



FORMULAÇÃO DE ÁGUA DE INJEÇÃO POR NANOFILTRAÇÃO PARA
RECUPERAÇÃO AVANÇADA DO PETRÓLEO

João Victor Nicolini

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Helen Conceição Ferraz
Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro
Março de 2017

FORMULAÇÃO DA ÁGUA DE INJEÇÃO POR NANOFILTRAÇÃO PARA
RECUPERAÇÃO AVANÇADA DO PETRÓLEO

João Victor Nicolini

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

Examinada por:

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Prof^a. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Prof. Alberto Claudio Habert, D.Sc.

Prof. Cláudio Dariva, D.Sc.

Prof^a. Elizabete Fernandes Lucas, D.Sc.

Dr. Sílvio Edegar Weschenfelder, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2017

Nicolini, João Victor

Formulação de Água de Injeção por Nanofiltração para Recuperação Avançada do Petróleo/ João Victor Nicolini. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XXIII, 254 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Helen Conceição Ferraz

Cristiano Piacsek Borges

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 204-239.

1. Nanofiltração. 2. Recuperação Avançada do Petróleo. 3. Concentração iônica. I. Ferraz, Helen Conceição *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por mais esta conquista e por colocar pessoas maravilhosas no meu caminho. Agradeço a toda minha família, em especial aos meus pais, minhas irmãs, minha sobrinha e meus cunhados por acreditarem em mim e nunca medirem esforços para me ajudar.

Aos meus orientadores, professora Helen e professor Cristiano, pelo exemplo de orientação, profissionalismo, prontidão e incentivo. Em especial a professora Helen, pela amizade, exemplo, e acima de tudo, pela confiança depositada em mim.

Ao Cláudio Habert, Cláudio Dariva, Elizabete Fernandes Lucas e Sílvio Weschenfelder por aceitarem o convite de avaliar este trabalho.

Aos laboratórios de Fenômenos Interfaciais (GRIFIT) e Separação por Membranas e Polímeros (PAM) por todo o suporte para realização desta tese. Ao Núcleo de Catálise (NUCAT) pelo suporte na caracterização das amostras de rochas. O laboratório COPPECOMB pelo suporte na caracterização das amostras de óleo bruto.

Ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) e Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pelo acesso as amostras de rochas.

Ao aluno de iniciação científica, Matheus, por ajuda na condução dos experimentos.

A todos os meus colegas e amigos de convivência diária nos laboratórios. Pelo companheirismo e amizade, principalmente Amanda, Carla, Anderson, Matheus, Paola, Rui, Cátia, Camila, Guilbert. Aos meus amigos Sandra, Irwin, Lígia, André, Aiany, Alana, e Gustavo. Obrigado por tudo.

Aos queridos funcionários e professores do Programa de Engenharia Química da COPPE, pela disponibilidade, prontidão e amor ao que fazem.

À CAPES, CNPQ e FAPERJ pelo apoio financeiro.

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

FORMULAÇÃO DE ÁGUA DE INJEÇÃO POR NANOFILTRAÇÃO PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DO PETRÓLEO

João Victor Nicolini

Março/2017

Orientadores: Helen Conceição Ferraz
Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

A formulação da água de injeção pode ser parte de uma estratégia para o aumento da recuperação do petróleo em reservatórios. O principal objetivo desta tese foi investigar o processo de nanofiltração (NF) como uma tecnologia para otimização da composição iônica da água de injeção de acordo com as características do reservatório. Membranas comerciais de NF, incluindo a NP010, NP030 e NF90 foram caracterizadas e utilizadas para a permeação da água do mar. Os permeados foram utilizados em testes de tensão interfacial, potencial zeta, ângulo de contato, e de embebição espontânea de amostras de afloramento do tipo arenito e um óleo pesado. O melhor desempenho foi obtido com o permeado da membrana NF90, que produziu uma água com baixa força iônica. O mecanismo predominante de remoção do petróleo nesse sistema foi de expansão da camada elétrica dupla. A recuperação do óleo aumentou de 18% para 63% quando a salinidade da solução aquosa foi reduzida da água do mar para o permeado da membrana NF90. Uma avaliação econômica preliminar mostrou que a adaptação das unidades de remoção de sulfato (URS) já em operação visando permitir a formulação da água de injeção por diferentes membranas de nanofiltração seria economicamente viável, mesmo em cenários com elevado capital de investimento (CAPEX).

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

FORMULATION OF INJECTION WATER BY NANOFILTRATION FOR
ENHANCED OIL RECOVERY

João Victor Nicolini

March/2017

Advisors: Helen Conceição Ferraz

Cristiano Piacsek Borges

Department: Chemical Engineering

Careful design of injection water is part of a strategy to enhanced oil recovery or production in oil reservoirs. Therefore, the main objective of this study is to investigated a nanofiltration (NF) process as a novel water-ionic-composition optimizing technology enhanced oil recovery. Commercial NF membranes, including NP010, NP030 and NF90 were characterized and used for seawater permeation. The permeates were used in the interfacial tension, zeta potential, contact angle, and spontaneous imbibitions tests of sandstone outcrop and a heavy oil. The best performance was obtained with the NF90 membrane permeate, which produced a water with low ionic strength. The predominant mechanism of oil recovery in this system was the expansion of the electric double layer. Oil recovery increased from 18% to 63% when the salinity of the aqueous solution was reduced from seawater to the NF90 membrane permeate. A preliminary economic evaluation showed that the adaptation of the sulphate removal unit (SRU) already in operation to allow the formulation of the injection water by nanofiltration would be economically viable even in scenarios with high investment capital (CAPEX).

SUMÁRIO

1. CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Contextualização e Motivação	2
1.2 Objetivos	6
1.3 Organização da tese.....	6
2. CAPÍTULO 2 – PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	8
2.1 Introdução	9
2.2 Revisão Bibliográfica.....	13
2.2.1 Nanofiltração.....	13
2.2.2 Membranas para NF.....	16
2.2.3 Importantes Parâmetros relacionados às Membranas de NF	20
2.2.3.1 Porosidade	20
2.2.3.2 Hidrofilicidade	21
2.2.3.3 Carga da membrana.....	22
2.2.4 Mecanismos de separação em membranas de NF.....	28
2.2.4.1 Mecanismos de transporte para solutos carregados	30
2.2.5 Nanofiltração aplicada em processos de Injeção de Água.....	36
2.3 Metodologia Experimental.....	42
2.3.1 Materiais.....	42
2.3.2 Morfologia	43
2.3.3 Hidrofilicidade e energia livre de superfície.....	43
2.3.4 Propriedade eletrocínética	44
2.3.5 Propriedades de transporte	46
2.4 Resultados e Discussões.....	50
2.4.1 Morfologia	50
2.4.2 Hidrofilicidade	52
2.4.3 Energia Livre de Superfície	54

2.4.4	Potencial Zeta.....	55
2.4.5	Propriedades de transporte	60
2.4.5.1	Permeabilidade Hidráulica	60
2.4.5.2	Rejeição a íons	61
2.4.5.3	Rejeição no ponto isoelétrico das membranas de NF	66
2.4.5.4	Rejeição a partir de soluções binárias	67
2.4.5.5	Rejeição de íons em solução sintética da água do mar	73
2.5	Conclusões	76
3.	CAPÍTULO 3 – RECUPERAÇÃO DO PETRÓLEO	78
3.1	Introdução	79
3.2	Revisão Bibliográfica.....	82
3.2.1	Recuperação avançada do petróleo	82
3.2.2	Injeção de Água.....	84
3.2.2.1	Injeção da Água do Mar.....	86
3.2.3	Fenômenos de Interface na Recuperação Avançada do Petróleo.....	89
3.2.3.1	Molhabilidade	90
3.2.3.2	Propriedades da rocha	94
3.2.3.3	Composição do óleo.....	108
3.2.3.4	Efeito da composição da água na recuperação do petróleo.....	113
3.3	Metodologia Experimental.....	130
3.3.1	Materiais.....	130
3.3.2	Formulação das soluções aquosas	130
3.3.3	Óleo bruto	133
3.3.4	Caracterização das amostras de rocha.....	133
3.3.4.1	Difração de raios-X (DRX).....	134
3.3.4.2	Fluorescência de raios-X – FRX.....	134
3.3.4.3	Microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva – MEV/EDS	135

3.3.4.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	135
3.3.4.5 Porosimetria capilar de injeção de mercúrio	135
3.3.4.6 Tomografia por raios-X computadorizada	136
3.3.5 Caracterização do sistema rocha/óleo/água	136
3.3.5.1 Potencial zeta	136
3.3.5.2 Tensão superficial e interfacial	138
3.3.5.3 Ângulo de contato e energia de superfície	139
3.3.6 Testes de embebição espontânea.....	141
3.4 Resultados e Discussões.....	143
3.4.1 Caracterização dos afloramentos de arenito Berea	143
3.4.1.1 Morfologia e Mineralogia	143
3.4.1.2 Porosidade	147
3.4.1.3 Potencial eletrocinético	151
3.4.2 Caracterização do óleo bruto.....	154
3.4.3 Interação rocha/soluções aquosas	155
3.4.3.1 Potencial Zeta.....	155
3.4.3.2 Energia livre de superfície	161
3.4.4 Interação óleo/soluções aquosas	166
3.4.4.1 Potencial zeta	166
3.4.4.2 Tensão interfacial	169
3.4.5 Interação óleo/rocha/soluções aquosas	173
3.4.6 Avaliação da eficiência de recuperação	180
3.4.6.1 Discussão sobre os mecanismos envolvidos	183
3.5 Conclusões	186
4. CAPÍTULO 4 – AVALIAÇÃO ECONÔMICA PRELIMINAR.....	187
4.1 Introdução	188
4.2 Revisão bibliográfica	190
4.2.1 Dessulfatação da água do mar.....	190

4.2.2 Sistemas baseados na manipulação da água de injeção – pesquisas em campo.....	192
4.3 Materiais e métodos	193
4.3.1 Estimativa de custos do processo	193
4.3.2 Análise do tempo de vida útil de um reservatório.....	195
4.3.3 Análise técnica preliminar.....	195
4.3.3.1 Taxa interna de retorno (TIR)	196
4.4 Resultados e discussões.....	197
4.4.1 CAPEX e OPEX	197
4.4.2 Análise comparativa de custos	198
4.5 Conclusões	203
5. CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES GERAIS.....	204
5.1 Sugestões para trabalhos futuros.....	205
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	206
ANEXO A.....	242
ANEXO B.....	252
ANEXO C.....	253

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Crescimento consumo mundial de Petróleo no período de 2000 a 2015. Baseado em <i>BP Statistical Review of World Energy, 2016</i>	2
Figura 1.2 - Crescimento das Reservas Mundiais de Petróleo no período de 2000 a 2015. Baseado em <i>BP Statistical Review of World Energy, 2016</i>	3
Figura 2.1 – Representação esquemática de um processo de separação por membranas (PSM).	9
Figura 2.2 – Dimensão relativa de diferentes solutos e comparação com a faixa de porosidade de membranas de MF, UF, NF e OI.....	10
Figura 2.3 – Perfil dos estudos publicados na base <i>Scopus</i> sobre membranas de NF... 12	
Figura 2.4 – Diagrama comparativo dos limites de operação entre a NF, OI e UF, em função da rejeição de NaCl e rejeição nominal. <i>Adaptado de BAKER, 2006</i>	14
Figura 2.5 – Composição das membranas de poliamida comerciais.....	17
Figura 2.6 – Estrutura química da camada seletiva de membranas de Polissulfona e Poli(éter sulfona) comerciais.	18
Figura 2.7 – Representação de uma gota na superfície com as tensões superficiais descritas.	21
Figura 2.8 - Modelo da camada elétrica dupla para a interface sólido-líquido.	24
Figura 2.9 – Representação do modelo de formação de cargas em membranas de NF, como referência a uma solução de NaCl. RH = sítios hidrofóbicos; R ₁ H = Sítios hidrofílicos.....	26
Figura 2.10 – Ilustração conceitual da diferença de transferência de massa entre solutos carregados positivamente, negativamente e neutros.....	28
Figura 2.11 –Rejeição em função da pressão através da membrana – UF, NF e OI. (Dados UF: 0,1% BSA pH 4,8, membrana XM100; Dados NF: 10 mM KCl, membrana F40). <i>Adaptado de SCHAFER, 2005</i>	29

Figura 2.12 – Mecanismos de transporte de solutos carregados em membranas de NF.	31
Figura 2.13 - Representação da hipótese assumida para a formação de uma monocamada de moléculas de água adsorvidas na parede do poro.....	34
Figura 2.14 - Espécie iônica que se aproxima da superfície da membrana de NF induz uma força de imagem repulsiva.....	35
Figura 2.15 – Representação esquemática do tratamento da água do mar para injeção em reservatórios. Em destaque (região demarcada) unidade URS onde se encontram as membranas de NF. <i>Adaptado de WESCHENFELDER et al., 2016.</i>	38
Figura 2.16 - Diagrama do sistema integrado de NF-CPP (esquerda) e NF-LPP (direita) proposto por BADER (2006B;2007B). <i>Baseado em BADER, 2006B;2007B.</i>	39
Figura 2.17 – Diagrama do sistema de dois estágios de NF proposto por BADER (2006A). <i>Baseado em BADER, 2006A.</i>	39
Figura 2.18 - Diagrama do sistema integrado de UF-NF empregado por SONG <i>et. al.</i> , (2011). <i>Baseado em SONG et. al., 2011.</i>	40
Figura 2.19 – Aparato experimental empregado nas medidas de ângulo de contato e energia de superfície – Goniômetro.....	44
Figura 2.20 – Representação esquemática da técnica de medição <i>streaming potential</i> no equipamento SurPASS. A – Membranas; B – Eletrodos; C – Válvulas; D – Seringas; E – <i>Clamping cell</i> ; F – Eletrodo de pH; G – Condutivímetro.....	45
Figura 2.21 – Sistema de NF em escala de bancada.....	47
Figura 2.22 - Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da membrana NP010, com a pele e suportes. A seção transversal da NP030 é similar a NP010.....	50
Figura 2.23 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície e da seção transversal da membrana (esquerda) NP010 e (direita) NP030, com a camada de PES e suporte microporoso de poli(etileno) (PE)/poli(propileno) (PP).....	51
Figura 2.24 - Microscopia eletrônica de varredura da seção superior e transversal da membrana NF90 (Acima). À esquerda imagem da membrana com a pele de poliamida, suportes microporoso de polisulfona, e suporte poroso de papel <i>non-woven</i> ; à esquerda imagem apenas com a pele e suporte microporoso.	52

Figura 2.25 – Imagens das medidas de ângulo de contato realizado nas membranas NP010, NP030 e NF90 com gota de água ultrapura.....	53
Figura 2.26 - Imagens das medidas de ângulo de contato realizado nas membranas NP010, NP030 e NF90 com diiodometano.	55
Figura 2.27 – Variação do potencial zeta em relação ao pH da solução de KCl 0,01M das membranas NP010, NP030 e NF90.	56
Figura 2.28 - Variação do potencial zeta em relação ao pH da membrana NP010 em diferentes soluções eletrolíticas e soluções binárias.....	57
Figura 2.29 - Variação do potencial zeta em relação ao pH da membrana NP030 em diferentes soluções eletrolíticas e soluções binárias.....	58
Figura 2.30 - Variação do potencial zeta em relação ao pH da membrana NF90 em diferentes soluções eletrolíticas e soluções binárias.....	58
Figura 2.31 – Efeitos de íons monovalentes e divalentes no potencial zeta das membranas de NF. Os íons monovalentes apenas tem a capacidade de contrair a DCE, enquanto que os cátions divalentes adsorvem especificamente por interações com os grupos superficiais carregados negativamente.	59
Figura 2.32 – Permeabilidade hidráulica das membranas NP010, NP030 e NF90.....	61
Figura 2.33 – Rejeição e fluxo de permeado em da membrana NP010 para diferentes soluções de sais a 25mmol.L ⁻¹ em função da pressão efetiva aplicada (bar).	62
Figura 2.34 - Rejeição e fluxo de permeado em da membrana NP030 para diferentes soluções de sais a 25mmol.L ⁻¹ em função da pressão efetiva aplicada (bar).	62
Figura 2.35 - Rejeição e fluxo de permeado em da membrana NF90 para diferentes soluções de sais a 25mmol.L ⁻¹ em função da pressão efetiva aplicada (bar).	63
Figura 2.36 – Mecanismos de rejeição predominantes nas membranas NP010 e NP030 para rejeição de sais simples.....	64
Figura 2.37 – Mecanismos de rejeição predominantes na membrana NF90 para rejeição de sais simples.	65
Figura 2.38 – Rejeição das membranas NP010, NP030 e NF90 a solução de Na ₂ SO ₄ 25 mmol.L ⁻¹ no ponto isoelétrico das membranas. NP010 e NP030 (P.I. ~ 2,3); NF90 (P.I. ~ 3,0).....	67

Figura 2.39 – Rejeição aos cátions da membrana NP010 em função da pressão efetiva aplicada.....	68
Figura 2.40 - Rejeição aos ânions da membrana NP010 em função da pressão efetiva aplicada.....	68
Figura 2.41 - Rejeição aos cátions da membrana NP030 em função da pressão efetiva aplicada.....	69
Figura 2.42 - Rejeição aos ânions da membrana NP030 em função da pressão efetiva aplicada.....	69
Figura 2.43 - Rejeição aos cátions da membrana NF90 em função da pressão efetiva aplicada.....	70
Figura 2.44 - Rejeição aos ânions da membrana NF90 em função da pressão efetiva aplicada.....	70
Figura 2.45 – Mecanismos de rejeição nas membranas NP010 e NP030 na rejeição de íons em soluções binárias.....	72
Figura 2.46 - Mecanismos de rejeição na membrana NF90 na rejeição de íons em soluções binárias.....	72
Figura 2.47 - Rejeição aos íons Na ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ , SO ₄ ²⁻ e Cl ⁻ em função da pressão efetiva aplicada na membrana NP010 para solução sintética da água do mar.....	74
Figura 2.48 - Rejeição aos íons Na ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ , SO ₄ ²⁻ e Cl ⁻ em função da pressão efetiva aplicada na membrana NP030 para solução sintética da água do mar.....	75
Figura 2.49 - Rejeição aos íons Na ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ , SO ₄ ²⁻ e Cl ⁻ em função da pressão efetiva aplicada na membrana NF90 para solução sintética da água do mar.....	75
Figura 3.1 - Principais métodos de EOR. <i>Fonte: baseado em OLAJIRE, 2014.</i>	79
Figura 3.2 – Aplicação de métodos de EOR de acordo com o tipo de reservatório (Baseado num total de 1054 projetos). <i>Fonte: baseado em ALVARADO & MANRIQUE, 2010.</i>	80
Figura 3.3 – Estimativa de produção de petróleo. <i>Fonte: baseado em Cambridge Energy Research Associates, 2016.</i>	81
Figura 3.4 -Representação do incremento de petróleo em processos de EOR. <i>Fonte: adaptado de SHENG (2011).</i>	83

Figura 3.5 -Princípio do método de injeção de água como método de recuperação secundária.	85
Figura 3.6 – Ilustração das condições de equilíbrio em um reservatório de petróleo. ...	89
Figura 3.7 -(A) Esquema representativo da gota de óleo (O) em água (W) em uma superfície sólida (S). (B) óleo em água no poro de um mineral.....	92
Figura 3.8 -Condições de equilíbrio para as medidas de ângulo de contato em sistemas óleo/rocha/água. <i>Fonte: baseado em ISRAELACHVILI, 1991</i>	93
Figura 3.9 – Equação de Young aplicada em sistemas sólido/líquido/vapor.	97
Figura 3.10 – Distribuição de cargas e potencial elétrico em uma interface sólido-líquido de acordo com a teoria de Stern. Nesta figura, a superfície sólida é carregada negativamente e os contraíons são carregados positivamente.....	100
Figura 3.11 - Potencial zeta em função do pH reportado para amostras de calcita em varias composições de eletrólitos e forças iônicas. Todas as medidas foram realizadas por eletroforese. VDOVIC (2001) (Ref. 1) (1) calcita, (2) calcário e (3) sedimentos de lago em 10^{-3} mol.L ⁻¹ NaCl; CICERONE <i>et al.</i> , (1992) (Ref. 2) (4) calcita sintética em 0,03 mol.L ⁻¹ KCl, (5) em 0,001 mol.L ⁻¹ CaCl ₂ , (6) 0,01 mol.L ⁻¹ CaCl ₂ e (7) calcita natural em em 0,03 mol.L ⁻¹ KCl; THOMPSON & POWNALL (1989) (Ref.3) (8) calcita em $5 \cdot 10^{-4}$ mol.L ⁻¹ CaCl ₂ e (9) 0,05 mol.L ⁻¹ NaCl; SONDI <i>et al.</i> , (2009) (Ref. 4) (10) calcita em 0,001 mol.L ⁻¹ NaCl; HEBERLING <i>et al.</i> , (2011) (Ref. 5) (11) Calcita em 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl em equilíbrio com CO ₂ ; FAROOQ <i>et al.</i> , 2011 (Ref. 6) (12) Calcita em água pura, (13) em solução de 0,065 mol.L ⁻¹ Na ⁺ , (14) em solução de 0,036 mol.L ⁻¹ Ca ²⁺ e (15) em solução de 0,061 mol.L ⁻¹ Mg ²⁺	102
Figura 3.12 – Comparação dos danos à permeabilidade pela água, soluções de NaCl e CaCl ₂ em núcleos de arenito. <i>Fonte: adaptado de CIVAN, 2007</i>	104
Figura 3.13 – Descrição esquemática da estrutura da Caulinita, Montmotilonita e Illita. <i>Adaptado de CIVAN, 2007</i>	105
Figura 3.14 – Influência do pH na carga superficial e minerais presentes no reservatório de arenito. <i>Fonte: baseado em WORDEN, 2000</i>	106
Figura 3.15 - Potencial zeta em função do pH reportado para amostras de quartzo, sílica, caulinita e arenito Berea em varias composições de eletrólitos e forças iônicas. Todas as medidas foram realizadas por eletroforese. YUKSELEN-AKSOY & KAYA	

(2011) (Ref. 1) (1) Caulinita, (2) Quartzo em água destilada; KIM & LAWLER (2005) (Ref. 2) (3) Sílica em 10^{-2} mol.L⁻¹ KCl; YUKSELEN-AKSOY & KAYA (2002) (Ref. 3) (4) caulinita em 10^{-2} mol.L⁻¹ NaCl (5) 10^{-2} mol.L⁻¹ CaCl₂ (6) 10^{-2} mol.L⁻¹ MgCl₂ (7) 10^{-2} mol.L⁻¹ LiCl; MOAYEDI *et al.* (2011) (Ref. 4) (8) Caulinita em 10^{-3} mol.L⁻¹ CaCl₂, (9) 10^{-2} mol.L⁻¹ CaCl₂, (10) 10^{-2} mol.L⁻¹ Na₂CO₃; SHEHATA *et al.*, 2015 (Ref. 5) (11) Arenito Berea em 0,1% m/m NaCl; KHILAR & FOGLER (1998) (12) arenito Berea em 0,1 mol.L⁻¹ CaCl₂..... 108

Figura 3.16 – Estrutura típica de (a) asfaltenos e (b) resinas. *Adaptado de HE et al., 2015.* 109

Figura 3.17 – Exemplos de componentes polares presentes no óleo bruto. *Adaptado de SPEIGHT, 2006.* 110

Figura 3.18 - Potencial zeta em função do pH reportado para amostras de óleo bruto várias composições de eletrólitos e forças iônicas. Todas as medidas foram realizadas por eletroforese. FAROOQ *et al.*, (2013) (Ref. 1) (1) Óleo bruto NA 2,7 mg KOH.g⁻¹ em água ultrapura, (2) em 0,06 mol.L⁻¹ (1500 ppm) Na⁺ (3) 0,04 mol.L⁻¹ (1500 ppm) Ca²⁺; BUCKLEY *et al.*, 1989 (Ref. 2) (4) Óleo bruto NA 0,26 mg KOH.g⁻¹ em 0,1 mol.L⁻¹ NaCl, (5) 0,01 mol.L⁻¹ NaCl, (6) 0,001 mol.L⁻¹ NaCl; NASRALLA *et al.*, 2013 (Ref. 3) (7) Óleo bruto 0,11 mg KOH.m⁻¹ em água ultrapura, (8) Óleo bruto 0,18 mg KOH.m⁻¹ em água ultrapura. 111

Figura 3.19 - Mecanismos de interação entre os componentes do óleo e superfície da rocha. 112

Figura 3.20 – Recuperação do petróleo a 110°C por embebição espontânea empregando água do mar (linha vermelha) e água de formação (linha azul). Saturação em água inicial: 10%. AN = 1,9 mg KOH/g. *Adaptado de STRAND et al., 2008B.* 114

Figura 3.21 – Medidas de potencial zeta de suspensão aquosa de giz com a adição de SO₄²⁻ ou Ca²⁺ (pH 8,4). *Adaptado de ZHANG & AUSTAD, 2006.* 116

Figura 3.22 – Recuperação do petróleo por embebição espontânea de água do mar (SW) à 100°C, modificando a concentração de SO₄²⁻. SW0S = sem sulfato, SW4S = 4 vezes a concentração de sulfato na água do mar. *Adaptado de ZHANG & AUSTAD, 2006.* 117

Figura 3.23 - Recuperação do petróleo por embebição espontânea de água do mar (SW) à 70°C, modificando a concentração de Ca ²⁺ . SW0Ca = sem cálcio, SW4Ca = 4 vezes a concentração de cálcio na água do mar. <i>Adaptado de ZHANG et al., 2006.</i>	117
Figura 3.24 – Mecanismo químico de alteração da molhabilidade pela água do mar em carbonatos, proposta por ZHANG <i>et al.</i> , 2007.....	119
Figura 3.25 – Interações óleo/rocha/água de injeção em rochas do tipo arenito.....	123
Figura 3.26 – Mecanismos propostos para a adsorção de componentes polares em superfícies de argilas associadas aos mecanismos de troca multi-iônica proposto por LAGER <i>et al.</i> (2008).	124
Figura 3.27 – Mecanismo de <i>salting-in</i> na injeção de água com baixa salinidade em arenitos. Em água com alta salinidade ocorre o efeito de <i>salting-out</i>	125
Figura 3.28 – Mecanismo proposto para a recuperação avançada do petróleo com injeção de água com baixa salinidade. <i>Adaptado de AUSTAD et al., 2010.</i>	126
Figura 3.29 – Mecanismo de expansão da DCE proposto para recuperação do petróleo em reservatórios de arenito pela injeção de água de baixa salinidade.....	127
Figura 3.30 - Sistema de NF em escala de bancado empregado para obtenção da água formulada.....	131
Figura 3.31 - Representação esquemática da técnica de medida do potencial zeta por (A) <i>streaming potential</i> no equipamento SurPASS (a – Membranas; b – Eletrodos; c – Válvulas; d – Seringas; e – Célula cilíndrica; f – Eletrodo de pH; g – Condutivímetro) e (B) por eletroforese no equipamento Zeta Plus (a – eletrodos).....	137
Figura 3.32 – Esquema das análises de (A) tensão superficial (método <i>pendant drop</i>) das soluções aquosas e (B) tensão interfacial (método <i>pendant drop button up</i>) do óleo bruto nas soluções aquosas empregando o equipamento goniômetro.	139
Figura 3.33 – Amostras de arenito Berea: afloramento (A), disco polido (B) e disco polido envelhecido em óleo bruto (C).	140
Figura 3.34 - Esquema da análise de (A) ângulo de contato (método <i>sessile drop</i>) das soluções aquosas em arenito Berea e quartzo e (B) ângulo de contato (método <i>captive bulble</i>) do sistema óleo/rocha/solução aquosa empregando o equipamento goniômetro.	141

Figura 3.35 – Esquema do sistema empregado para a saturação dos afloramentos de arenito Berea com óleo bruto.....	142
Figura 3.36 – Células de embebição espontânea.....	142
Figura 3.37 – Microscopia eletrônica de varredura dos grânulos de arenito Berea. ...	143
Figura 3.38 – Resultados da análise de MEV/EDS dos grânulos de arenito Berea. ...	144
Figura 3.39 – Resultados na análise de DRX do arenito Berea.....	145
Figura 3.40 – Espectro de transmitância do arenito Berea e caulinita.	146
Figura 3.41 – Intrusão de mercúrio versus pressão aplicada.....	148
Figura 3.42 – Injeção de mercúrio versus curvas de tamanho de raio de poro.	148
Figura 3.43 – Imagens em 2D geradas pela análise de tomografia de raios-X computadorizada do afloramento de arenito Berea.	149
Figura 3.44 – Imagens geradas pela análise de tomografia de raios-X da matriz (esquerda) e poros (direita) do afloramento de arenito Berea.	149
Figura 3.45 - Imagens geradas pela análise de tomografia de raios-X da malha e interconectividade entre os poros.	150
Figura 3.46 – Dados experimentais da frequência de diâmetro de poros no arenito Berea obtidos por tomografia de raios-X.	151
Figura 3.47 – Potencial zeta versus pH do arenito Berea, quartzo e caulinita em solução 0,001 mol.L ⁻¹ KCl.....	152
Figura 3.48 – Espectro FTIR de transmitância do óleo bruto.	154
Figura 3.49 – Impacto da composição iônica da água e pH sobre o potencial zeta da interface rocha/água para o arenito Berea e caulinita.....	156
Figura 3.50 – Resultados de potencial zeta do arenito Berea e caulinita nas soluções sintéticas da água do mar, permeados das membranas de NF e água ultrapura em seu pH original.....	157
Figura 3.51 – Efeito da concentração de sais no potencial zeta da interface arenito Berea/soluções aquosas.	159
Figura 3.52 - Efeito da concentração de sais no potencial zeta da interface Caulinita/soluções aquosas.....	159

Figura 3.53 – Cinética de adsorção do $[Ca^{2+}]$ no arenito Berea em solução KCl 0,001 mol.L ⁻¹	160
Figura 3.54 - Cinética de adsorção do $[Mg^{2+}]$ no arenito Berea em solução KCl 0,001 mol.L ⁻¹	161
Figura 3.55 – Ângulo de contato das soluções aquosas, água ultrapura e diiodometano sobre o arenito Berea/ar.....	162
Figura 3.56 – Ângulo de contato das soluções aquosas, água ultrapura e diiodometano sobre o quartzo/ar.	162
Figura 3.57 - Ângulo de contato das soluções aquosas, água ultrapura e diiodometano sobre o arenito envelhecido em óleo bruto/ar.....	163
Figura 3.58 – Componentes da Energia de superfície para o arenito Berea.....	165
Figura 3.59 - Componentes da Energia de superfície para o quartzo.....	165
Figura 3.60 - Componentes da Energia de superfície para o arenito Berea envelhecido em óleo bruto.	166
Figura 3.61 – Resultados de potencial zeta da interface óleo bruto/soluções aquosas: água do mar sintética, permeados das membranas de NF e água ultrapura em seus pHs originais.	167
Figura 3.62 - Efeito da concentração de sais no potencial zeta da interface óleo bruto/soluções aquosas.	168
Figura 3.63 – IFT dinâmica entre o óleo bruto e a água do mar sintética, permeado das membranas de NF e água ultrapura.	169
Figura 3.64 – Imagens das gotas de óleo formadas nas soluções aquosas analisadas.	170
Figura 3.65 - IFT do óleo bruto com água do mar sintética, permeados das membranas de NF e água ultrapura.....	171
Figura 3.66 – IFT do óleo bruto com diferentes soluções eletrolíticas. A concentração dos íons Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} foram escolhidas com base na água do mar sintética e permeados das membranas de NF, conforme Tabela 3.10.....	173
Figura 3.67 – Fotografia de uma gota de óleo sobre o arenito Berea em função da composição da água. O valor do ângulo de contato do óleo também é mostrado.....	175

Figura 3.68 – Resultados das medidas de ângulo de contato dinâmico do sistema óleo/arenito Berea/soluções aquosas.	176
Figura 3.69 - Fotografia de uma gota de óleo sobre o quartzo em função da composição da água. O valor do ângulo de contato do óleo também é mostrado.	177
Figura 3.70 – Medidas de ângulo de contato do sistema óleo/arenito Berea e soluções aquosas. A concentração dos íons Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} foram escolhidas com base na água do mar sintética e permeados das membranas de NF, conforme Tabela 3.10	178
Figura 3.71 - Experimentos de embebição espontânea nas soluções aquosas com diferentes composições após 120 dias à 60°C.	180
Figura 3.72 – Recuperação de petróleo por embebição espontânea.	181
Figura 3.73 – Gotas de óleo na superfície externa do afloramento de arenito Berea durante experimento de embebição espontânea na solução do permeado da membrana NF90.	183
Figura 3.74 – Espectros de FTIR das amostras de óleo bruto após os testes de embebição espontânea por 120 dias.	184
Figura 3.75 – Representação da estabilidade da película de água entre a fase de óleo e a superfície do arenito Berea/caulinita. (a) Expansão da DCE em condições de água com baixa salinidade e (b) interação de grupos funcionais do óleo com cátions divalentes, principalmente em condições de água com alta salinidade.	185
Figura 4.1 - Resultados da pesquisa bibliográfica sobre a salinidade da fonte de água de projetos de EOR. <i>Baseado em HENTHORNE et al., 2014.</i>	189
Figura 4.2 - Representação simplificada do sistema de tratamento de água de injeção com URS a montante da desaeradora e indicação dos produtos químicos injetados. ...	191
Figura 4.3 - Representação simplificada do sistema de tratamento de água de injeção com URS a jusante da desaeradora e indicação dos produtos químicos injetados.	191
Figura 4.4 - Estimativa da produção de óleo de um reservatório de petróleo pelo método de <i>Hubbert</i> , para o sistema convencional e sistema proposto conforme os ganhos de produção (20, 30 e 40%).	199

Figura 4.5 - Receitas líquidas para o sistema convencional e sistema proposto com base nas estimativas de produção de óleo pelo método de *Hubbert* e preço do barril de óleo US\$ 50,00, considerando nenhum investimento adicional na unidade URS. 200

Figura 4.6 - Receitas em relação aos custos para os cenários proposto baseados no preço do barril US\$ 50,00. 201

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Aplicações comerciais de membranas de NF em processos aquosos e não aquosos.	11
Tabela 2.2 - Comparativo dos valores de rejeição de membranas de OI, NF e UF	13
Tabela 2.3 – Características de membranas de nanofiltração comerciais de acordo com especificações dos fabricantes.	19
Tabela 2.4 – Características dos sais empregados nos procedimentos experimentais. .	42
Tabela 2.5 – Características das membranas de NF selecionadas.	43
Tabela 2.6 – Concentrações molares das soluções empregadas.	48
Tabela 2.7 – Concentração molar dos íons da solução de água do mar sintética.	48
Tabela 2.8 – Ângulo de contato da água ultrapura nas membranas NP010, NP030 e NF90.	53
Tabela 2.9 – Energia livre de superfície das membranas de NF.	54
Tabela 2.10 – Raio de hidratação e energia de hidratação dos íons estudados.	64
Tabela 3.1 – Principais contaminantes presentes na água injetada, consequências e métodos de prevenção.	86
Tabela 3.2 - Média mundial da composição da água do mar, água de formação e água de aquíferos.....	87
Tabela 3.3 – Reações superficiais na interface calcita/água.	101
Tabela 3.4 – Reações superficiais de complexação na interface calcita e dolomita/soluções aquosas.	102
Tabela 3.5 – Problemas comumente causados por minerais de argila.	103
Tabela 3.6 – Resumos dos principais estudos na literatura em carbonatos.	118
Tabela 3.7 – Resumos dos principais estudos na literatura em arenitos.....	121
Tabela 3.8 – Características dos reagentes empregados nos procedimentos experimentais.....	130

Tabela 3.9 – Composição iônica e parâmetros físicos da água do mar (SW) e permeados das membranas de NF.	132
Tabela 3.10 – Composição iônica e parâmetros físico-químicos das soluções simples com concentração similar à da água do mar e aos permeados das membranas selecionadas.	133
Tabela 3.11 - Propriedade do óleo bruto.	134
Tabela 3.12 - Propriedades dos afloramentos de Arenito Berea.	134
Tabela 3.13 – Composição química do arenito Berea obtida pela análise de Fluorescência de raios-X.	145
Tabela 3.14 – Resultados de porosidade obtidos pelas técnicas de porosimetria de intrusão por mercúrio e tomografia de raios-X computadorizada.	150
Tabela 3.15 – Comparação dos resultados reportados na literatura para o ponto isoelétrico do quartzo e caulinita.	152
Tabela 3.16 – Atribuições das bandas do espectro FTIR do óleo bruto.	155
Tabela 3.17 – Ângulos de contato e energia livre de superfície das amostras de arenito Berea, quartzo e arenito Berea envelhecido em óleo bruto.	164
Tabela 3.18 – Resultados de IFT do óleo bruto/soluções aquosas e tensão superficial do óleo bruto e das soluções aquosas.	170
Tabela 3.19 – Resultados recentes de experimentos de embebição espontânea reportados na literatura para o arenito Berea em diferentes soluções aquosas.	181
Tabela 3.20 – Propriedades dos afloramentos de Arenito Berea e resultados dos experimentos de embebição espontânea.	182
Tabela 3.21 – Medidas de pH das soluções aquosas antes e após 120 dias para os testes de embebição espontânea.	183
Tabela 4.1 - Estimativa de custos do sistema convencional para unidades de remoção de sulfato (URS).	198
Tabela 4.2 - Taxa interna de retorno (TIR) para o sistema convencional e cenários analisados.	202

1. CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Neste capítulo será feita uma introdução sobre o assunto abordado nesta tese de doutorado. Os principais aspectos relacionados ao cenário atual da recuperação avançada do petróleo e as alternativas para maximizar a remoção do petróleo são discutidas. Destaque é dado para a composição iônica da água do mar que é capaz de modificar as condições de equilíbrio do reservatório, possibilitando maiores recuperações do petróleo. É, por fim, apresentada a Nanofiltração como processo capaz de flexibilizar a concentração destes íons e adequá-los às características de cada reservatório.

1.1 Contextualização e Motivação

Os combustíveis fósseis fornecem hoje mais de 87% da energia do mundo, e estima-se que a demanda mundial de energia deverá crescer rapidamente durante os próximos 20 anos. No ano de 2015, o consumo mundial de petróleo chegou aos 97 milhões de barris por dia, superando a produção diária que foi em torno de 92 milhões de barris por dia (O&G WORLD OIL AND GAS REVIEW, 2016). A Figura 1.1 apresenta o perfil do crescimento do consumo mundial de petróleo.

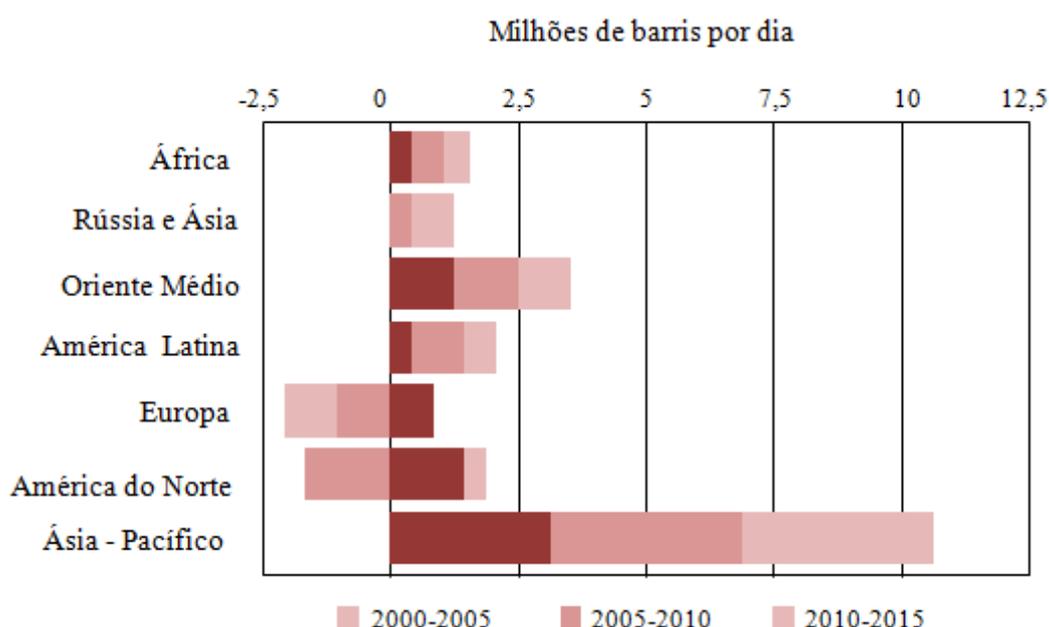


Figura 1.1 - Crescimento consumo mundial de Petróleo no período de 2000 a 2015. Baseado em BP Statistical Review of World Energy, 2016.

Mesmo com o crescimento na produção chegando a cerca de 1,7 milhões de barris de petróleo em 2015 (O&G WORLD OIL AND GAS REVIEW, 2016), este recurso não renovável tem-se tornado mais difícil de explorar devido ao esgotamento progressivo dos reservatórios convencionais e às dificuldades técnicas e econômicas da extração de óleo pesado (SHENG, 2011). Pelos métodos convencionais de recuperação do petróleo, geralmente apenas cerca de 30% da quantidade de petróleo existente é extraído, deixando quase 70% inexplorado. Isso aponta para a necessidade de estudar e

implementar novos métodos para recuperar o óleo remanescente (LASHKARBOLOOKI *et al.*, 2014).

A redução nas descobertas de grandes reservas a partir de 2010 (Figura 1.2), o declínio da produção em reservatórios “maduros”, a necessidade de maximizar o retorno sobre os altos investimentos na indústria de petróleo, além de incertezas no preço do petróleo no mercado mundial, tem intensificado o interesse em técnicas de recuperação avançada do petróleo – *Improved Oil Recovery* (IOR) e *Enhanced Oil Recovery* (EOR), com o objetivo de maximizar a recuperação do petróleo remanescente. Isto, por sua vez, exige o estudo aprofundado das características do reservatório, das propriedades do óleo bruto, da composição da água de formação (ou água conata) e das propriedades superficiais da rocha/reservatório.

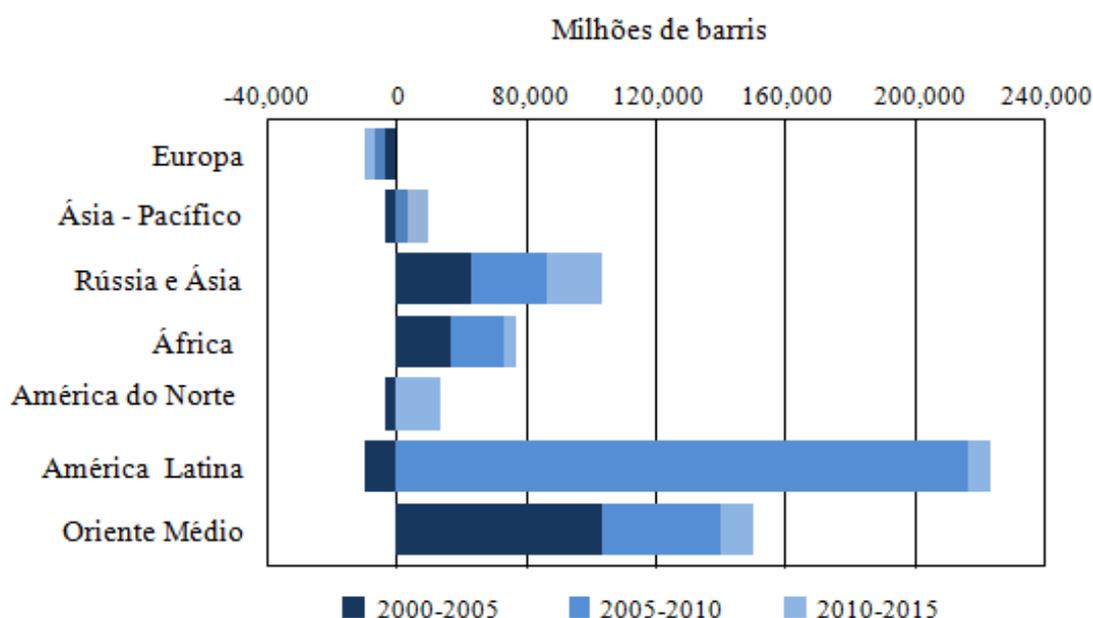


Figura 1.2 - Crescimento das Reservas Mundiais de Petróleo no período de 2000 a 2015. Baseado em *BP Statistical Review of World Energy*, 2016.

A injeção de água (conhecida como método de recuperação secundária) é a técnica mais usual e estudada para aumentar a eficiência de recuperação do petróleo (LASHKARBOLOOKI *et al.*, 2014). Seu emprego teve início em 1950 para a manutenção da pressão após a perda da energia natural nos reservatórios. Tipicamente, esta técnica permite recuperar 10 a 40% de óleo, dependendo das propriedades do óleo, como viscosidade, características geológicas e do reservatório, como conectividade e

heterogeneidade (AYIRALA & YOUSEF, 2014). Historicamente, a modificação da composição da água de injeção era focada apenas para evitar danos à formação pela interação de determinados íons com o sistema óleo/rocha, como por exemplo, em unidades de remoção de sulfato (URS). A remoção de sulfato tem assegurado que os poços de injeção e produção permaneçam livres de incrustações de bário e estrôncio, que precipitariam se a água do mar não fosse tratada, além de manter a permeabilidade do reservatório.

Durante a última década, significativos trabalhos de pesquisa têm reportado que a composição da água injetada e salinidade têm um enorme impacto na recuperação do petróleo, em reservatórios de carbonato e arenito. Estes efeitos da composição da água começaram a ser estudados em arenitos na *University of Wyoming* no início dos anos 1990, em giz (tipos de cálcio puro ou misturas) na *University of Stavanger* no início dos anos 2000 e em carbonatos (limestones/dolomitas) na *Saudi Aramco* no final dos anos 2000 (AYIRALA & YOUSEF, 2014). Estes grupos apontam que o principal parâmetro que afeta a recuperação do petróleo é a molhabilidade, que tem grande influência sobre o fluxo dos fluidos, pressão capilar, permeabilidade relativa e propriedades eletrocinéticas do meio poroso. Na grande maioria dos reservatórios, a molhabilidade não é favorável para o deslocamento do petróleo, podendo ser, no entanto, melhorada através da mudança do equilíbrio químico estabelecido no sistema rocha/óleo/água de formação. Desta forma, a injeção de água com composição diferente da água de formação pode atuar como um processo de IOR/EOR (AUSTAD, 2013).

A água do mar possui os íons capazes de alterar esta condição de molhabilidade, e foi observado experimentalmente que os íons Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} , quando injetados, modificam significativamente o equilíbrio de cargas do meio poroso em reservatórios de carbonato e arenito (FATHI *et al.*, 2010). A análise dos trabalhos indica que a composição química da água injetada é importante em qualquer técnica de IOR/EOR, não apenas em processos de injeção de água, mas também em processos de recuperação entre os maiores tipos de EOR, que incluem injeção de polímeros, injeção ASP (*alkaline - surfactant - polymer*), injeção de surfactantes, injeção alternada de CO_2 e água (WAG – *water – alternating - gas*) e injeção de vapor. Logo, a injeção de água com salinidade e composição iônica otimizada pode ser combinada sinergicamente com

outros processos de EOR para maiores incrementos de recuperação de petróleo (AYIRALA & YOUSEF, 2014).

O ajuste da composição da água de injeção requer equipamentos e sistemas de suporte que permitam a otimização da recuperação de óleo frente às inúmeras restrições dos reservatórios. À medida que as aplicações se tornam mais complexas e específicas e se tratando de ambiente *offshore*, essas restrições se tornam cada vez mais necessárias. Tipicamente, estes equipamentos de suporte e sistemas devem ser capazes de:

- Fornecer uma água de qualidade e composição iônica consistente com os objetivos;
- Adaptar-se às mudanças necessárias requeridas quanto à composição da água de injeção que deve ser fornecida, além de mudanças que podem ocorrer na composição do afluente (água do mar);
- Estar de acordo com os requisitos mínimos de peso e espaço.

