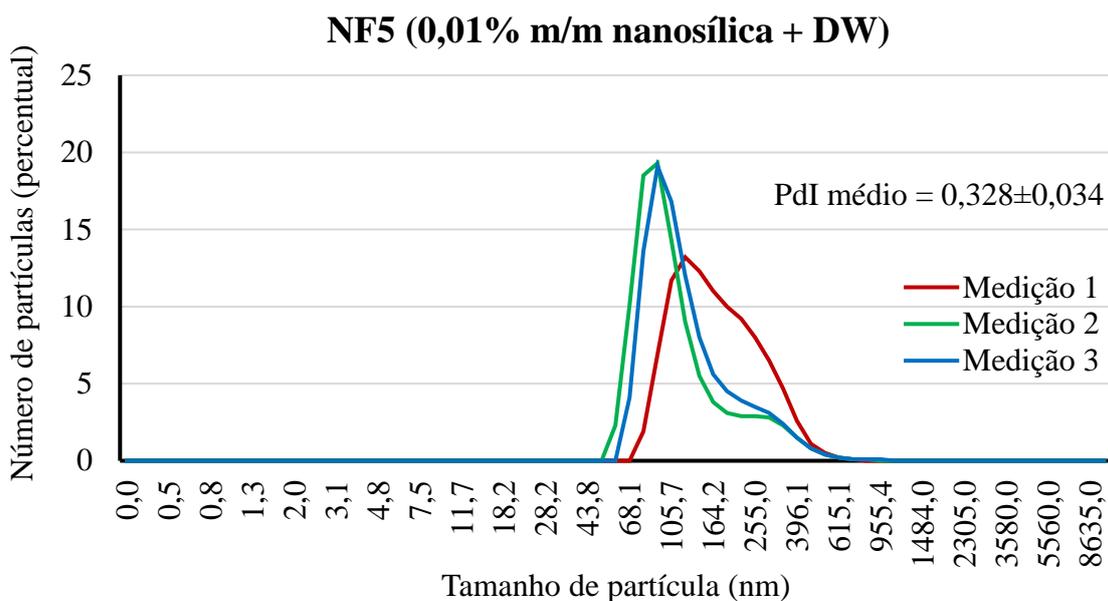


Figura 73 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF5 que foram realizadas quatro semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

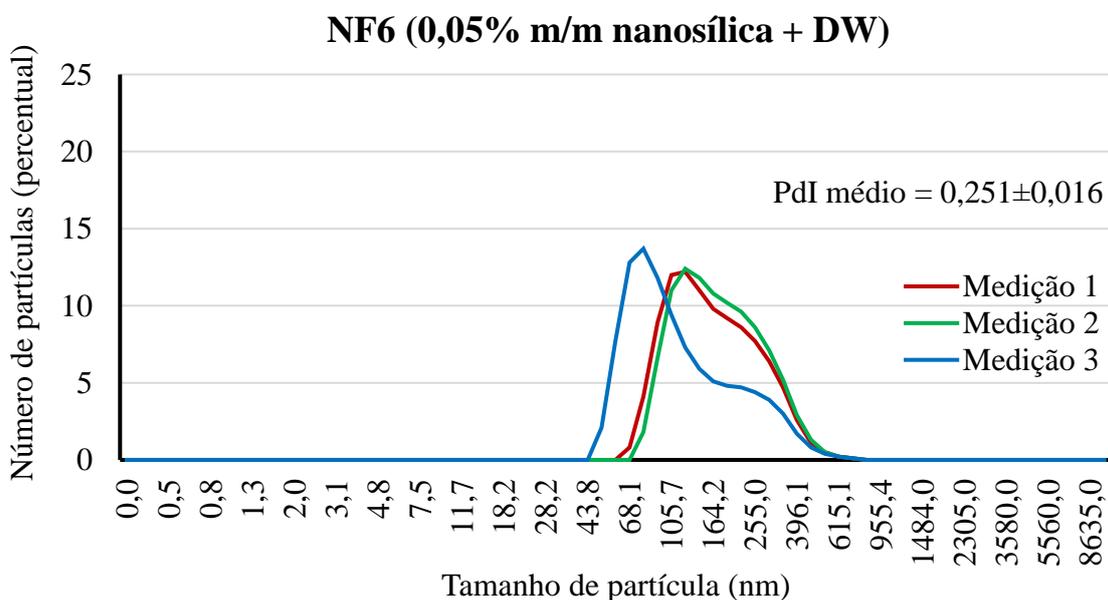


Figura 74 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF6 que foram realizadas quatro semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