Os processos de separação por membranas, dentre eles a nanofiltração (NF) podem ser um processo adequado para lidar com estes desafios, uma vez que a NF já tem sido empregada URS nas plataformas *offshore*. A NF é uma tecnologia relativamente nova em processos de separação com membranas, a qual tem características únicas de separação de íons divalentes, assim como íons monovalentes. A excelente característica das membranas de NF é que elas podem remover de 90 a 99% dos íons divalentes como o sulfato e gerar uma água com diferentes salinidades e composições iônicas, dependendo da característica da membrana (MOHAMMAD *et al.*, 2014).

Assim, o principal desafio para injeção de água é a concepção de uma tecnologia para remoção seletiva de íons da água do mar para encontrar a composição iônica da água de injeção com os requerimentos específicos de um reservatório; pelas suas características, a NF pode ser uma alternativa para atender a esta demanda emergente.

1.2 Objetivos

Objetivo principal:

- Empregar o processo de separação com membranas – nanofiltração – para formulação de água de injeção a partir da água do mar, visando maximizar a remoção do petróleo a partir de reservatórios.

Objetivos específicos:

- Selecionar e caracterizar membranas comerciais de nanofiltração quanto as suas propriedades superficiais, como morfologia, potencial zeta, energia de superfície e rejeição iônica, visando a formulação de águas com diferentes composições a partir da água do mar;
- Avaliar como a formulação afeta a interação entre a rocha/óleo/fluido de injeção e correlacionar com as propriedades interfaciais do sistema, como potencial zeta, molhabilidade, energia de superfície e tensão interfacial;
- Avaliar a influência das águas formuladas pelas membranas de NF no desempenho global da extração de óleo em rochas porosas por meios de testes de embebição espontânea;
- Avaliar o impacto econômico da recuperação do petróleo pela água de injeção formulada por membranas de nanofiltração.

1.3 Organização da tese

Esta tese está dividida em cinco capítulos. O Capítulo 1 apresentou uma introdução geral do tema estudado, mostrando um cenário atual dos processos de recuperação do petróleo pela injeção de água e emprego da NF em sistemas *offshore*. O Capítulo 2 é dedicado aos processos de separação por membranas, em especial a NF, mostrando desde a revisão bibliográfica sobre o assunto, até os resultados e conclusões

sobre as caracterizações de membranas comerciais de NF. O Capítulo 3 se destina a mostrar conceitos relacionados à recuperação avançada do petróleo, focando em como a água com composição iônica ajustada, conforme resultados do Capítulo 2, possibilita incrementar a recuperação de petróleo. Além disso, os principais resultados quando à recuperação avançada do petróleo com águas com composição iônica otimizada são mostrados e discutidos. Com base nos resultados obtidos no Capítulo 3, o Capítulo 4 apresenta uma análise econômica preliminar quanto à proposta de um sistema que visa flexibilizar a composição iônica da água de injeção em plataformas *offshore*. Por fim, o Capítulo 5 apresenta as principais conclusões e contribuições desta tese, assim como sugestões para trabalhos futuros.

2. CAPÍTULO 2 – PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Este capítulo apresenta inicialmente uma fundamentação teórica sobre os processos de separação por membranas que utilizam a diferença de pressão como força motriz, dando ênfase ao processo de nanofiltração. Os principais parâmetros relacionados às membranas de nanofiltração e sua aplicação principalmente em processos offshore serão apresentados.

Membranas comerciais de nanofiltração foram selecionadas e caracterizadas quanto à morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ângulo de contato e energia livre de superfície, propriedades eletrocinéticas por meios de medidas de potencial zeta e propriedades de transporte com medidas de permeabilidade hidráulica e rejeição a diferentes soluções iônicas. Os resultados serão apresentados, além das principais conclusões. Os resultados deste capítulo geraram a seguinte publicação:

Nicolini, J.V. Borges, C.P. Ferraz, H.C. Selective Rejection of Ions and Correlation With Surface Properties of Nanofiltration Membranes. Separation and Purification Technology, 171 (2016) 238-247. (ANEXO A)

2.1 Introdução

Os processos de separação por membranas (PSM) ganharam um importante destaque na tecnologia química dada sua eficiência em diferentes aplicações, tanto no aspecto econômico como técnico. A principal característica destes processos é a capacidade da membrana em controlar a taxa de permeação de uma espécie química através da membrana. Desta forma, o principal objetivo é permitir que o componente de uma mistura permeie livremente através da membrana, ao mesmo tempo que impede a permeação de outros componentes (BAKER, 2006). Conforme a Figura 2.1, este processo resulta na corrente denominada concentrado (mais rica na espécie menos permeável) e na corrente denominada permeado (mais diluída em relação a esta mesma espécie).

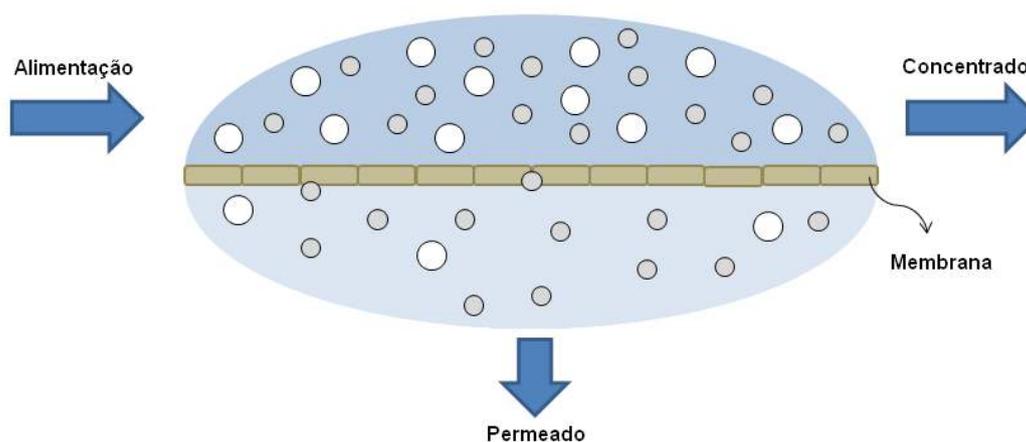


Figura 2.1 – Representação esquemática de um processo de separação por membranas (PSM).

Entre os processos de separação de líquidos por membranas, a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI), utilizam a diferença de pressão através da membrana como força motriz, em função da natureza e do tipo de solutos e da presença ou não de partículas em suspensão. A Figura 2.2 apresenta algumas características dos PSM – MF, UF, NF e OI.

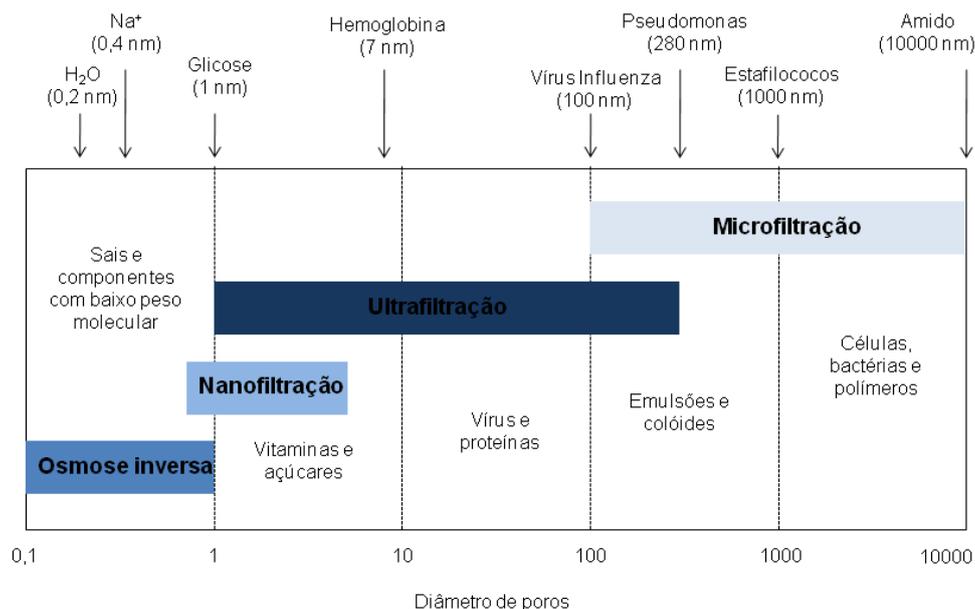


Figura 2.2 – Dimensão relativa de diferentes solutos e comparação com a faixa de porosidade de membranas de MF, UF, NF e OI.

Dentre as tecnologias de PSM, a NF é considerada uma técnica relativamente nova, sendo atualmente empregada nas mais diferentes áreas (PONTALIER, *et al.*, 1997; HILAL, *et al.*, 2005; AHMAD, *et al.*, 2004; HUSSAIN, *et al.*, 2008). A primeira intenção de aplicação de membranas de NF que se tem conhecimento foi na Flórida/EUA na década de 1970 para purificação de água. O principal objetivo era a rejeição de sólidos dissolvidos enquanto que permitisse a passagem de íons monovalentes como o sódio. Mais tarde, na década de 1980, o termo nanofiltração foi pela primeira vez empregado comercialmente pela *FilmTec Corporation* (hoje do grupo *Dow Chemical Company*) (SCHAFER *et al.*, 2005). Desde então, a aplicação do processo de NF tem se expandido em diferentes setores industriais, servindo como uma viável alternativa para os processos convencionais de separação.

Uma recente análise intitulada “*Global Markets and Technologies for Nanofiltration*” revelou que o mercado global de membranas e processos de NF está em constante crescimento, podendo alcançar os US\$ 445,1 milhões em 2019 (BCC RESEARCH, 2014). A Tabela 2.1 reúne as principais aplicações comerciais do processo de NF levantadas por este estudo.

Tabela 2.1 – Aplicações comerciais de membranas de NF em processos aquosos e não aquosos.

Setor	Aplicações	Meio
Tratamento de água	Remoção de íons da água; remoção de solutos, micropoluentes, e pré-tratamento para o processo de osmose inversa.	Aquoso
Tratamento de efluentes	Tratamento de lixiviado, efluente da indústria têxtil remoção de contaminantes emergentes, efluentes da indústria de papel de celulose.	Aquoso
Alimentos	Pré-concentração de soro do leite, dessalinização de proteína de soro do leite, recuperação de ácidos, purificação de sucos.	Aquoso e não-aquoso
Farmacêutica e Biomédica	Fracionamento de proteínas, purificação de plasma, filtração de DNA, RNA e condotoxinas, preparação de antibióticos, recuperação de aminoácidos.	Aquoso e não-aquoso
Óleo e Gás	Recuperação de solventes do óleo e misturas de hidrocarbonetos, remoção de sulfato da água do mar antes da injeção em reservatórios <i>offshore</i> .	Aquoso e não-aquoso

Fonte: BCC RESEARCH, 2014.

No setor de óleo e gás, a aplicação do processo de NF tem se mostrado bastante promissora em processos de injeção de água do mar. A superfície altamente carregada da membrana de NF proporciona a alta rejeição de íons divalentes como sulfato, cálcio e magnésio. Entretanto, a carga da superfície não é suficiente para rejeitar totalmente íons monovalentes, devida a baixa densidade de carga, como sódio e cloro. Em sua grande maioria, estas plataformas situam-se em formações com altas concentrações de cátions divalentes, como cálcio, bário e estrôncio, em águas conatas associadas ao petróleo (DAVIS & MCELHUNEY, 2002). Neste sentido, o emprego dos processos de NF possibilitam a prevenção à formação de incrustações em plataformas *offshore* que utilizam a água do mar para extrair o petróleo.

Adicionalmente à remoção de sulfato, a NF também pode ser utilizada para remover íons que conferem dureza à água do mar, desejável em algumas formações de reservas de petróleo ou onde a diluição da água é necessária em alguns processos de recuperação avançada do petróleo (AYIRALA & YOUSEF, 2014).

Nos últimos anos houve um significativo crescimento de publicações de trabalhos sobre membranas de NF e vários aspectos têm sido abordados. Baseado no campo de

dados da Scopus é possível ver na Figura 2.3 o perfil de publicação destes trabalhos nas mais diferentes áreas. Alguns destes estudos têm revelado que as membranas de NF tem uma camada porosa em nanoescala (HILAL *et al.*, 2005; BOWEN *et al.*, 2004; STAWIKOWSKA & LIVINGSTON, 2013). Isto resulta em mecanismos complexos para o transporte de solutos, numa combinação de efeitos estéricos e não estéricos, que incluem: (1) efeitos de impedimento estérico, onde a rejeição ocorre pelo tamanho em relação ao diâmetro do poro da membrana (2) efeitos dielétricos e (3) efeitos de exclusão (Donnan) elétrica (DONNAN, 1995; BRUNI & BANDINI, 2008; YAROSHCHUK, 2000; KELEWOU *et al.*, 2011).

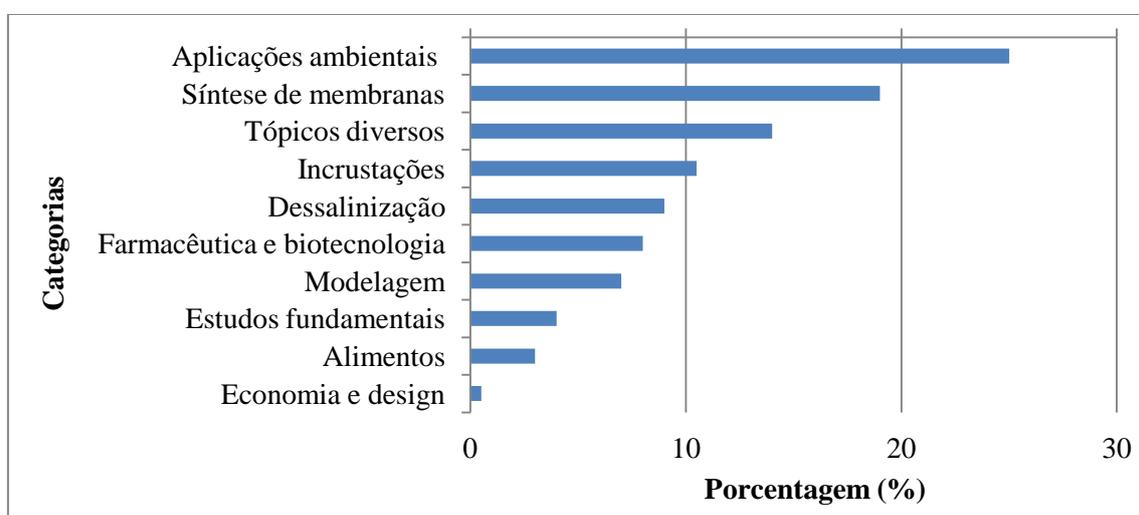


Figura 2.3 – Perfil dos estudos publicados na base *Scopus* sobre membranas de NF.

Desta forma, ainda se faz necessária a caracterização precisa das propriedades físicas e químicas das membranas de NF para a compreensão dos fenômenos envolvidos no transporte da água e solutos. Nesta tese três membranas comerciais de NF foram selecionadas (NP010, NP030 e NF90) quanto as suas características de tamanho de poro e material da camada seletiva e caracterizadas com microscopia eletrônica de varredura, ângulo de contato, energia de superfície, potencial zeta para melhor compreender os mecanismos de transporte iônico através da membrana. Para investigar a seletividade iônica, também foram empregadas soluções simples de sais e misturas de íons monovalentes e divalentes, além de solução sintética da água do mar.

2.2 Revisão Bibliográfica

2.2.1 Nanofiltração

A NF é um processo de separação por membranas que emprega membranas com tamanho de poro entre 0,5 e 1,5 nm operando com pressões entre 5 e 40 bar. Desta forma, é empregada principalmente na separação de açúcares, moléculas orgânicas e sais multivalentes (HILAL *et. al*, 2004, SCHAFER *et. al*, 2005). É definida por muitos como um processo entre a UF e OI ou uma membrana de UF “muito fechada” ou membrana de OI “aberta”. A Tabela 2.2 apresenta um comparativo das rejeições pelas membranas de OI, NF e UF.

Tabela 2.2 - Comparativo dos valores de rejeição de membranas de OI, NF e UF

Espécies	OI	NF	UF
NaCl	99%	0-70%	0%
Na ₂ SO ₄	99%	99%	0%
CaCl ₂	99%	0-90%	0%
MgSO ₄	>99%	>99%	0%
H ₂ SO ₄	98%	0-5%	0%
HCl	90%	0-5%	0%
Frutose	>99%	20-99%	0%
Sucrose	>99%	>99%	0%
Ácido húmico	>99%	>99%	30%
Vírus	99,99%	99,99%	99%
Proteína	99,99%	99,99%	99%
Bactéria	99,99%	99,99%	99%

Adaptado de SCHAFER, 2005.

A Figura 2.4 mostra esquematicamente a transição entre as membranas de OI e UF, sendo destacada a região de atuação da NF. Observa-se uma redução da permeabilidade a medida que as membranas se tornam mais seletivas.

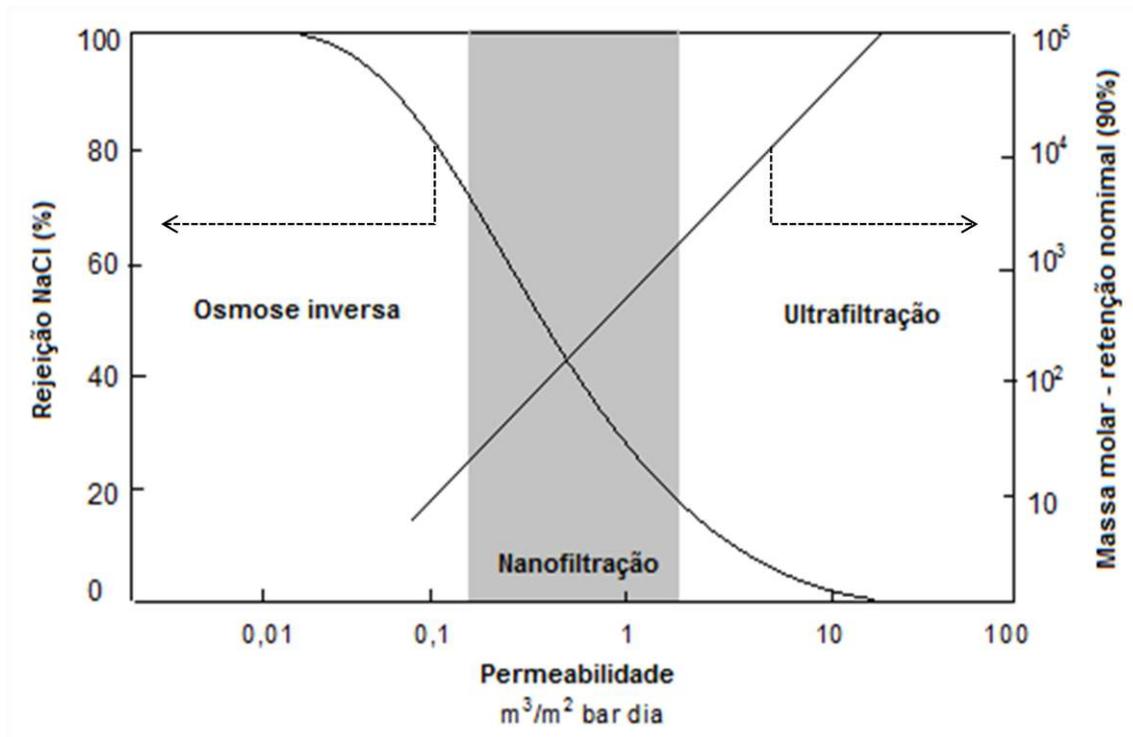


Figura 2.4 – Diagrama comparativo dos limites de operação entre a NF, OI e UF, em função da rejeição de NaCl e rejeição nominal. Adaptado de BAKER, 2006.

A NF oferece algumas vantagens tais como baixa pressão de operação, alto fluxo, alta rejeição de sais de ânions multivalentes (como SO_4^{2-} e PO_4^{3-}), rejeição ao NaCl variando de 70 a 0%, relativamente baixo investimento inicial e baixo custo de operação e manutenção (HILAL *et al.*, 2004; SCHAFER, 2005). Estas características, fazem com que a membrana de nanofiltração seja utilizada em diferentes áreas como em processos de tratamento de água (AHMAD *et al.*, 2004), dessalinização da água do mar, indústria de alimentos, indústria farmacêutica, recuperação de solventes, tratamento de águas residuais e na indústria *offshore* (ARTUG, 2007, HUSSAIN *et al.*, 2008).

Nos processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, o fluxo do solvente (J_w) é diretamente proporcional ao gradiente de pressão (ΔP). No caso de soluções contendo íons dissolvidos, o fluxo de água através da membrana de NF depende da diferença de pressão aplicada através da membrana e da diferença de pressão osmótica entre a solução concentrada e a solução no permeado (diluída), conforme descrita pela Equação 2.1 (WANG *et al.*, 2014):

$$J_w = L_p(\Delta P - \Delta\pi) \quad (\text{Equação 2.1})$$

Onde:

J_w = Fluxo de água através da membrana ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

L_p = Permeabilidade hidráulica da membrana ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}$);

ΔP = Diferença de pressão através da membrana (bar);

$\Delta\pi$ = Diferença de pressão osmótica através da membrana (bar); e

$(\Delta P - \Delta\pi)$ = Pressão efetiva aplicada (bar).

A permeabilidade hidráulica depende das características morfológicas, material que constitui a membrana, temperatura de operação e da solução a ser processada. A pressão osmótica é proporcional à concentração da solução e depende das espécies iônicas e da temperatura da solução. Em soluções diluídas, o cálculo da pressão osmótica pode ser realizado através da equação de van't Hoff, conforme Equação 2.2 (WANG *et al.*, 2014):

$$\pi_i = v_i c_i RT \quad (\text{Equação 2.2})$$

Onde:

π_i = Pressão osmótica do soluto i (bar);

v_i = Número de íons formados na solução;

c_i = concentração molar do soluto ($\text{mol} \cdot \text{m}^3$);

R = Constante dos gases ideais ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

T = Temperatura absoluta (K).

O transporte de solutos iônicos através da membrana é proporcional ao gradiente de concentração do soluto e independente do gradiente de pressão, conforma Equação 2.3 (WANG *et al.*, 2014):

$$J_j = K_s \Delta C \quad (\text{Equação 2.3})$$

Onde:

J_j = Fluxo de soluto através da membrana ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$);

K_s = Permeabilidade do soluto na membrana ($m^3 \cdot s^{-1} \cdot m^{-1}$);

ΔC = Diferença de concentração do soluto através da membrana ($kg \cdot m^{-3}$);

A seletividade das membranas de NF em relação à mistura é normalmente expressa em termos de rejeição de soluto pela membrana, conforme a Equação 2.4. O soluto é parcialmente ou completamente retido, enquanto o solvente permeia através da membrana.

$$R = \frac{C_A - C_P}{C_A} = 1 - \frac{C_P}{C_A} \quad (\text{Equação 2.4})$$

Onde, R é a rejeição de solutos pela membrana, C_A é a concentração do soluto na alimentação e C_P é a concentração de soluto no permeado (WANG *et al.*, 2014).

2.2.2 Membranas para NF

Atualmente, a maioria das membranas comerciais de NF é composta de três componentes: (1) um suporte polimérico como o poliéster; (2) um suporte polimérico microporoso, como a polissulfona; (3) uma fina camada seletiva consistindo de poliamida reticulada (AGBOOLA *et al.*, 2014). A camada de poliamida é produzida por polimerização interfacial, onde o filme é formado entre duas fases imiscíveis que contém monômeros multifuncionais, os quais reagem na interface para formar um polímero de condensação (poliamida) (FREGGER, 2004).

Membranas de poliamida foram primeiramente desenvolvidas pela *DuPont* na década de 1960. As membranas de poliamida apresentam melhor resistência à hidrólise e a ataques biológicos, quando comparadas as membranas de acetato de celulose (AC). Dentre as diversas aplicações, estas membranas são usadas principalmente em processos de tratamento de água e dessalinização da água do mar (SANZ, 2009). A pele de poliamida destas membranas apresenta pequenos poros (0,5 a 1,5 nm) e é carregada negativamente (AGBOOLA *et al.*, 2014). Embora relativamente hidrofóbicas, as membranas de poliamida apresentam alta rejeição à sais, alta permeabilidade a água e alta tolerância à incrustações, porém são susceptíveis à degradação ao cloro, em função de suas ligações amida (LINDER & KEDEM, 2005). Além disso, algumas vezes as

superfícies das membranas são modificadas por tratamentos, tais como aplicação de uma camada hidrofílica neutra, a fim de melhorar o desempenho da membrana em termos de permeabilidade, rejeição e incrustação (MOUHOUMED, 2014). Comercialmente, as membranas NF270, TFC-SR2 e TFC-SR3 possuem uma camada seletiva de semi-aromática poliamida obtida por polimerização interfacial entre o cloreto de trimesol (TMC) e piperazina. Já em membranas como BW30, BW30LE, ESPA4, SW30HR e NF90, a camada seletiva é poliamida aromática obtida pela polimerização interfacial entre o TMC e m-fenilenodiamina (MPD) (MOUHOUMED, 2014). A estrutura química destas poliamidas é apresentada na Figura 2.5.

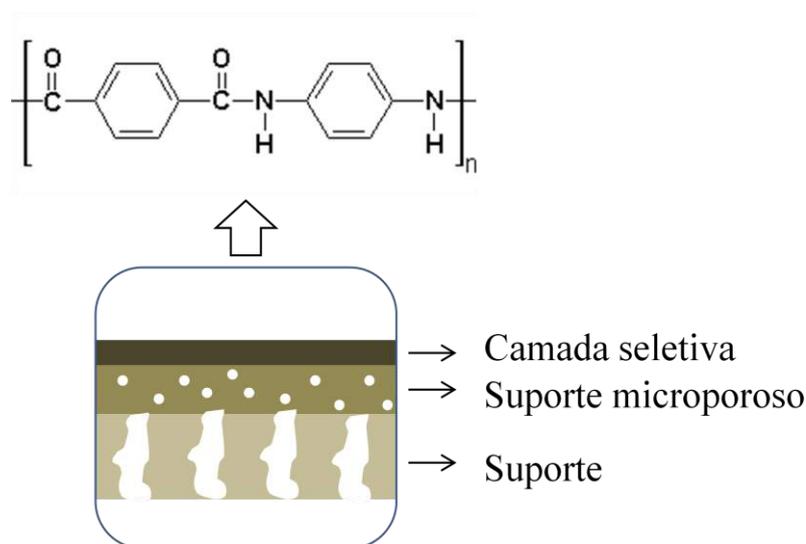


Figura 2.5 – Composição das membranas de poliamida comerciais.

Muitos outros materiais poliméricos foram investigados para o preparo de membranas assimétricas NF/OI com o objetivo de aumentar a estabilidade química. Policarbonatos, polissulfona (PS), poli(éter sulfona) (PES), poli(éter amida) (PEI), poliacetal, poli (cloreto de vinila) (PVC), poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF), poliacrilonitrila (PAN), dentre outros, são empregados para a síntese de destas membranas (LINDER & KEDEM, 2005). Membranas de poli(éter sulfona) (PES) e polisulfona (PS) são usualmente preparadas por inversão de fases. Seu desenvolvimento ocorreu na década de 1960, como uma alternativa para as membranas de AC. A grande vantagem, quando comparada às membranas de AC, é a resistência às condições extremas de pH (1 a 10), assim como a estabilidade térmica (NUNES & PEINEMANN,

2001). Membranas de PS e PES podem ser preparadas em diferentes tamanhos de poros, variando entre 10 Å a 0,2 µm. Além do emprego em processos de NF, membranas de PES são empregadas em módulos para membranas de MF e UF (SANZ, 2009). Alguns autores apontam que a desvantagem das membranas de PS e PES é o seu caráter hidrofóbico, impedindo o molhamento espontâneo em meios aquosos (NUNES & PEINEMANN, 2001). Suas estruturas químicas podem ser observadas na Figura 2.6.

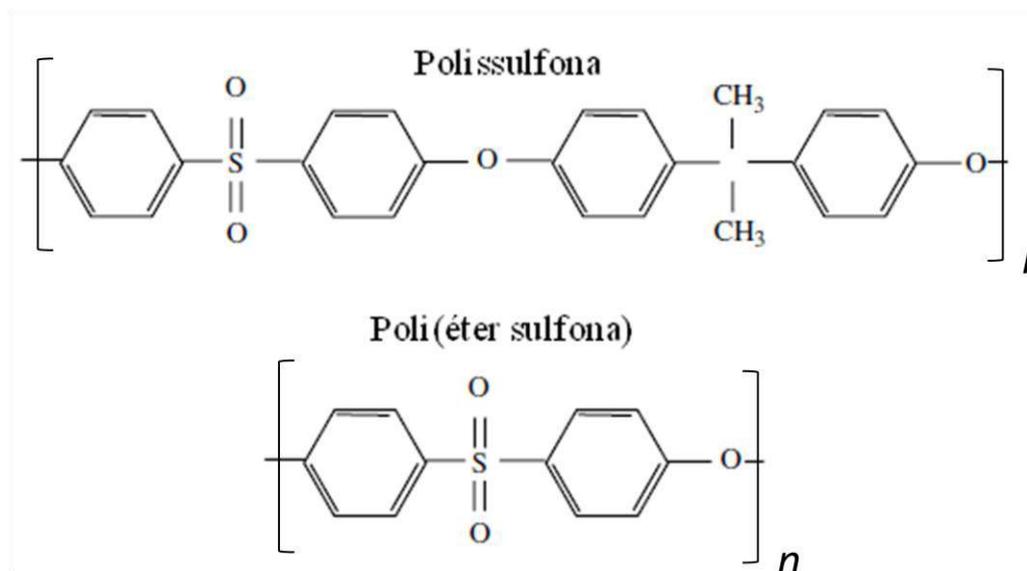


Figura 2.6 – Estrutura química da camada seletiva de membranas de Polissulfona e Poli(éter sulfona) comerciais.

Algumas membranas comerciais, juntamente com suas propriedades, são apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Características de membranas de nanofiltração comerciais de acordo com especificações dos fabricantes.

Membrana	Fabricante	Diâmetro de corte (Da)	T máxima (°C)	Faixa pH	Rejeição salina (%)	Material
NF270	Dow Filmtec	200-400	45	2-11	>97% Na ₂ SO ₄	Poliamida composta
NF200	Dow Filmtec	200-400	45	3-10	50-65% CaCl ₂ 3% MgSO ₄	Poliamida composta
NF90	Dow Filmtec	200-400	45	3-10	85-95% NaCl	Poliamida composta
TS80	TriSep	150	45	2-11	>97% Na ₂ SO ₄ 99% íons divalentes	Poliamida
TS40	TriSep	200-300	50	3-10	99% MgSO ₄	Polipiperazinamina
XN45	TriSep	500	45	2-11	10-30% NaCl 90% MgSO ₄	Poliamida
TR60	Toray	400	35	3-8	55% NaCl	Poliamida composta reticulada
CK	GE Osmonics	2000	30	5-6,5	94% MgSO ₄	Acetato de celulose
DK	GE Osmonics	200	50	3-9	98% MgSO ₄	Poliamida
DL	GE Osmonics	150-300	90	1-11	96% MgSO ₄	Poliamida composta aromática
HL	GE Osmonics	150-300	50	3-9	98% MgSO ₄	Poliamida composta aromática
NFX	Synder	150-300	50	3-10,5	99% MgSO ₄ 40% NaCl	Poliamida composta
NFW	Synder	300-500	50	3-10,5	97% MgSO ₄ 20% NaCl	Poliamida composta
NFG	Synder	600-800	50	4-10	50% MgSO ₄ 10% NaCl	Poliamida composta
TFC SR100	Koch	200	50	4-10	> 99% MgSO ₄	Poliamida composta
SR3D	Koch	200	50	4-10	> 99% MgSO ₄	Poliamida composta
SPIRAPRO	Koch	200	50	4-10	99% MgSO ₄	Poliamida composta
ESNA1	Nitto-Denko	100-300	45	2-10	89% NaCl	Poli(éter sulfona)
ESNA3	Nitto-Denko	100-500	45	2-10	>25% NaCl	Poliamida
NTR7450	Nitto-Denko	600-800	40	2-10	50% NaCl	Poli(éter sulfona)
NP010	Nadir	-	95	0-14	35-75% Na ₂ SO ₄	Poli(éter sulfona)
NP030	Nadir	-	95	0-14	80-95% Na ₂ SO ₄	Poli(éter sulfona)

2.2.3 Importantes Parâmetros relacionados às Membranas de NF

É importante relacionar as propriedades estruturais com a performance da membranas de NF. Segundo AGBOOLA *et al.*, (2014), a fim de garantir o bom uso dos recursos, do meio ambiente e da perspectiva econômica, é de grande importância o conhecimento científico sobre a superfície e propriedades químicas e físicas das membranas de NF. Além disso, o conhecimento destes parâmetros é essencial para avaliar sua adequação em diferentes aplicações e em processos de separação específica.

Parâmetros relacionados à morfologia e carga podem ser importantes para estimar a desempenho das membranas, como rejeição, permeabilidade e tendência a incrustações.

2.2.3.1 Porosidade

A caracterização em termos de tamanho e distribuição dos nanoporos presentes na camada seletiva de membranas de NF é importante para compreender a partição dos íons destas membranas. Esta caracterização pode ser conhecida empregando uma variedade de metodologias:

- Técnica de adsorção/dessorção de gás permite a estimativa da distribuição do tamanho de poros (FANG *et al.*, 2014);
- Microscopia de força atômica (AFM) permite a medição do tamanho e distribuição dos poros, rugosidade da superfície, topografia e forças de interação da membrana (STAWIKOWSKA & LIVINGSTON, 2013);
- O emprego de estudos de rejeição com solutos neutros e modelos, permitindo indiretamente estimar o tamanho do poro (OATLEY *et al.*, 2013);
- Impregnação reversa da superfície acoplada à microscopia eletrônica de transmissão (STAWIKOWSKA & LIVINGSTON, 2012).

2.2.3.2 Hidrofilicidade

A abordagem comum para avaliação das propriedades hidrofílicas de uma membrana é baseada na avaliação do ângulo de contato (LALIA *et al.*, 2013). O ângulo de contato é uma medida quantitativa da molhabilidade da superfície do material, calculado via equação de Young, conforme Equação 2.5 (BUTT *et al.*, 2003).

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (\text{Equação 2.5})$$

Onde γ_{SV} é a tensão superficial do sólido/vapor, γ_{SL} é a tensão interfacial sólido/líquido e γ_{LV} é a tensão interfacial líquido/vapor.

Se a gota de um líquido é colocada sobre uma superfície sólida, existem duas possibilidades: o líquido se espalha completamente sobre a superfície ($\theta = 0^\circ$) ou um ângulo de contato finito é formado. No primeiro caso, a superfície é totalmente hidrofílica, e no segundo caso, uma linha de contato trifásico é formada entre as três fases: sólida, líquida e vapor (BUTT *et al.*, 2003). Essa situação é ilustrada na Figura 2.7. Assim, o ângulo de contato expressa a molhabilidade da membrana, que pode ser interpretada como uma medida da hidrofobicidade da membrana (MULDER *et al.*, 2005).

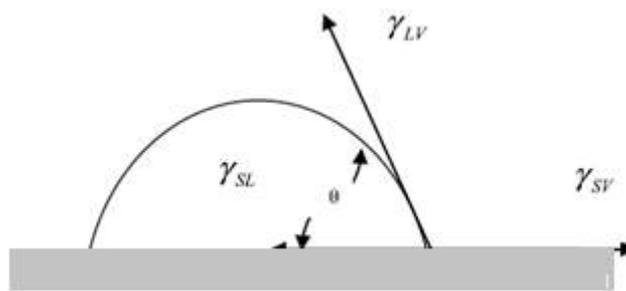


Figura 2.7 – Representação de uma gota na superfície com as tensões superficiais descritas.

Os estudos de ângulo de contato em membranas são afetados pela composição química de todas as fases presentes, rugosidade, inchaço, heterogeneidade química, mudança de configuração de superfície, porosidade e absorção de água (MULDER *et al.*, 2005; AGDOOLA *et al.*, 2014).

Em termos das propriedades dos polímeros, membranas de poliamida aromática possuem uma superfície relativamente hidrofóbica e membranas de poli (éter sulfona) são as mais hidrofóbicas. Em certa medida, a performance destas membranas pode ser correlacionada às suas propriedades hidrofílicas/hidrofóbicas. Baseado nisto, para membranas de NF assimétricas, muitos polímeros hidrofóbicos tem baixo fluxo ou apresentam baixa seletividade, enquanto polímeros hidrofílicos perdem fluxo devido à compactação (MULDER *et al.*, 2005).

A adsorção de compostos hidrofóbicos em membranas pode ser um fator importante na rejeição de solutos durante a aplicação de membranas. Recentemente, demonstrou-se que membranas com maiores ângulos de contato poderiam rejeitar e adsorver mais massa de soluto hidrofóbico por unidade de área do que uma membrana com ângulo de contato menor (KIMURA *et al.*, 2003). A informação do ângulo de contato também pode ser usada para cálculos de energia de superfície para avaliação qualitativa de molhabilidade e hidrofobicidade/hidrofiliicidade, e estabelecer uma relação com as espécies rejeitadas, principalmente em NF (AGDOOLA *et al.*, 2014).

Além da rejeição em membranas, propriedades hidrofóbicas/hidrofílica da membrana têm uma grande influência em incrustações e no fluxo de permeado (MULDER *et al.*, 2005; LALIA *et al.*, 2013). Membranas com superfícies hidrofílicas são menos susceptíveis à incrustação com substâncias orgânicas, microorganismos e partículas inorgânicas devido a uma diminuição na interação entre incrustante e a superfície da membrana (HILAL *et al.*, 2005). Os estudos mostram que durante a filtração, o fluxo de permeado diminui o que se correlaciona com a incrustação na membrana e com o aumento do ângulo de contato da superfície da membrana, ou seja, com um aumento da hidrofobicidade da membrana (NABE *et al.*, 1997).

2.2.3.3 Carga da membrana

A formação de cargas iônicas em membranas de NF determina muitas propriedades de separação de solutos carregados. Desta forma, o conhecimento da carga efetiva da membrana permite descrever o desempenho em diferentes meios (MULDER *et al.*, 2005).

A membrana adquire carga por meios de diferentes mecanismos, tanto na superfície externa, como no interior dos poros. Em contato com uma solução eletrolítica, pode ocorrer a dissociação de grupos funcionais, adsorção de íons da solução e adsorção de polieletrólitos, surfactantes iônicos e macromoléculas carregadas (MULDER *et al.*, 2005; SCHAEP *et al.*, 2001).

Grupos ionizáveis presentes em superfícies, em contato com solução eletrolítica, dissociam-se, mantendo íons fixos na superfície e íons de carga oposta dispersos na solução. Este efeito gera um campo elétrico que atrai contraíons. Esta camada de carga superficial e contraíons é chamada de “dupla camada elétrica”, ou DCE. No modelo de Helmholtz, na DCE, os contraíons se ligam diretamente à superfície e neutralizam as cargas superfícies, assim como ocorre num capacitor. No modelo de Gouy-Chapman, admite-se que na DCE os contraíons são móveis, pois flutuações térmicas tendem a afastá-los da superfície (BUTT *et al.*, 2003). O modelo de Stern, ilustrado na Figura 2.8, combina estes dois modelos e considera que existe uma camada elétrica dupla fixada na superfície e uma camada móvel onde a distribuição dos íons é determinada pela relação de Poisson-Boltzman, como no modelo de Gouy-Chapman. Pode-se observar na figura 2.8 o potencial da superfície (ψ^0), o potencial na camada de Stern (ψ^δ) e o potencial zeta (ζ) que é o potencial no plano de cisalhamento e está diretamente ligado aos fenômenos eletrocinéticos (BUTT *et al.*, 2003; MULDER *et al.*, 2005).

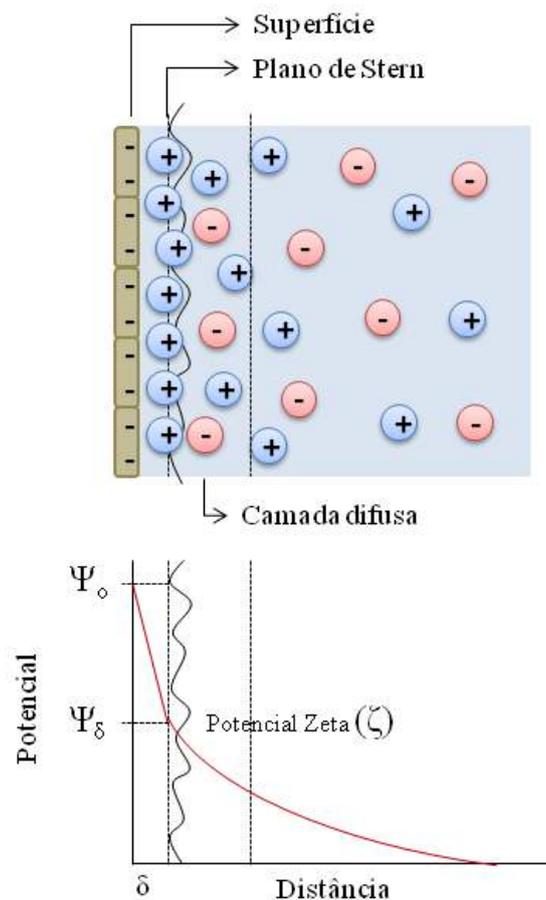


Figura 2.8 - Modelo da camada elétrica dupla para a interface sólido-líquido.

Interações eletrostáticas entre solutos carregados e membranas é um importante mecanismo de rejeição. Além do efeito de tamanho em membranas de NF, a carga da superfície desempenha um papel importante no desempenho de membranas carregadas, beneficiando a separação de solutos carregados, conforme será visto com mais detalhes adiante. Estas interações dependem da carga da membrana (BELLONA *et al.*, 2004). Membranas poliméricas de NF contêm tipicamente grupos funcionais hidrofóbicos, como grupos sulfônicos/ácidos carboxílicos na camada seletiva, e quando em contato com uma solução aquosa, assume uma superfície carregada, devido a desprotonação destes grupos, alternando para grupos funcionais hidrofílicos (-CONH₂, -COOH, -NH₂, -SO₃, -R₃N⁺) (BRUNI & BANDINI, 2008; LALIA *et al.*, 2013). O grau de dissociação destes grupos funcionais é fortemente dependente do pH da solução. Além disso, a presença de íons dissolvidos na solução dá origem a interações eletrostáticas com os grupos carregados negativamente/positivamente na superfície da membrana (DAVIS *et*

al., 1978). Superfícies ionizadas geralmente mostram uma tendência preferencial em adsorver contraíons e íons com elevado número de carga, podendo causar uma inversão de carga da superfície (BRUNI & BANDINI, 2008). Mas a adsorção iônica pode ocorrer na superfície da membrana através de interações não eletrostáticas, pois em alguns casos, há adsorção preferencial de ânions em superfícies hidrofóbicas devido a forças de polarização (CHILDRESS & ELIMELECH, 2000).

Além da dissociação dos grupos funcionais, a carga de membranas de NF também é induzida pelas características ácidas da solução eletrolítica, bem como pelo tipo e concentração das espécies iônicas. É reconhecido, por exemplo, no caso de sais monovalentes individuais, como NaCl ou KCl a rejeição geralmente diminui à medida que a concentração aumenta, para valores de pH constantes. No caso de eletrólitos não-simétricos, MgCl₂ ou CaCl₂, diferentes tendências são observadas (BRUNI & BANDINI, 2008).

Desta forma, a carga elétrica global da superfície da membrana é resultado de efeitos competitivos, a partir de interações químicas e físicas entre o material da membrana e os eletrólitos (BRUNI & BANDINI, 2008). BANDINI e colaboradores (BANDINI, 2005; BANDINI & MAZZONI, 2005; BRUNI & BANDINI, 2008) desenvolveram um modelo teórico para descrição do mecanismo de formação de cargas em membranas poliméricas. Este modelo é aplicado no caso de soluções de NaCl e soluções de CaCl₂ em água. A representação esquemática deste modelo é apresentada na Figura 2.9, como referência a uma solução de NaCl em água em pH ácido. Neste modelo a parte ativa do polímero envolvido na formação de carga é a soma de dois diferentes grupos: grupo de sítios funcionais hidrofóbicos (RH) e grupos de sítios funcionais hidrofílicos (R₁H). A interface é modelada como uma DCE na qual prótons são considerados localizados na superfície da membrana. Assim, a adsorção competitiva em sítios hidrofóbicos e as interações eletrostáticas que ocorrem entre os grupos superficiais ionizados e os íons da solução ocorrem na DCE. A densidade de carga é assumida como parte complementar camada difusa carregada.

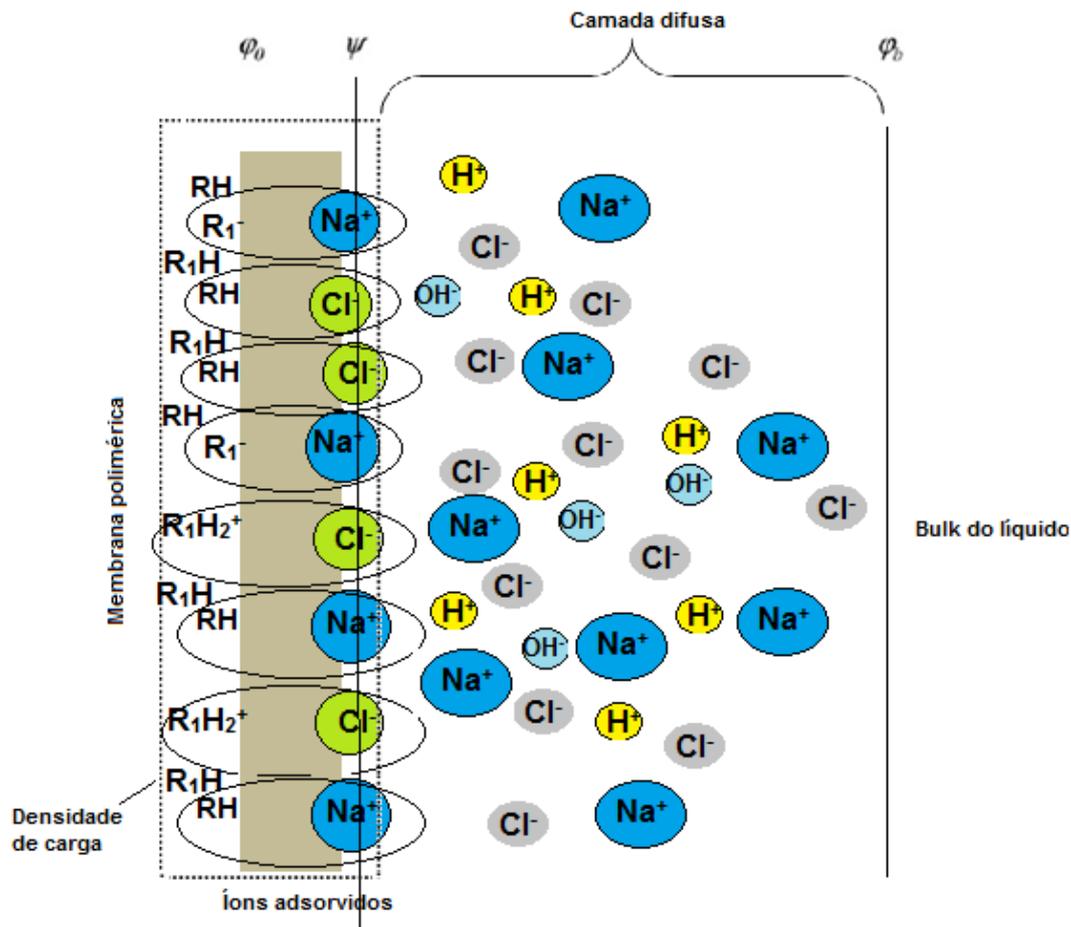


Figura 2.9 – Representação do modelo de formação de cargas em membranas de NF, como referência a uma solução de NaCl. RH = sítios hidrofóbicos; R₁H = Sítios hidrofílicos.

As membranas de NF com camada seletiva de poliamida são caracterizadas por possuir dois grupos funcionais: carboxílico (COOH) e amino (NH₂). O grupo carboxílico em meio aquoso (ligeiramente ácido/alcalino = acima do ponto isoeletrico) dissocia-se e torna-se carregado negativamente (COO⁻). Ao contrário, os grupos amino protonados (NH₃⁺) são apenas carregados positivamente num meio de pH ácido (abaixo do ponto isoeletrico), enquanto o grupo -R₃N⁺ são carregados positivamente sobre uma vasta gama de pH. Em um pH suficientemente elevado a saturação é atingida, ponto em que a maior parte dos grupos funcionais já estão dissociados, resultando num aumento da adsorção de íons. A camada intermediária microporosa, proporciona rigidez aos grupos relativamente inflexíveis SO₂ e fenil (C₆H₅), enquanto que a camada de poliéster só afeta a estabilidade mecânica da membrana e tem grupos funcionais distintos, o que

torna mais propenso a dissociação (BAUMAN *et al.*, 2013; CHILDRESS & ELIMELECH, 2000).

O potencial zeta fornece informações sobre a carga efetiva na superfície e a distribuição de carga dentro da DCE. É parâmetro que traduz as interações entre a solução e o plano de cisalhamento da DCE, sendo influenciado pela composição iônica, força iônica e pH da solução, além da superfície da membrana (AGDOOLA *et al.*, 2014). O valor de pH em que o potencial zeta é zero ($\zeta=0$) é chamado de ponto isoelétrico, enquanto que o ponto em que a carga da superfície é zero é conhecido como ponto de carga zero (PCZ). O potencial zeta se refere à interface hidrodinâmica, enquanto a carga da superfície é definida na interface sólido-líquido (BUTT *et al.*, 2003).

Um efeito que pode ocorrer em membranas de NF (mas também em membranas de OI) em função da existência de grupos funcionais carregados em sua superfície, além da rejeição dos solutos, é polarização da concentração. Estudos com solutos orgânicos, concluíram que solutos neutros e carregados podem se aproximar o suficiente da superfície de membranas de NF carregadas negativamente para estabelecer interações hidrofóbicas (VERLIEFDE *et al.*, 2009). Isto causa um acúmulo de solutos neutros e carregados positivamente perto da superfície da membrana, ocasionando a polarização da concentração. A Figura 2.10 mostra que no pH neutro da solução de alimentação, a superfície de NF está com carga superficial negativa, que causa a rejeição de solutos negativos e interação com solutos neutros e carregados positivamente. Estas características eletrocinéticas tem um papel importante em como a membrana rejeita solutos carregados e nas causas da polarização da concentração na superfície de membranas, especialmente quando está variando o pH da solução (WANG *et al.*, 2014)

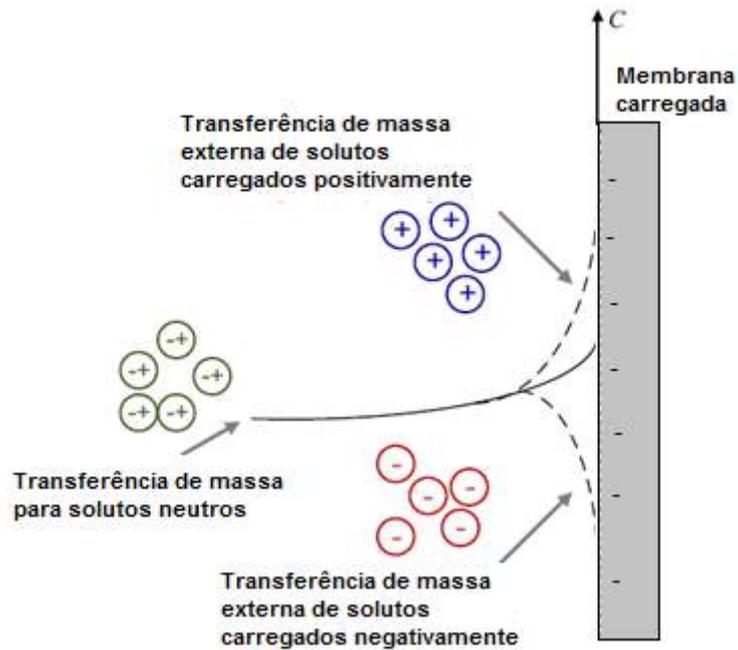


Figura 2.10 – Ilustração conceitual da diferença de transferência de massa entre solutos carregados positivamente, negativamente e neutros.

A carga eletrostática das membranas é importante consideração para a redução de incrustações. Quando a superfície do incrustante tem carga semelhante, as forças de repulsão eletrostática entre as incrustações e a membrana impedem a deposição, reduzindo assim a incrustação e efeitos na rejeição e vida útil da membrana (LALIA *et al.*, 2013).

2.2.4 Mecanismos de separação em membranas de NF

A NF é um processo complexo e é dependente de efeitos micro-hidrodinâmicos e interfaciais que ocorrem na superfície da membrana e dentro dos nanoporos (BOWEN *et al.*, 2004). Desta forma, propriedades intrínsecas do material da membrana, como hidrofobicidade, diâmetro de poro e presença ou ausência de carga tem grande influência no desempenho das membranas de NF (KELEWOU *et al.*, 2011).

A relação entre a rejeição *versus* pressão aplicada mostra a natureza dos mecanismos de separação. Na OI, para a maioria dos solutos, a rejeição do soluto

aumenta com o aumento da pressão, sendo este mecanismo baseado no modelo da “Sorção-Difusão”. Em contraste, para membranas microporosas de UF, o efeito da pressão provoca um decréscimo na rejeição do soluto observada, devido ao transporte convectivo do soluto e efeitos de polarização da concentração. Na Figura 2.11, é possível observar que a NF se comporta como uma membrana de OI, apesar de efeitos relacionados aos poros (SCHAFER, 2005).

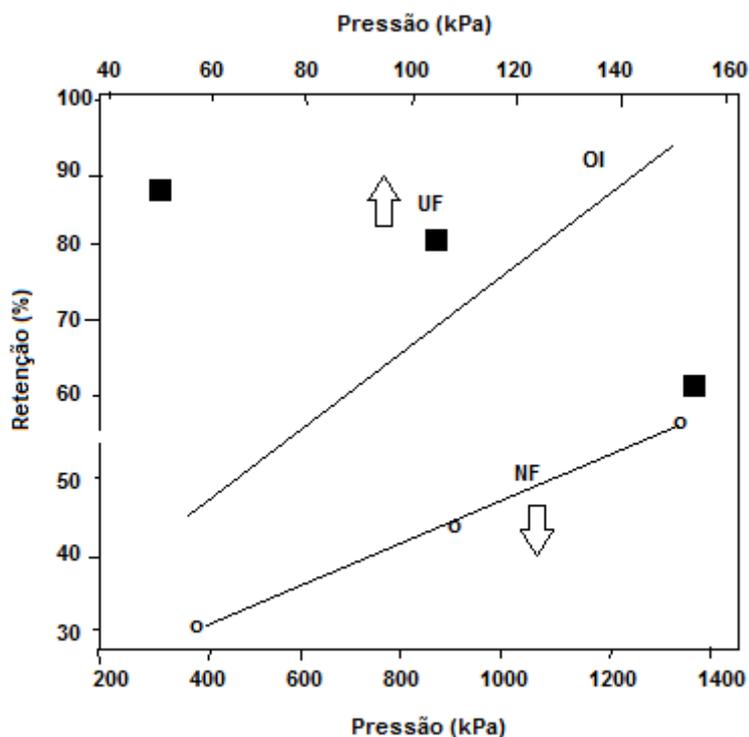


Figura 2.11 –Rejeição em função da pressão através da membrana – UF, NF e OI. (Dados UF: 0,1% BSA pH 4,8, membrana XM100; Dados NF: 10 mM KCl, membrana F40). Adaptado de SCHAFER, 2005.

Desta forma, a rejeição em membranas de NF é caracterizada por distintos fenômenos (KELEWOU *et. al*, 2011; SCHAFER *et. al*, 2005): (1) força convectiva ou efeito estérico, assim como em membranas de UF e MF; (2) sorção-difusão, como em membranas de OI; (3) e efeitos adicionais relacionados à carga devido às características da superfície da membrana.

A teoria da sorção-difusão descreve a rejeição do soluto pela ampla diferença de difusividade do solvente e soluto na membrana e/ou diferenças de suas solubilidades

com o material da membrana. Ambos solventes e solutos dissolvem na camada superficial homogênea da membrana e então difundem através da membrana. O transporte do soluto na membrana é devido, principalmente, o gradiente de concentração, enquanto que o transporte de água depende do gradiente de pressão aplicado (NATH, 2008). Ainda, segundo NATH (2008), este mecanismo é governado por dois fatores distintos: (1) um equilíbrio envolvendo a sorção preferencial na superfície da membrana, influenciado pelas forças repulsivas e atrativas do gradiente de potencial; (2) o movimento do soluto e moléculas do solvente através dos poros da membrana, governado tanto por forças do gradiente de potencial como por efeitos estéricos associados com a estrutura e tamanho do soluto e moléculas do solvente em relação ao tamanho relativo dos poros da membrana. Desta forma, a natureza da superfície da membrana (densidade de carga) e o tamanho dos poros vai determinar o sucesso do processo de separação. A sorção preferencial na interface solução/membrana é função das interações entre o material da membrana, solvente e soluto, que aumenta dependendo das características iônicas, polares, estéricas e não-polares dos componentes envolvidos no sistema de NF.

Em se tratando de soluções aquosas, os solutos geralmente adquirem carga, o que torna os mecanismos de transporte em membranas de NF mais complexos, sendo atribuídos a combinação dos efeitos estéricos, do potencial de Donnan e dielétricos (MOHAMMAD *et al.*, 2014).

2.2.4.1 Mecanismos de transporte para solutos carregados

As membranas de NF possuem uma camada seletiva que está perto de espessura em escala nanométrica. Desta forma, as limitações em relação às tecnologias de medição atuais têm restringido o conhecimento da estrutura física e propriedades elétricas reais das membranas de NF, resultando na incerteza da verdadeira natureza destes efeitos de separação (SCHAFER *et al.*, 2005). Estudos na literatura têm apontado que uma camada seletiva porosa está realmente presente em membranas de NF. Estas evidências foram propostas utilizando técnicas de adsorção-dessorção (COMBE *et al.*, 1997) e microscopia de força atômica (BOWEN & DONEVA, 2000), sugerindo poros

da ordem de 1 nm. Desta forma, combina tanto efeitos baseados na exclusão por tamanho, como efeitos relacionados à carga das membranas, conforme a Figura 2.12.

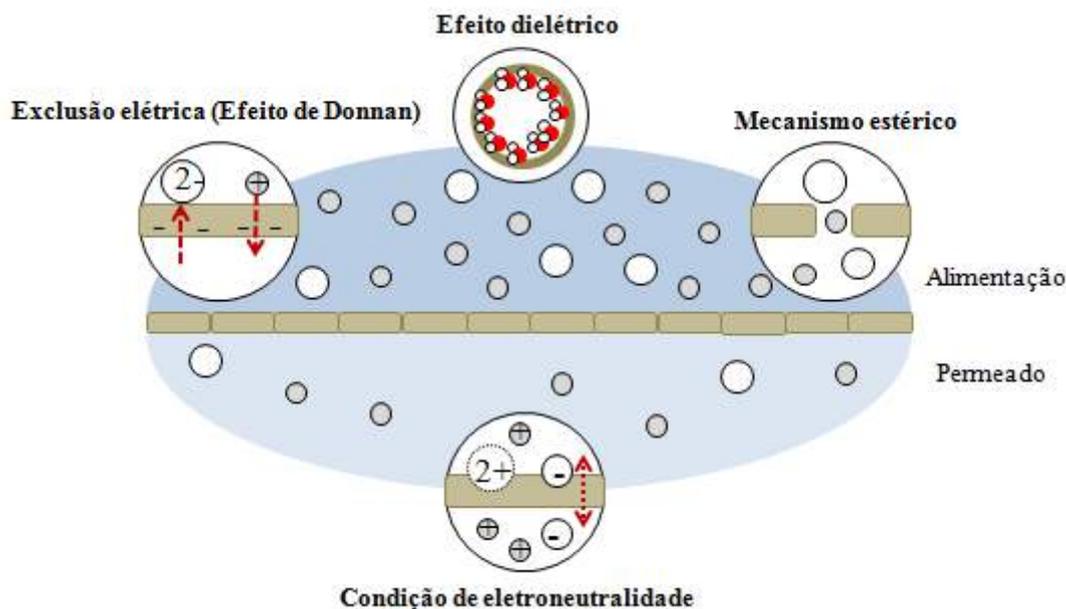


Figura 2.12 – Mecanismos de transporte de solutos carregados em membranas de NF.

O transporte de solutos neutros se dá via o mecanismo estérico. Descrições hidrodinâmicas de fluxo em poros e transporte de esferas rígidas neutras em capilares onde membranas porosas foram representadas como um feixe de poros cilíndricos retos foram desenvolvidas a partir do estudo proposto por FERRY (1936) e aprimorados mais tarde com a inclusão de fatores de correção para as contribuições difusivas e convectivas devido às interações soluto/membrana (ANDERSON & QUINN, 1974).

A maioria das membranas de NF adquirem carga em meios aquosos devido a ionização de grupos superficiais. A dissociação destes grupos é fortemente influenciada pelo pH da solução, onde a superfície da membrana apresenta um ponto isoelétrico em um pH específico (OATLEY, 2012). Além dos grupos superficiais ionizáveis, espécies carregadas da solução podem adsorver na superfície da membrana causando uma ligeira modificação da carga na membrana (TEIXEIRA, 2005). Conseqüentemente, a separação de solutos carregados resulta em mecanismos complexos que incluem não

apenas efeitos de impedimento estérico, como também os efeitos relacionados à carga (SALIHA *et al.*, 2009).

Em relação aos fenômenos não estéricos que ocorrem na interface da membrana, tem-se assumido que os íons são separados em membranas de NF devido a um equilíbrio de partição na entrada e saída dos poros. O efeito de Donnan desempenha um papel relevante na separação de íons, comparado a outros PSM. Interação eletrostática entre os íons e cargas da superfície da membrana é um dos mecanismos de rejeição de íons em membranas de NF. Devido à carga da membrana, espera-se que íons com o mesmo sinal de carga que o da membrana (coíons) sejam repelidos e não passam pela membrana, enquanto que íons com sinal de carga oposta ao da membrana (contraíons) são capazes de passar através da membrana. Assim, estabelece-se uma diferença de concentração de íons entre a solução e a membrana, provocando uma diferença de pressão osmótica. É assumido um equilíbrio termodinâmico e um potencial adicional através da membrana é formado para compensar esta diferença de pressão osmótica. Este é conhecido como “potencial de Donnan” (PEETERS *et al.*, 1999; BANDINI & VEZZANI, 2003). Para as soluções ideais, o potencial de Donnan é dado pela Equação 2.6 (PEETERS *et al.*, 1999):

$$E_{Don} = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{c_{i,m}}{c_i} \quad (\text{Equação 2.6})$$

Onde R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura, z é a valência das espécies, F é a constante de Faraday, e $c_{i,m}$ e c_i é a concentração das espécies na membrana e na solução.

O potencial de Donnan depende de fatores como: concentração de sal, densidade de carga da membrana, valência do coíon e contraíon. Por exemplo, o aumento da concentração de sal e redução da carga fixa da membrana, conforme a equação, a concentração de coíons na membrana aumenta, devido a redução da exclusão destes íons. Isto conduz a uma rejeição do sal mais baixa, pois a rejeição do coíon determina a rejeição global do sal. Em relação a valência dos íons, uma maior valência do coíon em relação ao contraíon irá provocar um aumento do potencial de Donnan, e consequentemente, um aumento da rejeição (PEETERS *et al.*, 1999). Desta forma, o equilíbrio de Donnan sempre é favorável para o particionamento de contraíons e

desfavorável para coíons. Isto significa, no caso de membranas carregadas negativamente, os ânions vão ser sempre repelidos (SCHAFER *et al.*, 2005; NATH, 2008).

As descrições iniciais com o propósito de relacionar as propriedades da estrutura com o desempenho das membranas de NF foram baseadas unicamente no princípio de exclusão de Donnan, com base na equação de Nernst-Planck (DONNAN, 1995). Posteriormente, outras descrições foram desenvolvidas como o modelo *Teorell-Meyer-Sievers Model* (TMS) (WANG *et al.*, 1997) e o modelo *Donnan Steric Pore Model* (DSPM) (BOWEN & MUKTAR, 1996; BOWEN *et al.*, 1997).

A partir destes estudos, a magnitude da densidade de carga efetiva nas membranas calculada a partir destes modelos mostrou-se alta e irrealista (SCHAEF, 2001). Alguns estudos sugerem que o equilíbrio e as propriedades termodinâmicas de um solvente em um nanoporo podem ser muito diferentes daquelas no bulk (ϵ_b). Simulações em dinâmica molecular mostraram que as moléculas de água exibem um maior grau de ordem e orientação, com a formação de monocamadas de moléculas próximas da superfície do poro, como ilustrado na Figura 2.13. Desta forma, esta estrutura ordenada afeta a capacidade das moléculas em responder a um campo externo, alterando sua constante dielétrica e outras propriedades como a viscosidade (SENAPATI & CHANDRA, 2001). Há uma redução da constante dielétrica dentro dos poros (ϵ^*), o que pode aproximar-se do limite de alta frequência da camada (BOWEN & WELFOOT, 2002).

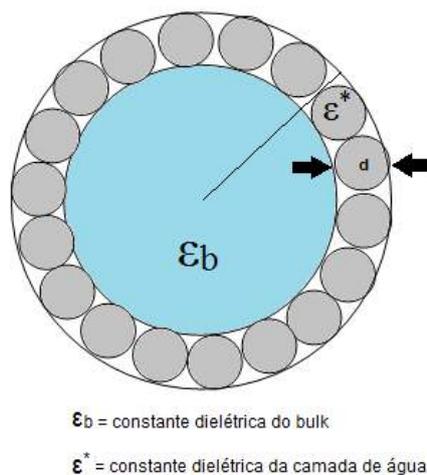


Figura 2.13 - Representação da hipótese assumida para a formação de uma monocamada de moléculas de água adsorvidas na parede do poro.

Assim, YAROSHCHUK (1998) sugeriu que o fenômeno conhecido como “exclusão dielétrica” pode ocorrer em membranas de NF, afetando a rejeição dos íons. A redução da constante dielétrica significa que existe uma barreira para energia de solvatação do íon no poro. Este efeito é parte do fenômeno conhecido como exclusão dielétrica e claramente aumenta a rejeição do íon, seja qual for a sua carga (BOWEN & WELFOOT, 2002). Outro efeito concomitante é conhecido como efeito de forças de imagem (Figura 2.14). A diferença entre a constante dielétrica do material da membrana e da solução aquosa induz a polarização do meio de acordo com a carga do íon, criando o que se chama de um “íon fictício”. Desta forma, há uma distribuição de carga polarizada entre estes dois meios dielétricos. Como a constante dielétrica da solução aquosa é maior que da membrana, as cargas de polarização tem o mesmo sinal que os íons da solução, sempre favorecendo a rejeição independente da carga do íon, pela repulsão (YAROSHCHUK, 2000). O mecanismo de exclusão dielétrica pode variar com o tipo de soluto, número de íons em contato com a superfície da membrana e da concentração, dentre outros parâmetros (OATLEY, 2013).

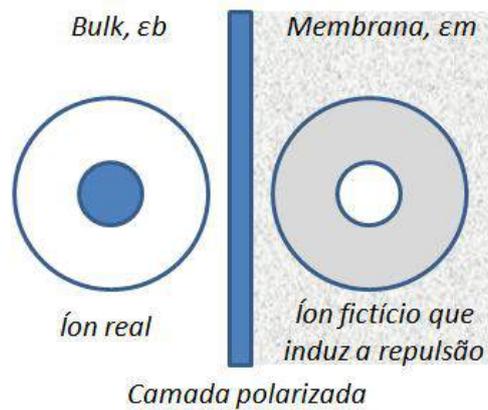


Figura 2.14 - Espécie iônica que se aproxima da superfície da membrana de NF induz uma força de imagem repulsiva.

As primeiras descrições para o efeito de exclusão dielétrica foram realizadas por VEZZANI & BANDINI (2002), sendo uma extensão do modelo DSPM já conhecido, sendo chamado de *Donnan Steric Pore dielectric exclusion Model* (DSPM & DE). Neste modelo, o cálculo do termo referente à exclusão dielétrica é baseado apenas na barreira à energia de solvatação, pelo modelo de Born. Este modelo foi posteriormente atualizado por SZYMCZYK & FIEVET (2005), surgindo o modelo *Steric, electric, and dielectric exclusion model* (SEDE), que inclui descrições para as forças de imagem e mecanismos de solvatação dos íons.

O transporte de solutos não carregados em membranas de NF é determinado pelo mecanismo de exclusão estérica. A separação entre dois diferentes solutos não carregados é determinada predominantemente pela diferença de seus tamanhos e formas (NATH, 2008).

2.2.5 Nanofiltração aplicada em processos de Injeção de Água

A tecnologia de NF tem sido amplamente aplicada em processos de desalinização, separação e purificação e tratamento de água e efluentes (WANG *et al.*, 2009). A aplicação de membranas de NF no tratamento de água e efluentes está aumentando, principalmente devido a padrões rigorosos de qualidade da água para diferentes requerimentos e aplicações (SHON *et al.*, 2013). O tamanho dos poros em membranas de NF é tal que mesmo pequenos solutos não carregados são altamente rejeitados enquanto a superfície carregada permite que íons monovalentes passem razoavelmente através da membrana, ao passo que íons multivalentes são retidos. Estas características tornam as membranas de NF extremamente úteis no fracionamento e na remoção seletiva de solutos a partir de correntes complexas (BOWEN *et al.*, 2002).

A água do mar tem sido empregada na injeção de água em muitos campos de petróleo, pois se trata de uma fonte abundante, além de apresentar íons determinantes para criar condições favoráveis para recuperação do petróleo, como será visto nos capítulos mais adiante. O alto teor de íons sulfato pode causar graves incrustações de sais insolúveis, dependendo das características da água de formação, que possui altas concentrações de íons bário, estrôncio e cálcio (800 a 2500 mg/L) (DAVIS & MCELHUNEY, 2002).

Para contornar este problema, pode-se optar pela adição de inibidores de incrustação, injeção de água de aquíferos, injeção de água produzida ou injeção de água do mar dessulfatada (JORDAN *et al.*, 2006). A adição de inibidores tem como objetivo minimizar as deposições no reservatório, sendo necessária grande quantidade de produtos químicos que não mostram o efeito satisfatório na prevenção (SU *et al.*, 2012). Além disso, o baixo pH da água de formação e os elevados níveis de cálcio prejudicam a ação destes inibidores.

Neste mesmo sentido, a reinjeção da água produzida, embora já amplamente praticada em unidades de produção de petróleo terrestres, encontra dificuldades quanto à limitação de espaço nas unidades de produção, demandando um sistema de tratamento muito complexo (IGUNNU & CHEN, 2014).

Assim sendo, a injeção de água do mar dessulfatada foi considerada a alternativa mais promissora, desde que essa separação pudesse ser realizada de forma seletiva, somente para os íons de sulfato, já que água com salinidade é necessária para evitar o inchaço da argila no interior dos poços. A troca iônica e a flotação foram consideradas pouco práticas nas águas profundas. Além disso, a tecnologia de osmose inversa não era apropriada, pois removia todos os íons e não apenas os sulfatos (DAVIS & MCELHUNEY, 2002).

Dentro desta abordagem, no início de 1980, a *Film Tec Corporation* desenvolveu as membranas de NF, a FILMTEC™ NF40, que ao contrário das membranas de OI, as quais são utilizadas para removerem todos dos íons e são empregadas na dessalinização da água do mar, removem seletivamente apenas íons e moléculas de peso molecular mais elevado. A membrana de nanofiltração foi capaz de alimentar em quase duas vezes o rendimento da membrana de OI, devido a redução da polarização da concentração, já que mais íons sódio e cloreto passaram através da membrana. Esta redução do acúmulo de sal na superfície da membrana possibilita o sistema operar em uma pressão menor que da OI, devido a redução da pressão osmótica (DAVIS & MCELHUNEY, 2002). Considerando o ambiente operacional na plataforma de produção de petróleo, os sistemas de nanofiltração precisam de uma pequena área de cobertura e são leves, pois funcionam com alta recuperação, são modulares e com alta flexibilidade de conformação.

Uma vez instalado nas plataformas de petróleo de *South Brae*, mais de 44 processos de remoção de sulfato foram instalados em plataformas *offshore*, produzindo mais de 2 milhões de barris de água por dia (318 mil m³/dia), até meados de 2011. Atualmente, mais de 50 unidades de remoção de sulfato estão em operação com capacidade para mais de 7,5 milhões de barris por dia de injeção cumulativa no Mar do Norte, no Golfo do México, no Oeste da África e no Brasil (REYNTJENS, 2014). A Figura 2.15 demonstra de forma simplificada uma unidade típica de tratamento da água do mar para injeção em reservatórios de petróleo, com destaque para a URS onde são empregadas as membranas de NF.

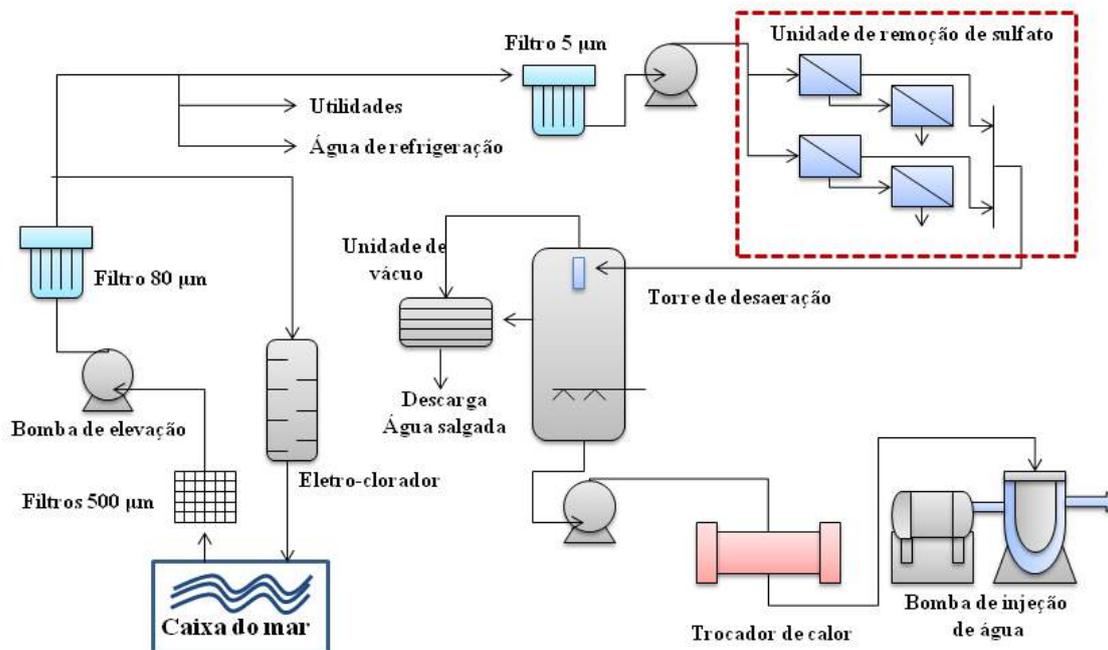


Figura 2.15 – Representação esquemática do tratamento da água do mar para injeção em reservatórios. Em destaque (região demarcada) unidade URS onde se encontram as membranas de NF. Adaptado de WESCHENFELDER et al., 2016.

A literatura apresenta alguns estudos abordando a aplicação da NF no tratamento da água com a finalidade de injeção em reservatórios. A maioria destes trabalhos apresentada a NF em conjuntos com outras tecnologias, como OI, precipitação, destilação com membranas, dentre outras.

BADER (2006B, 2007B), abordou inovadoras propostas para integrar membranas de nanofiltração com precipitação em fase líquida (NF-LPP) ou em precipitação em fase comprimida (NF-CPP). No sistema NF-CPP, membrana de NF é operada com 40 a 50% em relação ao rendimento global, produzindo uma corrente empobrecida de sulfato. A corrente de concentrado é encaminhada para a etapa de CPP, para separação do gesso precipitado e produção de uma corrente livre de sulfato. Já no sistema NF-LPP, LPP serve como pré-tratamento para a etapa de NF, removendo principalmente gesso, celestita, hidróxido de magnésio, com o emprego de aminas. Os sistemas são apresentados na Figura 2.16.

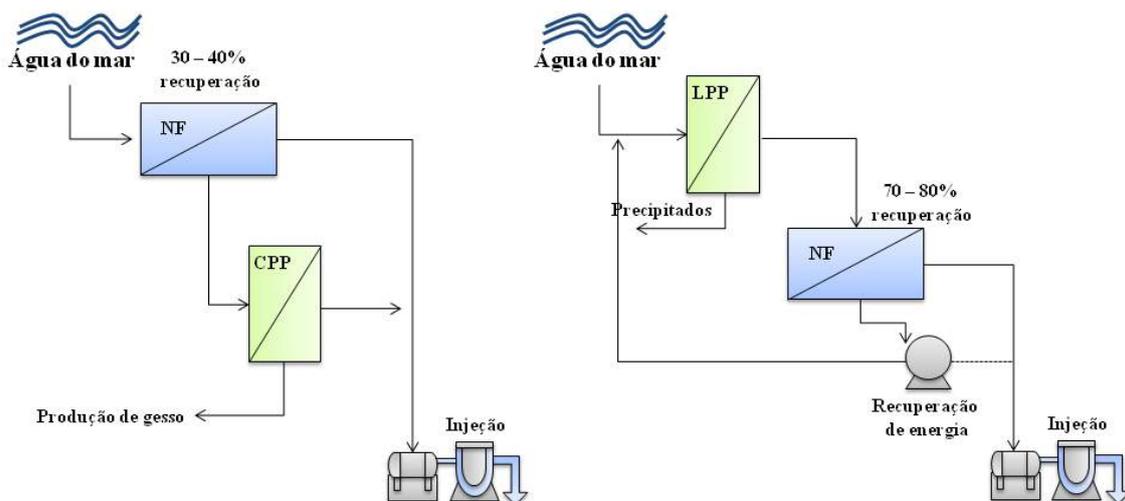


Figura 2.16 - Diagrama do sistema integrado de NF-CPP (esquerda) e NF-LPP (direita) proposto por BADER (2006B;2007B). Baseado em BADER, 2006B;2007B.

Mais recente, a patente de BADER (US20087392848 - 2008) forneceu um método que utiliza apenas membranas de NF, com coprodução de gesso. O sistema consiste em dois estágios de membranas de NF, operando a uma razão de 50%. Isto tem a finalidade de recuperar a energia a partir do fluxo do concentrado e minimizar que incrustações de sulfato acumulem na superfície da membrana, conforme a Figura 2.17 (BADER, 2006A; HUSSAIN & AL-RAWAJFEH, 2009).

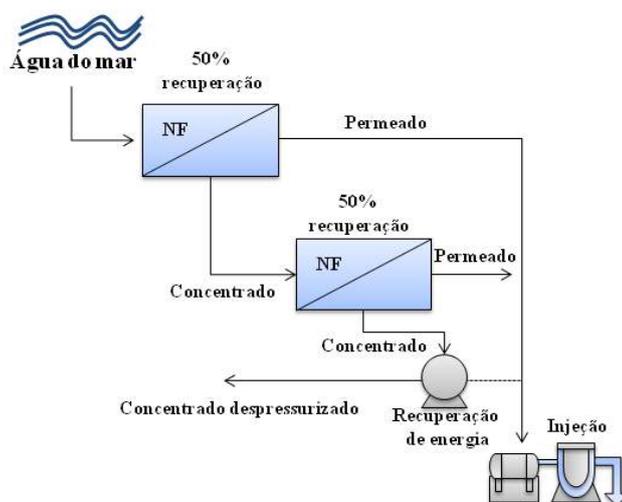


Figura 2.17 – Diagrama do sistema de dois estágios de NF proposto por BADER (2006A). Baseado em BADER, 2006A.

Em operações de injeção de água ou em processo de recuperação avançada empregando produtos químicos (surfactantes, polímeros, alcalinos), a qualidade da água tem um papel crítico na gestão das operações em um campo petrolífero, principalmente, se esta água é a água do mar. Nesse sentido, alguns estudos têm surgido aplicando membranas de NF com este objetivo.

SONG e colaboradores (2011) propuseram um processo de separação com membranas para avaliar a rejeição de íons da água do mar do *Qingdao Jiaozhou Bay* (China). Nos resultados, observa-se claramente que para o interesse na dessalinização com osmose inversa ou emprego como água de injeção para recuperação de petróleo, a água do mar necessita de um tratamento, dado os altos valores de turbidez (turbidez ideal <1), SDI (SDI ideal <3) e sulfato (SO_4^{2-}) principalmente. Logo, foi proposto um sistema de pré-tratamento com capacidade de 8-10 m³/dia, empregando membranas de UF em paralelo (HF-90 e HF-1500), seguido de um sistema de nanofiltração (ESNA3), conforme Figura 2.18.

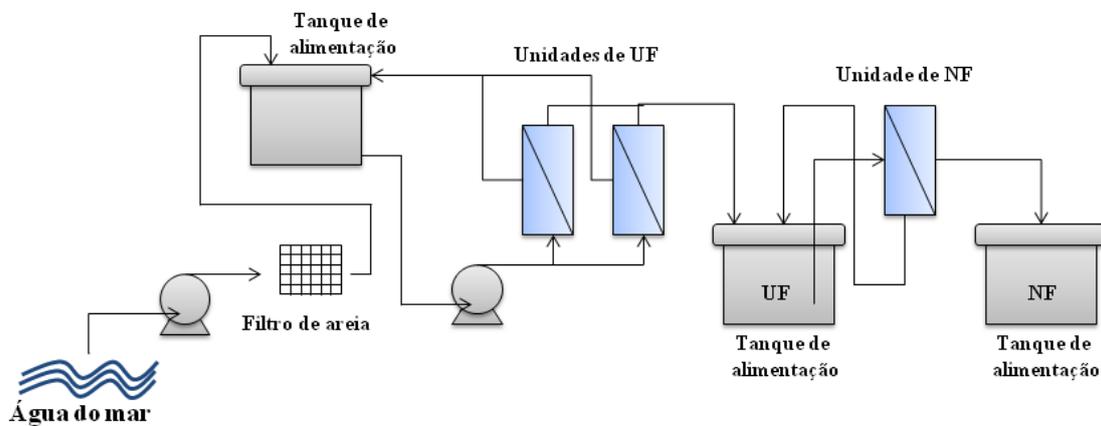


Figura 2.18 - Diagrama do sistema integrado de UF-NF empregado por SONG *et. al.*, (2011).
Baseado em SONG *et. al.*, 2011.

Os resultados em relação ao sistema de pré-tratamento possibilitaram aos autores concluir que a UF foi um sistema eficaz na remoção de coloides e matéria orgânica a fim de evitar a formação de graves coloides e incrustação orgânica nas membranas de NF. A rejeição aos íons divalentes (SO_4^{2-} , Ca^{2+} e Mg^{2+}) e a de íons monovalentes (K^+ , Na^+ e Cl^-) mostraram a mesma tendência, independente do permeado da UF1 ou da UF2

(Figura 2.18). Em relação à rejeição de sulfato, esta foi de cerca de 99%, ótimo resultado na geração de água de injeção com qualidade e propriedades desejadas. Além da pressão, também foi avaliada a rejeição em função da temperatura de alimentação. Observaram que a rejeição diminui com o aumento da temperatura, explicado pelo aumento da viscosidade da água em conjunto com a queda de difusão dos íons.

SU e colaboradores (2012) também integraram sistemas de UF e NF, em escala piloto, para remoção de íons à partir da água do mar de Qingdao Jiaozhou Bay (China), principalmente sulfato, para aplicação em água de injeção no processo de recuperação secundária e recuperação avançada do petróleo utilizando solução polimérica. Com o pré-tratamento com membranas de UF (PES – com limite de retenção de 80 kDa), os níveis de turbidez e SDI da água do mar caíram, ficando bem abaixo dos níveis aceitáveis. Para o sistema de NF, foram empregadas as membranas NF90, NF200, NF270 e DL, e o efeito da pressão na rejeição das membranas foi avaliado, até 3,5 MPa. Para os íons SO_4^{2-} , as membranas apresentaram rejeições superiores à 95%. Mas para os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} as rejeições variaram grandemente, de acordo com o tipo de membrana. Segundo os autores, a membrana NF200 apresentou o melhor desempenho, pois sua pressão de funcionamento é inferior, fornecendo um permeado de qualidade com menor consumo de energia.

Diante do que foi exposto, fica clara a importância de relacionar as propriedades superficiais com a performance de membranas de NF. O conhecimento destes parâmetros permite a avaliação da sua adequação em diferentes aplicações e em processos de separação específica.

2.3 Metodologia Experimental

2.3.1 Materiais

Os reagentes utilizados nos experimentos são de grau analítico (PA) e estão detalhados na Tabela 2.4. As soluções foram preparadas em água ultrapura, originadas de uma unidade de purificação.

Tabela 2.4 – Características dos sais empregados nos procedimentos experimentais.

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza
Cloreto de sódio	NaCl	VETEC	99 - 101%
Sulfato de sódio anidro	Na ₂ SO ₄	VETEC	99%
Sulfato de cálcio dihidratado	CaSO ₄ .2H ₂ O	VETEC	98-102%
Cloreto de potássio	KCl	VETEC	99%
Sulfato de Magnésio	MgSO ₄	VETEC	98%
Sulfato de potássio	K ₂ SO ₄	VETEC	98%

Foram selecionadas três membranas comerciais de NF, NP010 e NP030 (*Microdyn – Nadir*, Alemanha) e NF90 (*Dow FilmTec*, USA) cujas propriedades são apresentadas na Tabela 2.5, conforme especificações dos fabricantes. A NP010 e NP030 são membranas baseadas em uma fina camada de poli(éter sulfona) (PES), enquanto que a NF90 apresenta uma barreira seletiva de poliamida. Estas membranas foram selecionadas de acordo com o diâmetro de poro e material da camada seletiva, de modo a fornecer diferentes perfis de rejeição.

Tabela 2.5 – Características das membranas de NF selecionadas.

Características	NP010	NP030	NF90
Fabricante	Microdyn - Nadir	Microdyn - Nadir	Dow FilmTec
Material da camada seletiva	PES	PES	Poliamida
Material do suporte	PE/PP	PE/PP	PS
Diâmetro médio dos poros	1,2 nm ^b	1,1 nm ^b	0,68 nm ^c
MWCO	1200 Da	700 Da	200 Da
Porosidade	-	12% ^d	17% ^d
Permeabilidade (L/hm ² bar) ^a	>200	>40	-
Espessura da camada ^e	210-250 µm	210-250 µm	15-40 µm
Faixa de pH	0-14	0-14	2-11
Faixa de temperatura	5-95°C	5-95°C	Até 45°C
Faixa de pressão (bar)	0-40	0-40	Até 41 bar

^a40 bar, 20°C; ^bAFONSO, 2006; ^cNGHIEM & HAWKES, 2007; ^dHILAL et al., 2005; ^eInformado pelo fabricante; rejeição nominal de solutos.

2.3.2 Morfologia

A análise morfológica da superfície e seção transversal das membranas foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), FEI *Company Quanta 250* com detector ETD e corrente de 90 – 100 µA, sob alto vácuo. Para caracterização da pele da membrana (camada seletiva), a mesma era descolada do suporte microporoso, e as amostras das membranas eram fraturadas com nitrogênio líquido (-196°C), para minimizar os efeitos associados à deformação mecânica da membrana. Além disso, foi realizado um pré-tratamento por recobrimento com ouro (~300Å), em um metalizador do tipo “sputtering” (*Quorum Q150RES*).

2.3.3 Hidrofilicidade e energia livre de superfície

Medidas de ângulo de contato foram realizadas sobre as superfícies das membranas utilizando o equipamento goniômetro (*Dataphysics*, Alemanha), com o auxílio do software SCA. Em todos os experimentos foi medido o ângulo de avanço

empregando o método da gota sésil. Conforme a Figura 2.19, o aparato experimental é composto de uma base móvel, uma microcâmara, uma micropipeta de volume regulável e uma fonte intensa de luz. Para a medida, as amostras de membranas eram fixadas na base plana e móvel, e, em seguida, era depositado 1 μL de líquido sobre suas superfícies. A imagem da gota formada é coletada pela câmera e posteriormente analisada pelo software, medindo o ângulo de contato aplicando o método de *Young-Laplace*.

A hidrofiliçidade foi avaliada por meio da medida de ângulo de contato com água ultra pura. Para a análise de energia de superfície, foram medidos ângulos de contato com água ultra pura e diiodometano. O valor de energia de superfície livre das membranas de NF foi calculado pelo método *Owens, Wendt, Rabel e Kaelble* (OWRK) (OWENS & WENDT, 1969). Todas as medidas de ângulo de contato foram realizadas em três regiões distintas e então adotado o valor médio.

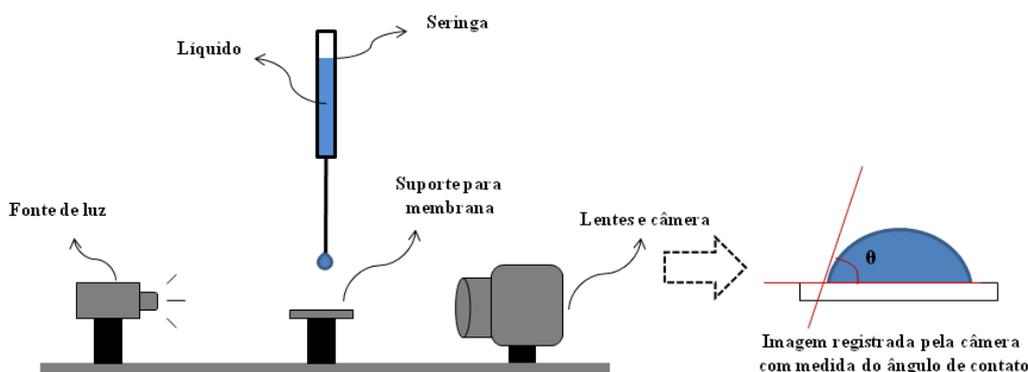


Figura 2.19 – Aparato experimental empregado nas medidas de ângulo de contato e energia de superfície – Goniômetro.

2.3.4 Propriedade eletrocinética

As medidas do potencial zeta das membranas foram realizadas no equipamento SurPass (*Anton Paar*, Austria). O instrumento inclui um analisador, um sistema de controle de dados e uma célula de medição apropriada para a amostra sólida. As medidas do potencial zeta foram baseadas no fenômeno eletrocinético do potencial de escoamento (*streaming potential*) resultante do fluxo da solução eletrolítica diluída recirculada através de um fino canal formado por duas amostras idênticas da superfície,

conforme esquema da Figura 2.20. Como a membrana está fixa, ocorre um movimento relativo das cargas da membrana provenientes de sua camada elétrica dupla, gerando a diferença de potencial, que é detectado pelos eletrodos. Os ajustes são realizados a fim de manter a vazão e pressão adequada para garantir o fluxo laminar. A condutividade, temperatura e pH do meio são registrados simultaneamente.

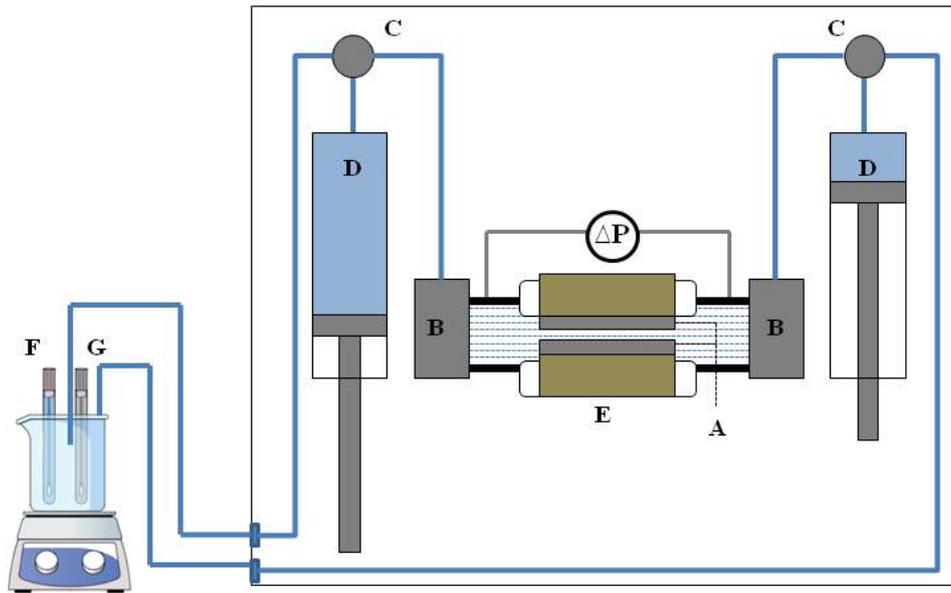


Figura 2.20 – Representação esquemática da técnica de medição *streaming potential* no equipamento SurPASS. A – Membranas; B – Eletrodos; C – Válvulas; D – Seringas; E – Clamping cell; F – Eletrodo de pH; G – Condutivímetro.

O potencial zeta é calculado a partir do potencial de escoamento usando a Equação 2.7 de *Fairbrother-Mastin*:

$$\left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta P}\right) = \zeta \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta \lambda_0} \left(\frac{\lambda_h R_h}{R}\right) \quad (\text{Equação 2.7})$$

Onde $\Delta\varphi$ (mV) é o potencial de escoamento, ΔP (mbar) é a pressão aplicada na célula para forçar o eletrólito a fluir sobre a superfície carregada, ε_0 é a permissividade no vácuo (As/Vm), ε_r é a constante dielétrica relativa do solvente do eletrólito, ζ é o potencial zeta (mV), η é a viscosidade dinâmica do eletrólito (mPa.s), λ_0 é a condutividade elétrica do eletrólito em circulação (mS/m), λ_h é a condutividade elétrica da solução eletrolítica (mS/m), R_h é a resistência elétrica medida através do canal de

escoamento, e R é a resistência elétrica medida através do canal em condições experimentais normais (HURWITZ *et al.*, 2010).

Antes da montagem descrita anteriormente, as membranas eram imersas na solução eletrolítica a ser testada por 24 h. As soluções eletrolíticas estão descritas na Tabela 2.6.

O ajuste de pH foi realizado por um titulador automático, que faz parte do equipamento, pela adição de HCl 0,1M e NaOH 0,1M à solução eletrolítica, conforme varredura da faixa de pH, entre 2 e 10. As medidas representam a média de 4 pontos realizados em um mesmo experimento.

2.3.5 Propriedades de transporte

Foram realizados testes de permeação para avaliar o desempenho das membranas de NF, baseando-se nas suas propriedades de transporte: permeabilidade hidráulica e rejeição de sais.