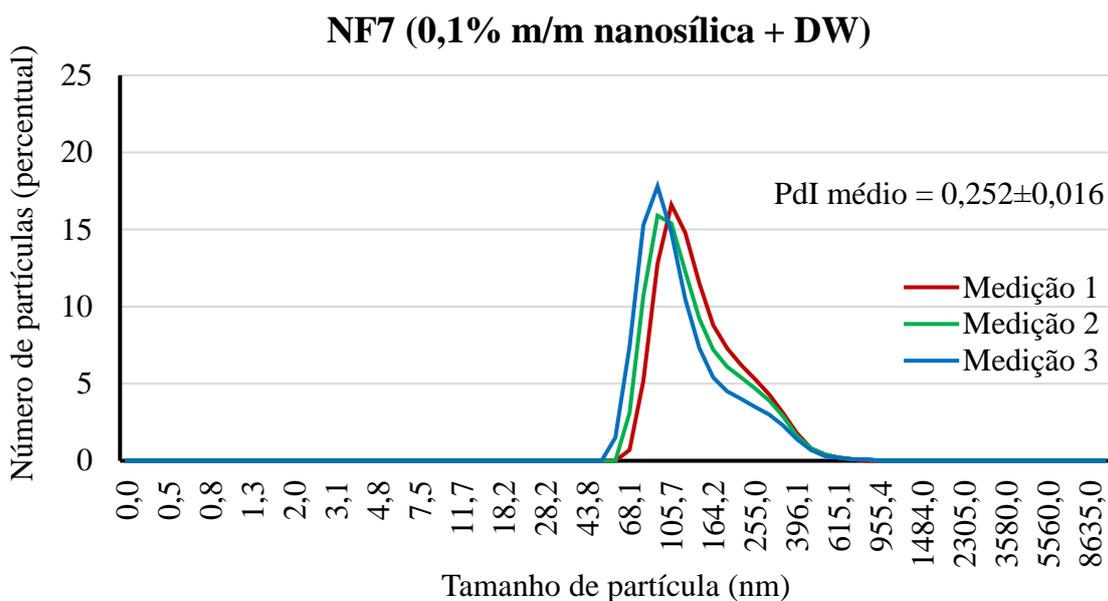


Figura 75 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF7 que foram realizadas quatro semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.

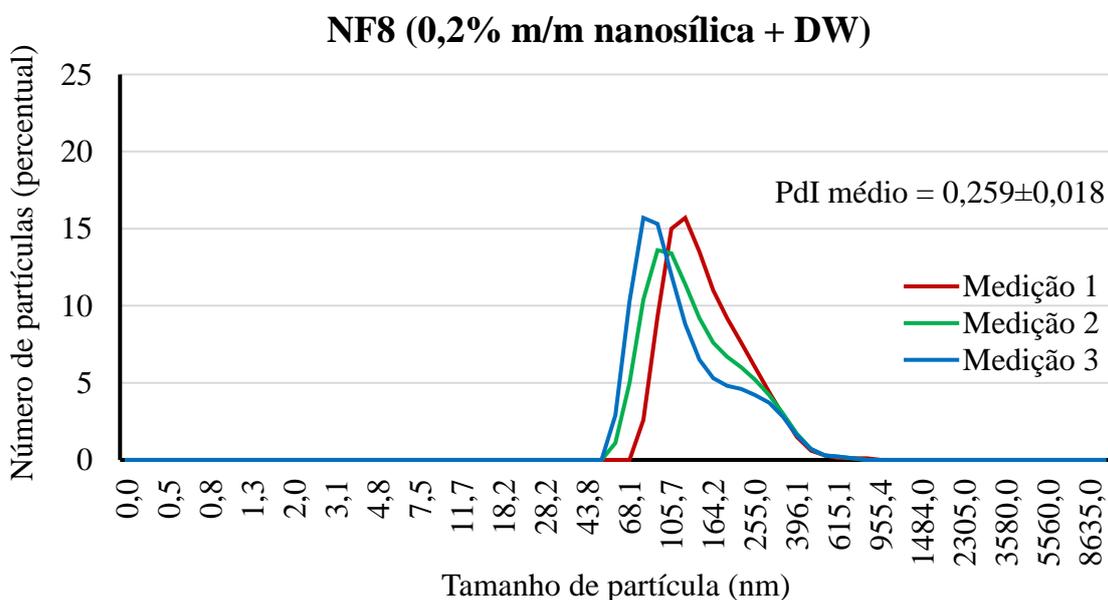


Figura 76 – Três medições subsequentes da distribuição de diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica contidas no nanofluido NF8 que foram realizadas quatro semanas após a sonicação da amostra. Informa-se também o índice de polidispersão (PdI) médio das três distribuições obtidas.