A Figura 2.21 apresenta o sistema de permeação montado em escala de bancada. A membrana foi cortada em forma circular, com área útil de 28 cm^2 , e inserida na célula de permeação. Em seguida, a célula foi fechada e conectada ao sistema. O sistema também consiste de um tanque de alimentação, de cerca de 4 litros, manômetro na saída da célula de permeação, válvula reguladora da pressão, rotâmetro e uma bomba para recirculação da solução de alimentação. O sistema opera continuamente, com reciclo do concentrado e do permeado. Um banho de refrigeração no tanque de alimentação garante o resfriamento da bomba e do sistema, mantendo a temperatura constante em $24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

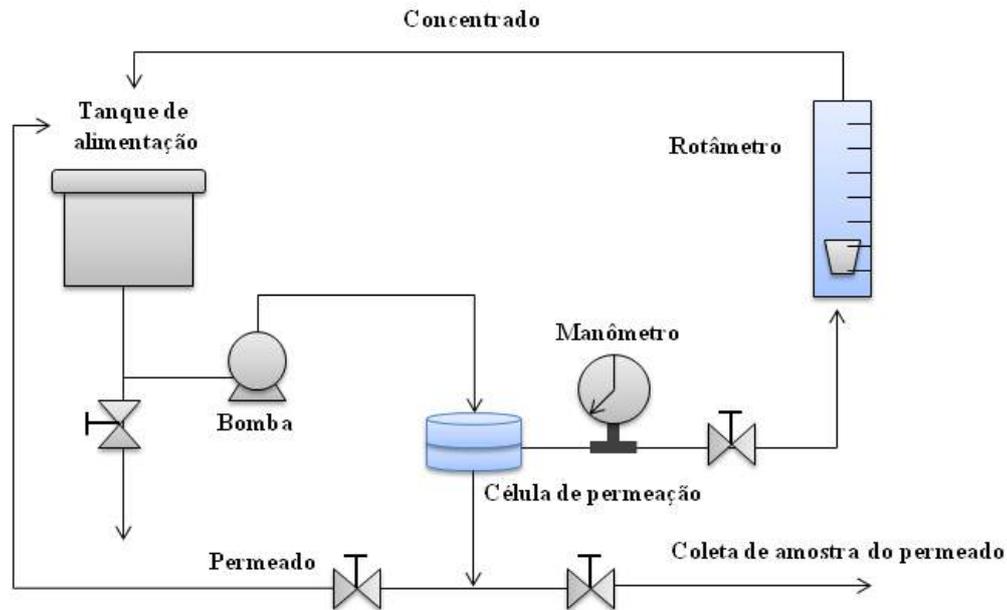


Figura 2.21 – Sistema de NF em escala de bancada.

Durante os testes todas as membranas eram submetidas a uma etapa inicial de compactação com a solução empregada, até a estabilização do fluxo de permeado, na máxima pressão utilizada nos testes. Este procedimento é necessário para evitar variação nas características da membrana ao longo dos testes de permeação, em que a membrana é submetida à pressão elevada, e pode sofrer efeitos mecânicos de compressão do suporte poroso. Dependendo da solução, a pressão de operação situava-se entre 5 e 40 bar. Além disso, a vazão empregada foi de 40 L/h.

Os testes de permeabilidade hidráulica da membrana foram realizados utilizando-se água ultrapura, a partir da curva de pressão vs. fluxo de permeado, obtida para as pressões de operação de 20, 15, 10 e 5 bar, conforme Equação 2.1. Como a pressão osmótica para a água é zero, a Equação 2.8 reduz-se:

$$J_{\text{água}} = L_p(\Delta P) \quad (\text{Equação 2.8})$$

Onde L_p e ΔP são a permeabilidade em água pura e a pressão aplicada, respectivamente. Os testes foram conduzidos em temperatura ambiente. Logo, basta ajustar uma reta aos pontos coletados do fluxo volumétrico em função da pressão

aplicada, e é possível obter a permeabilidade hidráulica como coeficiente angular da reta.

Os testes de rejeição salina foram realizados alimentando-se o sistema com soluções com apenas um sal ou com as soluções binárias conforme Tabela 2.6 ou solução sintética simulando água do mar conforme Tabela 2.7. Para cada medida de pressão efetiva aplicada foram obtidos valores de fluxo do permeado ao longo do tempo, considerando a pressão osmótica obtida conforme Equação 2.2, e foram coletadas amostras do permeado e da alimentação para determinar as respectivas rejeições.

Tabela 2.6 – Concentrações molares das soluções empregadas.

Sal	Concentração da alimentação (mol.L ⁻¹)	pH
NaCl	0,025	5,83
Na ₂ SO ₄	0,025	6,22
MgSO ₄	0,025	7,52
K ₂ SO ₄	0,025	5,75
CaSO ₄	0,025	5,83
Na ₂ SO ₄ + NaCl	0,025 + 0,025	6,55
MgSO ₄ + NaCl	0,025 + 0,025	7,02

Tabela 2.7 – Concentração molar dos íons da solução de água do mar sintética.

Espécie	Concentração da alimentação (mg.L ⁻¹)
Na ⁺	11800
Cl ⁻	21055,6
K ⁺	400
Ca ²⁺	400
Mg ²⁺	1270,6
SO ₄ ²⁻	2606
pH	8,01

Para soluções com um único sal, as rejeições foram determinadas por condutividade, utilizando o condutivímetro Quimis Q405M, conforme Equação 2.9:

$$\text{Rejeição}(\%) = \left(1 - \frac{\text{condutividade do permeado (S.cm}^{-1}\text{)}}{\text{condutividade da alimentação (S.cm}^{-1}\text{)}}\right) \times 100 \quad (\text{Equação 2.9})$$

Para as soluções binárias e água do mar sintética, as rejeições foram determinadas pela quantificação dos íons na alimentação e permeado por:

- SO_4^{2-} - Cromatografia de íons com cromatógrafo de íons Metrohm, 882 Compact IC Plus. Solução eluente de carbonato e bicarbonato nas concentrações de 3,2 mM e 1,0 mM, respectivamente. Coluna Metrosep A Supp 5 – 150/4;
- Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} - Espectrofotometria de Absorção atômica com espectrofotômetro Perkin Elmer AAnalyst 200/400; ICPOES Perkin Elmer Optima 5300DV - gases utilizados: Argônio, Ar sintético, Nitrogênio;
- Cl^- - Análise potencimétrica com potenciômetro Metrohm 808 titrando eletrodo de prata sensível à temperatura de 0 a 80°C. Solução titulante de AgNO_3 0,05M.

2.4 Resultados e Discussões

2.4.1 Morfologia

As Figuras 2.22, 2.23 e 2.24 apresentam as imagens de MEV das membranas de NF. Na Figura 2.23 é possível observar que a membranas NP010 é composta por um suporte poroso e um fino filme composto com suporte de polietileno (PE)/polipropileno e a barreira seletiva de poli (éter sulfona). Esta camada seletiva controla tanto o fluxo de água como o fluxo de sal através da membrana e determina sua seletividade e rejeição salina. A sessão transversal da membrana NP010 é similar à da NP030.

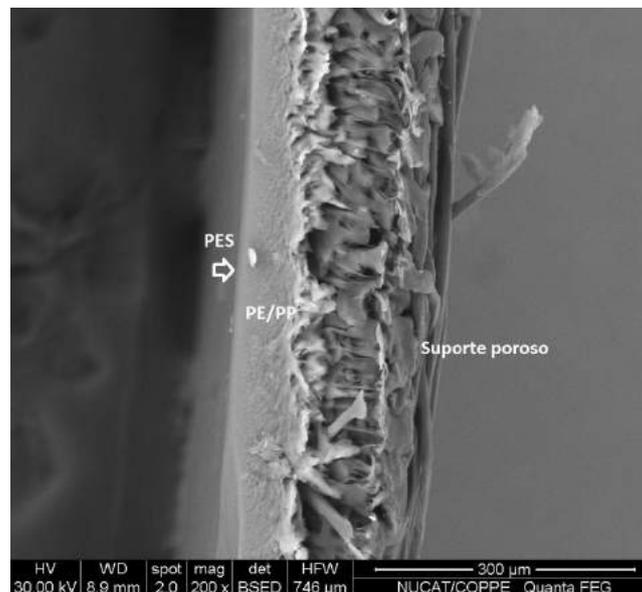


Figura 2.22 - Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da membrana NP010, com a pele e suportes. A seção transversal da NP030 é similar a NP010.

A Figura 2.23 mostra as imagens da superfície e da seção transversal das membranas NP010 e NP030. Nas imagens da seção transversal é possível observar a camada seletiva de poli(éter sulfona) (PES), que conforme o fabricante tem em torno de 210-250 µm. O raio do poro foi avaliado por KOVÁCS & SAMHABER (2008), como $r_p=1,29$ nm para NP010 e $r_p=0,93$ nm para NP030, ambos estimados pelo modelo *Donnan-steric-pore* (DSP).

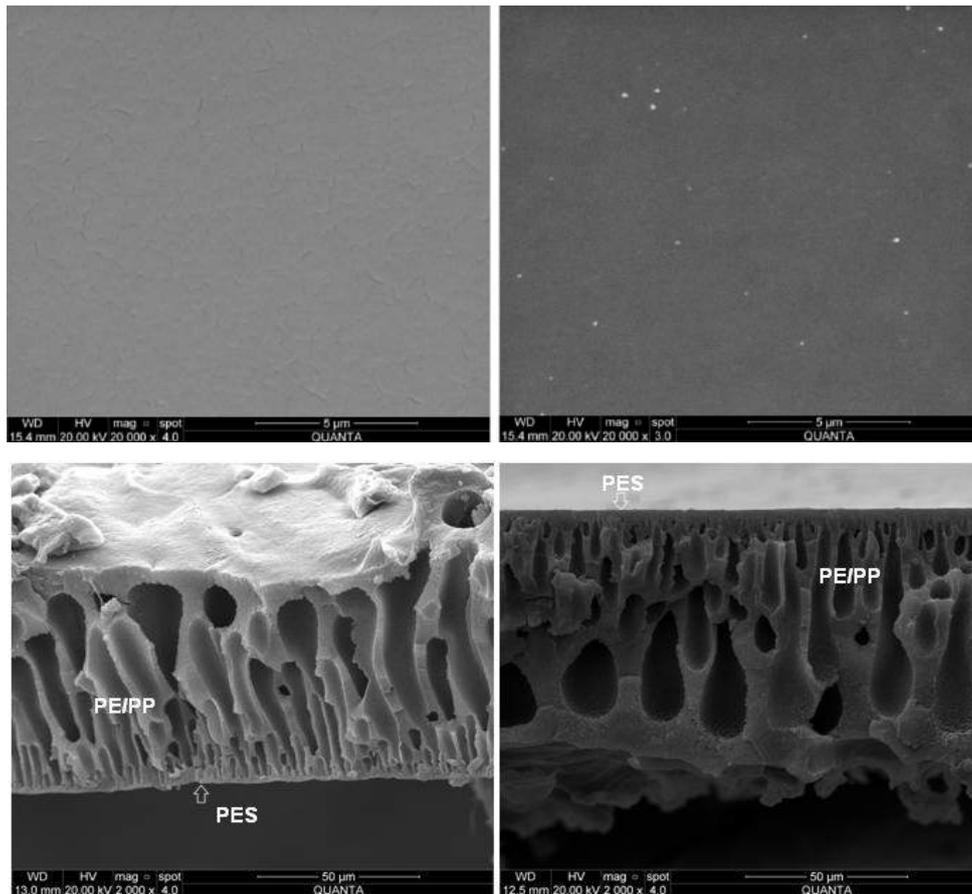


Figura 2.23 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície e da seção transversal da membrana (esquerda) NP010 e (direita) NP030, com a camada de PES e suporte microporoso de poli(etileno) (PE)/poli(propileno) (PP).

A membrana NF90 é composta de uma matriz suporte de poliéster, uma camada interna microporosa de polissulfona e uma barreira seletiva de poliamida, como mostra a Figura 2.24. A espessura da camada efetiva de poliamida é de 15-40 μm (conforme informado pelo fabricante). Esta espessura é bem menor quando comparada as membranas NP010 e NF90, já que a NF90 é obtida a partir de uma polimerização interfacial *in situ* entre o cloreto de trimesoílo e m-fenilenodiamina sobre um suporte poroso de polissulfona (MOUHOUED *et al.*, 2014). Em contraste, as membranas NP010 e NP030 são obtidas pelo método de inversão de fases utilizando a polietersulfona como polímero de base e sua seção transversal exhibe macrovazios ou *fingerlikes*. O tamanho médio dos poros da membrana NF90 foi caracterizado por NGHIEM & HAWKES (2007), $r_p = 0,68$, como uma série de componentes orgânicos inertes de vários tamanhos moleculares e aplicação do modelo de transporte de poros.

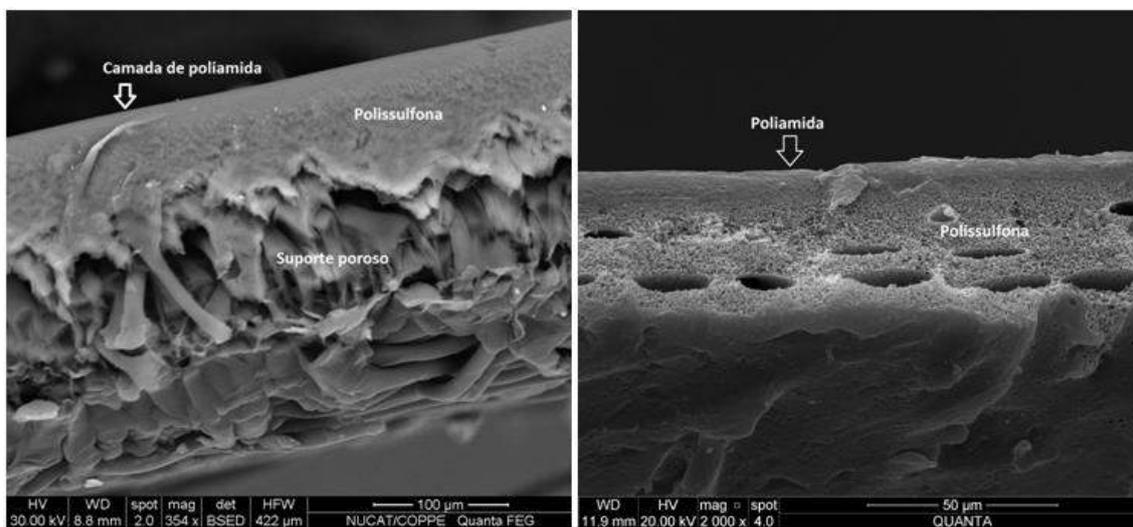
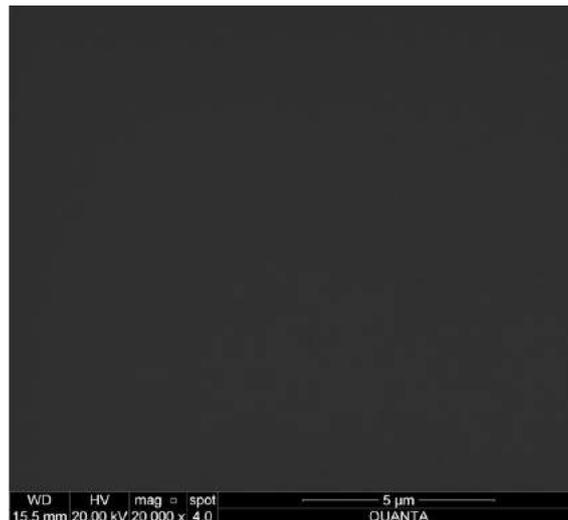


Figura 2.24 - Microscopia eletrônica de varredura da seção superior e transversal da membrana NF90 (Acima). À esquerda imagem da membrana com a pele de poliamida, suportes microporoso de polisulfona, e suporte poroso de papel *non-woven*; à esquerda imagem apenas com a pele e suporte microporoso.

2.4.2 Hidrofilicidade

A determinação do ângulo de contato é um conhecido método para estudar a hidrofilicidade da membrana, que é controlada principalmente por interações eletrostáticas e/ou de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos funcionais superficiais (BOUSSU *et al.*, 2006).

A Figura 2.25 apresenta as imagens obtidas com o goniômetro, a partir das quais foi calculado o ângulo de contato das membranas. Como pode ser visto na Tabela 2.8, o

ângulo de contato para a NP010, NP030 e NF90 alcançou um valor de $65,9 \pm 3,5^\circ$, $62,5 \pm 3,0^\circ$ e $43,2 \pm 0,4^\circ$, respectivamente. A partir destes resultados, observa-se que a NF90 tem uma superfície mais hidrofílica, apresentando o menor ângulo de contato, enquanto que as membranas NP010 e NP030 apresentam a superfície mais hidrofóbica. As diferenças observadas em relação a outros autores pode estar relacionada as diferenças das condições da medida.

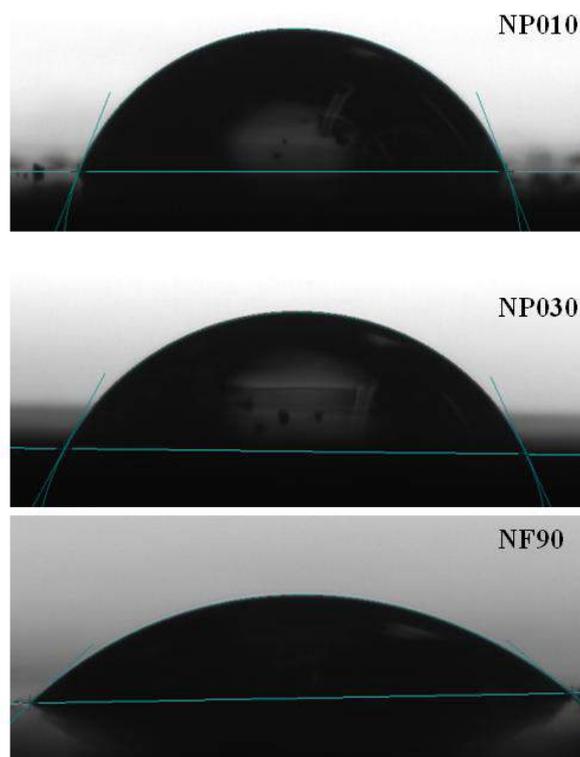


Figura 2.25 – Imagens das medidas de ângulo de contato realizado nas membranas NP010, NP030 e NF90 com gota de água ultrapura.

Tabela 2.8 – Ângulo de contato da água ultrapura nas membranas NP010, NP030 e NF90.

Membrana	Valor ângulo de contato	Referência
NP010	$65,91 \pm 3,5$	Este trabalho
	72°	BOUSSU <i>et al.</i> , 2006
NP030	$62,50 \pm 3,0^\circ$	Este trabalho
	88°	BOUSSU <i>et al.</i> , 2006
NF90	$43,20 \pm 0,4^\circ$	Este trabalho
	30°	SIMON <i>et al.</i> , 2013

A maior hidrofiliçidade da membrana NF90 está relacionada à presença de grupos carboxílicos e amina, inerentes de sua camada seletiva de poliamida, capazes de interagir com a água por ligao de hidrogênio (LI *et al.*, 2013). Já as membranas NP010 e NP030 apresentam uma hidrofiliçidade menor dado a presença de grupos ácidos sulfônicos. Apesar dos grupos sulfônicos terem a capacidade de interagir com a água, tornando as membranas um pouco hidrofílicas, MANTTARI *et al.*, (2006) sugerem que estes estão, na maior parte, presentes na superfície dos poros, e escassos na parte externa superior da membrana, o que d um caráter hidrofóbico  membrana, assim como observado.

2.4.3 Energia Livre de Superfície

A Tabela 2.9 apresenta a energia livre de superfície e suas componentes para cada membrana. A energia livre de superfície aumenta na sequência NP010<NP030<NF90. Pode-se notar que a componente polar da energia superficial exibe o mesmo comportamento de hidrofiliçidade, isto é, a membrana NF90 tem uma contribuio polar mais elevada, dado o caráter hidrofílico de seus grupos superfciais carboxílicos e amina. Embora a NP010 e NP030 apresentem valores diferentes de energia de superfície, a componente polar é bem semelhante para ambas as membranas. Além disso, estas membranas mostram um caráter dispersivo mais alto em comparao  NF90, como  esperada dada a presença de grupos superfciais sulfônicos (FIRMAN *et al.*, 2013). A Figura 2.26 apresenta as imagens dos ângulos de contato do diiodometano na superfície das membranas.

Tabela 2.9 – Energia livre de superfície das membranas de NF.

Membrana	ngulo de contato		Energia de superfície (mN m ⁻¹)		
	água ultrapura	Diiodometano	Total (γ^t)	Polar (γ^p)	Dispersiva (γ^d)
NP010	65,91 ± 3,5°	43,32 ± 1,3°	45,75	7,84	37,91
NP030	62,50 ± 3,0°	28,81 ± 3,9°	52,15	7,44	44,71
NF90	43,20 ± 0,4°	55,70 ± 1,2°	56,08	24,65	31,43

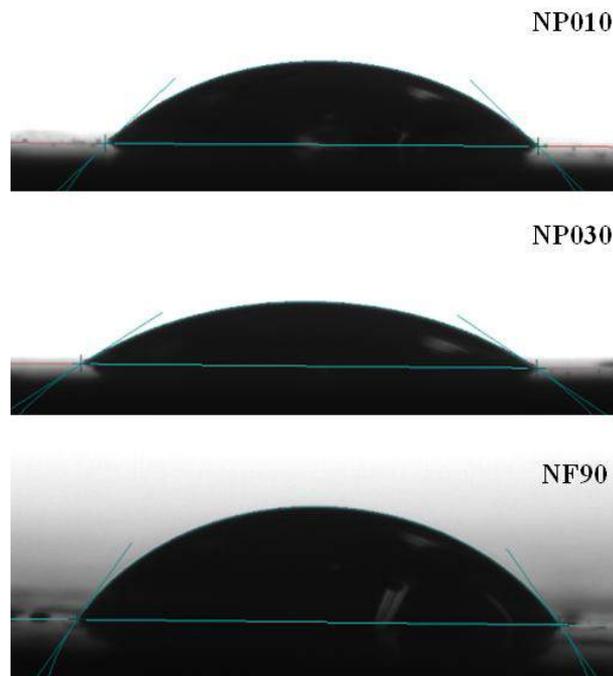


Figura 2.26 - Imagens das medidas de ângulo de contato realizado nas membranas NP010, NP030 e NF90 com diiodometano.

2.4.4 Potencial Zeta

Medições baseadas no potencial de escoamento foram utilizadas para determinar os valores de potencial zeta das membranas em solução KCl 0,01M. Cada medição foi realizada no intervalo de pH de 2 a 10, iniciando do pH mais ácido para o pH mais básico, e os resultados são apresentados na Figura 2.27.

A partir do comportamento do potencial zeta, em função do pH, torna-se claro que as membranas NP010 e NP030 apresentam carga negativa na maior parte da faixa de pH analisada, e esta carga negativa diminui à medida que o pH diminui. O ponto isoelétrico, definido como o pH para o qual o potencial zeta é igual a zero, situa-se em cerca do pH 2,5 para NP010 enquanto a NP030 não apresentou p.i.e. na faixa estudada. Comportamento semelhante do potencial zeta em função do pH também foi observado na literatura para estes tipos de membranas (AFONSO, 2006). BOUSSU e colaboradores (2006) obtiveram resultados similares, indicando o p.i.e. em torno do pH 3 para ambas as membranas. Membranas de poli (éter sulfona) possuem uma carga

negativa que varia de acordo com a composição do meio, pela presença de grupos de ácido sulfônico ($-\text{SO}_3^-$) sobre a superfície. Estes grupos sulfônicos fortemente ácidos são completamente dissociados ao longo de toda a faixa de pH, o que causa baixos valores de p.i.e., ou até mesmo a inexistência deste (BOUSSU *et al.*, 2006).

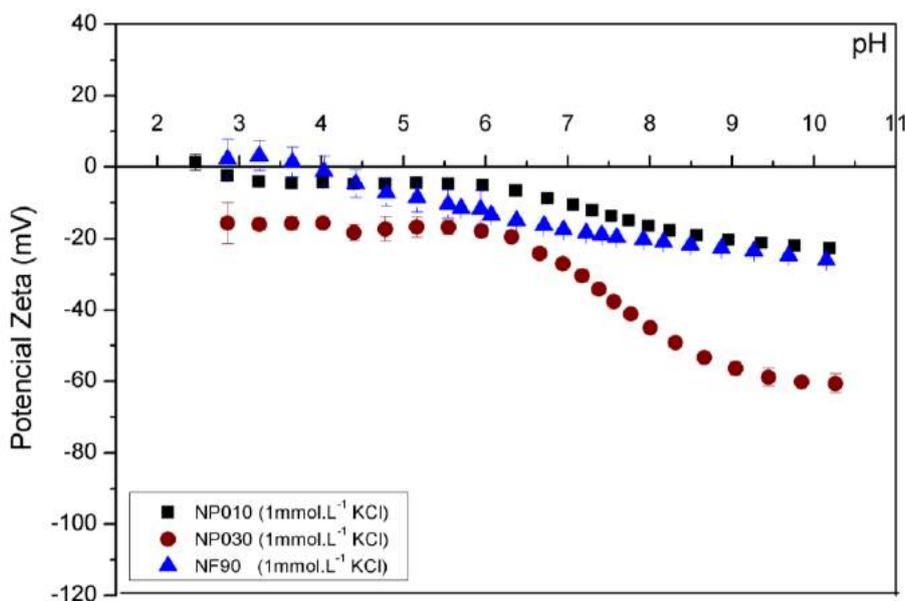


Figura 2.27 – Variação do potencial zeta em relação ao pH da solução de KCl 0,01M das membranas NP010, NP030 e NF90.

A membrana NF90, possui uma camada seletiva de poliamida. A camada de poliamida é caracterizada por dois grupos funcionais: grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) e grupos amino ($-\text{NH}_2$) (BAUMAN *et al.*, 2013). O ponto isoelétrico para a membrana NF90 em 0,01M de KCl foi em torno do pH 4, assim como verificado por MOUHOUMED *et al.* (2014). Em um pH $>$ p.i.e., os grupos carboxílicos encontram-se em um meio aquoso levemente ácido/básico, ocorrendo a desprotonação dos grupos $-\text{COOH}$ (pK_a (1,8 – 2,4) e ficam negativamente carregados ($-\text{COO}^-$). A carga positiva abaixo do p.i.e. é resultado da protonação dos grupos amino ($-\text{NH}_3^+$) (pK_a 8,8 a 10,9) (FUJIMOTO *et al.*, 2002; BAUMAN *et al.*, 2013). Em um pH suficientemente elevado a dissociação dos grupos carboxílicos tende a ser completa, não havendo um aumento do potencial zeta (valor absoluto), assim como em pH mais baixo, como observado (MOUHOUMED *et al.*, 2014).

Desta forma, a membrana NP030, de PES, tem uma carga negativa de maior magnitude que a membranas de poliamida NF90. Já a NP010 mostra uma carga menos negativa, em pH neutro, do que a superfície da NF90. Isto pode indicar que o processo de sulfonação não está completo, resultando numa baixa densidade de grupos na superfície (MANTTARI *et al.*, 2006).

Muitas vezes, o valor e sinal da carga da membrana são resultado da adsorção específica de íons na superfície dos poros, que estão dotados de uma espécie de carga fixa devido aos grupos funcionais existentes na membrana (BANDINI & MAZZONI, 2005). Assim, também foram realizadas medidas de potencial zeta em diferentes soluções eletrolíticas: NaCl 0,025M, Na₂SO₄ 0,025M e Na₂SO₄ 0,025M + NaCl 0,025M, MgSO₄ 0,025M, MgSO₄ 0,025M + NaCl 0,025M e K₂SO₄ 0,025M. Os resultados da variação do potencial zeta com a natureza do sal da solução estão apresentados na Figura 2.28, 2.29 e 2.30 e cada medição foi realizada no intervalo de pH de 2 a 10, iniciando do pH mais ácido para o pH mais básico. Dentro da faixa de pH de 2 a 3, para as membranas NP010 e NP030, não houve muitas mudanças e os valores de p.i.e. não variaram significativamente. Diferentemente, para a membrana NF90, o p.i.e. variou de acordo com a solução empregada, o que indica a ocorrência de adsorção específica de íons.

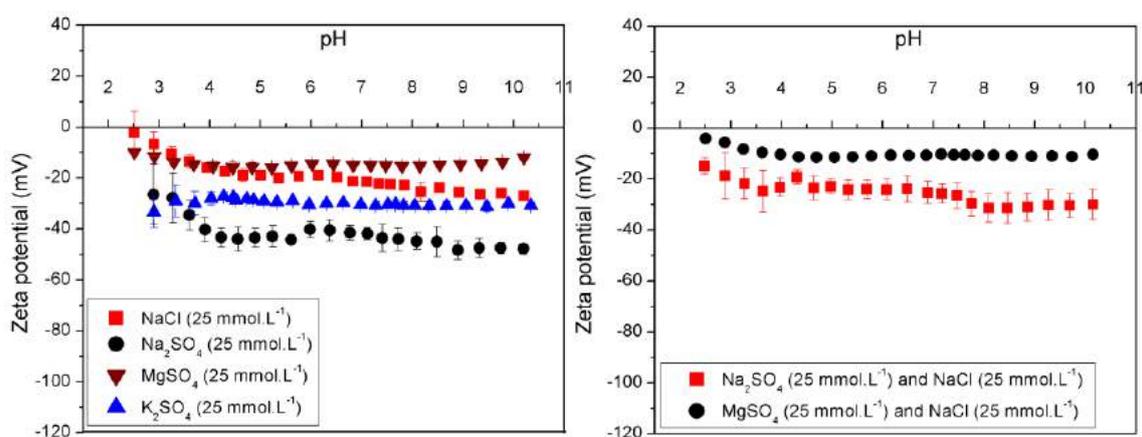


Figura 2.28 - Variação do potencial zeta em relação ao pH da membrana NP010 em diferentes soluções eletrolíticas e soluções binárias.

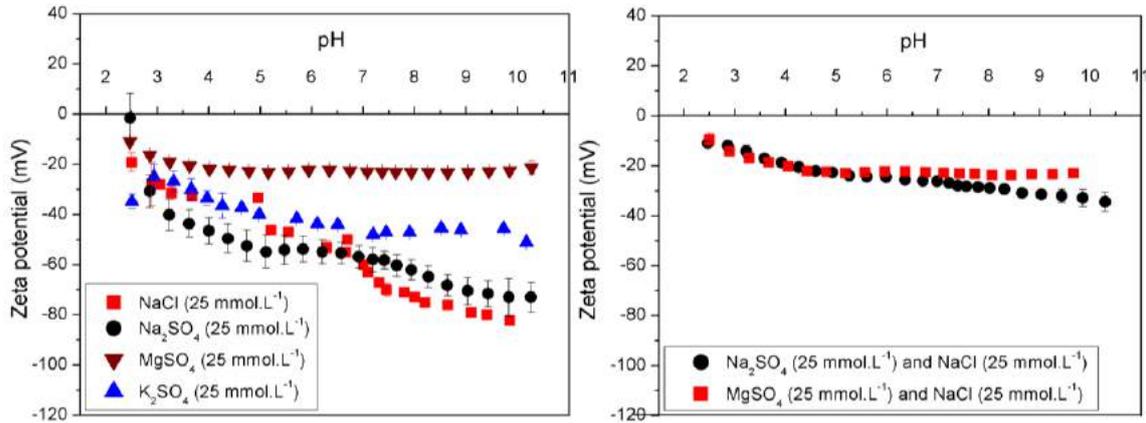


Figura 2.29 - Variação do potencial zeta em relação ao pH da membrana NP030 em diferentes soluções eletrolíticas e soluções binárias.

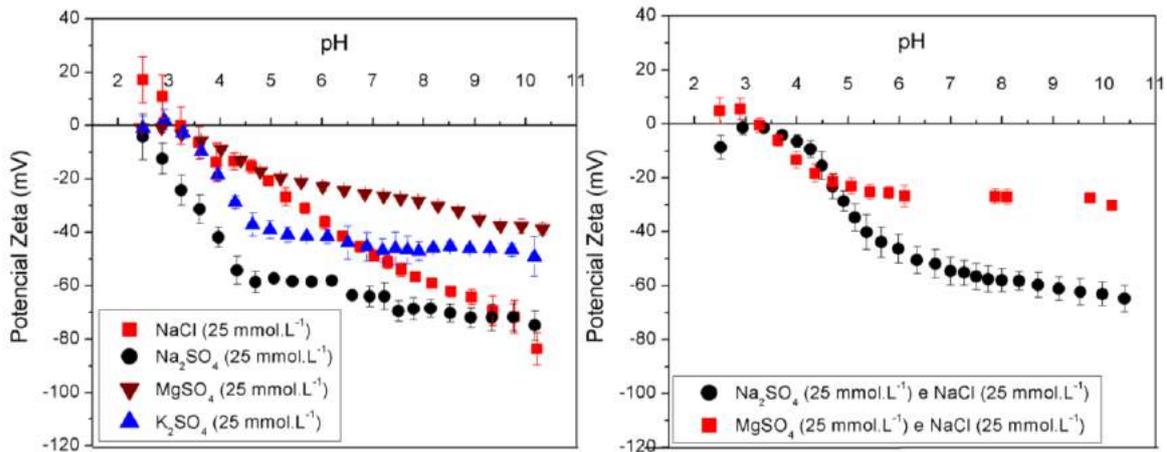


Figura 2.30 - Variação do potencial zeta em relação ao pH da membrana NF90 em diferentes soluções eletrolíticas e soluções binárias.

Em soluções aquosas, uma vez que os ânions são mais polarizáveis, eles podem se aproximar mais da superfície de membrana. Consequentemente, a superfície adquire um potencial zeta mais negativo devido à adsorção dos ânions Cl^- , OH^- e SO_4^{2-} , para além do plano de cisalhamento (CHILDRESS & ELIMELECH, 1996).

Como pode ser visto nos resultados, a presença de cátion bivalente Mg^{2+} resulta numa redução da carga efetiva da membrana em alguns valores de pH, no caso da solução de $\text{MgSO}_4 + \text{NaCl}$, quando comparada a solução apenas com NaCl . Estes íons têm a capacidade de adsorver especificamente na superfície das membranas carregadas negativamente, resultando numa redução da carga superficial negativa mais eficaz do

que quando o principal cátion era o Na^+ (BELLONA & DREWS, 2005). De forma menos intensa ocorre quando o cátion é monovalente, o qual tem a capacidade de contrair a dupla camada elétrica, reduzindo o potencial zeta, mas não adsorve especificamente, conforme a Figura 2.31. O ânion bivalente (SO_4^{2-}) não parece ser tão facilmente adsorvido como o cátion bivalente (Mg^{2+}), o que pode ser explicado pela carga originalmente negativa das membranas. ERNST e colaboradores (2000) realizaram medidas semelhantes de potencial zeta em soluções de Na_2SO_4 e verificaram que os cátions Na^+ adsorvem preferencialmente em membranas de PES. Além disso, as membranas quase não apresentam carga positiva (NP030 não apresentou carga positiva), sendo carregada negativamente ao longo da maioria da faixa de pH. Assim o cátion divalente desempenha um papel mais dominante na aquisição da carga superficial do que o ânion divalente. AFONSO *et al.* (2001) conclui em seus estudos que os fenômenos eletrocinéticos são determinados principalmente pela valência do cátion.

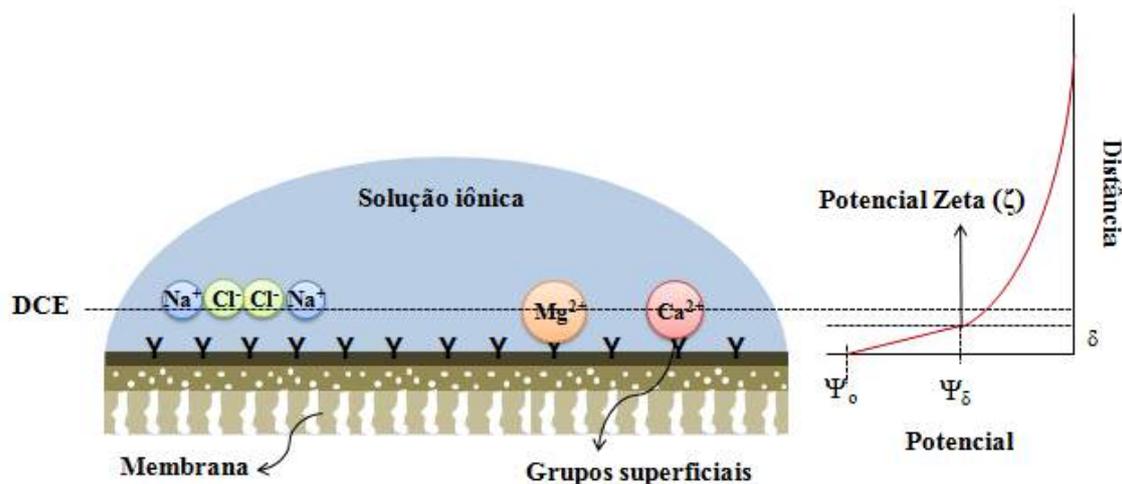


Figura 2.31 – Efeitos de íons monovalentes e divalentes no potencial zeta das membranas de NF. Os íons monovalentes apenas têm a capacidade de contrair a DCE, enquanto que os cátions divalentes adsorvem especificamente por interações com os grupos superficiais carregados negativamente.

DU *et al.* (1994) relatam que há uma forte correlação entre a orientação da água na interface sólido – líquido e a hidrofilia da superfície sólida. Em seu estudo relacionando medidas de potencial zeta com ângulo de contato, verificaram que os cátions polivalentes adsorvem na superfície sólida produzindo fortes forças de

hidratação, o que resulta em uma maior ordenamento e reestruturação das moléculas de água na interface, aumentando, além do caráter hidrofílico, os efeitos do pH sobre o potencial da superfície.

Recentes estudos têm investigado a influência da força iônica na carga da superfície de membranas, tornando-se menos negativa com o aumento da força iônica, de acordo com a teoria de compactação da dupla camada elétrica. De fato, observa-se que nas soluções com maiores forças iônicas, houve um decréscimo do potencial zeta, neste caso, para MgSO_4 e $\text{MgSO}_4 + \text{NaCl}$. Com o aumento da força iônica, há uma contração da camada elétrica dupla, e a magnitude absoluta do potencial zeta diminui. Estudos utilizando medições de fluxo de superfície descobriram que o valor da carga superficial passa por um máximo com o aumento da força iônica (ELIMILECH & CHILDRESS, 1996; PEETERS *et al.*, 1999; AFONSO *et al.*, 2001).

2.4.5 Propriedades de transporte

2.4.5.1 Permeabilidade Hidráulica

O comportamento do fluxo de água pura em função da pressão aplicada para todas as membranas é apresentado na Figura 2.32. Para todas as membranas, o fluxo aumenta linearmente com a pressão efetiva aplicada, onde as curvas passam através da origem, dado o valor nulo de pressão osmótica. As permeabilidade das membranas NP010, NP030 e NF90 determinadas são $5,48 \pm 0,50$, $1,53 \pm 0,71$ e $4,69 \pm 0,43$ L/h.m².bar, respectivamente. A permeabilidade hidráulica obtida para as membranas NP010 e NP030 foi menor que as reportadas por BOUSSU *et al.* (2006), enquanto que para NF90 próxima ao valor encontrado por KRIEG *et al.* (2004) e menor que encontrado por NGHIEM e HAWKES (2007). Possíveis explicações para estas diferenças de permeabilidade da água pura podem estar em diferenças nos procedimentos de compactação das membranas adotados pelos autores, configuração do módulo utilizado e representatividade das folhas de membranas utilizadas (BARGEMAN *et al.*, 2005).

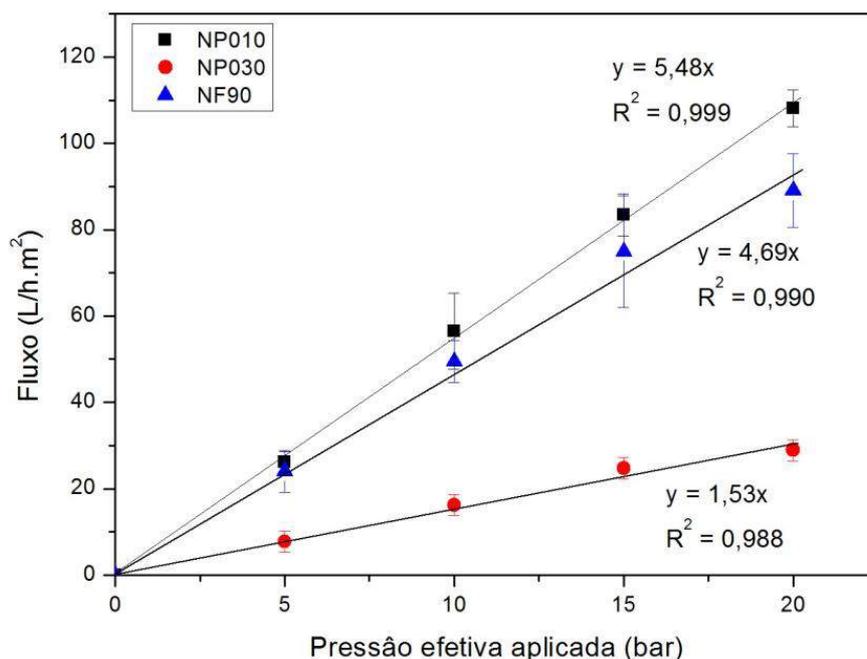


Figura 2.32 – Permeabilidade hidráulica das membranas NP010, NP030 e NF90.

Apesar do menor tamanho de poro, observa-se que o fluxo de água para a membrana NF90 foi muito semelhante à membrana NP010, enquanto que a membrana NP030 tem um fluxo menor. Isto pode ser explicado pelo material da camada seletiva da membrana NF90, que tem grande influência no fluxo de água. Membranas de poliamida, como a NF90, dada a maior hidrofiliçidade, constatada nas medidas de ângulo de contato e energia de superfície, interagem com a água mais fortemente por meio de ligações de hidrogênio, uma vez que a solvatação dos íons desempenha um papel relativamente menor devido o menor conteúdo de cargas fixas (cerca de duas vezes menor que em polímeros iônicos) (FREGGER, 2004). Além disso, a espessura da camada seletiva da NF90 é menor que a das membranas de PES, o que provavelmente também é responsável pela menor permeabilidade na NP030. A membrana NP010, apesar de também ser de PES, possui tamanho efetivo de poros maior, o que explica sua maior permeabilidade.

2.4.5.2 Rejeição a íons

Os resultados de rejeição e fluxo em função da pressão efetiva aplicada para as soluções com apenas um sal, estão apresentadas nas Figuras 2.33, 2.34 e 2.35. A partir

dos resultados de fluxo, observa-se que não houve grande influência na permeabilidade das membranas, quando comparada a permeabilidade da água pura. Além disso, como esperado, o fluxo aumenta com o aumento da pressão, dado aumento do fluxo de água. A rejeição permanece praticamente contante para todas as membranas estudadas, embora o fluxo de solvente aumente com a pressão. Isto sugere que o fluxo de íons também aumente com a pressão.

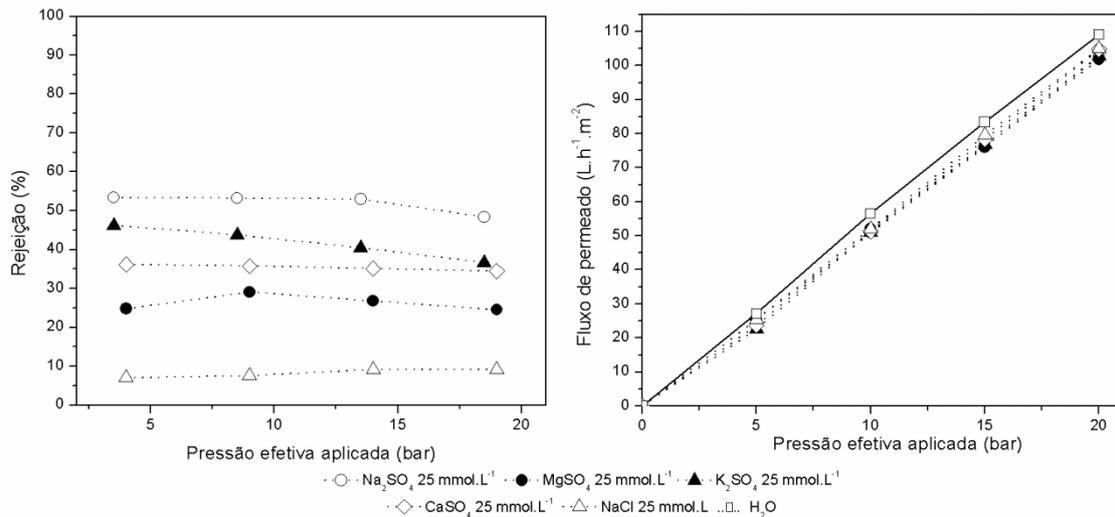


Figura 2.33 – Rejeição e fluxo de permeado em da membrana NP010 para diferentes soluções de sais a 25mmol.L⁻¹ em função da pressão efetiva aplicada (bar).

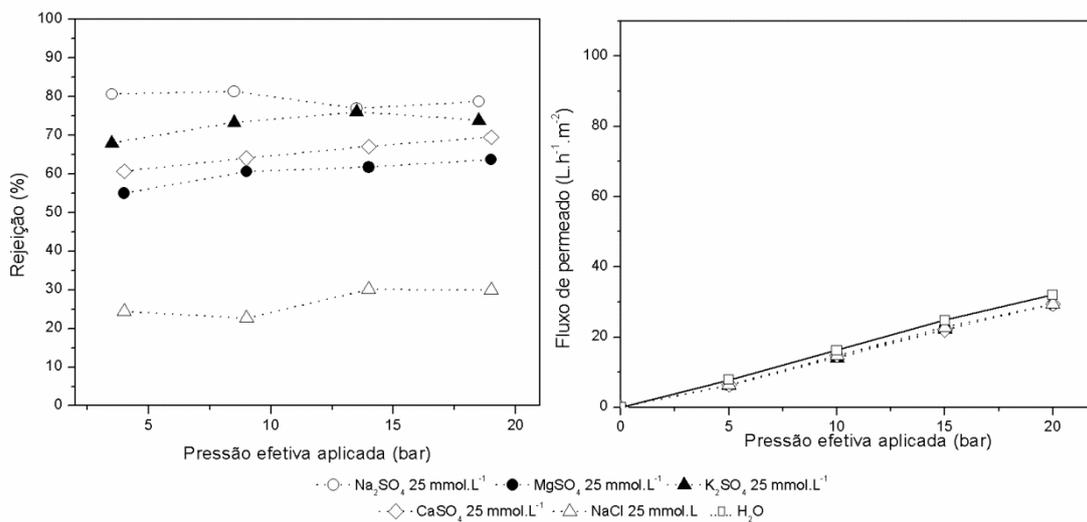


Figura 2.34 - Rejeição e fluxo de permeado em da membrana NP030 para diferentes soluções de sais a 25mmol.L⁻¹ em função da pressão efetiva aplicada (bar).

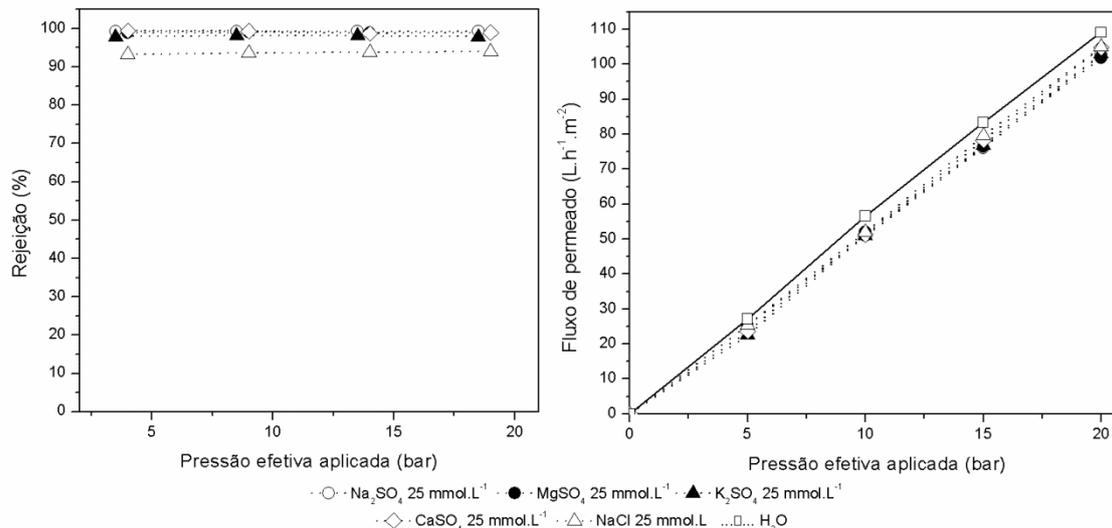


Figura 2.35 - Rejeição e fluxo de permeado em da membrana NF90 para diferentes soluções de sais a 25mmol.L⁻¹ em função da pressão efetiva aplicada (bar).

De acordo com os resultados de rejeição a soluções com apenas um sal, as membranas NP010 e NP030 apresentaram o mesmo perfil de rejeição típica em membranas de NF carregadas negativamente. Observa-se a seguinte sequência de rejeição: Na₂SO₄ > K₂SO₄ > CaSO₄ > MgSO₄ > NaCl. Estes resultados estão de acordo com outros resultados encontrados na literatura (SCHAEP *et al.*, 1998; PEETERS *et al.*, 1998; MOHAMMAD *et al.*, 2007; ZHU *et al.*, 2011). O comportamento observado é consequência de repulsão eletrostática aniônica e a atração preferencial a cátions divalentes, uma vez que os perfis de rejeição não estão de acordo com o tamanho dos íons hidratados, conforme Tabela 2.10. A maior concentração de cátions divalentes na superfície das membranas reduz a exclusão dos ânions e, portanto, a rejeição salina. Na solução com NaCl, em todas as membranas foram observadas as menores rejeições, dada o menor tamanho do raio hidratado de íons monovalentes e a menor repulsão aniônica.

Nas membranas NP010 e NP030, sais com ânions de alta valência (SO₄²⁻) são mais rejeitados que os sais com ânions de menor valência (Cl⁻) (por exemplo, Na₂SO₄ > NaCl). Além disso, contribui para as diferenças na rejeição a presença de contraíons de alta valência, que são rejeitados em uma proporção menor (por exemplo, Na₂SO₄ > MgSO₄). Como efeito secundário, o que muda em relação às diferenças de rejeição

observadas nestas membranas NP010 e NP030 são as características quanto ao tamanho dos poros, já que os efeitos de carga são os mesmos.

Tabela 2.10 – Raio de hidratação e energia de hidratação dos íons estudados.

Íon	Raio de hidratação	Energia de hidratação
K^+	0,53 nm	322 kJ/mol
Mg^{2+}	0,429 nm	1921 kJ/mol
Ca^{2+}	0,412 nm	1584 kJ/mol
SO_4^{2-}	0,380 nm	-
Na^+	0,365 nm	407 kJ/mol
Cl^-	0,347 nm	363 kJ/mol

Fonte: ROBINSON & STOKES, 2002.

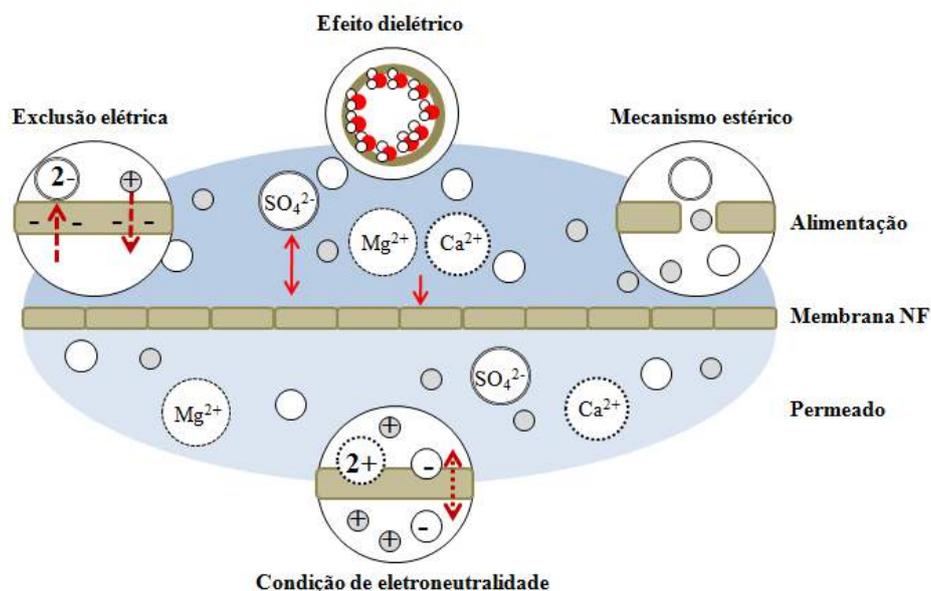


Figura 2.36 – Mecanismos de rejeição predominantes nas membranas NP010 e NP030 para rejeição de sais simples.

A membrana NF90 tem um tamanho de poro menor do que as membranas NP010 e NP030, e seu potencial zeta negativo gera um elevado potencial de repulsão do SO_4^{2-} , mostrando rejeições acima dos 95%. O efeito de Donnan é bem pronunciado nestas membranas, modificando a mobilidade dos outros eletrólitos (PONTALIER *et al.*, 1997).

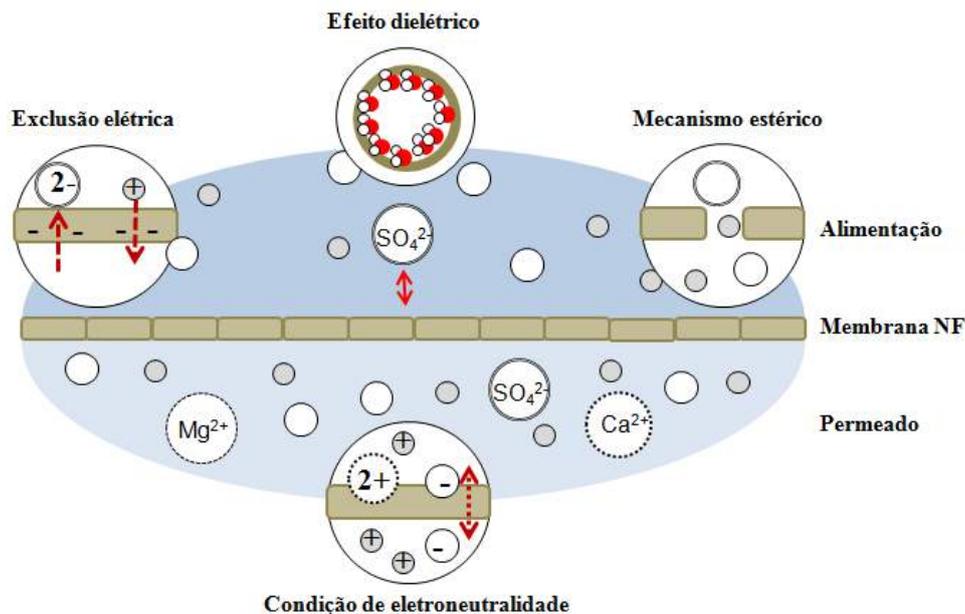


Figura 2.37 – Mecanismos de rejeição predominantes na membrana NF90 para rejeição de sais simples.

Segundo KRIEG *et al.* (2004) a alta rejeição ao sulfato é muito típico em membranas de NF do tipo da NF90 e estes ânions controlam a rejeição global (PAGES *et al.*, 2013; SZOKE *et al.*, 2003). Seus estudos mostram que esta membrana apresenta alta rejeição a íons monovalentes e divalentes, superiores a 90%. Estas diferenças tem sido principalmente explicada pelas propriedades eletrostáticas da superfície das membranas, assim como pode-se evidenciar pelas medidas de potencial zeta apresentadas, quando em presença de diferentes sais, mostrando, por exemplo, adsorção específica. No caso da NF90, com uma camada seletiva de poliamida, os grupos funcionais provêm propriedades ácido-básicas que podem mudar de acordo com a solução iônica empregada (ZHU *et al.*, 2011). Vale lembrar que, em membranas de NF, não apenas os efeitos estéricos e de Donnan atuam, mas também efeitos dielétricos que sempre contribuem para as maiores rejeições independentes da carga do íon, tornando evidente a complexidade dos mecanismos de transporte em membranas de NF (VEZZANI & BANDINI, 2002).

2.4.5.3 Rejeição no ponto isoelétrico das membranas de NF

Estudos com a membrana no ponto isoelétrico permitem a oportunidade do estudo apenas dos efeitos dielétricos e efeitos estéricos, pois assume-se que a densidade de carga da membrana é neutralizada já que, na ausência de adsorção específica, o ponto isoelétrico é igual ao ponto de carga zero da superfície. Nas Figuras 2.28, 2.29 e 2.30, foram apresentadas as medidas de potencial zeta das membranas para as diferentes soluções salinas. Desta forma, escolheu-se a solução de $25 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ para este estudo, pois mostrou altas rejeições quando permeada pelas membranas em seu pH natural (pH 6,0). Para esta solução, o PI das membranas NP010 e NP030 foi encontrado em torno do pH 2,3 e para NF90 em torno do pH 4.

Os resultados são apresentados na Figura 2.38, e no PI houve uma significativa redução na rejeição das membranas, sendo esta redução de cerca de 62% para NP010, 49% para NP030 e 20% para NF90. Como notado, estes efeitos foram intensos com as membranas NP010 e NP030, nas quais o efeito de exclusão dielétrica contribuiu fortemente para o mecanismo de permeação iônica.

Estudos experimentais com modelagem dos resultados pelo modelo DSPM & DE foram realizados considerando a densidade de carga zero e no ponto isoelétrico das membranas NF270 e NF99H. Os resultados de modelagem revelam que considerando a constante dielétrica da água dentro do poro semelhante a seu valor no “bulk” ($\epsilon = 80$), fica evidente que apenas os efeitos estéricos não são capazes de descrever o comportamento experimental da rejeição. Ao passo que considerando uma redução da constante dielétrica da água dentro dos poros ($\epsilon = 37$), devido ao efeito de exclusão dielétrica, o modelo se ajustou perfeitamente aos resultados experimentais. Além disso, o efeito de exclusão dielétrica se mostra maior em coíons divalentes (OATLEY *et al.*, 2012, 2013).

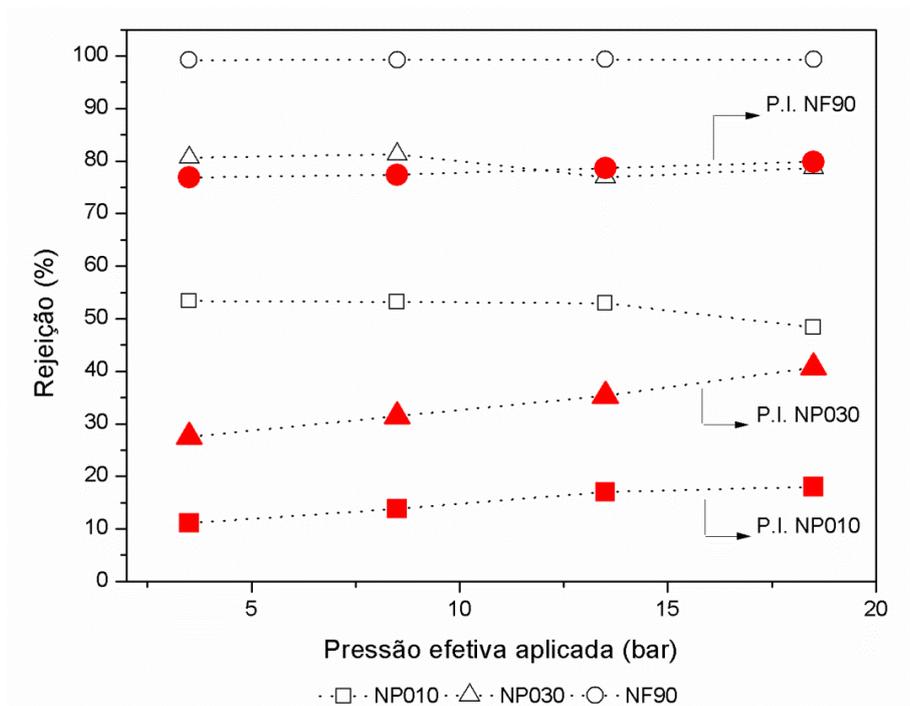


Figura 2.38 – Rejeição das membranas NP010, NP030 e NF90 a solução de Na_2SO_4 25 mmol.L^{-1} no ponto isoelétrico das membranas. NP010 e NP030 (P.I. ~ 2,3); NF90 (P.I. ~ 3,0).

Assim, como uma observação geral, as maiores reduções foram observadas na NP010, seguida pela NP030 e NF90, mostrando que os efeitos de carga, principalmente através do efeito de Donnan, desempenham um papel importante na rejeição de íons. A diferença de tamanho médio dos poros das membranas (NP010 = 1,2 nm, NP030 = 1,1 nm e NF90 = 0,68nm) têm um pequeno impacto sobre as propriedades dielétricas resultantes. Além disso, a interação solvente-membrana é ligeiramente diferente, pois as membranas NP010 e NP030 possuem uma camada seletiva de PES e a NF90 de poliamida. Em trabalho anterior (LLENAS, 2011), estudos com as membranas Desal-5-DK, NF270 e NF99F, sugeriram que mudanças, ainda que pequenas, no material da camada seletiva da membrana podem ter um impacto sobre as propriedades dielétricas resultantes, bem como efeito nas propriedades de carga superficiais.

2.4.5.4 Rejeição a partir de soluções binárias

As Figuras 2.39 a 2.44 apresentam as rejeições dos cátions Na^+ e Mg^{2+} e dos ânions Cl^- e SO_4^{2-} em soluções binárias para as membranas NP010, NP030 e NF90,

respectivamente. Estas rejeições também são comparadas com o comportamento em soluções com um único sal.

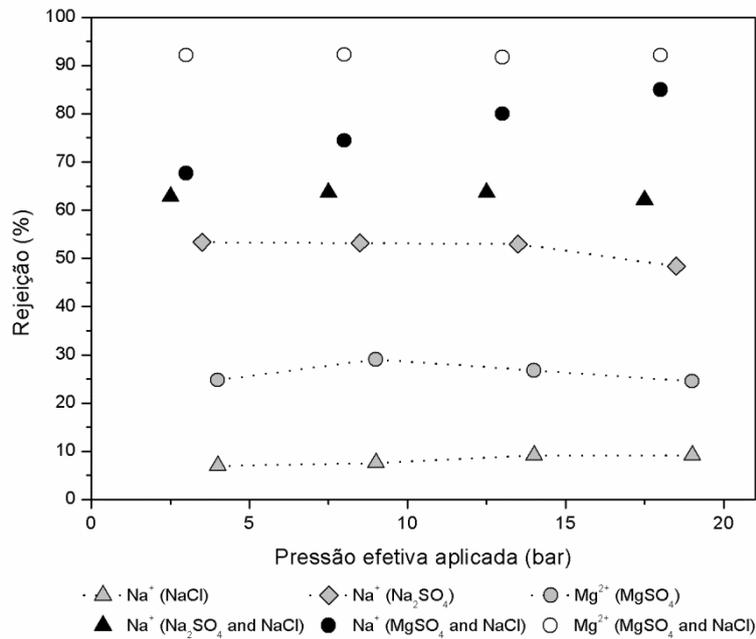


Figura 2.39 – Rejeição aos cátions da membrana NP010 em função da pressão efetiva aplicada.

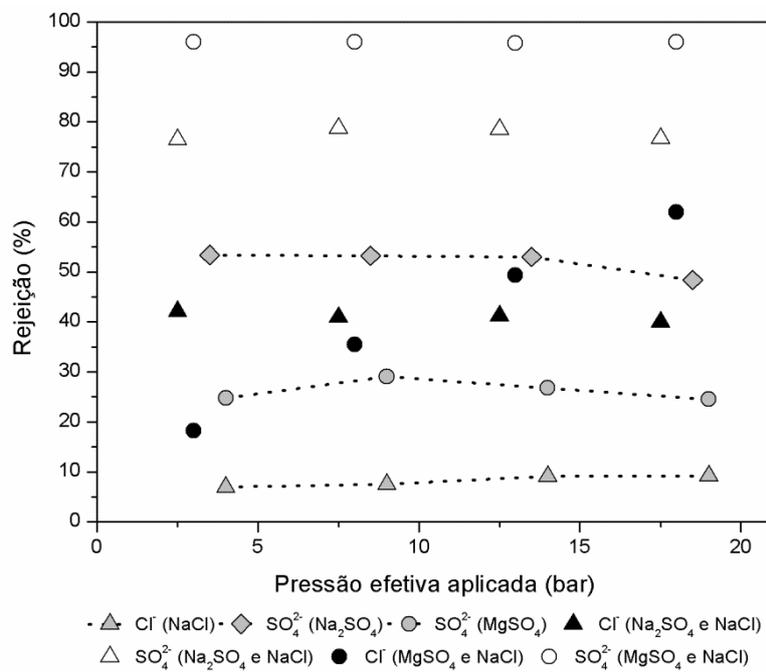


Figura 2.40 - Rejeição aos ânions da membrana NP010 em função da pressão efetiva aplicada.

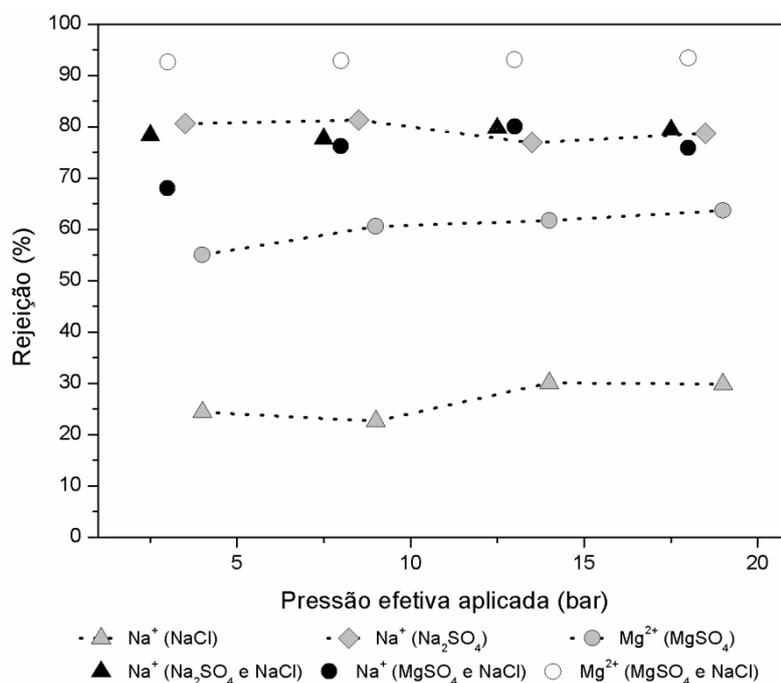


Figura 2.41 - Rejeição aos cátions da membrana NP030 em função da pressão efetiva aplicada.

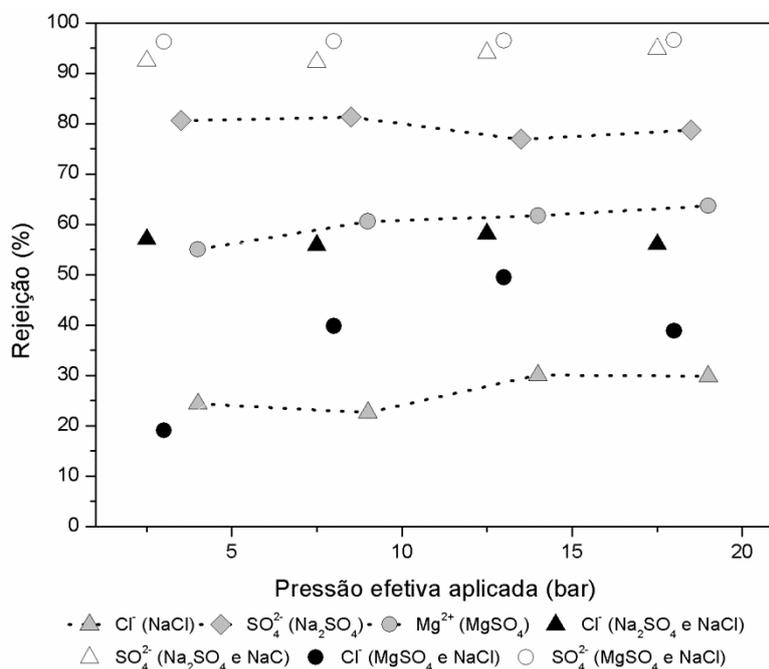


Figura 2.42 - Rejeição aos ânions da membrana NP030 em função da pressão efetiva aplicada.

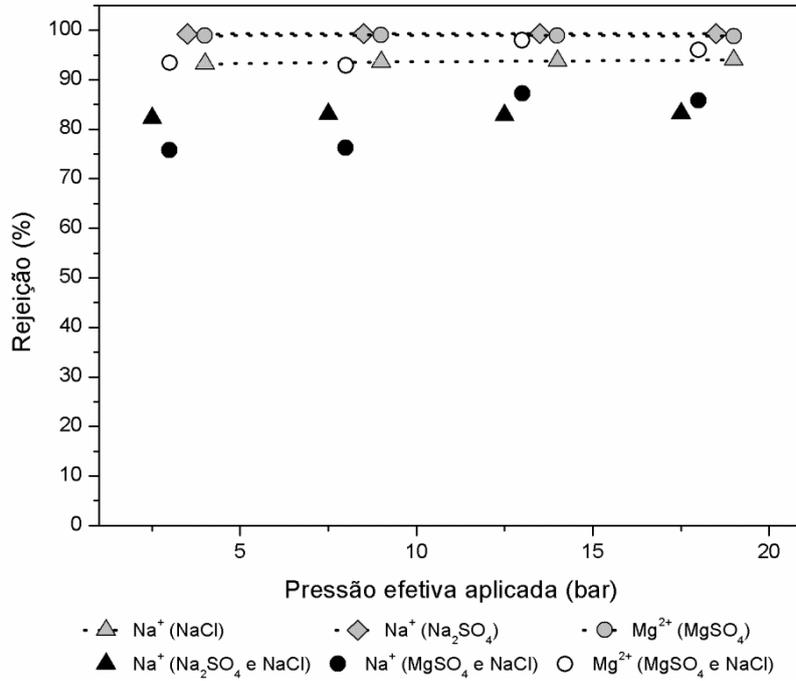


Figura 2.43 - Rejeição aos cátions da membrana NF90 em função da pressão efetiva aplicada.

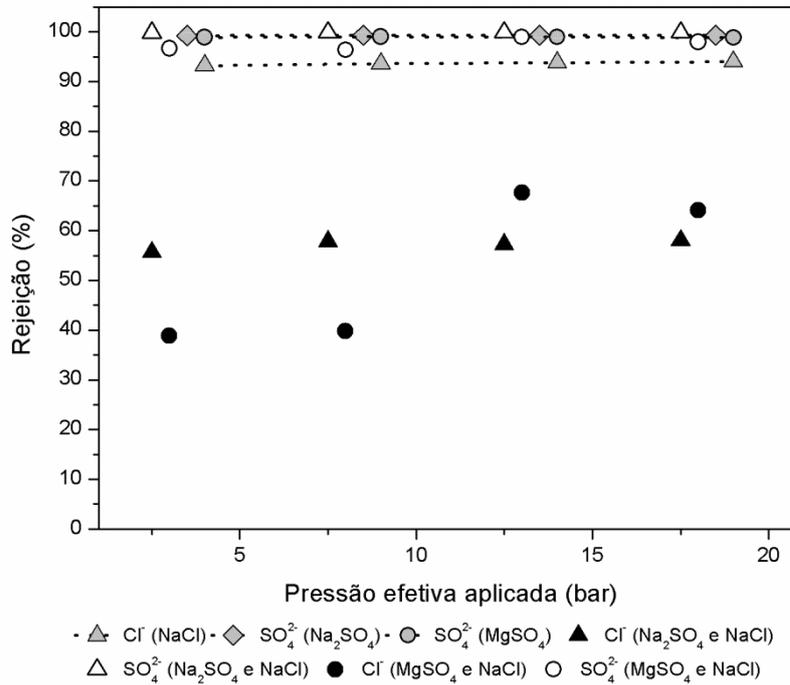


Figura 2.44 - Rejeição aos ânions da membrana NF90 em função da pressão efetiva aplicada.

Na solução $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ existe uma concentração mais elevada de íons Na^+ do que a solução com apenas NaCl , o que aumenta a sua força para permeação através da membrana. Conforme os resultados, as membranas são carregadas negativamente e os ânions SO_4^{2-} e Cl^- exibem uma repulsão eletrostática. Esta repulsão é mais acentuada para o SO_4^{2-} , dada a maior densidade de carga. Para a solução de $\text{MgSO}_4 + \text{NaCl}$, o íon Mg^{2+} exibe maior atração elétrica com a membrana de NF, reduzindo o potencial eletrocinético, como discutido nos resultados de potencial zeta. Além destes efeitos, o efeito estérico, dado os diferentes tamanhos dos íons hidratados, distribuição do tamanho de poros das membranas e a condição de eletroneutralidade também influenciaram o transporte dos íons através das membranas de NF.

Conforme os resultados das Figuras 2.39 a 2.42, na rejeição iônica das membranas NP010 e NP030 há um aumento na rejeição dos cátions quando se empregou a solução binária de sais. Este comportamento pode ser atribuído a maior rejeição dos íons SO_4^{2-} , devido à permeação preferencial dos íons Cl^- para manter a eletroneutralidade no permeado, dado o efeito de Donnan. Isto mostra, que embora a exclusão por tamanho seja expressiva nestas membranas, os efeitos de carga parecem ser o principal efeito de partição dos íons, principalmente por meio do efeito de Donnan e até mesmo efeitos dielétricos. Observa-se que em presença do cátion divalente Mg^{2+} ($\text{MgSO}_4 + \text{NaCl}$) as rejeições do SO_4^{2-} e Cl^- são maiores, quando comparada a rejeição deste mesmo íon com o cátion Na^+ ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$). A carga divalente, o tamanho maior e a forte hidratação do Mg^{2+} (Tabela 2.10) diminui a permabilidade dos ânions em relação à permeabilidade em presença do Na^+ . Como resultado, mais ânions devem ser mantidos do lado da alimentação para manter a eletroneutralidade. Além disso, o Na^+ passa mais facilmente do que o Mg^{2+} dado o raio de hidratação. Modelagem de resultados experimentais na literatura mostram que o cátion divalente exibe alta densidade de carga que tende a induzir as moléculas de água de forma a ficarem mais estruturadas dentro dos nanoporos. Conseqüentemente há uma redução da constante dielétrica, contribuindo para o efeito de exclusão dielétrica (ESCODA *et al.*, 2011). A Figura 2.45 ilustra os principais mecanismos discutidos. Resultados semelhantes foram relatados por outros autores (PONTALIER *et al.*, 1997; HAGMEYER *et al.*, 1998; DEY *et al.*, 2000; TSURU *et al.*, 1991A; TSURU *et al.* 1991B; KRIEG *et al.*, 2004).

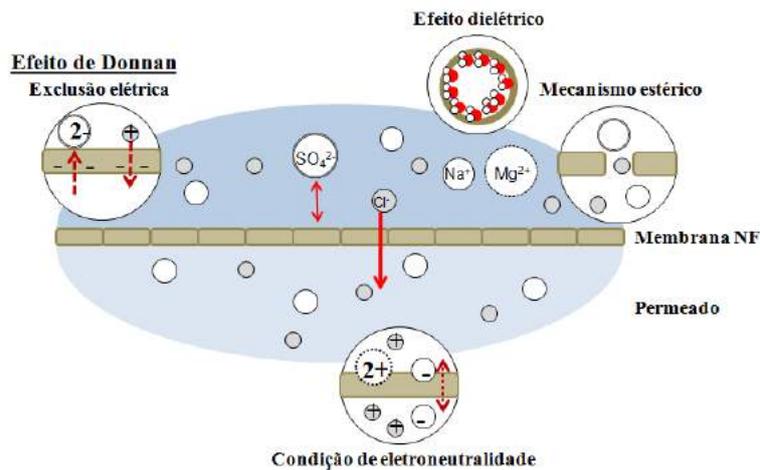


Figura 2.45 – Mecanismos de rejeição nas membranas NP010 e NP030 na rejeição de íons em soluções binárias.

Na membrana NF90, conforme resultados nas Figuras 2.39 e 2.40, observa-se alta rejeição ao ânion SO_4^{2-} . A membrana NF90 tem poros menores do que as membranas NP010 e NF90, o que associado à exclusão elétrica leva a alta rejeição destes íons. Segundo KRIEG *et al.* (2004), a alta rejeição do SO_4^{2-} dirige mais cloreto para dentro da membrana. O sulfato equilibra mais eficazmente a carga com o cátion, e, portanto, o cloreto já não é necessário para a neutralidade de elétrons, causando sua menor rejeição. Resultados semelhantes foram observados por DEY *et al.* (2000) e TSURU *et al.* (1991A). Desta forma, a permeação dos cátions é mais influenciada pelo efeito estérico, explicando a baixa rejeição do Na^+ quando comparada a rejeição dos cátions divalentes. A Figura 2.46 ilustra os principais mecanismos discutidos.

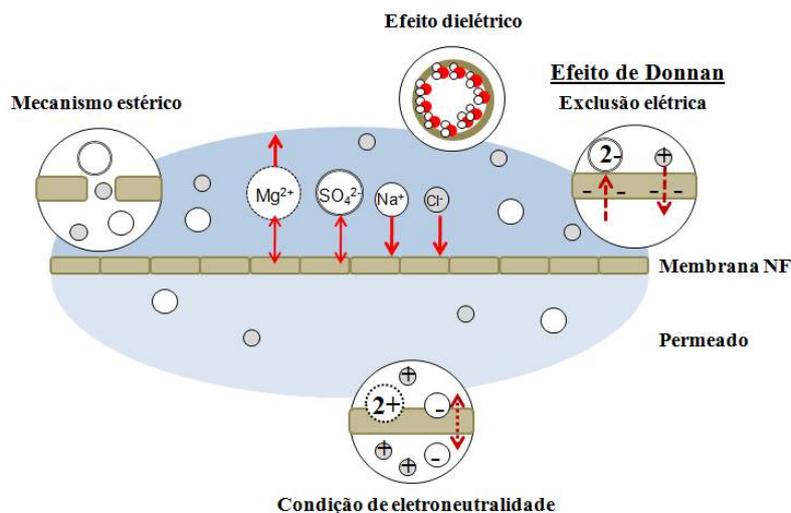


Figura 2.46 - Mecanismos de rejeição na membrana NF90 na rejeição de íons em soluções binárias.

De forma geral, estas membranas são carregadas negativamente, onde íons Na^+ e Mg^{2+} são atraídos e íons Cl^- e SO_4^{2-} são repelidos. Este efeito facilita o transporte dos íons Na^+ através da membrana para o permeado e coíons tem que passar pela membrana para manter a eletroneutralidade. A permeação do Cl^- é maior que do SO_4^{2-} devido a menor valência (menor repulsão eletrostática) e menor raio hidratado. Assim, em todas as membranas, devido a estes efeitos, a rejeição do SO_4^{2-} é maior que do Cl^- . Resultados relatados por outros autores (BOWEN *et al.*, 2002B; TSURU *et al.*, 1991, XU & LEBRUN, 1999) mostram que a rejeição é dependente da valência dos íons. Em sais com o mesmo cátion (Na^+) a rejeição é maior para os ânions bivalentes (SO_4^{2-}) do que para os ânions monovalentes (Cl^-), e possuindo contra íons monovalentes (Na^+) apresentam maior rejeição do que aqueles que tem contra íons bivalentes (Mg^{2+}) (XU & LEBRUN, 1999).

2.4.5.5 Rejeição de íons em solução sintética da água do mar

A seguir são apresentados os resultados de rejeição iônica para a permeação de água do mar sintética para as membranas NP010, NP030 e NF90, nas Figuras 2.47, 2.48 e 2.49, respectivamente.

A rejeição dos íons para os três tipos de membranas de NF variou muito pouco com a pressão efetiva. A rejeição do SO_4^{2-} foi em torno de 40% para NP010, 62% para NP030 e 95% para NF90. Para os íons divalentes Ca^{2+} e Mg^{2+} , as rejeições variaram grandemente de uma membrana para outra. As membranas NP010 e NP030, apresentam o mesmo perfil de rejeição, variando apenas devido as diferenças de tamanho de poro, enquanto a NF90 obteve as maiores rejeições.

A NF90 teve uma alta rejeição ao Ca^{2+} e Mg^{2+} , de cerca de 95%, bem similar ao SO_4^{2-} . Neste caso, dado o efeito de Donnan e efeitos estéricos, conforme verificado nas soluções binnárias, o SO_4^{2-} é mais rejeitado pela membrana. Isto implica uma maior rejeição dos cátions para manter a eletroneutralidade. O Ca^{2+} e Mg^{2+} possuem uma carga divalente e equilibram mais eficazmente a carga com o ânion divalente, e além de possuírem uma forte energia de hidratação, que os retém também por efeitos estéricos.

Com isso, os cátions monovalentes Na^+ e K^+ passam mais livremente pela membrana, além do Cl^- ser repelido pelo íon SO_4^{2-} , para manter a eletroneutralidade do permeado.

Este estudo da rejeição mostra que a rejeição é controlada principalmente pela presença de íons polivalentes, pois determina a magnitudes dos efeitos de carga e campo elétrico associados, assim como visto nas medidas de potencial zeta. A rejeição do íon monovalente está condicionada à rejeição do ânion bivalente (contraíon), e sua rejeição por sua vez é ditada por efeitos de carga, como efeitos de Donnan e dielétricos.

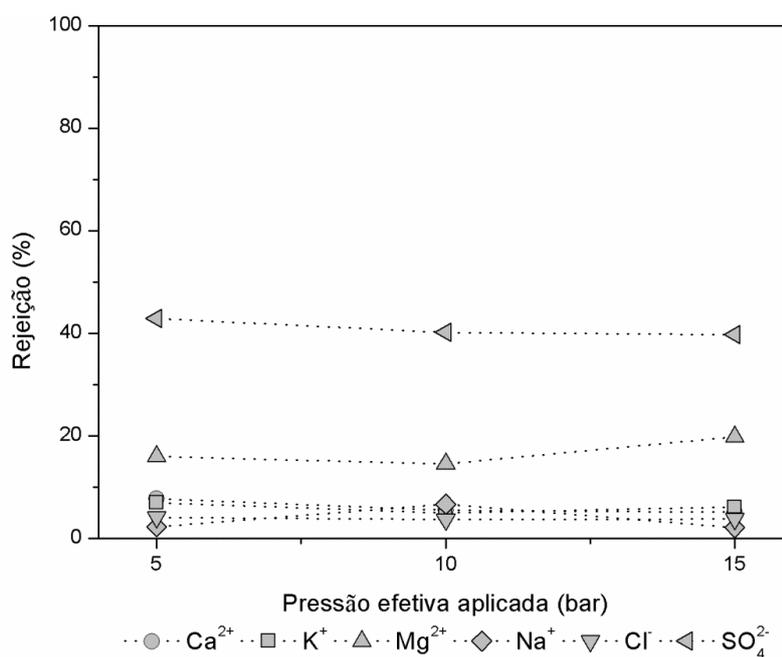


Figura 2.47 - Rejeição aos íons Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} e Cl^- em função da pressão efetiva aplicada na membrana NP010 para solução sintética da água do mar.

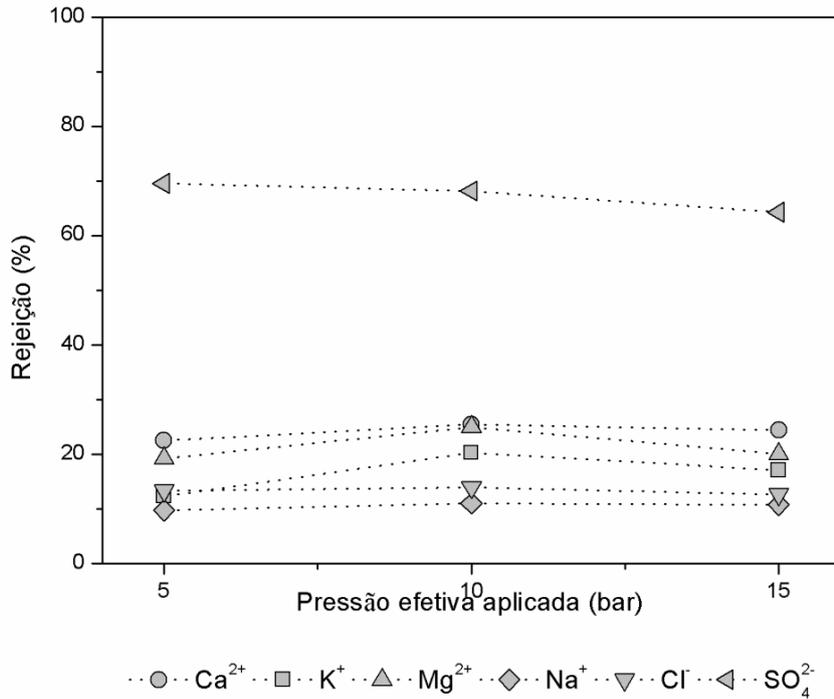


Figura 2.48 - Rejeição aos íons Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, SO₄²⁻ e Cl⁻ em função da pressão efetiva aplicada na membrana NP030 para solução sintética da água do mar.

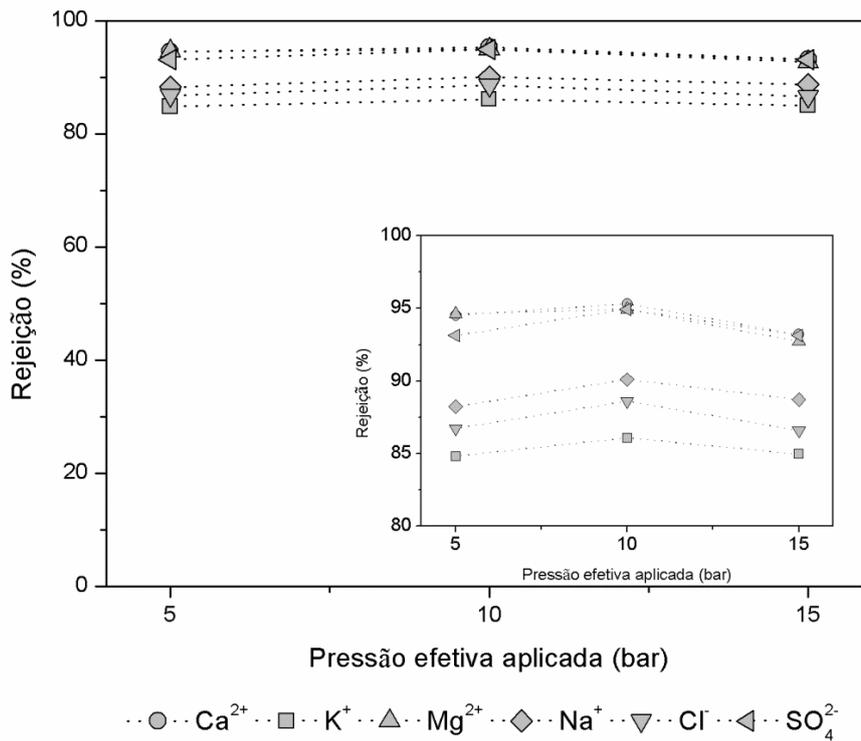


Figura 2.49 - Rejeição aos íons Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, SO₄²⁻ e Cl⁻ em função da pressão efetiva aplicada na membrana NF90 para solução sintética da água do mar.

2.5 Conclusões

Neste capítulo, as membranas comerciais de NF, NP010, NP030 e NF90, foram caracterizadas quanto as suas propriedades superficiais e desempenho de transporte de íons. Foi demonstrada a importância das propriedades de superfície e tipo de sais no desempenho das membranas de NF. Os resultados obtidos a partir das medidas de potencial zeta, hidrofobicidade e energia de superfície foram úteis para explicar o fluxo de água, comportamento de retenções iônicas, assim como os mecanismos de rejeição observados para cada membrana de NF. As principais conclusões foram:

(1) A membrana NF90 tem a superfície mais hidrofílica, enquanto que as membranas NP010 e NP030 têm hidrofobicidade comparável. A superfície de todas as membranas mostrou potencial zeta negativo em quase toda a faixa de pH, que foi marcadamente afetada pela força iônica, em particular quando os íons divalentes estão presentes, aproximando-se do valor nulo, o que é consistente com a interação iônica com a superfície da membrana.

(2) Para soluções de sais simples, foi mostrado para as membranas NP010 e NP030 que a permeabilidade SO_4^{2-} é definida pela competição entre a exclusão elétrica e a restrição de eletroneutralidade. Enquanto que para a membrana NF90 a maior exclusão de SO_4^{2-} era principalmente devido ao fator dielétrico, isto é, tamanho de poro menor. Nesta membrana, a rejeição dos sais de sulfato foi maior que 95%.

(3) Permeação da solução de Na_2SO_4 nos pontos isoelétricos das membranas também foi conduzida para minimizar os efeitos elétricos e observar melhor a influência dielétrica na rejeição de íons. Como resultado da abordagem adotada neste trabalho, o fenômeno complexo de exclusão dielétrica é confirmado como sendo particularmente intenso na membrana NF90.

(4) Para soluções de mistura de sais, a permeação com íons monovalentes e divalentes mostrou que a exclusão elevada de sulfato leva a um aumento na rejeição de todos os cátions presentes na solução, em cerca de 10%. Por outro lado, para a membrana NF90 os efeitos dielétricos e estéricos são predominantes e a alta rejeição de sulfato leva à redução da rejeição de íons monovalentes (Na^+ e Cl^-).

Desta forma, as tendências observadas nas rejeições demonstram que as membranas de NF podem operar em pressões de operação mais baixas, fornecendo uma água com menor consumo de energia, para potencial aplicação, por exemplo, desde em processos de desalinização da água do mar, onde se deseja remover grande parte do NaCl, processos que exijam a remoção dos íons divalentes, para prevenção na formação de incrustações em reservatórios de petróleo, até mesmo para aplicações *offshore*, formulação de uma água de injeção com composição flexibilizada através de um processo “inteligente”, com um padrão adequado às características de cada poço.

3. CAPÍTULO 3 – RECUPERAÇÃO DO PETRÓLEO

O capítulo 3 apresenta uma fundamentação teórica sobre a recuperação do petróleo, além dos principais métodos de recuperação avançada do petróleo. É dado destaque aos processos de injeção de água, mostrando uma revisão sobre como as propriedades da água interferem no sistema óleo/rocha/fluido e como modificá-las visando uma máxima recuperação do petróleo.

A metodologia experimental consiste na descrição de todos os procedimentos experimentais empregados na investigação do impacto da composição iônica da água formulada sobre as propriedades superficiais do arenito Berea. As soluções iônicas testadas foram formuladas pelas membranas de Nanofiltração caracterizadas no Capítulo 2. O efeito da tensão interfacial, potencial zeta e molhabilidade foi investigado na interface óleo/água/sólido para identificar os principais mecanismos de recuperação do petróleo discutidos nos resultados experimentais. Além disso, testes de embebição espontânea foram realizados para entender como esses mecanismos afetam a eficiência de deslocamento do óleo. Por fim, as principais conclusões são apresentadas. Os resultados desse capítulo deram origem ao artigo:

“Effect of Seawater Ionic Composition Modified by Nanofiltration on Enhanced Oil Recovery in Berea sandstone”, submetido à revista Fuel. Anexo B.

3.1 Introdução

O mecanismo básico de recuperação do petróleo consiste no deslocamento dos hidrocarbonetos para os poços de produção devido à diferença de pressão entre estes e o reservatório (PWAGA *et al.*, 2010). A essa quantidade de petróleo extraída utilizando a energia natural denomina-se recuperação primária, que tipicamente recupera em torno de 15% OOIP (*original oil in place*) (ROSA *et al.*, 2006). À medida que a pressão do reservatório cai e a produção diminui substancialmente, grande parte do petróleo ainda fica preso na rocha (cerca de 85% OOIP).

Na recuperação secundária, se faz necessária a injeção de um fluido que mantenha a pressão no reservatório acima da pressão de saturação, possibilitando o processo eficiente de recuperação (ROSA *et al.*, 2006). Esta etapa recupera adicionalmente em torno de 30% OOIP, deixando para trás cerca de 55% OOIP (TABARY & BAZIN, 2007; ROMERO-ZERON, 2012). A partir desta etapa é necessário utilizar métodos para melhorar a produção dos reservatórios, sendo conhecidas como técnicas de recuperação avançada do petróleo (*Enhanced Oil Recovery - EOR*) (THOMAS, 2011; SHENG, 2011). A Figura 3.1 sumariza as principais técnicas de EOR empregadas em cada etapa.



Figura 3.1 - Principais métodos de EOR. Fonte: baseado em OLAJIRE, 2014.

Um estudo sobre o perfil de projetos de EOR observou que a maioria deles é aplicada em reservatórios de arenito, empregando principalmente técnicas térmicas e químicas, conforme Figura 3.2 (TABER *et al.*, 1997A; TABER *et al.*, 1997B).

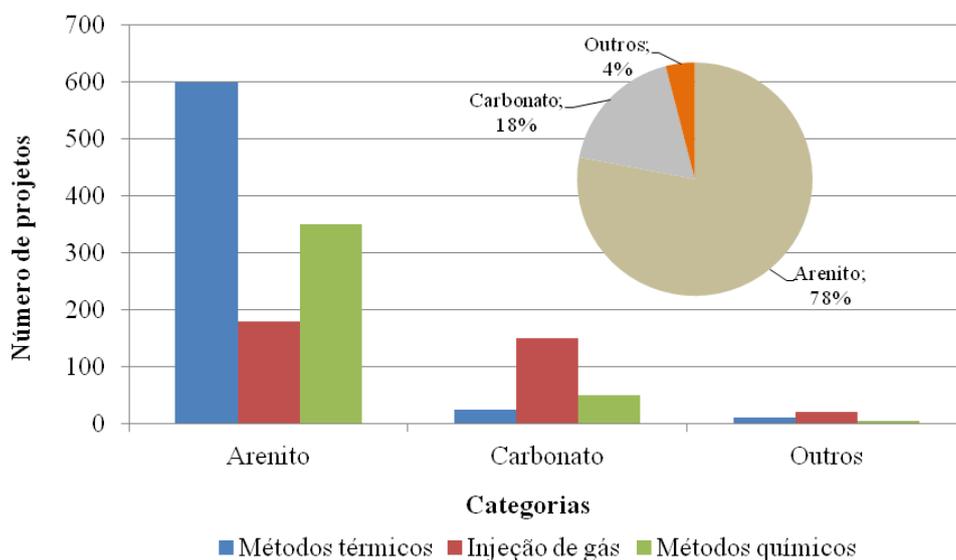


Figura 3.2 – Aplicação de métodos de EOR de acordo com o tipo de reservatório (Baseado num total de 1054 projetos). *Fonte: baseado em ALVARADO & MANRIQUE, 2010.*

Dentre estas técnicas, as que envolvem a injeção de água são responsáveis por mais da metade da produção mundial de petróleo. A produção mundial baseada em processos de EOR alcançou cerca de 750 bilhões de barris em 2009 e estima-se que incrementarão a produção anual de petróleo com cerca de 700 bilhões de barris até 2070 (HENTHORNE *et al.*, 2013A). Observa a Figura 3.3, que apresenta a estimativa de produção diária.

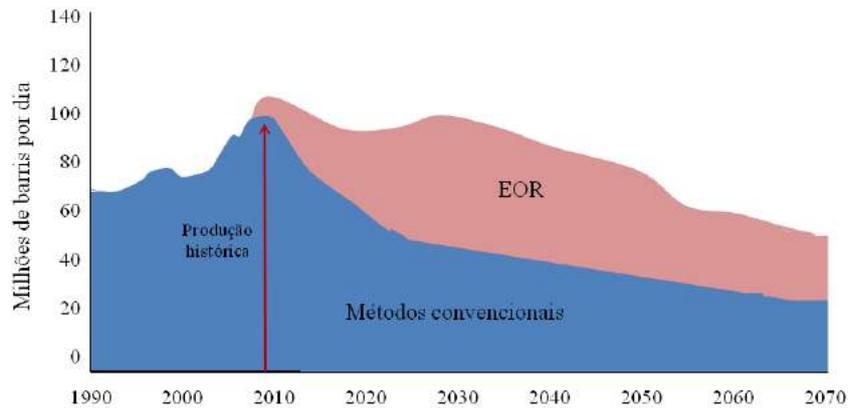


Figura 3.3 – Estimativa de produção de petróleo. *Fonte: baseado em Cambridge Energy Research Associates, 2016.*

No passado, nenhuma atenção tinha sido dada ao efeito da composição/concentração iônica da água como possibilidade de aumento da recuperação do óleo pela alteração da salinidade, tipo e concentração de íons. Historicamente, a modificação da composição da água de injeção era focada apenas para evitar danos à formação pela interação de determinados íons com o sistema óleo/rocha, como por exemplo, em plantas URS, que visam a redução dos íons sulfato da água do mar a ser injetada. Experimentos realizados em laboratório e testes em campos petrolíferos durante a última década tem demonstrado que a manipulação da composição iônica da água injetada pode resultar no aumento da recuperação do petróleo, tanto em reservatórios de arenito como em reservatórios de carbonato, conseguindo recuperações superiores a 50% (YILDIZ & MORROW, 1996; ZHANG, 2006; HOGNESEN, 2005; PUNTERVOLD, 2008; STANDNES, 2001; STRAND, 2005). Os mecanismos envolvidos ainda não são bem estabelecidos devido a interações muito complexas entre diferentes minerais, óleo e água. Os estudos apontam que o fluido injetado com composição manipulada tende a alterar o equilíbrio do sistema óleo/rocha/água melhorando as condições de molhabilidade e permitindo que o óleo desloque mais facilmente da rocha porosa.

A molhabilidade do reservatório depende fortemente da composição do óleo, composição química superficial da rocha e composição iônica da fase aquosa (REZAEIDOUST *et al.*, 2009). Desta forma, a composição da água usada como fluido de injeção pode influir diretamente no rendimento das operações de recuperação do petróleo e o conhecimento das interações superficiais entre os fluidos do reservatório e a

superfície da rocha, tem a capacidade de prever a influência da composição da água no deslocamento do óleo no reservatório e problemas de precipitação de incrustantes nos poços produtores. Isto permite flexibilizar/formular a composição iônica da água injetada a fim de aumentar a recuperação do petróleo.

Tecnologias de EOR baseadas na manipulação da composição da água injetada requerem o uso de sistemas que permitam a otimização da recuperação do petróleo frente às inúmeras restrições relacionadas aos reservatórios. Assim, este capítulo propõe avaliar o impacto da composição da água formulada com membranas de NF na recuperação do petróleo em reservatórios do tipo arenito.

3.2 Revisão Bibliográfica

3.2.1 Recuperação avançada do petróleo

Durante as últimas décadas, a indústria do petróleo tem experimentado um rápido avanço no número de projetos que empregam métodos EOR. Isto tem ocorrido, pois a maioria dos reservatórios de petróleo já foi drenada e encontram-se num estado avançado de esgotamento da produção pelos métodos convencionais. Desta forma, a maior quantidade de óleo ainda está por ser recuperada pelas técnicas de EOR (GHARBI, 2000). Para o aumento da eficiência de recuperação de petróleo nos reservatórios, as técnicas de EOR propostas têm como principais objetivos (EL-HOSHOUDY *et al.*, 2016; THOMAS *et al.*, 2008): (a) melhorar a eficiência de varredura volumétrica do fluido injetado; (b) aumentar efetivamente o deslocamento do óleo pela superação da capilaridade através das forças viscosas e gravitacionais; e principalmente (c) alterar a molhabilidade da superfície da rocha-reservatório para uma condição que favoreça a recuperação do petróleo. A eficiência na recuperação está condicionada à escolha da técnica adequada quanto às características do reservatório, que tem impacto direto nestes objetivos (LYONS, 2010).

Uma medida comum da eficiência de um método de EOR é o fator de recuperação de óleo. A Figura 3.4, mostra o esquema do aumento ou incremento na recuperação do petróleo pelos processos de EOR. O óleo acumulado em D é a recuperação final de óleo prevista sem o emprego de processos de EOR, e em E é a recuperação final com o emprego do processo de EOR. Logo, a diferença entre E e D representa o aumento na recuperação de óleo, que é comumente representada pelo fator de recuperação de petróleo. Este fator é então o aumento observado na recuperação do óleo dividido pelo OOIP. O OOIP é o volume de óleo originalmente contido no reservatório, estimado durante o período de exploração (SHENG, 2011).

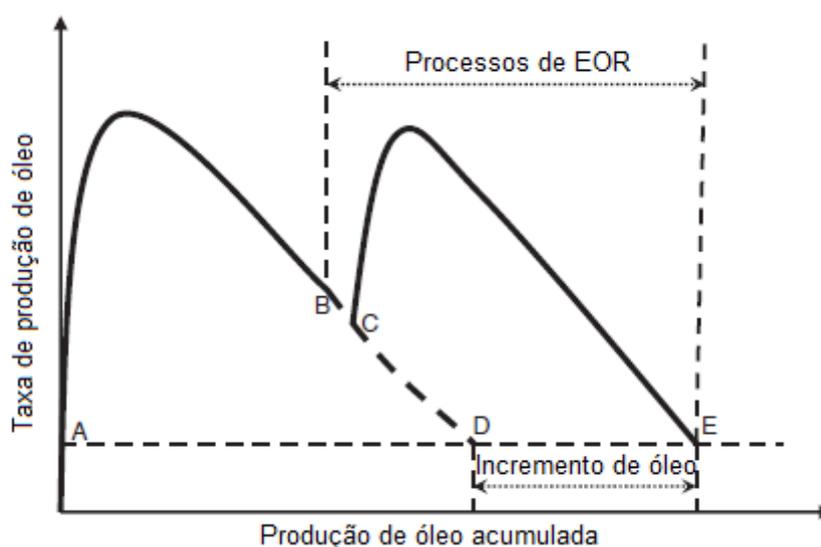


Figura 3.4 -Representação do incremento de petróleo em processos de EOR. *Fonte: adaptado de SHENG (2011).*

Muitos métodos secundários envolvem, basicamente, a perturbação do reservatório por meio de alguma modificação física, como por exemplo, injeção de água, porém com baixa recuperação final de óleo, conforme já comentado. As atividades de extração podem ser bastante otimizadas por métodos de EOR que empreguem algum tipo de técnica química, encontrando enorme aplicabilidade juntamente com métodos de recuperação secundária (OLAJIRE, 2014). Desta forma, estudos têm surgido com o propósito alterar as propriedades químicas da água de injeção, tradicionalmente empregada como método secundário, para interação com o sistema rocha/óleo criando condições favoráveis à recuperação do óleo, e com vantagens em relação aos demais métodos de EOR.

3.2.2 Injeção de Água

A injeção de água é dominante entre os métodos de injeção de fluidos, sendo responsável pelos elevados níveis de produção de petróleo atualmente (ADENIYI *et al.*, 2008). Em operações *offshore*, a injeção de água aumenta a recuperação em um fator de aproximadamente 15%, podendo ultrapassar até 40% (PALSSON *et al.*, 2003). Isto se deve à grande disponibilidade da água, a relativa facilidade com que a água é injetada, além da capacidade com que a água se espalha no reservatório, possibilitando alta eficiência de deslocamento do óleo (ADENIYI *et al.*, 2008; ROMERO-ZERON, 2012). A injeção de água atua expulsando o óleo, uma vez que essas substâncias não se misturam. O comportamento ideal da água em um poço é um deslocamento pistão, como mostrado na Figura 3.5. A água é continuamente injetada no poço injetor e o óleo adicional recuperado é direcionado ao poço produtor, mantendo a pressão do reservatório constante (CIVAN, 2015).

Para cumprir estes objetivos, devem ser observadas algumas características da água a ser injetada. A qualidade da água determina a magnitude da injetividade e pressão de injeção, sem comprometer as propriedades do reservatório (COLLINS & WRIGTH, 1982; BADER, 2007A). As rochas reservatório são filtros e são susceptíveis a obstrução por qualquer tipo de material sólido que pode ser suspenso no fluido de injeção ou precipitado (COLLINS & WRIGTH, 1982). Desta forma, a água antes de ser injetada, deve ser submetida a um tratamento, de modo a torná-la mais adequada ao reservatório e aos fluidos nela existentes (THOMAS *et al.*, 2011). Desta forma, os dois fatores mais importantes provavelmente são os seguintes: (1) a composição original da água, e (2) interação da água com a rocha (COLLINS & WRIGTH, 1982).

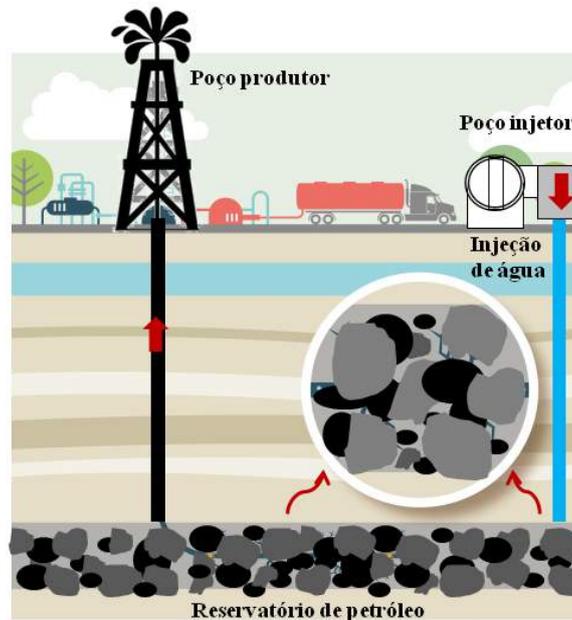


Figura 3.5 -Princípio do método de injeção de água como método de recuperação secundária.

A presença na água de sais, constituintes corrosivos (gases dissolvidos como CO_2 , H_2S , O_2), micro-organismos, material em suspensão (sólidos de origem diversos e óleo, no caso da água de produção) ocasiona a presença de material particulado no reservatório, levando a uma redução na permeabilidade da rocha nas imediações do poço injetor. A presença de sulfatos na água aumenta a tendência à formação de incrustações, quando combinado a cátions alcalinos presentes na água de formação, além da tendência à acidificação do reservatório por bactérias redutoras de sulfato (BRS) (BADER, 2007A; STEWART & ARNOLD, 2011). A Tabela 3.1, lista os principais contaminantes que podem estar presentes na água a ser injetada, os danos, bem como a forma como podem ser controlados.

Tabela 3.1 – Principais contaminantes presentes na água injetada, consequências e métodos de prevenção.

Material particulado	Agente causador	Mecanismos de formação do dano	Método de prevenção	Tipo de água afetada
Matéria orgânica em suspensão	Presença natural	Resíduos marinhos, resíduos de etapas posteriores	Filtração, flotação, floculação	Água produzida, água do mar, água captada.
Óleo suspenso em água	Limitações na separação água-óleo	Emulsificação	Separação por floculação, flotação, surfactantes.	Água produzida.
Gases dissolvidos	CO ₂ , H ₂ S, O ₂ , micro-organismos	Corrosão e crescimento bacteriano	Inibidores de corrosão, desaeração, biocidas.	Água do mar Água produzida, água de aquíferos.
Micro-organismos	Bactérias redutoras de sulfato (BRS)	Crescimento bacteriano; <i>souring</i>	Uso de biocidas	Água de aquíferos, água de formação, água produzida.
Sais precipitados	Sais incompatíveis	Precipitação de compostos de baixa solubilidade.	Inibidores de incrustação, remoção seletiva do sulfato.	Água do mar, água de formação, água produzida.

Fonte: adaptado de PALSSON *et al.*, 2003.

3.2.2.1 Injeção da Água do Mar

A recuperação secundária do petróleo por injeção da água do mar tem-se mostrado muito promissora. Em reservatórios fraturados no Mar do Norte, a recuperação a partir do campo de *Ekofisk* (Noruega) tem-se aproximado de 50%, que é muito maior que as previsões iniciais de 17% (ZHANG *et al.*, 2007A; PUNTERVOLD & AUSTAD, 2008):

Em relação a sua composição, a água do mar possui, principalmente, espécies inorgânicas com concentrações quase fixas e sólidos dispersos. A Tabela 3.2 apresenta a composição média da água do mar, comparada a outras fontes de água de injeção (BADER, 2006A; 2007A). A presença destes íons, em estudo recentes, tem demonstrado a relação entre as características da água de injeção e a eficiência de recuperação nos poços de petróleo. A água injetada interfere na solubilidade do meio poroso formado pelas rochas que constituem o poço. A água do mar contém íons

determinantes do potencial (Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-}), que modificam significativamente o equilíbrio de cargas do meio poroso, ocasionando modificações na interação água/óleo/meio poroso. Estas mudanças se traduzem em alterações na dinâmica do molhamento do meio pela água, com impacto direto na permeabilidade do meio e, conseqüentemente, na embebição desta pela água injetada (ZHANG & AUSTAD, 2006). Desta forma, a recuperação do petróleo pode ser maximizada ao se interferir na qualidade da água de injeção, como será discutido mais adiante.

Tabela 3.2 - Média mundial da composição da água do mar, água de formação e água de aquíferos.

Íon	Água do mar (mg/L)	Água de formação (mg/L)	Água de aquífero (mg/L)
Na^+	10556	68195	53201
K^+	380	4361	-
Mg^{2+}	1262	1903	3440
Ca^{2+}	400	19483	8637
Sr^{2+}	13	1090	-
Ba^{2+}	-	100	-
Fe^{2+}	1,3	-	-
Cl^-	18890	147910	106000
HCO_3^-	140	42	210
SO_4^{2-}	2649	663	1596

Fonte: adaptado de BADER, 2006A; 2007A.

Assim, observa-se que os dois principais problemas em relação à injeção da água do mar, é a remoção de sólidos dispersos, com o objetivo de prevenir o declínio da injetividade, e a formação de incrustações de sulfato, dados a alta concentração em que este composto se apresenta (BADER, 2007A).

As incrustações de sulfatos de bário, estrôncio e cálcio podem ser ocasionadas pela incompatibilidade química entre a água do mar, contendo alta concentração de sulfato (em torno de 2900 mg), e água de formação que apresenta na sua composição os elementos bário, estrôncio e cálcio (ROSA *et al.*, 2006). A formação de incrustações de sulfato resulta em muitos problemas operacionais, que por sua vez, leva a custos adicionais e severas restrições ao escoamento. As incrustações de sulfato são muito aderentes e quase insolúveis em ácidos ou outros solventes comuns, além de ser difícil de remover mecanicamente. Os depósitos de sulfato visíveis em equipamentos de processamento e de superfície podem ser controlados até certo ponto. No entanto, o

acúmulo de depósitos menos evidentes dentro do reservatório contendo petróleo causam sérios danos, como a inativação do poço produtor (BADER, 2006A).

A presença de sulfato na água do mar injetada possibilita que bactérias redutoras de sulfato (BRS) no fundo do poço, convertam o sulfato em sulfeto de hidrogênio (H₂S), levando a acidificação do reservatório (*souring*), conforme a reação:



A formação de H₂S acarreta a corrosão de equipamentos, tanto no fundo do poço quanto na superfície. Além disso, o H₂S é letal em níveis acima de 1000 mg/L em volume para exposições acima de 2 minutos em humanos, e portanto, a necessidade da instalação de sistemas de monitoramento. Outro problema associado se refere à ocorrência natural de materiais radioativos (*naturally occurring radioactive materials - NORM*), onde o rádio e seus isótopos tendem a coprecipitar com outro cátion solúvel alcalino nas formas de sulfatos, tornando a água produzida radioativa (BADER, 2006A). Dentre as alternativas para controle de *souring*, destacam-se a dosagem de nitrato na água de injeção e aplicação de biocidas para prevenir a corrosão microbiana do sistema de injeção e a proliferação de BRS no interior do reservatório.

Uma alternativa para evitar a precipitação de sulfato seria o uso de inibidores de incrustação. Mas o emprego de tais produtos químicos se mostra oneroso e limitado para resolver o problema e para proteção da formação do reservatório. Uma vez formado o precipitado, medidas de reparação adotadas seriam a perfuração ou fresagem mecânica. No entanto, o tratamento mecânico é bastante oneroso, uma vez que necessita do desligamento dos poços produtores e remoção das sondas de perfuração e equipamentos de processamento, e limitado para remover o precipitado dentro dos equipamentos. Logo, deve ser enfatizado que a melhor maneira de evitar os problemas relacionados a sulfato é sua remoção seletiva da água a ser injetada (BADER, 2006A).

3.2.3 Fenômenos de Interface na Recuperação Avançada do Petróleo

O equilíbrio entre os componentes do reservatório de petróleo, que incluem o petróleo bruto, água de formação e a rocha, foi estabelecido ao longo de milhões de anos. Conforme a Figura 3.6, duas situações de equilíbrio são conhecidas: quando a rocha é molhada por água (hidrofílica – *water-wet*) ou quando a rocha é molhada por óleo (hidrofóbica – *oil-wet*) (AUSTAD, 2013). O caso mais comum na maioria dos reservatórios é a condição *water-wet*.

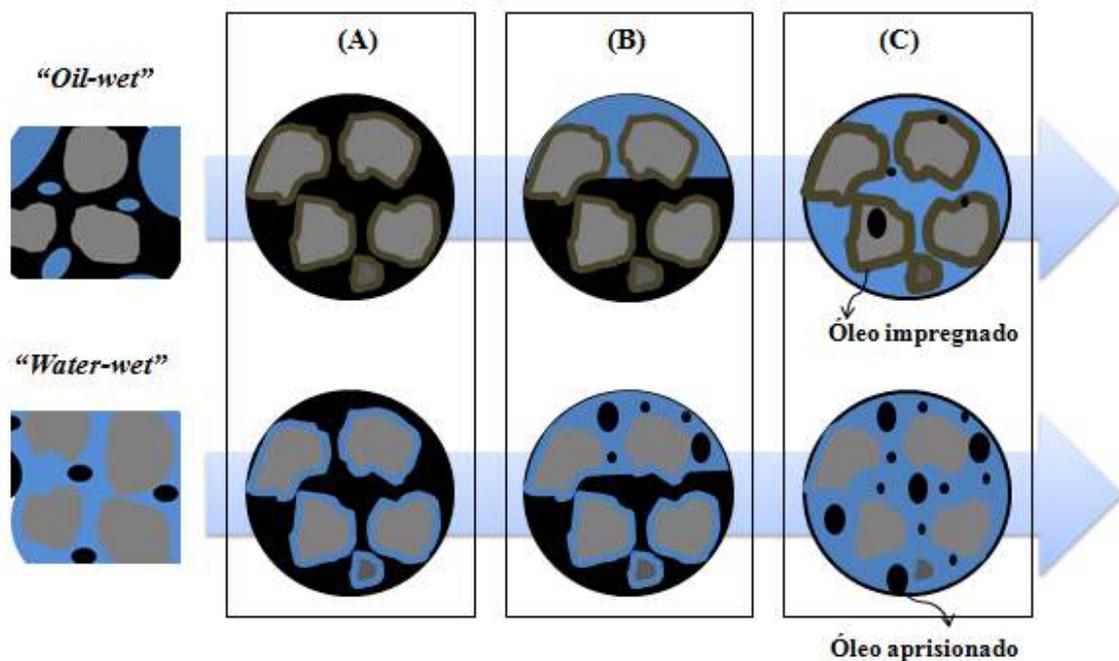


Figura 3.6 – Ilustração das condições de equilíbrio em um reservatório de petróleo.

Na condição *water-wet*, é formada uma película de água entre a superfície da rocha e o óleo, enquanto que na condição *oil-wet*, existe uma película de óleo fortemente aderida à superfície da rocha, dificultando a recuperação. Estas condições caracterizam o que se chama de molhabilidade e, dentre as propriedades de superfície que mais afetam o deslocamento do óleo pelo fluido de injeção, esta é sem dúvida, uma das mais importantes (KHAJEPOUR *et al.*, 2014). As propriedades de molhamento têm

grande influência sobre o fluxo dos fluidos no meio poroso, pois dita a pressão capilar e as permeabilidades relativas do óleo e da água, além de ter efeito sobre as propriedades elétricas do meio poroso (ANDERSON, 1987; MORROW, 1990; AUSTAD, 2013).

Em muitos reservatórios as condições para o deslocamento do óleo não são ideais de acordo com a fonte de injeção de água disponível ou com as técnicas de EOR empregadas (ZHANG & AUSTAD, 2006; STRAND *et al.*, 2008A). Conforme Figura 3.6, a água injetada é absorvida pelos médios e pequenos poros e tende a deslocar o óleo para os poros maiores, onde são facilmente recuperados. Assim, apenas o petróleo se desloca na zona frontal. Quando a água injetada não é adequada, os filmes de água se tornam mais espessos na condição *water-wet*, e óleo fica aprisionado nos poros das rochas na forma de gotas. Para a condição *oil-wet*, mais óleo fica aderido à superfície da rocha, formando canais ou *fingers* nos centros dos poros maiores, impossibilitando maiores recuperações (RAZA *et al.*, 1968; ANDERSON, 1987).

A condição de molhabilidade pode, no entanto, ser melhorada através da perturbação do equilíbrio estabelecido no sistema rocha/óleo/água de formação. Durante o processo de se estabelecer um novo equilíbrio, ocorrem mudanças das propriedades interfaciais em uma direção favorável para melhoria da recuperação do petróleo, combinando os efeitos de redução da tensão interfacial e modificação da molhabilidade (LAKATOS *et al.*, 2001).

Por aproximadamente 20 anos, diversos grupos tem-se dedicado ao estudo sobre as propriedades de molhamento nestes sistemas, e verificou-se que a água injetada, com diferente composição da água de formação inicial, pode perturbar o equilíbrio químico estabelecido neste sistema, atuando como um processo EOR (AUSTAD, 2013). Assim, a fim de ser capaz de avaliar a influência das propriedades da água na EOR, é importante compreender os parâmetros mais importantes que ditam as propriedades de molhamento dos reservatórios de petróleo.

3.2.3.1 Molhabilidade

A molhabilidade pode ser definida como a tendência de um fluido aderir ou espalhar-se preferencialmente sobre uma superfície sólida em presença de outra fase

imiscível. Em um reservatório, a superfície sólida é a rocha, e os fluidos são água, óleo e gás (DRUMMOND & ISRAELACHVILI, 2004). A molhabilidade pode ser medida por métodos quantitativos como ângulo de contato, Amott, Índice USBM, assim como métodos qualitativos como embebição, exame microscópico, e método da permeabilidade relativa (ANDERSON, 1986).

As características da interface entre fluidos imiscíveis resulta da interação entre as forças moleculares que atuam nas interfaces líquido-líquido e líquido-sólido. Assim, em um reservatório, em que o sistema óleo-água está em contato com a rocha, o ângulo de contato de equilíbrio entre a água e a rocha (θ) pode ser relacionado as tensões ou energias superficiais pela equação de Young (equações (3.2) – (3.4)), conforme Figura 3.7:

$$\gamma_{SO} = \gamma_{SW} + \gamma_{OW} \cos\theta \quad (3.2)$$

$$\gamma_{OW}(1 + \cos\theta) = W_{WOS} \quad (3.3)$$

$$\gamma_{OW}(1 - \cos\theta) = W_{OWS} \quad (3.4)$$

Onde $\gamma_{SO} = 1/2W_{OSO} = 1/2W_{SOS}$ é a tensão interfacial entre a interface sólido-óleo, γ_{OW} é a tensão interfacial entre a interface óleo-água, γ_{SW} é a tensão interfacial entre a interface sólido-água, W_{WOS} é o trabalho de adesão ou energia livre de interação por unidade de área da água interagindo com a superfície sólida através da fase óleo, e W_{OWS} é o trabalho de adesão da fase óleo que interage com a superfície sólida em água (ISRAELACHVILI, 1991).

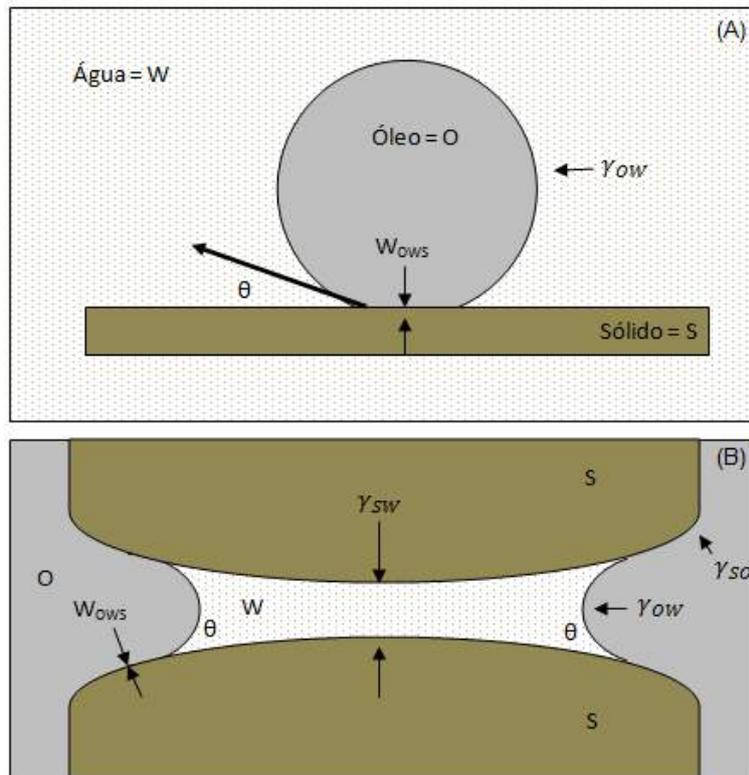


Figura 3.7 -(A) Esquema representativo da gota de óleo (O) em água (W) em uma superfície sólida (S). (B) óleo em água no poro de um mineral.

Se $\gamma_{sw} < \gamma_{so}$, a superfície sólida é molhada preferencialmente pela água. Se $\gamma_{sw} > \gamma_{so}$, a superfície sólida é molhada preferencialmente pelo óleo. A molhabilidade também pode ser definida pelo ângulo de contato (medido pela fase aquosa). Se $\theta < 90^\circ$ indica que a água molha preferencialmente a superfície (*water-wet*), $\theta > 90^\circ$ indica que a superfície é molhada preferencialmente pelo óleo (*oil-wet*).

A Figura 3.8 mostra a forma como a água desloca o óleo, ou o óleo desloca a água, dependendo do ângulo de contato, como visto acima. Esta é um esquema de como seria em um processo de embebição espontânea, na ausência de pressão aplicada. A Figura 3.8 A, representa as duas formas de molhamento existentes: quando a rocha é molhada por água (hidrofílica – *water-wet*) ou quando a rocha é molhada por óleo (hidrofóbica – *oil-wet*). Quando a água entra em contato com o sistema rocha-óleo-água, as situações de equilíbrio resultantes são ilustradas nas Figuras 3.8 B a 3.8 F, transitando desde a condição de molhamento da rocha por óleo (parte superior) até molhamento por água (parte inferior). A completa molhabilidade por água é mostrada na Figura 3.8 F, quando $\theta=0$. Isto significa que existe uma força de repulsão entre a

superfície da rocha e o petróleo, por meio da água, de modo que a água irá deslocar o petróleo à partir da superfície. Isto indica que existe uma grande afinidade da água pela superfície. Por outro lado, a baixa tensão interfacial entre a água-sólido (valor baixo de γ_{SA} ou W_{OAS}) e alta aderência do óleo na rocha (alta γ_{SO} ou W_{SOS}) implica um ângulo de contato $\theta \neq 0$, conforme Figura 3.10 E (DRUMMOND & ISRAELACHVILI, 2004).

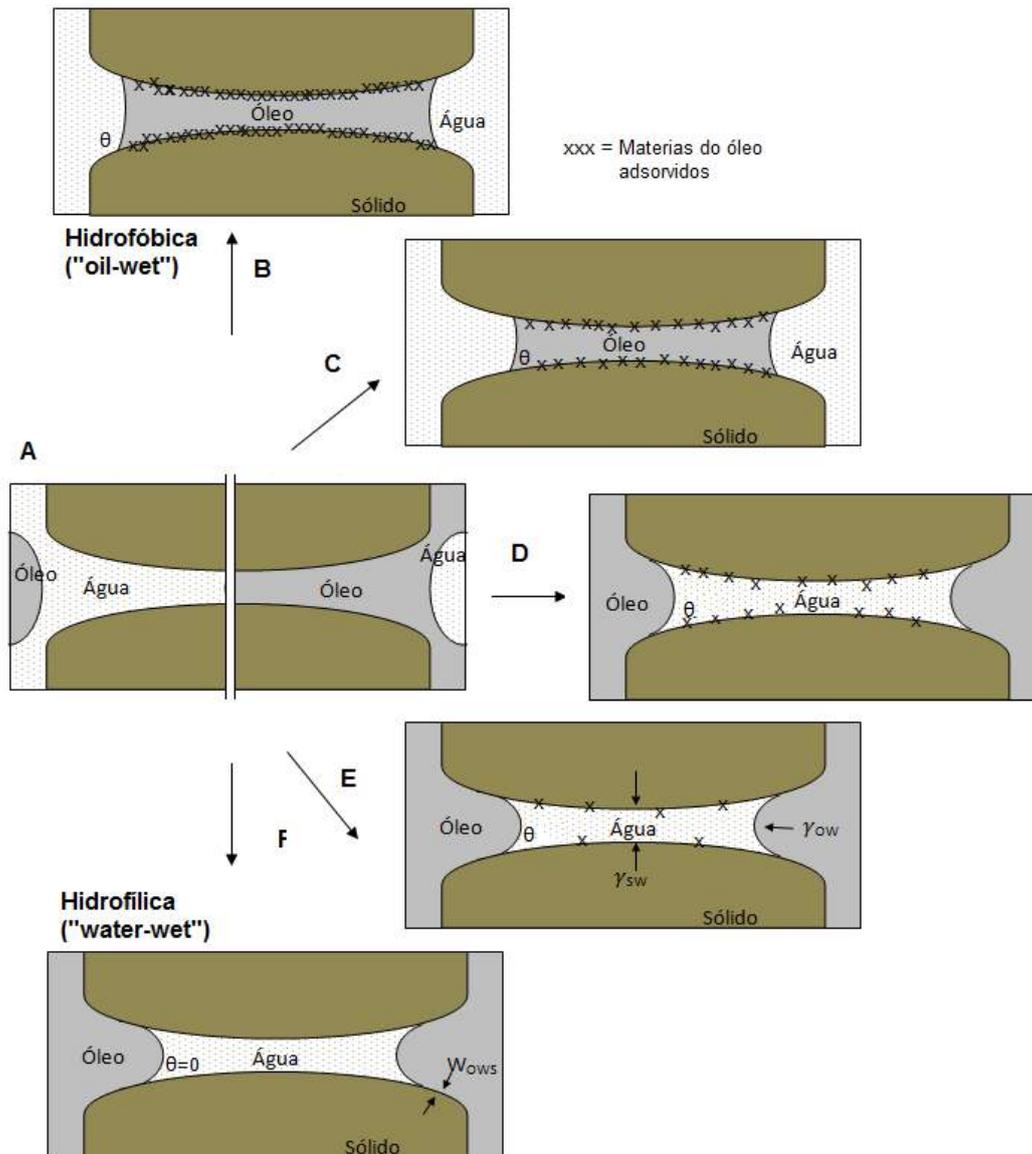


Figura 3.8 -Condições de equilíbrio para as medidas de ângulo de contato em sistemas óleo/rocha/água. Fonte: baseado em ISRAELACHVILI, 1991.

Assim para que a recuperação do petróleo seja eficaz, espera-se que $\theta < 90^\circ$ ou $0 < \cos \theta < 1$ (Figura 3.8 D e 3.8 E), ou seja, intermediária hidroflicidade. Isto significa que as forças que atuam entre o petróleo bruto e a superfície devem ser repulsivas ou apenas fracamente atraentes (DRUMMOND & ISRAELACHVILI, 2004). Quando a molhabilidade é uniforme, tem sido demonstrado que para um material fortemente hidrofílico, a água molha a superfície inicial sólida e satura os poros pequenos. Se o meio é fortemente hidrofóbico, o óleo umedece a superfície sólida e a água inicial é encontrada no meio dos poros grandes. Este mecanismo sugere que num meio fortemente hidrofóbico, a recuperação de petróleo, por injeção de água vai ser menos eficaz do que num meio fortemente hidrofílico (ROBIN, 2001).

A molhabilidade do sistema óleo/rocha/água de formação é uma propriedade complexa, pois as três fases envolvidas no reservatório são misturas de muitos componentes cujas propriedades físico-químicas são determinadas por um equilíbrio que depende de vários efeitos (MORROW, 1990). Os fatores principais são a (1) morfologia física da rocha, envolvendo o tipo de rocha, propriedades superficiais, porosidade, permeabilidade, conectividade dos poros e distribuição do tamanho de poros; (2) o tipo de óleo, envolvendo o número ácido e básico, conteúdo de resinas e asfaltenos, propriedades elétricas do óleo; (3) composição química da água de formação; e (4) a composição química da água de injeção. Estes fatores influenciam no comportamento de um determinado reservatório e determinam a permeabilidade relativa e distribuição dos fluidos no seu interior, além da capacidade de aplicação de uma operação de recuperação de petróleo (DRUMMOND & ISRAELACHVILI, 2004).

3.2.3.2 Propriedades da rocha

i. Porosidade, permeabilidade e saturação

A porosidade define a capacidade de armazenamento de fluidos na rocha e, depende do tamanho, forma, arranjo e homogeneidade dos grãos. Este parâmetro define a porcentagem de espaços vazios interligados contidos na rocha, e acessíveis ao fluido injetado (ROSA *et al.*, 2006). A porosidade absoluta é definida como sendo a relação

entre o volume de vazios presentes na rocha (V_v) e o volume total da amostra (V_t), como mostrado na Equação 3.5.

$$\Phi = \frac{V_v}{V_t} \quad (\text{Equação 3.5})$$

Mesmo que a rocha tenha uma elevada porosidade, com grande quantidade de hidrocarbonetos, não há garantia de que eles possam ser extraídos eficazmente. Para que a recuperação do petróleo seja eficaz, também é necessário que a rocha permita o fluxo dos fluidos através dela (KHAJEPOUR *et al.*, 2014). A capacidade de um fluido em saturar 100% de um meio poroso é definida como sendo a permeabilidade absoluta ou simplesmente a permeabilidade do meio. No caso em que dois ou mais fluidos saturam o meio poroso, a capacidade de transmissão de um desses fluidos chama-se permeabilidade efetiva do meio poroso ao fluido considerado (ROSA *et al.*, 2006). Segundo a lei de Darcy, pode-se definir a permeabilidade efetiva como sendo:

$$k_f = \frac{\mu_f \cdot L \cdot q_f}{A_f \cdot \Delta p} \quad (\text{Equação 3.6})$$

Onde k_f é a permeabilidade efetiva do fluido (água, óleo ou gás), μ_f é a viscosidade do fluido, A_f é a área da seção transversal do fluxo, L o comprimento da seção e q_f é a vazão do fluido deslocado. A permeabilidade é influenciada pela porosidade efetiva do meio, conectividade e forma dos poros e molhabilidade da parede dos poros (ANDERSON, 1987). Espera-se, que a modificação da molhabilidade para condições mais favoráveis afete a permeabilidade relativa, uma vez que é um fator importante na determinação da localização, fluxo e distribuição espacial dos fluidos na rocha (KHAJEPOUR *et al.*, 2014).

Numerosos estudos sobre o fluxo em meios porosos têm sido publicados que demonstram o efeito que estas propriedades do reservatório têm sobre a molhabilidade e consequente eficiência da injeção de água (ANDERSON, 1987; MORROW, 1990; JADHUNANDAN & MORROW, 1995). EDIRIWEERA & HALVERSEN (2015) realizaram a comparação de três reservatórios de óleo pesado com permeabilidades relativas diferentes. Os resultados mostraram variações no avanço da água e consequentemente, na quantidade de óleo extraído. Recentemente, ALIZADEH & PIRI

(2015) apresentaram um estudo de revisão sobre os estudos experimentais da influência da permeabilidade relativa na recuperação de petróleo com diferentes métodos de recuperação. Com um total de 100 estudos, concluíram que vários fatores podem afetar a permeabilidade relativa e capilaridade, como a saturação inicial da rocha e propriedades dos fluidos, pois tem impacto direto na molhabilidade e tensão interfacial.

ii. Energia livre superficial

O comportamento interfacial de um mineral é uma característica importante, pois controla as propriedades de superfície, dentre elas a energia livre superficial ou tensão interfacial do sólido (γ_s). Termodinamicamente, a energia livre superficial de um sólido é o trabalho necessário para criar reversivelmente uma unidade de área de uma superfície. Desta forma, é um excesso de energia superficial que surge a partir de menos ligações entre as moléculas, comparadas com o *bulk* do sólido. Esta energia é análoga à tensão superficial e tensão interfacial (YUDIN & HUGHES, 1994).

Este parâmetro desempenha um papel importante em processos de molhamento. Superfícies minerais são geralmente heterogêneas e tem uma elevada energia livre de superfície. Isso acarreta a forte adsorção de moléculas polares como surfactantes naturais do óleo e espécies moleculares presentes na fase aquosa, resultando na mudança da molhabilidade. Estas interações determinam a energia formada por unidade de área interfacial (ARSALAN *et al.*, 2013A; 2013B). Os estudos na literatura tem mostrado que superfície da rocha no reservatório se comporta de forma anfótera. Isto implica que as propriedades de molhabilidade são determinadas tanto pela superfície do reservatório, como pela composição do fluido em contato. Desta forma, é importante o conhecimento das interações superficiais entre os fluidos do reservatório e a superfície da rocha que são responsáveis pelo trabalho de adesão entre o óleo bruto/rocha e solução aquosa/rocha que, conseqüentemente, determinará se a rocha se comporta como *oil-wet* ou *water-wet* (ARSALAN *et al.*, 2013A; 2015).

A geometria e a mecânica da superfície dos sólidos afeta os valores aparentes da energia livre superficial, tornando difícil sua medição de forma direta. Existem dois métodos indiretos usados para avaliar a energia superficial de sólidos: medições de adsorção de vapor e medições de ângulo de contato. A mais comumente empregada é

com medição do ângulo de contato (ARSALAN *et al.*, 2015). O ângulo de contato de um líquido sobre uma superfície sólida em contato com o ar, como ilustrado na Figura 3.9, pode ser relacionado à tensão superficial através da equação de Young, já introduzida na equação 3.2.

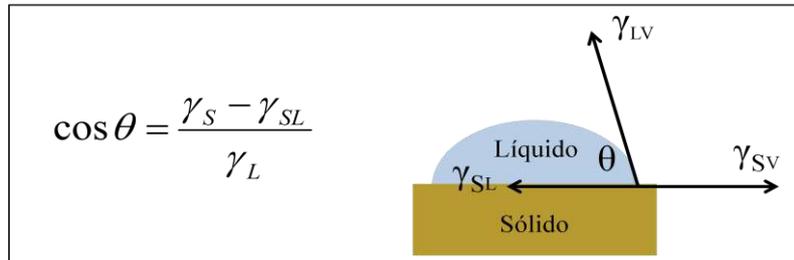


Figura 3.9 – Equação de Young aplicada em sistemas sólido/líquido/vapor.

Nesta equação da Figura 3.9, θ é o ângulo de contato, γ_S e γ_L são a tensão superficial do sólido e do líquido, respectivamente, e γ_{SL} é a tensão interfacial do sólido com o líquido. Desta forma, para as gotas macroscópicas, em que o efeito de tensão é desprezível, a equação de Young é uma excelente aproximação do θ ideal, caracterizando sua molhabilidade. Se os valores de γ_L e θ são conhecidos, ainda existem duas incógnitas: γ_S e γ_{SL} . Para resolver esta equação para γ_S é preciso de uma segunda equação que correlacione γ_S e γ_{SL} (CWIKEL *et al.*, 2010). Para isso, em superfícies minerais, o método de *OWENS-WENDT-RABEL-KAELBLE (OWRK)* é um dos modelos mais empregados e considera que a energia livre de superfície contém uma contribuição polar e dispersiva (FOWKES, 1963; OWENS & WENDT, 1969). OWRK sugerem que a energia superficial de um sólido é a soma das componentes independentes, associadas a interações específicas:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^P + \gamma_{SV}^h + \gamma_{SV}^i + \gamma_{SV}^{ab} + \gamma_S^o \quad (\text{Equação 3.7})$$

onde γ_{SV}^d , γ_{SV}^P , γ_{SV}^h , γ_{SV}^i e γ_{SV}^{ab} são as componentes de dispersão, polares, hidrogênio, indução e ácido-base, respectivamente. γ_S^o é referente a todas as outras interações.

Simplificadamente, as contribuições polar e dispersiva são consideradas mais importantes e fazendo-se um balanço de forças na interface sólido-líquido-vapor, pode-se chegar à seguinte expressão (BUTT *et al.*, 2003):

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} - 2\sqrt{\gamma_{SV}^P \gamma_{LV}^P} \quad (\text{Equação 3.8})$$

Esta equação é combinada com equação de Young, obtendo:

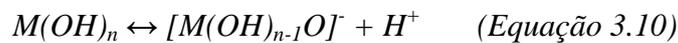
$$\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^P \gamma_{LV}^P} = 0,5\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (\text{Equação 3.9})$$

Como há duas incógnitas nesta equação, γ_S e γ_{SL} , são necessários dois líquidos com componentes polar e dispersiva conhecidas para resolução. Deve ser escolhido um líquido com componente polar dominante (por exemplo, água, formamida, glicerol) e um líquido com componente dispersiva dominante (por exemplo, diiodometano).

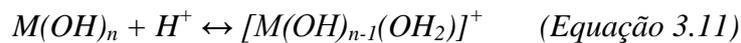
Essas contribuições podem ser conhecidas por meio de medidas de ângulo de contato e aplicando várias relações.

iii. Carga superficial

A maioria das reservas de petróleo ocorre em reservatórios formados por rochas minerais de carbonato ou arenito. Estes reservatórios minerais são sensíveis a pequenas mudanças nas propriedades das soluções, que podem ter implicações importantes na recuperação de petróleo. Os óxidos insolúveis em solução aquosa desenvolvem uma superfície carregada pela hidratação da superfície seguida da dissociação de grupos hidroxil superficiais (FAROOQ *et al.*, 2011):



A carga positiva é formada pela adição de prótons à superfície neutra:



Em soluções salinas, estes sistemas podem reagir de acordo com os mecanismos:

(1) perda de íons superficiais da rede cristalina devido à quebra de ligações iônicas ou

covalentes, (2) adsorção de espécies carregadas da solução, (3) ionização dos grupos superficiais da rocha. Estas espécies carregadas resultam na geração da DCE afetando os fenômenos na interface rocha/água e posteriormente, a recuperação de petróleo (ALOTAIBI & NASR-EL-DIN, 2011). A espessura da camada elétrica dupla, que é afetada pelo pH, força iônica, composição da água de formação, composição do óleo bruto e composição da água injetada, está intimamente relacionada à molhabilidade e contribui significativamente para o desempenho dos processos de EOR (LAGER *et al.*, 2007; LIGTHELM *et al.*, 2009; NASRALLA *et al.*, 2011; NASRALLA & NASR-EL-DIN, 2012).

Embora a densidade de cargas na superfície das rochas possa ser acessada experimentalmente, existe outro parâmetro intimamente relacionado e cuja determinação experimental é mais simples. Trata-se do potencial eletrocinético, ou potencial zeta, que é o potencial medido no plano de cisalhamento, em mV, e leva em conta a influência da composição iônica do meio. A Figura 3.10 ilustra a distribuição de cargas em torno de uma superfície e a localização do plano de cisalhamento, onde é calculado o potencial zeta. A DCE é composta pela camada de Stern, onde os cátions são adsorvidos na superfície do sólido e são imóveis devido à atração eletrostática, e pela camada difusa, onde os íons são móveis (BUTT *et al.*, 2003).

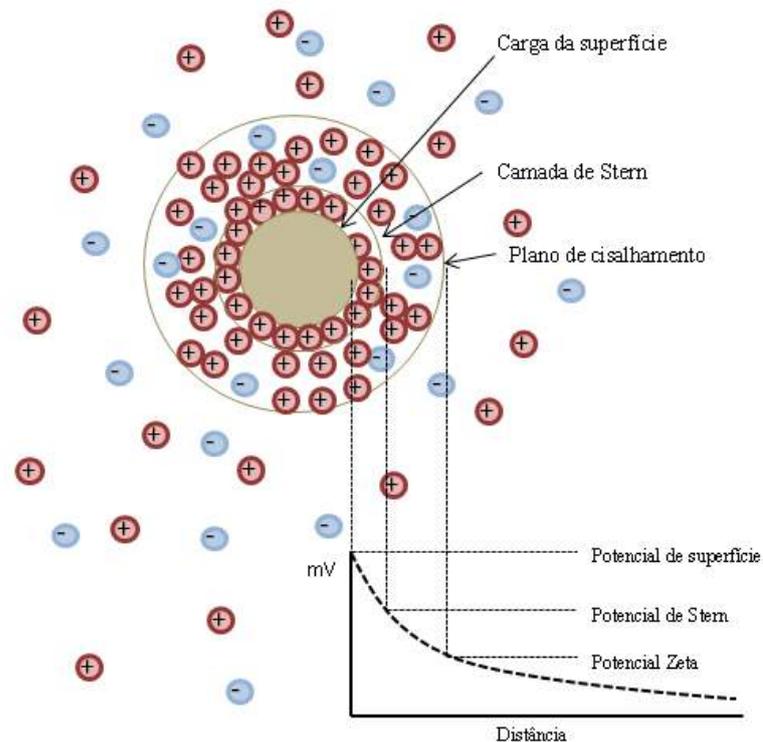


Figura 3.10 – Distribuição de cargas e potencial elétrico em uma interface sólido-líquido de acordo com a teoria de Stern. Nesta figura, a superfície sólida é carregada negativamente e os contraíons são carregados positivamente.

Reservatórios de Carbonato

Carbonatos são rochas da classe de rochas sedimentares, constituídas principalmente de minerais de carbonato. Estes minerais incluem o carbonato de cálcio (CaCO_3 - calcário), carbonato de cálcio e magnésio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - dolomita), Aragonita (CaCO_3), Siderita (FeCO_3), Ankerita ($\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$) e Magnesita (MgCO_3) (NORBISRATH et al, 2016). Cerca de 40% das reservas de petróleo conhecidas são reservatórios de carbonato, os quais são divididos em calcário (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), principalmente. TREIBER *et al.* (1972), avaliou o molhamento do sistema óleo/água dos reservatórios por ângulo de contato, e verificou que para os reservatórios de carbonato, 8% eram *water-wet*, 8% intermediários e 84% *oil-wet* (HIRASAK & ZHANG, 2004). Em média a recuperação de petróleo em carbonatos é abaixo de 40%, devido à condição *oil-wet*, baixa permeabilidade e propriedades não homogêneas da rocha (AUSTAD, 2013, ZHANG & AUSTAD, 2006).

Em geral, os íons H^+ e OH^- são íons determinantes do potencial para partículas de rocha, sendo a carga superficial dependente do pH, podendo ser negativa ou positiva. No entanto, a água de formação provoca a dissolução de carbonatos e alterações mineralógicas. Os íons comumente presentes na água de formação, como Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e HCO_3^- , podem formar complexos com os grupos superficiais de carbonatos, principalmente em carbonatos do tipo calcita (VAN *et al.*, 1993; POKROVSKY *et al.*, 2000). Minerais de carbonato são solúveis em água e a dissolução produz íons carbonato (CO_3) que podem reagir formando íons bicarbonato (HCO_3) e hidróxido (OH) de acordo com as reações da Tabela 3.3 (FAROOQ *et al.*, 2011; ALROUDHAN *et al.*, 2015), levando a formação de carga na interface mineral/solução. O excesso de carga na superfície mineral leva à formação da camada elétrica dupla (DCE).

Tabela 3.3 – Reações superficiais na interface calcita/água.

Reação na superfície
$CaCO_3(s) \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$
$Ca^{2+} + OH^- \leftrightarrow Ca(OH)^+$
$Ca^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Ca(OH)_{2(s)}$
$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$
$HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow H_2CO_3$

Segundo POKROVSKY *et al.* (2000) a hidratação da superfície de carbonatos do tipo calcita e dolomita em água contendo íons divalentes é um sistema mais complexo, levando a formação das seguintes espécies, conforme a Tabela 3.3. Desta forma, os constituintes do cristal de calcita (Ca^{2+} e CO_3^{2-}) e cátions divalentes presentes na água de formação controlam a natureza das cargas superficiais, tanto a polaridade como a densidade de carga. A Figura 3.11 mostra alguns dos trabalhos encontrados na literatura que reportam medidas de potencial zeta na calcita, pois é um dos principais componentes de rochas de carbonato. Observa-se, que o potencial zeta muda de acordo com a concentração e tipo de íons presentes no meio aquoso. A concentração de íons controla tanto a espessura da camada elétrica dupla como a carga superficial da calcita, conforme a Tabela 3.4. Cátions divalentes tornam a superfície menos negativa ou positiva. Além disso, íons como Mg^{2+} e Ca^{2+} podem formar filmes espessos nas superfícies rochosas, pois ligam-se fortemente aos grupos carboxílicos superficiais (CHEN *et al.*, 2014).

Tabela 3.4 – Reações superficiais de complexação na interface calcita e dolomita/soluções aquosas.

Reação na superfície
$>CO_3H \leftrightarrow >CO_3^- + H^+$
$>CO_3H + Me^{2+} \leftrightarrow >CO_3Me^+ + H^+$
$>MeOH - H^+ \leftrightarrow MeO^-$
$>MeOH + H^+ \leftrightarrow MeOH_2^+$
$>MeOH + CO_3^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow MeHCO_3 + H_2O$
$>MeOH + CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow MeCO_3^- + H_2O$

Me = cátion divalente

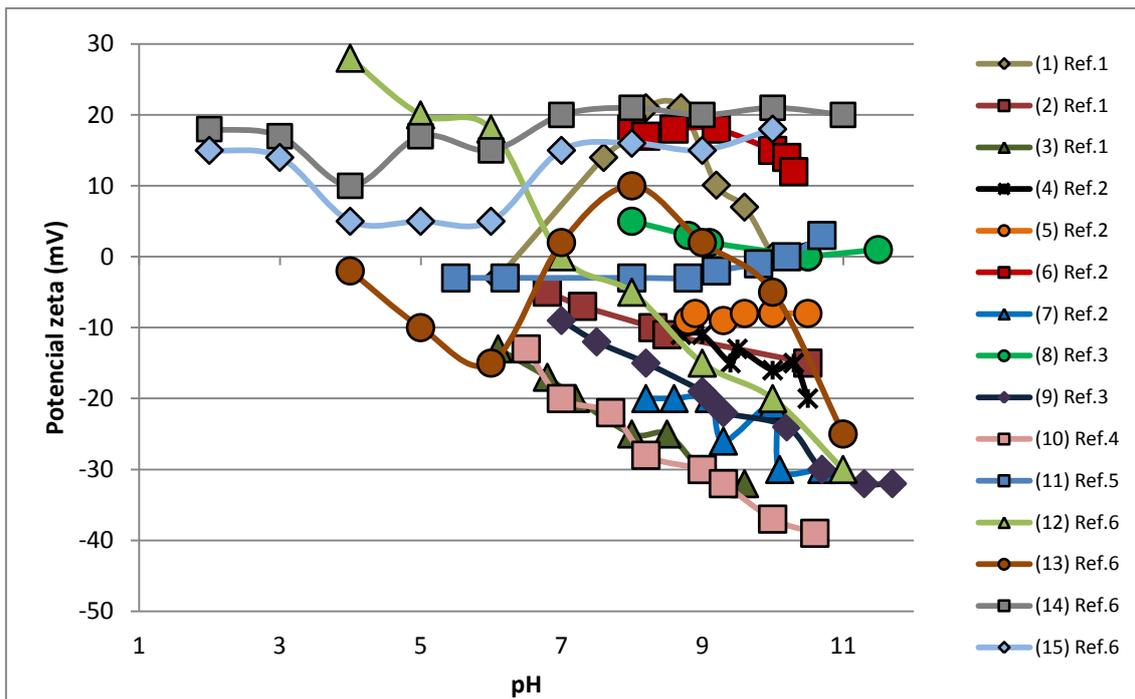


Figura 3.11 - Potencial zeta em função do pH reportado para amostras de calcita em varias composições de eletrólitos e forças iônicas. Todas as medidas foram realizadas por eletroforese. VDOVIC (2001) (Ref. 1) (1) calcita, (2) calcário e (3) sedimentos de lago em $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$; CICERONE *et al.*, (1992) (Ref. 2) (4) calcita sintética em $0,03 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$, (5) em $0,001 \text{ mol.L}^{-1} \text{ CaCl}_2$, (6) $0,01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ e (7) calcita natural em em $0,03 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$; THOMPSON & POWNALL (1989) (Ref.3) (8) calcita em $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ e (9) $0,05 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$; SONDI *et al.*, (2009) (Ref. 4) (10) calcita em $0,001 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$; HEBERLING *et al.*, (2011) (Ref. 5) (11) Calcita em $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaCl}$ em equilíbrio com CO_2 ; FAROOQ *et al.*, 2011 (Ref. 6) (12) Calcita em água pura, (13) em solução de $0,065 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}^+$, (14) em solução de $0,036 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ e (15) em solução de $0,061 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Mg}^{2+}$.

Reservatórios de Arenito

Cerca de 60% das reservas de petróleo mundial são de arenito. Estima-se que em reservatórios de arenito, 43% mostraram-se *water-wet*, 7% intermediários e 50% *oil-wet*

(HIRASAK & ZHANG, 2004). As rochas de arenito consistem de grãos largos com partículas variando de 1 a 2 mm de diâmetro (BJORLYKKE & JAHREN, 2010), contendo vários minerais, dentre eles SiO₂, Al₂O₃, FeO, Fe₂O₃, MgO, K₂O, CaO, P₂O₅, MnO, TiO₂, Cl, Na₂O e vários tipos de argilas. Nas formações do reservatório, as argilas formam o esqueleto da matriz dos poros e oferecem importantes características físico-químicas à formação (CIVAN, 2007).

Argila é um termo genérico que se refere a vários tipos de minerais cristalinos descritos como silicatos de alumínio hidratados. Suas partículas são extremamente pequenas (<0,005 mm) estando presentes nas rochas sedimentares na forma de cristais (CIVAN, 2007). A Tabela 3.5 apresenta os típicos minerais de argila encontrados em formações de arenito. A Tabela 3.5 apresenta ainda os principais problemas da interação de minerais de argila com soluções aquosas, causando danos às formações, dentre eles a perda de microporosidade e permeabilidade. A Figura 3.12 apresenta um estudo realizado em núcleos de arenito em testes de injeção de três fluidos. A água ultrapura ocasionou os maiores danos na perda da permeabilidade e, conseqüentemente, na produção de petróleo (CIVAN, 2007).

Tabela 3.5 – Problemas comumente causados por minerais de argila.

Mineral	Elementos químicos	Principais problemas em contato com soluções aquosas
Caulinita	Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈	Separa-se, migra e concentra-se na garganta dos poros, causando obstrução e perda de permeabilidade.
Clorita	(Mg,Al,Fe) ₁₂ [(Si,Al) ₈ O ₂₀](OH) ₁₆	Extremamente sensível a águas ácidas e oxigenadas. Precipita Fe(OH) ₃ que não passa através da garganta dos poros.
Illita	(K _{1-1,5} Al ₄ [Si _{7-6,5} Al _{1-1,5} O ₂₀](OH) ₄)	Preenche a garganta dos poros com outros finos, causando o inchamento das argilas.
Montmorilonita	(1/2Ca,Na) _{0,7} (Al,Mg,Fe) ₄ [(Si,Al) ₈ O ₂₀].nH ₂ O	Sensível à água e extremamente susceptível a inchamento. Causa perda de microporosidade e permeabilidade.

Fonte: adaptado de EZZAT, 1990.

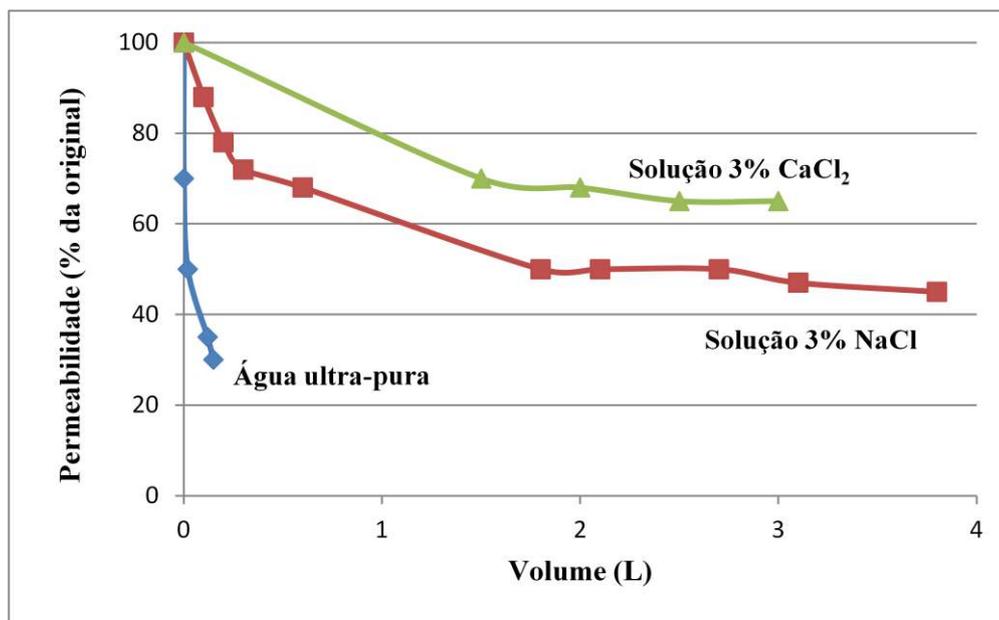


Figura 3.12 – Comparação dos danos à permeabilidade pela água, soluções de NaCl e CaCl₂ em núcleos de arenito. *Fonte: adaptado de CIVAN, 2007.*

AMAEFULE *et al.* (1998) resume os principais fatores que afetam a sensibilidade destas formações mineralógicas: (1) mineralogia e composição química determinam a dissolução, inchaço e precipitação de minerais; (2) tamanho do mineral, pois a sensibilidade do mineral é proporcional à sua área superficial e determina a proporção entre a área superficial e o volume das partículas; (3) morfologia do mineral determina a forma do grão e a relação área/volume; e (4) a localização dos minerais, dada a exposição direta que podem sofrer por fluidos injetados na formação.

O dano da argila depende do tipo e quantidade de cátions permutáveis, além da estrutura de camadas existentes nestes minerais. Por exemplo, a caulinita tem uma estrutura em duas camadas, conforme Figura 3.13, sendo basicamente uma argila pouco susceptível ao inchamento, mas que se dispersa e conseqüentemente se move facilmente. A montmorilinita tem uma estrutura em três camadas, com alta capacidade de troca iônica, adsorvente facilmente íons Na⁺, levando a um alto grau de inchamento e dispersão. Por fim, a illita é intercalada, combinando as piores características das argilas, sendo facilmente inchada e dispersada. Assim, segundo estas interações de troca iônica, as argilas mostram uma grande afinidade pelos cátions, dada a seguinte ordem: Li⁺<Na⁺<K⁺<Rb⁺>Cs⁺>Mg²⁺<Ca²⁺<Sr²⁺>Ba²⁺>H⁺ (GRIM, 1942). Por isso, reservatórios com até 1% m/m de argila e permeabilidade de 1D são classificados como

alta qualidade, e de baixa qualidade se o contrário ocorrer (LYNN & NASR-EL-DIN, 1998).

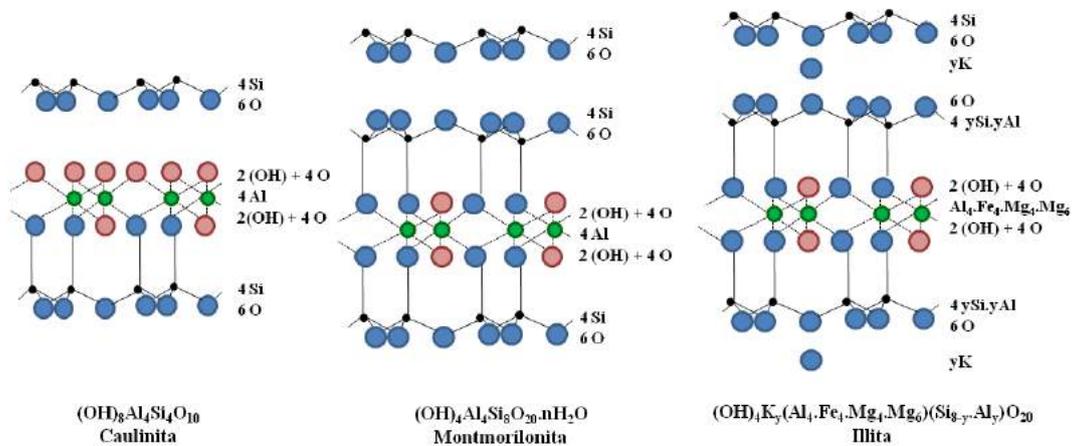
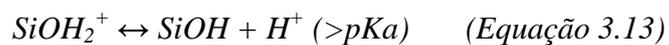
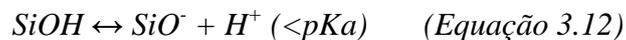


Figura 3.13 – Descrição esquemática da estrutura da Caulinita, Montmorilonita e Illita. Adaptado de CIVAN, 2007.

Assim como acontece com minerais de carbonato, os minerais presentes em reservatórios de arenito adquirem densidade de carga quando em contato com soluções aquosas. A mineralogia da superfície de reservatórios de arenito é constituída principalmente de quartzo (SiO_2 em torno de 85%), feldspato e argilas. Para um dado mineral, a carga é proveniente das reações de protonação/desprotonação que são dependentes do pH e reações de sorção de cátions e ânions (STUMM, 1992; BEHRENS & GRIER, 2001). O principal mecanismo em que minerais de sílica (SiO_2) adquirem carga em contato com a água é pela dissociação dos grupos silanol (pK_a 2 a 4), conforme equação (BEHRENS & GRIER, 2001):



A Figura 3.14 mostra a carga característica dos principais minerais constituintes de arenitos. O pH da água de formação pode diretamente controlar a molhabilidade do reservatório, dada a sensibilidade ao pH. De acordo com a Figura 3.14, a carga superficial do quartzo é positiva em pH baixo e negativa em pH alto, sendo que esta mudança ocorre na faixa de pH de 2 a 3,7. Nas condições típicas de um reservatório de

petróleo (pH de 4 a 7), a carga superficial do quartzo é negativa e é preferencialmente *water-wet* através de ligações de hidrogênio com as moléculas de água. Em pH mais baixos, a superfície de quartzo pode adsorver componentes polares carregados negativamente, caracterizando um sistema *oil-wet* (WORDEN, 2000).

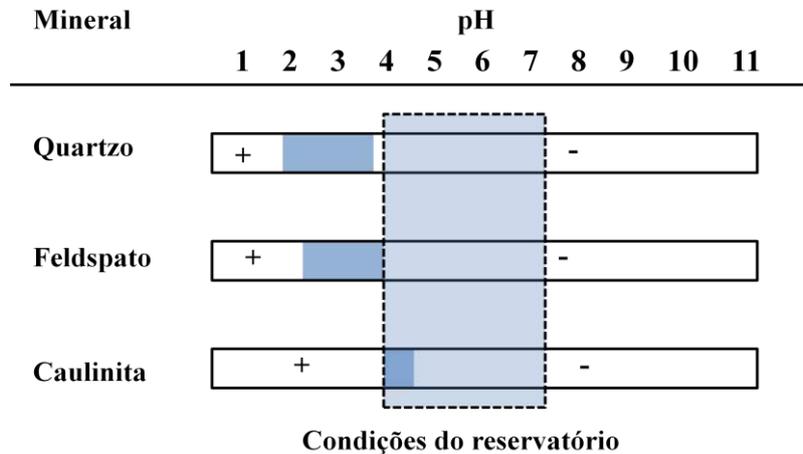
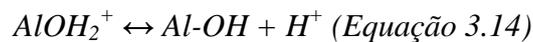


Figura 3.14 – Influência do pH na carga superficial e minerais presentes no reservatório de arenito. *Fonte: baseado em WORDEN, 2000.*

As argilas são muito reativas devido o pequeno tamanho, alta área superficial (variando de 20 a 700 m².g⁻¹) e morfologia. Desta forma, a reatividade superficial das argilas muitas vezes domina o processo de formação de cargas em minerais de arenito. A caulinita é a principal argila presentes nestas reservas e sua carga é resultado das seguintes reações de protonação/desprotonação (BRADY & KRUMHANST, 2012):



A concentração de íons OH⁻ e H⁺ na solução afeta o grau de dissociação dos grupos dos sítios SiOH e AlOH, e determina o potencial de formação de cargas superficiais. O aumento do pH, e conseqüentemente a concentração de íons OH⁻, aumenta a capacidade de formação de cargas negativas e assim, estabiliza as argilas em suspensões aquosas (TCHISTIYAKOV, 2000). Sítios AlOH⁺ podem ser capazes de se

ligar a grupos COO^- presentes na interface óleo/água, caracterizando o sistema como *oil-wet* (BRADY *et al.*, 2015).

Apesar dos íons Na^+ e Cl^- serem tipicamente dominantes em águas de formação em reservatórios, os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} tem grande potencial para sorção e mudança de carga superficial em superfícies minerais, podendo ajudar ou dificultar a ligação entre as interfaces óleo/água e rocha/água. Estes íons podem sorver nos sítios conforme as reações. Os ânions SO_4^{2-} podem sorver em sítios AlOH_2^+ (BRADY & KRUMHANST, 2012).



A Figura 3.15 apresenta alguns dos trabalhos encontrados na literatura que reportam medidas de potencial zeta em amostras de quartzo, sílica e minerais de caulinita e arenito Berea. Observa-se, que o potencial zeta muda de acordo com a concentração e tipo de íons presentes no meio aquoso. Em soluções com a mesma molaridade, a mudança da valência do cátion afeta tanto o potencial de superfície, tornando-o positivo em alguns casos, como a espessura da camada elétrica dupla. Quando as cargas elétricas se tornam mais negativas na interface rocha/solução aquosa, as forças de repulsão entre a rocha e o óleo aumentam e impactam diretamente na molhabilidade, favorecendo a condição *water-wet*, como resultado da expansão da DCE e estabilização da película de água sobre a rocha (SHEHATA *et al.*, 2015).

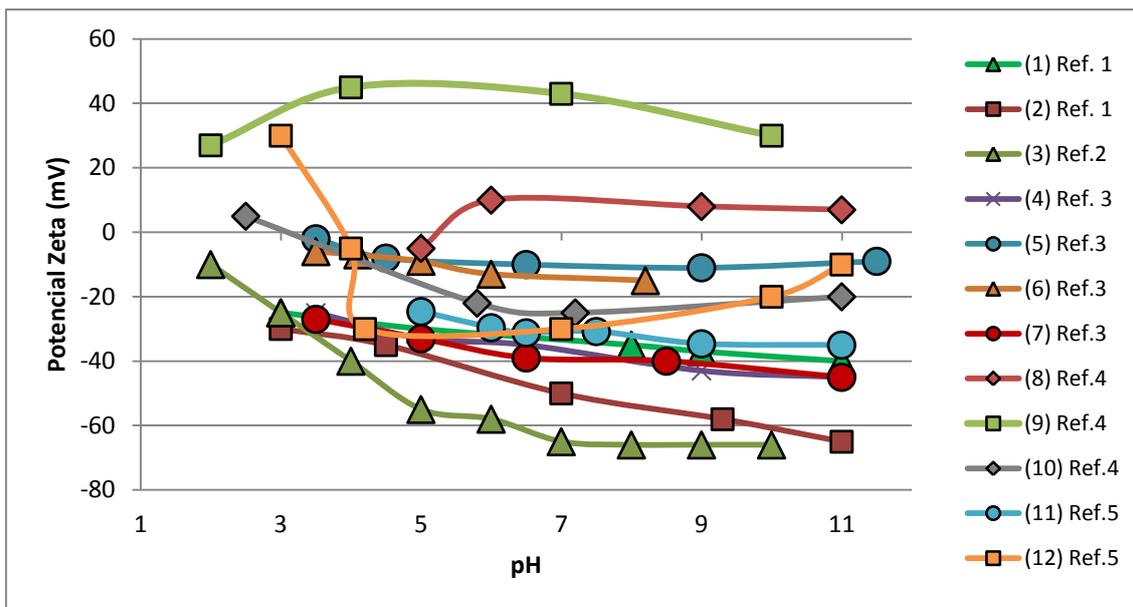


Figura 3.15 - Potencial zeta em função do pH reportado para amostras de quartzo, sílica, caulinita e arenito Berea em varias composições de eletrólitos e forças iônicas. Todas as medidas foram realizadas por eletroforese. YUKSELEN-AKSOY & KAYA (2011) (Ref. 1) (1) Caulinita, (2) Quartzo em água destilada; KIM & LAWLER (2005) (Ref. 2) (3) Sílica em 10^{-2} mol.L⁻¹ KCl; YUKSELEN-AKSOY & KAYA (2002) (Ref. 3) (4) caulinita em 10^{-2} mol.L⁻¹ NaCl (5) 10^{-2} mol.L⁻¹ CaCl₂ (6) 10^{-2} mol.L⁻¹ MgCl₂ (7) 10^{-2} mol.L⁻¹ LiCl; MOAYEDI *et al.* (2011) (Ref. 4) (8) Caulinita em 10^{-3} mol.L⁻¹ CaCl₂, (9) 10^{-2} mol.L⁻¹ CaCl₂, (10) 10^{-2} mol.L⁻¹ Na₂CO₃; SHEHATA *et al.*, 2015 (Ref. 5) (11) Arenito Berea em 0,1% m/m NaCl; KHILAR & FOGLER (1998) (12) arenito Berea em 0,1 mol.L⁻¹ CaCl₂.

3.2.3.3 Composição do óleo

O óleo bruto é um material complexo e de ocorrência natural, composto de milhares de constituintes. Consiste predominantemente de hidrocarbonetos em várias estruturas moleculares, enxofre, nitrogênio e oxigênio, além de pequenas quantidades de metais pesados, como níquel, ferro, cobre e/ou vanádio. A composição do óleo bruto pode variar muito dependendo da localização geológica e idade dos campos de petróleo, mas tipicamente contem de 80 a 88% em massa de carbono. Essas variações decorrem de diferentes precursores de biomassa para o petróleo bruto e diferentes condições do reservatório, como temperatura e pressão (SCHOBERT, 2013; HE *et al.*, 2015).

Dada a sua complexidade, torna-se difícil a caracterização de óleos brutos. Um procedimento comum na sua caracterização é o fracionamento do óleo bruto em frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA). Resinas e asfaltenos constituem

as frações mais pesadas, como moléculas polares com estruturas mal definidas (BORGUN, 2007; SHI *et al.*, 2010; SJÖBLOM *et al.*, 2003). A Figura 3.16 mostra a estrutura típica de asfaltenos e resinas, onde pode se identificar anéis aromáticos e alifáticos interligados e contendo átomos de metais pesados.

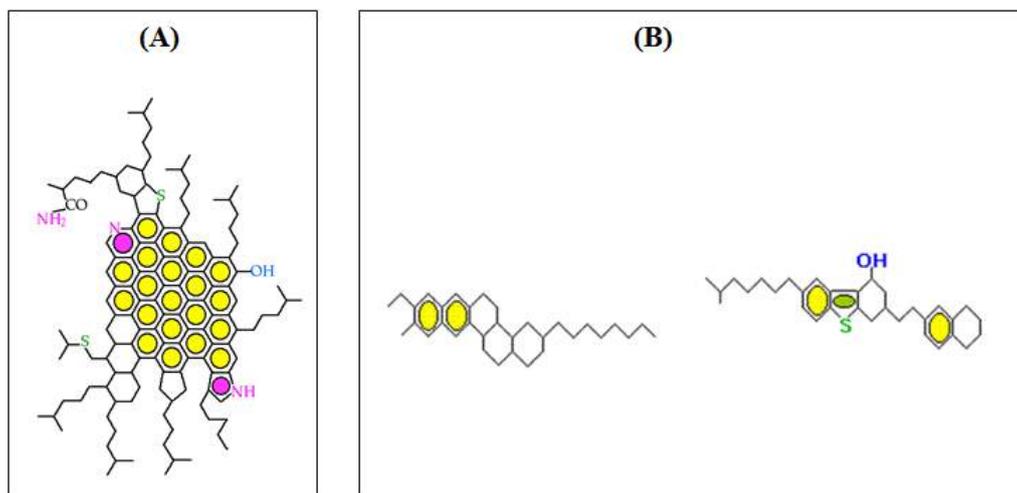


Figura 3.16 – Estrutura típica de (a) asfaltenos e (b) resinas. *Adaptado de HE et al., 2015.*

Estas estruturas contêm componentes ativos polares que tem impacto direto em propriedades como viscosidade, molhabilidade e tensão interfacial. Os ácidos naftênicos são considerados os componentes ácidos mais ativos interfacialmente, enquanto que os componentes contendo piridina nitrogenada têm sido reportados como sendo os componentes básicos mais ativos (FAROOQ *et al.*, 2013). Exemplos destes compostos podem se encontrados na Figura 3.17.

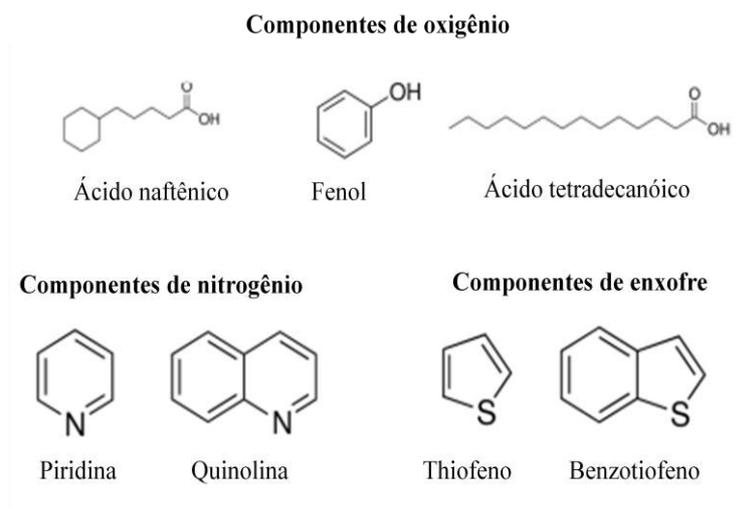
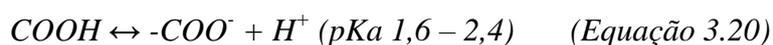
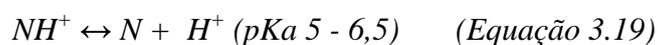


Figura 3.17 – Exemplos de componentes polares presentes no óleo bruto. *Adaptado de SPEIGHT, 2006.*

Dependendo do pH da solução aquosa, tanto os grupos ácidos como básicos podem acumular na interface óleo bruto/solução aquosa, formando uma interface carregada eletricamente, conforme as reações de protonação/desprotonação (FAROOQ *et al.*, 2013; BRADY & KRUMHANST, 2012):



A Figura 3.18 apresenta alguns resultados reportados na literatura de medidas de potencial zeta na interface óleo bruto/soluções aquosas. A dissociação dos grupos ácidos é responsável pela origem de cargas negativas, principalmente em alto pH, enquanto que em pH mais baixos, as cargas positivas provêm das bases nitrogenadas (FAROOQ *et al.*, 2013).

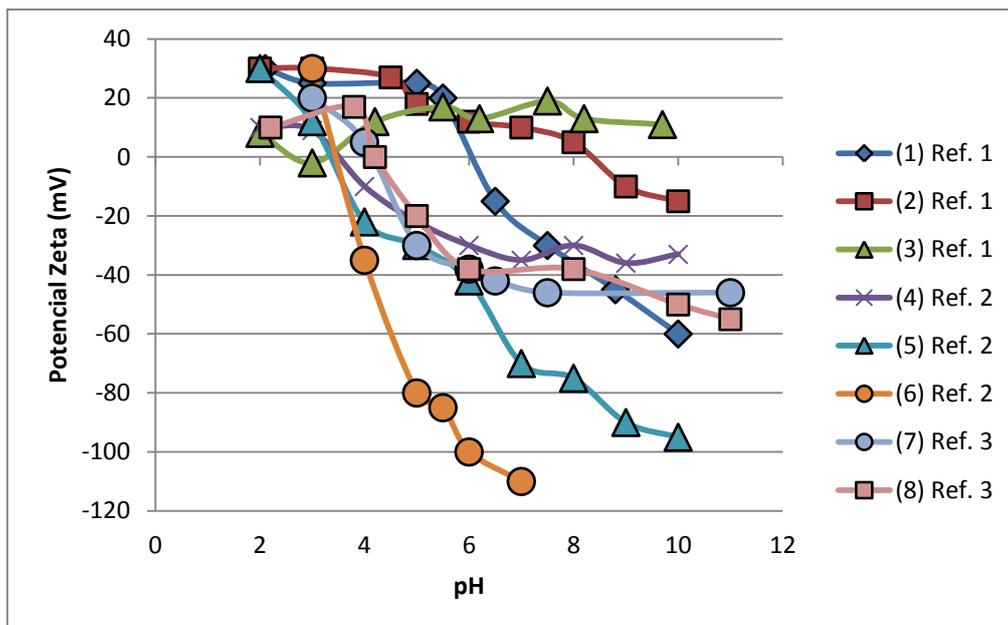
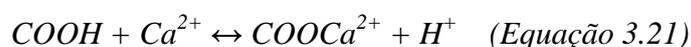


Figura 3.18 - Potencial zeta em função do pH reportado para amostras de óleo bruto várias composições de eletrólitos e forças iônicas. Todas as medidas foram realizadas por eletroforese. FAROOQ *et al.*, (2013) (Ref. 1) (1) Óleo bruto NA 2,7 mg KOH.g⁻¹ em água ultrapura, (2) em 0,06 mol.L⁻¹ (1500 ppm) Na⁺ (3) 0,04 mol.L⁻¹ (1500 ppm) Ca²⁺; BUCKLEY *et al.*, 1989 (Ref. 2) (4) Óleo bruto NA 0,26 mg KOH.g⁻¹ em 0,1 mol.L⁻¹ NaCl, (5) 0,01 mol.L⁻¹ NaCl, (6) 0,001 mol.L⁻¹ NaCl; NASRALLA *et al.*, 2013 (Ref. 3) (7) Óleo bruto 0,11 mg KOH.m⁻¹ em água ultrapura, (8) Óleo bruto 0,18 mg KOH.m⁻¹ em água ultrapura.

Como já se sabe, a água de formação tem alta salinidade, conteúdo íons divalentes com alta densidade de carga. Os grupos COO⁻ e NH⁺ expostos na interface óleo/água podem atrair respectivamente cátions (Na⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺) e ânions (Cl⁻ e SO₄²⁻). Cátions divalentes têm a capacidade de se ligar eletrostaticamente aos grupos carboxílicos e formar complexos na superfície, caracterizando o surgimento de cargas positivas, conforme a reação, considerando o Ca²⁺ (BRADY & KRUMHANST, 2012):



As moléculas polares no óleo bruto tem a capacidade de adsorver espontaneamente em superfícies e interfaces, dada a solubilidade característica tanto da extremidade hidrofóbica quanto da extremidade hidrofílica (BERG, 2010). Estes grupos polares do óleo bruto tem a capacidade de interagir com a superfície da rocha através de interações eletrostáticas e/ou polares, dependendo da presença de água ou não. Esta atividade superficial tem influência crítica na molhabilidade (MORROW, 1990;

BUCKLEY *et al.*, 1998B). Estas interações estão indicadas na Figura 3.19. Grupos carboxílicos e bases nitrogenadas são os principais envolvidos nestas interações (BUCKLEY *et al.*, 1998A; BUCKLEY & LIU, 1998B).

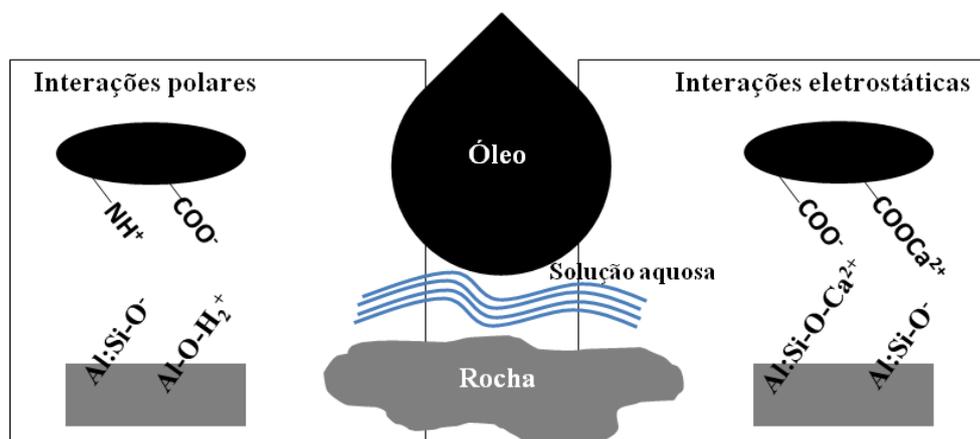


Figura 3.19 - Mecanismos de interação entre os componentes do óleo e superfície da rocha.

A água desempenha um papel importante nas interações entre o óleo e a rocha, e conseqüentemente na determinação do seu molhamento. Na presença de água, ambas as interfaces se tornam carregadas. Em presença de íons de alta valência, estes podem interagir tanto com o óleo, como com a rocha, como discutido anteriormente, formando complexos e caracterizando sistemas *oil-wet*. Estas interações podem ocorrer entre óleo-íon-óleo, rocha-íon-rocha ou óleo-íon-rocha. As duas primeiras formas limitam a alteração do molhamento, enquanto que a última promove a mudança (BUCKLEY & LIU, 1998).

A carga efetiva afeta a estabilidade da película de água. Para a modificação do molhamento, o colapso da película de água é o primeiro passo. Nesta fase, os componentes do óleo na interface óleo/água de formação podem adsorver na superfície rochosa, dependendo dos sítios ácidos/básicos. Por exemplo, superfícies de sílica são carregadas negativamente acima do pH 2, e bases nitrogenadas carregadas positivamente podem adsorver. Superfícies de calcita são carregadas positivamente abaixo do pH 9,5, favorecendo a adsorção de espécies ácidas (ANDERSON, 1986). STANDNES & AUSTAD (2000) avaliou o impacto do AN do óleo sobre as propriedades de molhamento de rochas de carbonato do tipo giz. Os núcleos de giz

foram saturados com óleos com diferentes números ácidos. A recuperação (%OOIP) e embebição de óleo diminuíram drasticamente com o aumento do material carboxílico no óleo bruto.

A composição da água de injeção atuam juntamente com as propriedades do reservatório e do óleo, modificando as condições de molhamento. Como serão discutidos mais adiante, estudos tem se dedicado a avaliar a alteração do molhamento pela composição iônica da água de injeção, para aumentar a recuperação do petróleo.

3.2.3.4 Efeito da composição da água na recuperação do petróleo

Inicialmente a milhões de anos, em um reservatório de petróleo, um equilíbrio termodinâmico foi estabelecido entre a rocha, água de formação e óleo. Em muitos casos, como já discutido, a condição de deslocamento do óleo não é favorecida com a fonte de água de injeção disponível. No entanto, a modificação da composição iônica do fluido injetado pode melhorar as condições de molhamento das rochas do reservatório. AUSTAD e colaboradores verificaram que a água do mar foi capaz de modificar as propriedades de molhamento para condições mais favoráveis (*water-wet*) em rochas de carbonato, tendo um efeito positivo sobre a pressão capilar e permeabilidade relativa do óleo e da água em relação à recuperação do petróleo, por embebição espontânea, conforme a Figura 3.20 (AUSTAD, 2013; REZAEIDOUST *et al.*, 2009).

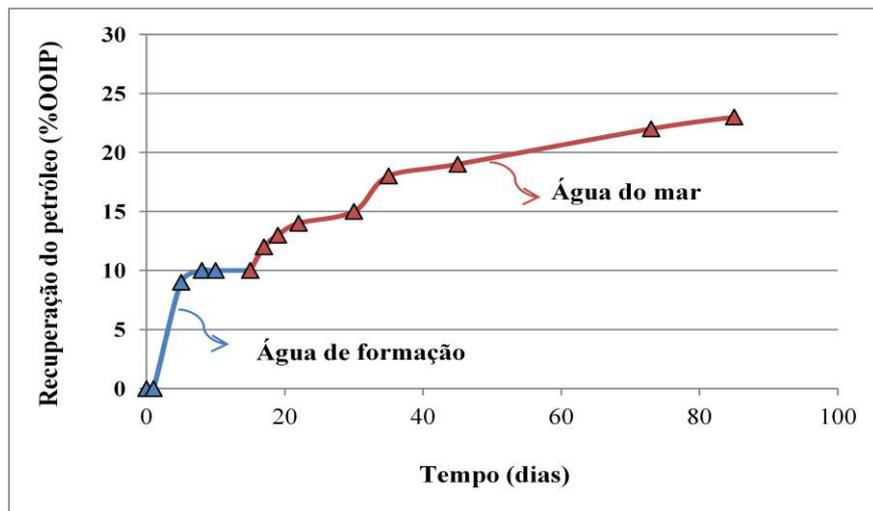


Figura 3.20 – Recuperação do petróleo a 110°C por embebição espontânea empregando água do mar (linha vermelha) e água de formação (linha azul). Saturação em água inicial: 10%. AN = 1,9 mg KOH/g. Adaptado de STRAND *et al.*, 2008B.

WEBB *et al.* (2005) verificaram que a injeção de água do mar teve efeito sobre a curva de pressão capilar quando comparada com a injeção de água de formação. A injeção de água do mar aumentou a recuperação do petróleo em 40% OOIP, em comparação com a injeção de água de formação num processo de embebição espontânea em núcleos de carbonato. Em arenitos, o trabalho pioneiro de YILDIZ & MORROW (1996) mostrou que a composição iônica da solução salina injetada também influenciou na recuperação do petróleo. WEBB e colaboradores (2005) verificaram a recuperação de petróleo a partir de arenitos injetando água de baixa salinidade. Seus estudos encontraram recuperações adicionais variando de 5 a 20% OOIP.

Os resultados positivos verificados quanto à injeção da água do mar sugerem que a mudança de equilíbrio é principalmente ligada à interação elétrica/química entre a água injetada/rocha/óleo, que envolve íons determinantes do potencial, presentes na água do mar (PUNTERVOLD & AUSTAD, 2008). Conforme já mostrado na Figura 3.6, a recuperação do petróleo depende da estabilidade entre as interfaces rocha/fase aquosa e óleo/fase aquosa e a força da camada elétrica dupla tem um papel essencial na estabilização destas interações e, conseqüentemente no aumento da recuperação do petróleo.

i. Propriedades da água em reservatórios de carbonato

Um dos fatores mais importantes na determinação da capacidade de molhamento em sistemas óleo/água de formação/rocha é o potencial eletrocinético ou potencial zeta da interface óleo/água de formação e da interface rocha/água de formação (HIRASAK & ZHANG, 2004). O potencial zeta da interface carbonato-água é determinada pelo pH e íons determinantes: Ca^{2+} presente na água de formação e CO_3^{2-} que são parte da estrutura da rocha carbonato. A água de formação, também conhecida como salmoura, de um reservatório de carbonato, é ligeiramente básica, com pH em torno de 7-8 e uma concentração muito elevada de Ca^{2+} . Estas características tornam a interface água-rocha positivamente carregada (ZHANG & AUSTAD, 2006).

Como visto anteriormente, os materiais carboxílicos presentes no óleo atuam na superfície de carbonatos e, devido a dissociação do ácido carboxílico, a interface óleo-água se torna carregada negativamente. Isto permite que o óleo entre em contato direto com a rocha, modificando a molhabilidade do sistema para uma hidrofiliabilidade intermediária (ZHANG & AUSTAD, 2006). Neste sentido, o fluido de injeção deve conter íons carregados negativamente, forte o bastante para tornar a superfície do carbonato carregado negativamente, facilitando a dessorção do material carboxílico carregado negativamente (HIRASAK & ZHANG, 2004; ZHANG & AUSTAD, 2006).

PIERRE e colaboradores (1990) confirmaram que o sulfato (SO_4^{2-}) e o Ca^{2+} , em pH básico, são capazes de alterar o potencial zeta da superfície de carbonato, conforme a Figura 3.21. Sabendo que a concentração de SO_4^{2-} na água do mar é cerca de duas vezes a concentração de Ca^{2+} , a água do mar pode ser um fluido com grande capacidade para inverter as condições de molhamento em carbonatos (ZHANG & AUSTAD, 2006). Desta forma, a água do mar contém íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} que reagem com a superfície de carbonatos, atuando como íons determinantes para alterar a carga superficial. Estudos experimentais têm mostrado o impacto destes íons da água do mar sobre a recuperação do petróleo (ZHANG & AUSTAD, 2006; ZHANG *et al.*, 2006; STRAND *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2007).

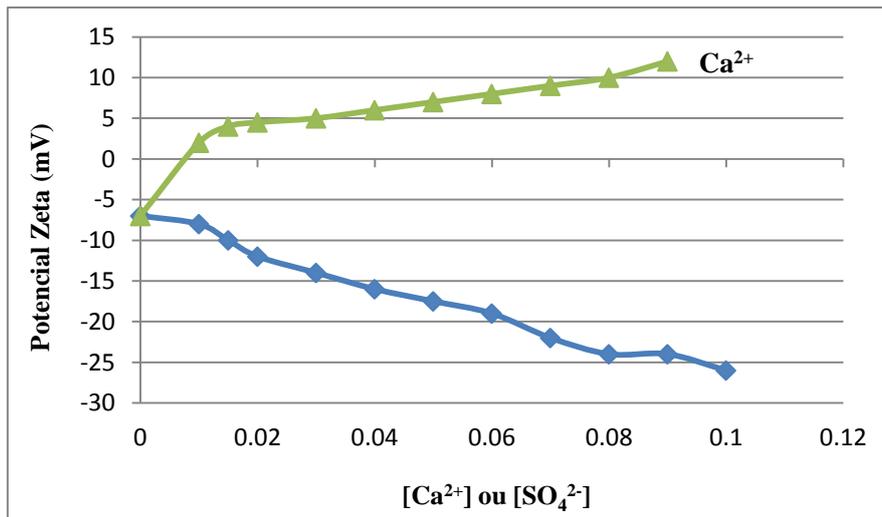


Figura 3.21 – Medidas de potencial zeta de suspensão aquosa de giz com a adição de SO_4^{2-} ou Ca^{2+} (pH 8,4). Adaptado de ZHANG & AUSTAD, 2006.

ZHANG & AUSTAD (2006) mostraram que a carga média na superfície de carbonatos parece ser relacionada com a concentração relativa dos dois íons. Mas a afinidade dos dois íons pela superfície não é igual. O SO_4^{2-} é solvatado pelas ligações de hidrogênio da água, e o aumento da sua reatividade pela superfície em altas temperaturas é em parte devido à quebra dessas ligações de hidrogênio (STRAND *et al.*, 2006). À medida que a concentração de SO_4^{2-} na água do mar variou de 0 a 4 vezes a concentração comum na água do mar, a recuperação aumentou de menos de 10% a cerca de 50% OOIP, conforme Figura 3.22. Houve um enorme efeito sobre a recuperação apenas mudando a concentração de um único íon (ZHANG & AUSTAD, 2006). Similarmente, em outro estudo, a concentração de Ca^{2+} na água do mar foi variada de 0 a 4 vezes a concentração comum na água do mar, enquanto a concentração de sulfato foi mantida constante. A recuperação do óleo aumentou de 28 para 60% após 30 dias de embebição espontânea, conforme Figura 3.23 (ZHANG *et al.*, 2006). A Tabela 3.6 resume os principais trabalhos da literatura em carbonatos empregando embebição espontânea, em que é observada a recuperação espontânea do petróleo, enquanto que nos testes de embebição forçada é aplicada uma diferença de pressão.

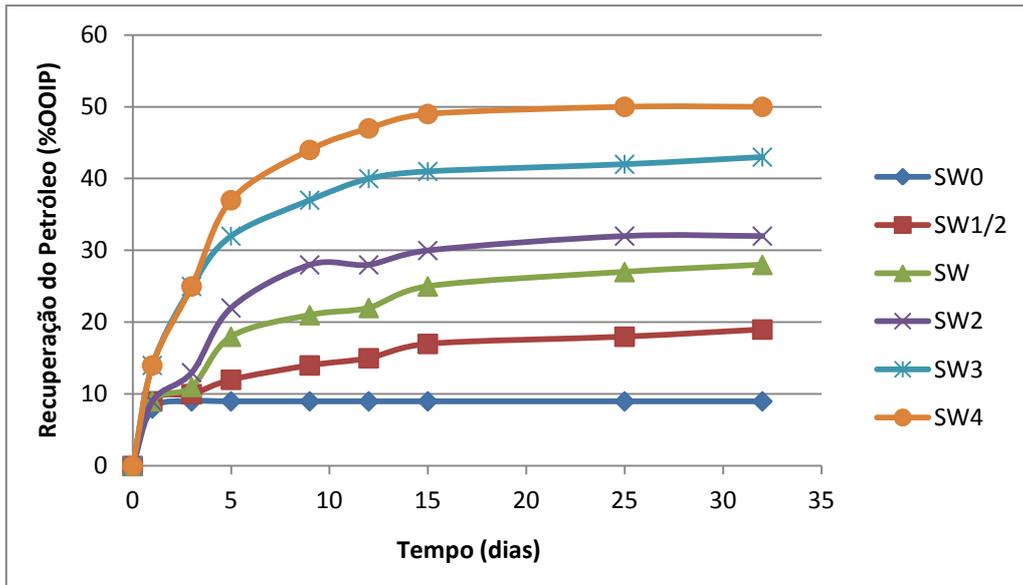


Figura 3.22 – Recuperação do petróleo por embebição espontânea de água do mar (SW) à 100°C, modificando a concentração de SO_4^{2-} . SW0S = sem sulfato, SW4S = 4 vezes a concentração de sulfato na água do mar. Adaptado de ZHANG & AUSTAD, 2006.

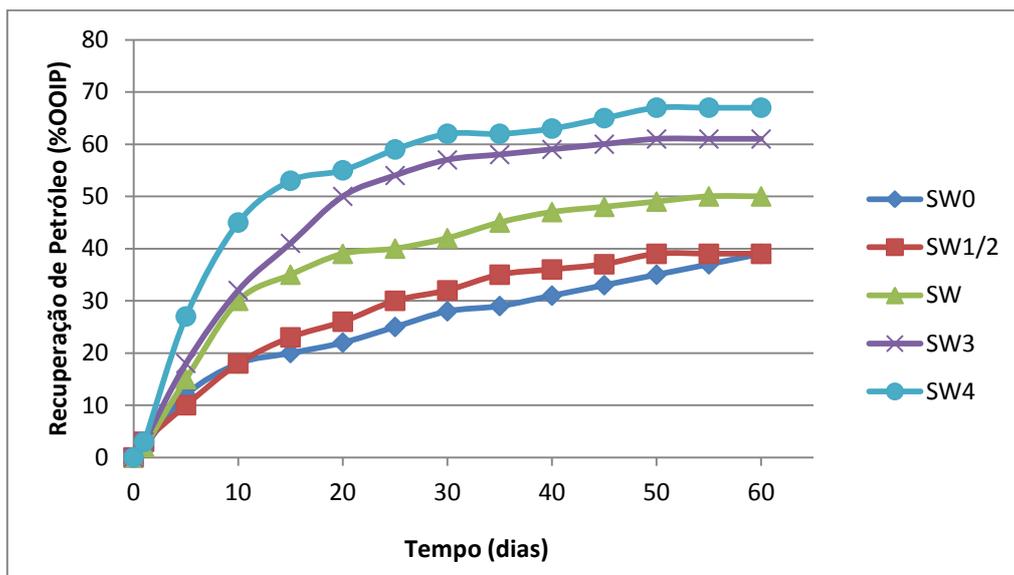


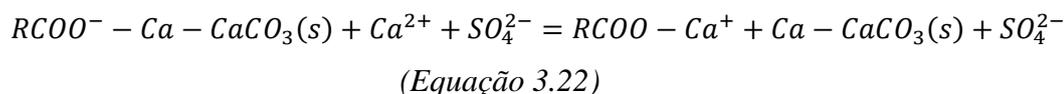
Figura 3.23 - Recuperação do petróleo por embebição espontânea de água do mar (SW) à 70°C, modificando a concentração de Ca^{2+} . SW0Ca = sem cálcio, SW4Ca = 4 vezes a concentração de cálcio na água do mar. Adaptado de ZHANG et al., 2006.

Tabela 3.6 – Resumos dos principais estudos na literatura em carbonatos.

Referência	Temperatura (°C)	Teste	Salinidade da água injetada	NA óleo (mg KOH,g ⁻¹)	Adicional %OOIP	
HOGNESEN <i>et al.</i> , 2008	130	EE	SW	1,7	30	
			SW x 0[SO ₄ ²⁻]		10	
			SW x 3[SO ₄ ²⁻]		60	
WEBB <i>et al.</i> , 2005	150	EE	SW	-	60	
			EF	SW	-	60
		EF	Água de formação	-	40	
			EE	FW	0,7	30,7
			EF	SW	0,7	41
STRAND <i>et al.</i> , 2008B	90	EF	FW	0,7	35	
		EE	SW	1,9	9,9	
		EE	FW	1,9	8,5	
		EF	SW	1,9	61,2	
		EE	SW	1,9	30,5	
		EF	SW	1,9	34	
		EF	SW	0,25	18	
YOUSEF <i>et al.</i> , 2011	100	EF	SW	0,11	5-9	
			SW x 4[SO ₄ ²⁻]		7-9	
GUPTA <i>et al.</i> , 2011	121	EF	SW	0,96	15-20	
ZAHID <i>et al.</i> , 2012	90	EE	SW	2,45	40	
CHANDRASEKHAR & MOHANTY, 2013	120	EF	SW	-	21,5	
AL-ATTAR <i>et al.</i> , 2014	25	EF	SW	-	5-7	
ALAMERI <i>et al.</i> , 2015	90	EF	SW	-		

SW- água do mar; FW – água de formação; EE – Embebição espontânea; EF – Embebição forçada.

Com todas as observações experimentais, um mecanismo químico para alteração da molhabilidade em carbonatos usando a água do mar foi proposto e é ilustrado na Figura 3.24. Inicialmente a rocha de carbonato é carregada positivamente, devido ao pH>9 e à alta concentração de íons Ca²⁺ e possível concentração de Mg²⁺ na água de formação. Com a injeção de água do mar no reservatório, o SO₄²⁻ adsorve na superfície carregada positivamente e diminuiu a carga positiva. Devido à menor repulsão eletrostática, a concentração de Ca²⁺ próxima à superfície é aumentada, e o Ca²⁺ liga-se aos grupos carboxílicos do óleo, que são substituídos a partir da superfície. O íon SO₄²⁻ apenas age com catalisador para o aumento da concentração de Ca²⁺ próximo à superfície. Observe a reação (REZAEIDOUST *et al.*, 2009):



No caso da presença do Mg^{2+} , este é capaz de deslocar o íon Ca^{2+} que está ligado ao grupo carboxílico, da mesma forma com que também desloca íons Ca^{2+} da estrutura do carbonato. Esta reação também é catalisada pelo SO_4^{2-} . Esta substituição pode ser ilustrada pela reação (REZAEIDOUST *et al.*, 2009):

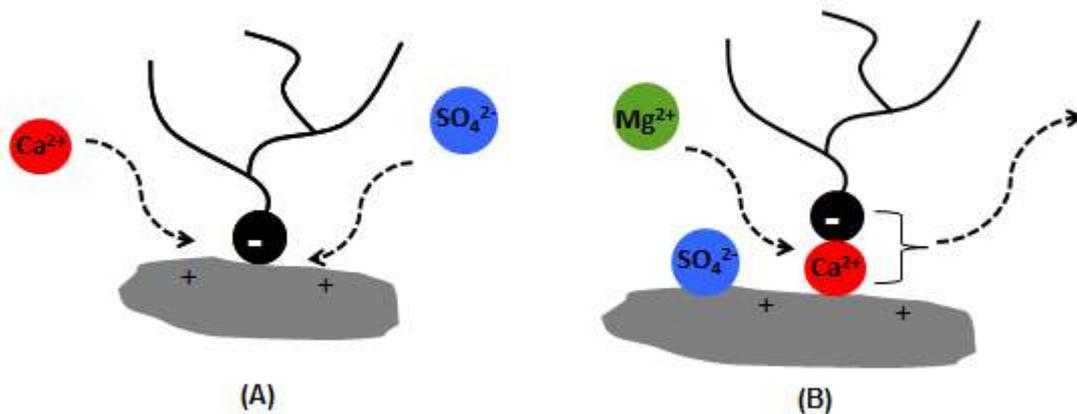
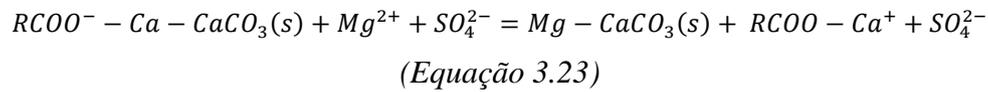


Figura 3.24 – Mecanismo químico de alteração da molhabilidade pela água do mar em carbonatos, proposta por ZHANG *et al.*, 2007.

Além disso, com o aumento da temperatura, o SO_4^{2-} adsorve mais fortemente na superfície carregada positivamente. Com o decréscimo da carga positiva da superfície, mais Ca^{2+}/Mg^{2+} vai se ligar a superfície, provavelmente na camada de Stern (STRAND *et al.*, 2006). Desta forma, a remoção seletiva do NaCl a partir da composição original da água do mar melhora a recuperação do petróleo em carbonatos, enquanto que diluir para salinidades mais baixas tem um impacto negativo e diminui significativamente a recuperação, devido ao efeito da dupla camada elétrica que permite melhor acesso dos íons ativos (AUSTAD *et al.*, 2012; FATHI *et al.*, 2010).

ii. Propriedades da água em reservatórios de arenito

No pH tipicamente encontrado em reservatórios de petróleo, tanto a superfície do arenito (composta principalmente de sílica) como o óleo bruto possuem carga negativa na interface com a água de formação (DUBEY *et al.*, 1993). Mas as reservas de arenito

possuem partículas de argila em seus poros, que são eletricamente carregadas, altamente reativas e com alta área superficial (CLEMENTEZ, 1976). Cátions presentes na água de formação (Ca^{2+} e Mg^{2+}) interagem tanto com a superfície do arenito e argilas, como com sítios carboxílicos do óleo, formando complexos que permitem a completa cobertura do óleo na rocha, caracterizando um sistema *oil-wet*.

Um grande número de estudos tem confirmado que a melhora nas condições de molhabilidade e aumento da recuperação do petróleo em reservatórios de arenitos pode ser obtidas com a injeção de água com baixa salinidade, entre 1.000 e 2.000 mg/L (AUSTAD, 2013). Os resultados experimentais obtidos demonstram que a água de formação, composição da água de injeção e do petróleo bruto e a presença de partículas de argila desempenham um papel importante nas interações com as superfícies de arenito na recuperação do petróleo (TANG & MORROW, 1999).

Recentemente, ZHANG *et al.* (2007A) investigou o efeito da água de injeção de baixa salinidade na melhoria da recuperação do óleo de arenito de Berea. Os resultados foram promissores para a salinidade da 1500 ppm NaCl, entretanto, o uso de 8000 ppm de NaCl não teve efeito sobre a recuperação de óleo. LOAHARDJO *et al.* (2007) concluíram que a baixa salinidade da água é altamente específica para as interações óleo/solução aquosa/rocha. Essa conclusão baseou-se em testes de embebição espontânea, onde a recuperação aumentou de 16% e 29%. A recuperação incremental de petróleo de rochas de arenito estava na faixa de 5-20% de OOIP como relatado pela maioria dos estudos (LAGER *et al.*, 2007, LAGER *et al.*, 2008, WEBB *et al.*, 2005B, WEBB *et al.*, 2008).

SUIJKERBUIJK *et al.* (2012) estudaram o impacto da água injetada, da água de formação e do óleo bruto sobre a molhabilidade de amostras de arenito. Concluíram que o aumento da concentração de Ca^{2+} na água injetada transformou o sistema mais *oil-wet*. Além disso, a injeção de NaCl em alta salinidade e baixa salinidade melhorou a recuperação quanto a água de formação tem baixa concentração de cátions divalentes e altas concentrações de cátions divalentes, respectivamente. Em um trabalho posterior, SUIJKERBUIJK *et al.* (2014) avaliaram a aplicabilidade da injeção de água de baixa salinidade em um poço de produção de petróleo “*West Salym Field*” na Rússia. Através de testes de embebição espontânea e forçada em núcleos de arenito, os resultados

mostraram um efeito positivo na recuperação do petróleo, sendo justificada pela alteração da molhabilidade para um estado *water-wet*. Além disso, o escalonamento dos resultados para escala de campo mostrou recuperação incremental de óleo de 4%. A Tabela 3.7 apresenta os principais estudos de recuperação do petróleo em amostras de arenito.

Tabela 3.7 – Resumos dos principais estudos na literatura em arenitos.

Referência	Temperatura (°C)	Teste	Salinidade da água injetada (ppm)	NA óleo (mg KOH,g ⁻¹)	Adicional %OOIP
REITER (1961)	15,5	EF	3100	-	21,3
BERNARD (1967)	15,5	EF	10000-1000 NaCl	-	2,63-6,98
AL-MUMEN (1990)	90	EF	5500-200 NaCl	-	8-10
ZHANG <i>et al.</i> , 2007a	75	EF	1480 SW 1500NaCl	1,46	29,2 7-14
PATIL <i>et al.</i> , 2008	93	EF	5500-50 SW	-	14-28
WEBB <i>et al.</i> , 2005a	-	EE	1500SW	-	14
AGBALAKA <i>et al.</i> , 2009	80	EF	10000NaCl	-	5-6
RIVET <i>et al.</i> , 2010	55	EF	870-1140 SW	-	15
GAMAGE & THYNE (2011)	-	EF	1% FW	-	10-22
FJELDE <i>et al.</i> , 2012	80	EE	1054-105 SW	-	9
NASRALLA & NASR-EL-DIN, 2014	100	EE	SW 5000 NaCl 5000 CaCl ₂	0,18	35 45 37
HUA <i>et al.</i> , 2016	45	EF	2925-100 NaCl 1887-63 CaCl ₂	0,4	4,2-8,8 3,1-0

SW- água do mar; FW – água de formação; EE – Embebição espontânea; EF – Embebição forçada; NA – número ácido.

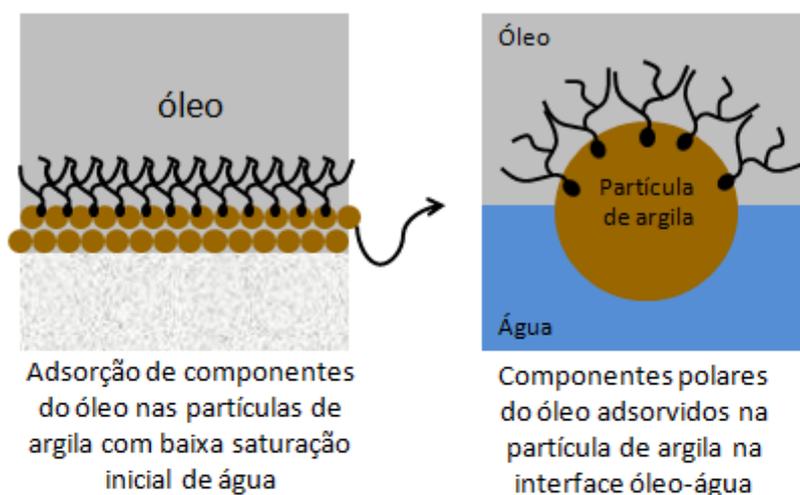
O estudo do mecanismo químico do efeito da salinidade em arenitos é muito mais complexo em relação à alteração da molhabilidade em carbonatos empregando a água do mar, devido às propriedades mineralógicas das reservas de arenito. O efeito da baixa salinidade em arenitos ocorre por diferentes mecanismos que agem em conjunto (AUSTAD, 2013). Muitos mecanismos físicos têm sido sugeridos, como:

- Migração das partículas de argila (TANG & MORROW, 1999);
- Troca multi-iônica (LAGER *et al.*, 2008);
- Mecanismo “*Salting-in*” (LIGTHELM *et al.*, 2009);
- Mecanismo químico proposto por AUSTAD *et al.* (2010)

- Expansão da camada elétrica dupla (LIGTHELM *et al.*, 2009);

As superfícies de arenito incluem partículas finas de argila revestindo as paredes dos poros, conforme ilustrado pela Figura 3.25. Desta forma, o óleo adere nas partículas e quando o arenito é inundado pela água, dois fenômenos podem ocorrer: (1) durante o deslocamento, o petróleo pode permanecer como gotas que aderem nas partículas de argila presentes nas paredes dos poros; (2) as partículas de argila com molhabilidade intermediária são arrancadas das paredes dos poros, e fluem juntamente com o óleo, preenchendo a interface óleo-água (TANG & MORROW, 1999). **A migração das partículas de argila** pode melhorar a molhabilidade dos minerais de argila e bloquear as gargantas de poros, desviando o fluxo de água para os poros não varridos, melhorando a eficiência de varrimento microscópica (REZAILDOUST *et al.*, 2009). TANG & MORROW (1999) observaram um aumento na recuperação de petróleo, aumento no pH e aumento na queda de pressão associado a produção de partículas de argila, quando foi injetada água de formação diluída (<1500 ppm TDS) em arenito contendo caulinita. Estudos subsequentes observaram os mesmos fenômenos (LOAHARDJO *et al.*, 2007; AGBALAKA *et al.*, 2008; BOUSSOUR *et al.*, 2009). Mas existem também estudos que não observaram a migração de partículas de argila com a injeção de água de baixa salinidade (ALAGIC & SKAUGE, 2010; ALOTAIBI & NASR-EL-DIN, 2011; CISSOKHO *et al.*, 2010). Estes estudos têm observado a migração e inchamento de argilas em injeções de águas de altas salinidades, e sugerem que este fenômeno está associado apenas a mudanças de permeabilidade.

Adsorção dos componentes polares do óleo nas partículas de argila



Arraste das partículas de argila pela água de baixa salinidade injetada

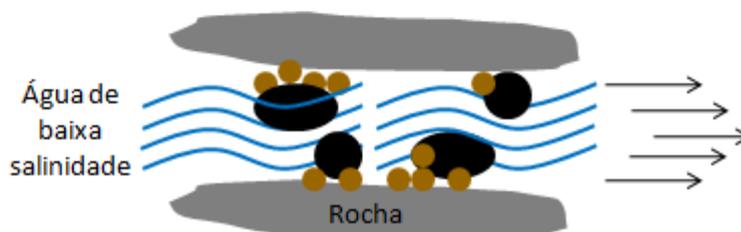


Figura 3.25 – Interações óleo/rocha/água de injeção em rochas do tipo arenito.

O mecanismo denominado **“troca multi-iônica”** foi sugerido por LAGER *et al.* (2008). A presença de Mg^{2+} e Ca^{2+} desempenha um papel importante na interação entre os minerais de argila e os componentes do óleo. No pH encontrado nos reservatórios de arenito, tanto a superfície de sílica, como o óleo estão carregados negativamente. Como já se sabe, a sílica contém partículas de argila eletricamente carregadas, sendo altamente reativas e com alta área específica. Assim, o Mg^{2+} e Ca^{2+} atuam como “ponte” entre os minerais de argila e o óleo. Em presença de níveis altos de salinidade, a camada elétrica dupla é contraída, ocorrendo uma repressão às forças eletrostáticas. Além disso, o óleo pode reagir com as partículas de argila, formando complexos organometálicos, que são extremamente hidrofóbicos, prejudicando a recuperação do petróleo (LIGTHELM *et al.*, 2009). Assim, a troca multi-iônica libera o óleo previamente adsorvido sobre a superfície dos minerais de argila e torna essas superfícies *water-wet*. Na injeção de água

de baixa salinidade, quatro possíveis mecanismos afetam a capacidade de troca iônica, conforme a Figura 3.26.

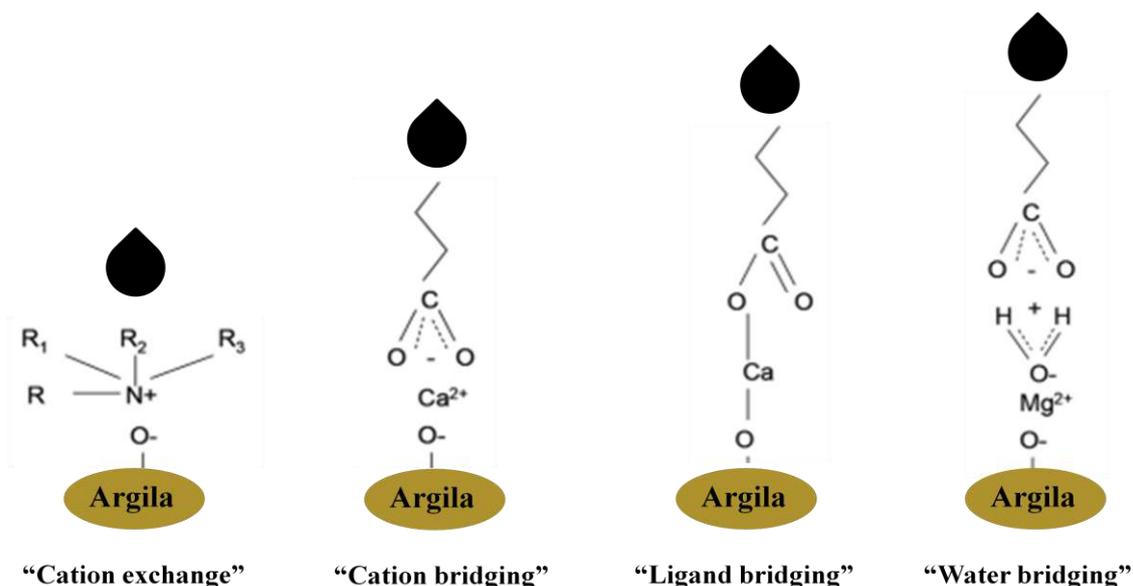


Figura 3.26 – Mecanismos propostos para a adsorção de componentes polares em superfícies de argilas associadas aos mecanismos de troca multi-iônica proposto por LAGER *et al.* (2008).

Segundo BOUSSOUR *et al.* (2009) não existe nenhum estudo novo que comprove que o aumento da recuperação do petróleo em arenitos com injeção de água de baixa salinidade é de fato ocasionado pela troca multi-iônica. Mas quando a salinidade da água injetada é reduzida, a camada elétrica dupla na fase aquosa entre as partículas é expandida, favorecendo a adsorção de íons da água injetada e dessorção de íons adsorvidos na superfície de argila para a fase aquosa. Desta forma, a tendência para remoção das partículas finas de argila é aumentada, promovendo o deslocamento do material orgânico adsorvido (TANG & MORROW, 1999). Assim, este efeito pode ser suportado pelo efeito da expansão da camada elétrica dupla, que será discutido adiante.

O mecanismo conhecido como ***salting-in*** foi proposto por LIGTHELM *et al.* (2009) e DOUST *et al.* (2009) e baseia-se no fato de que a solubilidade dos componentes orgânicos polares em água é afetada pela composição iônica e salinidade. Íons inorgânicos, como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , quebram a estrutura de água em torno das moléculas orgânicas, e assim, diminuem sua solubilidade. Logo, uma redução da salinidade abaixo da força iônica crítica (água de formação) pode aumentar a

solubilidade do material orgânico na fase aquosa (REZAILDOUST *et al.*, 2009), conforme a Figura 3.27. AUSTAD *et al.* (2010) realizaram estudos de adsorção e dessorção de componentes polares e não observaram diferença significativa no processo de dessorção nas salinidades testadas, descartando posteriormente este mecanismo.

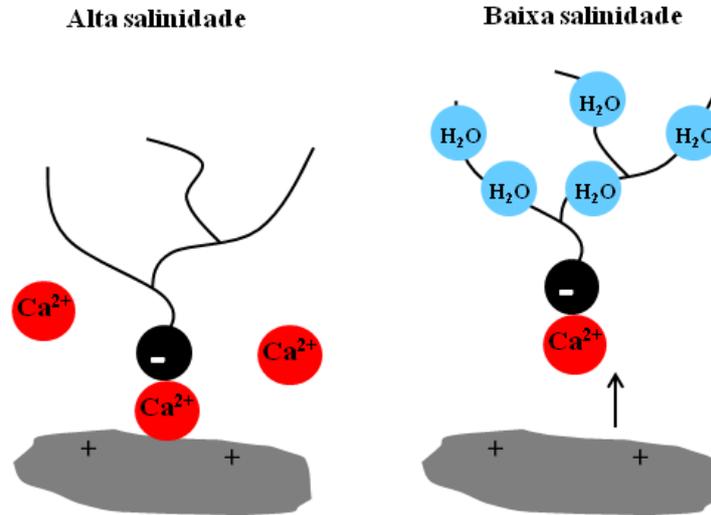
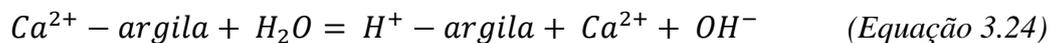


Figura 3.27 – Mecanismo de *salting-in* na injeção de água com baixa salinidade em arenitos. Em água com alta salinidade ocorre o efeito de *salting-out*.

AUSTAD e colaboradores (REZAILDOUST *et al.*, 2009; AUSTAD *et al.*, 2010; AKSULU *et al.*, 2012) propuseram o **modelo químico** quem envolve o aumento local do pH concomitante com a dessorção do complexo óleo/cátions da superfície mineral. Este mecanismo foi proposto envolvendo o íon Ca^{2+} , conforme Figura 3.28. O Ca^{2+} pode ser proveniente do meio, ou mesmo na estrutura do mineral. Os cátions liberados ou presentes na água de injeção irão aumentar o pH do meio, como mostrado (REZAILDOUST *et al.*, 2009):



O aumento do pH causa a reação entre o material básico e ácido adsorvido como uma reação ácido-base, possibilitando sua remoção e recuperação.



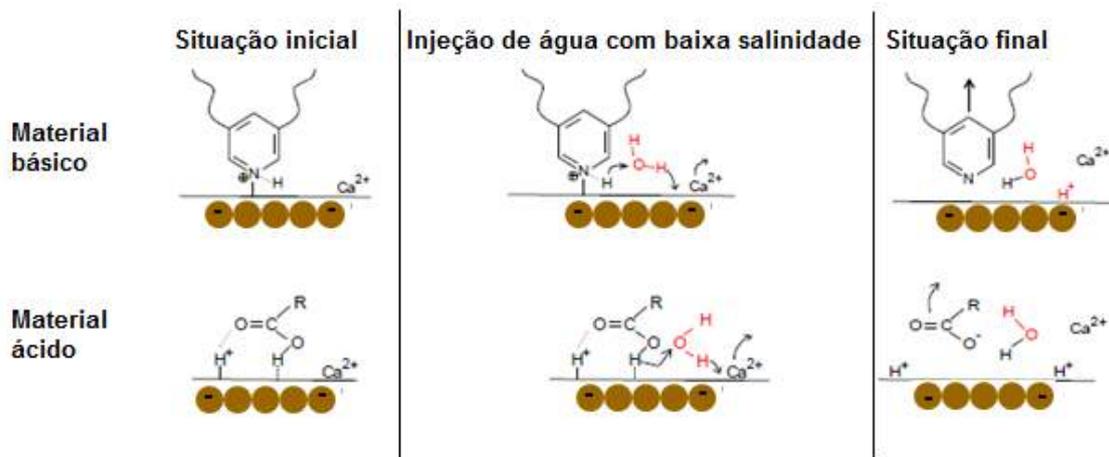


Figura 3.28 – Mecanismo proposto para a recuperação avançada do petróleo com injeção de água com baixa salinidade. *Adaptado de AUSTAD et al., 2010.*

Vários estudos experimentais em sistemas não tamponados relataram que não houve significativa ou nenhuma alteração do pH do efluente associado a injeção de água de baixa salinidade. Além disso, no reservatório, é improvável que ocorra uma mudança global do pH, já que há presença de CO₂, o qual é responsável por tamponar o pH (JACKSON *et al.*, 2016A).

LIGTHELM *et al.* (2009) sugeriram que a **expansão da dupla camada elétrica** nas interfaces rocha/água e óleo/água, como resultado da injeção de água de baixa salinidade. Com salinidade de baixa a moderada, a espessura da parte difusa da camada dupla elétrica nas interfaces aumenta com a redução da força iônica. Da mesma forma, o potencial zeta que é uma medida do potencial elétrico no plano de cisalhamento onde as cargas elétricas são móveis, também aumenta com a redução da força iônica. A força iônica de um eletrólito está relacionada à concentração e valência em (HUNTER, 1981):

$$I = \frac{1}{2} \sum_j C_j z_j^2 \quad (\text{Equação 3.27})$$

Onde C é a concentração molar e z é a valência da espécie iônica j . Desta forma, a força iônica pode ser aumentada com o aumento da concentração em valência constante, ou aumentando a valência a concentração constante. A baixa concentração ($<0,1\text{mol.L}^{-1}$), a espessura da DCE (comprimento de Debye) está relacionada com a força iônica por (HUNTER, 1981):

$$\lambda = \left(\frac{\varepsilon k_B T}{1000 e^2 N_A I} \right)^{1/2} \quad (\text{Equação 3.28})$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann ($=1,3806488 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T é a temperatura (K), ε é permissividade no vácuo ($=8,854187817 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$), N_A é o número de Avogadro ($=6,022141229 \times 10^{23} \text{ mol L}^{-1}$), e e é a carga do elétron ($=1,60217657 \times 10^{-19} \text{ C}$). LIGTHELM *et al.*, (2009) argumentaram que a injeção de baixa salinidade expandiu a DCE de acordo com a equação 3.28, resultando em maior repulsão eletrostática entre as duas interfaces carregadas (Figura 3.29). Quando esta repulsão excede as forças de ligação, os componentes polares do dessorvem produzindo mais superfícies minerais *water-wet*, de acordo com a teoria de DLVO (*Deryaguin, Landau, Verwey, Overbeek*) (ANDERSON, 1986; EVANS & WENNERSTROM, 1999; SIRETANU *et al.*, 2014; HILNER *et al.*, 2015). Se a concentração da água de injeção for muito reduzida, o DCE faz com que as partículas de argila também se destaquem, levando a migração de finos e danos de formação, como o inchamento da argila, conforme já discutido.

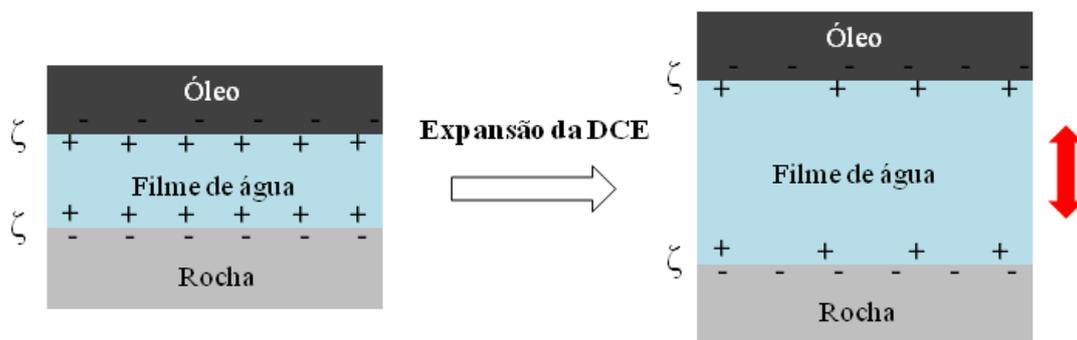


Figura 3.29 – Mecanismo de expansão da DCE proposto para recuperação do petróleo em reservatórios de arenito pela injeção de água de baixa salinidade.

PINGO *et al.* (2013) realizaram um estudo experimental sobre os efeitos da água de baixa salinidade ($<6000 \text{ ppm}$) em núcleos de arenito. Nenhuma redução na permeabilidade foi observada em águas com salinidade de 5600 a 560 ppm. Já na salinidade de 54 ppm observaram reduções drásticas na permeabilidade dos núcleos e consequente prejuízos no deslocamento de óleo. Assim, existe uma salinidade ideal da salmoura de injeção que é baixa o suficiente para causar a dessorção do óleo e a alteração da molhabilidade, mas não a liberação de finos e inchamento das argilas.

LEE *et al.* (2010) investigaram a interação da salinidade da água com arenitos e partículas de argila, identificando uma fina película de água sobre a superfície sólida na menor salinidade da água, relacionada com a expansão da DCE. NASRALLA *et al.* (2013; 2014) investigaram o efeito da composição da salmoura sobre o potencial zeta nas interfaces rocha/solução aquosa e correlacionaram-se com a molhabilidade superficial usando medições de ângulo de contato. Os autores concluíram que a diminuição da salinidade da água aumentou as forças de repulsão entre as interfaces óleo/solução aquosa e rocha/solução aquosa e, portanto, a molhabilidade muda para a condição *water-wet*. Fica evidente que o potencial electrocinético de ambas as interfaces é significativamente afetado pela força iônica da água injetada. Além disso, estudos com água de baixa salinidade usando microscopia de força atômica observaram redução nas forças de adesão entre grupos polares presentes em componentes de óleo e superfície de arenito (HASSENKAM *et al.*, 2012). LIGTHELM *et al.* (2009) argumentou ainda que, embora o mecanismo de troca multi-iônica possa ocorrer, não é o mecanismo primário de alteração de molhabilidade. Em vez disso, é um efeito secundário que diminui ainda mais a força iônica por redução da concentração de cátions multivalentes.

Conforme verificado nos trabalhos citados, a injeção de água perturba o equilíbrio termodinâmico inicialmente estabelecido entre a rocha/óleo/água de formação, o que conduz a um novo equilíbrio entre as fases, resultando na alteração da molhabilidade e reflexos na recuperação do óleo. A diferença mais notável entre as propriedades de molhamento em carbonatos e arenitos é a força de adsorção dos materiais orgânicos do óleo na rocha. O material carboxílico adsorve fortemente na superfície de carbonatos, sendo difícil removê-lo, por exemplo, com um solvente. Mas, como visto, ele pode ser removido pela mudança de carga da superfície, por meio de íons reativos: Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} , em altas temperaturas. Já em arenitos, as maiores recuperações de óleo parecem estar relacionadas a injeção de água com baixa salinidade.

Em ambas as rochas, a salinidade tem um importante papel. Estudos indicam que a quantidade de íons não ativos Na^+ e Cl^- podem afetar a alteração da molhabilidade em carbonatos, desde que a água seja enriquecida com íons ativos Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} . Os parâmetros desta água seriam uma baixa a moderada salinidade (28.000 a 6.000 mg/L) e enriquecimento com íons divalentes (<10.000 mg/L para sulfato e <2.000 a 3.000 mg/L para cálcio e magnésio) (YOUSEF & AYIRALA, 2014). Mas vale lembrar, que a

remoção do óleo a partir da superfície de carbonatos é impossível apenas pela melhora na solubilidade na fase água, com redução da salinidade. Em arenitos, devido a uma ligação muito mais fraca dos materiais carboxílicos na superfície de argilas, o efeito da injeção de água com baixa salinidade contribui para modificação da molhabilidade, devido a diferentes mecanismos associados, assim como visto anteriormente (REZAEIDOUST *et al.*, 2009). Em geral, o mecanismo que conduz as maiores recuperações em rochas de arenito, é considerado mais complicado em comparação com os carbonatos, devido a presença de minerais de argila.

3.3 Metodologia Experimental

3.3.1 Materiais

Os reagentes utilizados nos experimentos, todos de grau analítico (PA), estão detalhados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Características dos reagentes empregados nos procedimentos experimentais.

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza
Cloreto de sódio	NaCl	VETEC	99 - 101%
Cloreto de estrôncio hexahidratado	SrCl ₂ .6H ₂ O	VETEC	99%
Cloreto de potássio	KCl	VETEC	99%
Cloreto dihidratado de bário	BaCl ₂ .2H ₂ O	VETEC	98%
Cloreto de magnésio hexahidratado	MgCl ₂ .6H ₂ O	VETEC	99%
Cloreto de cálcio	CaCl ₂	VETEC	99%
Sulfato de sódio anidro	Na ₂ SO ₄	VETEC	99%
Sulfato de cálcio dihidratado	CaSO ₄ .2H ₂ O	VETEC	98-100%
Sulfato de magnésio	MgSO ₄	VETEC	98%
Sulfato de potássio	K ₂ SO ₄	VETEC	98%
Brometo de potássio	KBr	VETEC	98%
Carbonato de sódio	NaHCO ₃	VETEC	99%
Diiodometano	CH ₂ I ₂	SIGMA-ALDRICH	99%

As membranas de nanofiltração selecionadas para formulação da água de injeção à partir da água do mar sintética, foram as membranas NP010, NP030 e NF90, conforme características já apresentadas na Tabela 2.5. Em todos os procedimentos de preparo de soluções aquosas foram empregadas água ultrapura.

3.3.2 Formulação das soluções aquosas

Soluções aquosas foram testadas para investigar o efeito da composição iônica na recuperação do petróleo. A composição destas soluções aquosas foi obtida a partir da permeação da água do mar, coletada na Baía de Guanabara, através das membranas de NF: NP010, NP030 e NF90. O sistema de permeação empregado está apresentado na Figura 3.30.

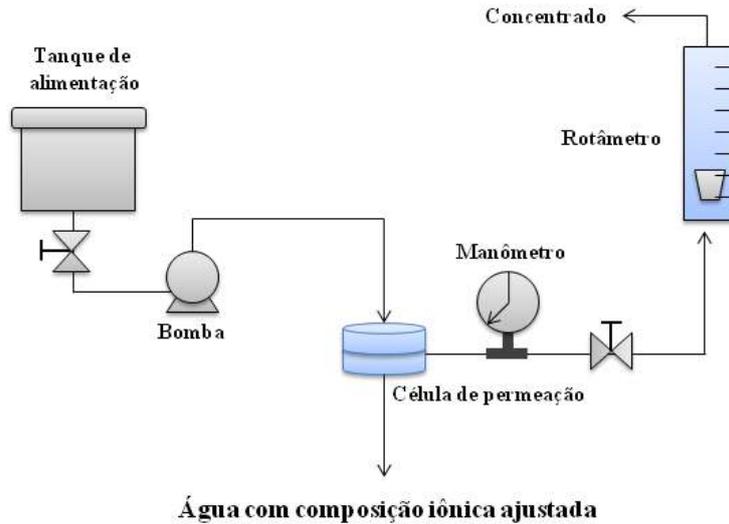


Figura 3.30 - Sistema de NF em escala de bancado empregado para obtenção da água formulada.

Antes da água do mar ser inserida no sistema de NF, procedeu-se a uma microfiltração, para remoção de partículas e coloides da água do mar. Utilizou-se uma membrana de microfiltração (MICRODYN), na pressão efetiva de 10 bar.

Uma amostra das membranas foi inserida na célula de permeação e a água do mar foi alimentada do tanque de alimentação. Conforme resultados de rejeição do Capítulo 1, observou-se que a pressão não tem grande influência na rejeição dos íons, apenas no fluxo. Assim, foi empregada uma pressão efetiva de 15 bar, e o permeado obtido no sistema foi o produto de interesse empregado nos testes posteriores. O sistema ainda consiste de um rotâmetro para regular a vazão, uma bomba para recirculação da solução de água do mar e uma válvula reguladora da pressão. Um banho de refrigeração no tanque de alimentação garante o resfriamento da bomba e do sistema a 25°C. A Tabela 3.9 apresenta a composição da água do mar e das soluções obtidas a partir das membranas de NF.

Tabela 3.9 – Composição iônica e parâmetros físicos da água do mar (SW) e permeados das membranas de NF.

Concentração (mg.L ⁻¹)	Soluções aquosas			
	SW	NP010	NP030	NF90
Na ⁺	9532	9373	9145	467
K ⁺	490	456	416	23
Mg ²⁺	1261	1085	1028	5,2
Ca ²⁺	371	348	293	1,1
Ba ²⁺	1,0	0,3	0,3	0,4
Sr ²⁺	5,4	5,4	4,8	0,0
Cl ⁻	18855	16374	15408	780
Br ⁻	53	53	51	1,0
SO ₄ ²⁻	2548	1708	879	49
HCO ₃ ⁻	145	107	86	19
pH	7,8	7,7	7,4	6,5
Densidade (g.cm ⁻³)	1,022	1,019	1,017	0,998
Força iônica (mol.L ⁻¹)	0,66	0,58	0,53	0,05

A composição iônica das soluções aquosas e parâmetros físico-químicos foram determinadas pelas seguintes técnicas:

- SO₄²⁻, HCO₃⁻ - Cromatografia de íons com cromatógrafo de íons Metrohm, 882 Compact IC Plus. Solução eluente de carbonato e bicarbonato nas concentrações de 3,2 mM e 1,0 mM, respectivamente. Coluna Metrosep A Supp 5 – 150/4;
- Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺ - Espectrofotometria de Absorção atômica com espectrofotômetro Perkin Elmer AAnalyst 200/400; ICPOES Perkin Elmer Optima 5300DV - gases utilizados: Argônio, Ar sintético, Nitrogênio;
- Cl⁻, Br⁻ - Análise potencimétrica com potenciômetro Metrohm 808 titrando eletrodo de prata sensível à temperatura de 0 a 80°C. Solução titulante de AgNO₃ 0,05M.
- As densidades foram determinadas por um densímetro DMA 4500 (Anton Paar) a 25°C, e o pH em pHmetro Q400AS (Quimis).

Além disso, foram preparadas soluções com apenas um sal das principais espécies iônicas presentes na água do mar e permeados das membranas de NF para testes de ângulo de contato, potencial zeta, tensão superficial e interfacial. A Tabela 3.10 apresenta os parâmetros físico-químicos destas soluções.

Tabela 3.10 – Composição iônica e parâmetros físico-químicos das soluções simples com concentração similar à da água do mar e aos permeados das membranas selecionadas.

	SW	NP010	NP030	NF90
Solução de NaCl				
[Na ⁺] mg.L ⁻¹	9532	9373	9145	467
pH	7,8	7,5	7,2	6,0
Densidade (g.cm ⁻³)	1,0151	1,0150	1,0061	0,9982
Solução de MgCl₂				
[Mg ²⁺] mg.L ⁻¹	1261	1085	1028	5,2
pH	7,8	7,2	7,0	5,5
Densidade (g.cm ⁻³)	1,0014	1,0012	0,9986	0,9976
Solução de CaCl₂				
[Ca ²⁺] mg.L ⁻¹	371	348	293	1,1
pH	7,6	7,5	6,9	5,5
Densidade (g.cm ⁻³)	0,9982	0,9981	0,9981	0,9976
Solução de Na₂SO₄				
[SO ₄ ²⁻] mg.L ⁻¹	2548	1708	879	49
pH	8,0	7,5	7,1	6,0
Densidade (g.cm ⁻³)	1,0005	0,9999	0,9983	0,9977

3.3.3 Óleo bruto

As propriedades do óleo bruto usado neste estudo estão apresentadas na Tabela 3.11. Este óleo foi empregado nos testes de tensão interfacial, potencial zeta, ângulo de contato e embebição espontânea. O óleo bruto também foi caracterizado por Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) no equipamento espectrofotômetro Perkin Elmer, Spectrum 100, com detector DTGS (Sulfato de triglicina) e por potencial zeta no equipamento Zeta Plus (*Brookhaven Instrument Co.*).

3.3.4 Caracterização das amostras de rocha

Rocha do tipo arenito foi selecionada como modelo para os testes de interação rocha/óleo/água. As amostras de afloramento de arenito Berea, foram gentilmente cedidas por uma empresa de petróleo e gás, juntamente com sua caracterização, mostrada na Tabela 3.12. A caracterização das amostras foi complementada utilizando-se as técnicas detalhadas abaixo.

Tabela 3.11 - Propriedade do óleo bruto.

Propriedades	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 ⁻¹	0,47
Asfaltenos, % m.m ⁻¹	1,6
Resinas, % m.m ⁻¹	16,0
Saturados, % m.m ⁻¹	55,4
Aromaticos, % m.m ⁻¹	27,0

Tabela 3.12 - Propriedades dos afloramentos de Arenito Berea.

Afloramento	Diametro (cm)	Comprimento (cm)	Porosidade (%)	Volume poroso (cm ³)	Permeabilidade (mD)
C-1	3,83	6,76	18,50	14,15	146
C-2	3,84	6,72	18,70	14,50	128
C-3	3,83	6,80	18,00	13,80	135
C-4	3,84	6,77	18,00	14,00	134
C-5	3,84	6,70	17,90	13,75	135

3.3.4.1 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de Difração de raios-X foi empregada para determinar a composição mineralógica do arenito Berea (OMOTOSO *et al.*, 2006). Para esta análise, uma amostra do arenito foi macerada para obtenção de um pó com tamanho de partícula em torno de 25 µm. O experimento foi realizado no equipamento Rigaku MiniFlex usando radiação Cu-K α , $\lambda=15418 \text{ \AA}$. Os valores de 2θ variaram de 0° a 90°, com passo de 0,05° e tempo de contagem de 1 segundo.

3.3.4.2 Fluorescência de raios-X – FRX

A Fluorescência de raios-X visou determinar qualitativa e quantitativamente os teores totais dos elementos químicos presentes nas amostras de arenito Berea em forma

de pó. Foi empregado o equipamento Rigaku, modelo Rix 3100 com tubo de ródio e operado a uma voltagem de 4 kW.

3.3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva – MEV/EDS

A Microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva – MEV/EDS permitiu caracterizar morfológicamente os grânulos de arenito Berea, além de detectar qualitativamente os elementos presentes em regiões da amostra (KAREEN *et al.*, 2017). O equipamento FEI Company Quanta 200 e EDS da Oxford Instruments INCA PENTA FET X3 foi empregado nos experimentos

3.3.4.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) completa as análises anteriores na determinação mineralógica do arenito Berea na forma de pó. O equipamento empregado foi o espectrofotômetro Perkin Elmer, Spectrum 100, com detector DTGS (Sulfato de triglicina).

3.3.4.5 Porosimetria capilar de injeção de mercúrio

A porosimetria capilar de injeção de mercúrio foi empregada para caracterizar a distribuição de poros do afloramento de arenito Berea (HILDENBRAND & URAI, 2003; YVEN *et al.*, 2007). Este método baseia no fato de que um líquido não molhante penetra os poros quando a pressão é suficientemente alta. Para o experimento, foi empregado uma amostra cilíndrica do afloramento de 6,70 cm de comprimento e 3,83 cm de diâmetro. A análise foi realizada no equipamento AutoPore IV 9500 no laboratório de Interação Rocha-Fluido da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ). A pressão variou de 0,51 a 60.000 psi.

3.3.4.6 Tomografia por raios-X computadorizada

A tomografia por raios-X computadorizada foi empregada para complementar a determinação da distribuição de poros do afloramento de arenito Berea (BERA *et al.*, 2011). O equipamento empregado neste experimento foi o equipamento Briker/Skyscan 1173 com fonte de raios, alvo de tungstênio e detector plano com tensão máxima do tubo de 225kV. Para obter as imagens, o tempo de exposição foi ajustado em 2 s e o número de vezes de projeção ajustado para 2000.

3.3.5 Caracterização do sistema rocha/óleo/água

3.3.5.1 Potencial zeta

O potencial zeta das amostras de arenito Berea foi determinado pelo método de *streaming potential* com o analisador eletrocinético SurPASS (Anton Paar), apresentado na Figura 3.31 A. A amostra de arenito Berea foi triturada e as amostras com tamanho <45 μm foram inseridas na célula cilíndrica permitindo o fluxo da solução aquosa e um movimento relativo das cargas gerando uma diferença de potencial, que é detectado pelos eletrodos. Desta forma, o potencial zeta é calculado pela equação de Faibrother Mastin, conforme equação abaixo:

$$\left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta P}\right) = \zeta \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta \lambda_0} \left(\frac{\lambda_h R_h}{R}\right) \quad (\text{Equação 3.29})$$

Onde $\Delta\varphi$ (mV) é o potencial de escoamento, ΔP (mbar) é a pressão aplicada na célula para forçar o eletrólito a fluir sobre a superfície carregada, ε_0 é a permissividade no vácuo (As/Vm), ε_r é a constante dielétrica relativa do solvente do eletrólito, ζ é o potencial zeta (mV), η é a viscosidade dinâmica do eletrólito (mPa.s), λ_0 é a condutividade elétrica do eletrólito em circulação (mS/m), λ_h é a condutividade elétrica da solução eletrolítica (mS/m), R_h é a resistência elétrica medida através do canal de escoamento, e R é a resistência elétrica medida através do canal em condições experimentais normais (HURWITZ *et al.*, 2010).

Como comparação, o potencial zeta da caulinita foi medido pelo método eletroforético usando o equipamento Zeta Plus (Brookhaven Instrument Co.). A suspensão coloidal de 0,1% massa/massa de amostra de caulinita com tamanho <45µm foi inserida em uma cubeta com dois eletrodos e aplicado um potencial elétrico à suspensão. As partículas com carga líquida se movem na direção do eletrodo de carga contrária, calculando sua mobilidade eletroforética. Assim, o potencial zeta é calculado pela equação de Smoluchowski, conforme abaixo:

$$\zeta = \frac{k\eta}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \frac{\Delta\varphi}{\Delta P} \quad (\text{Equação 3.30})$$

Onde k é a condutividade do líquido e η é a viscosidade do líquido (GEISMANN & YAROSHCHUK, 2007).

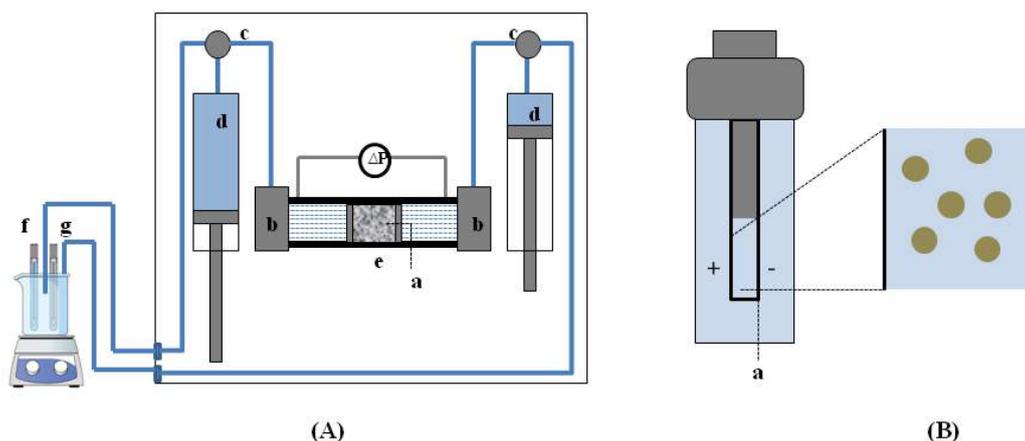


Figura 3.31 - Representação esquemática da técnica de medida do potencial zeta por (A) *streaming potential* no equipamento SurPASS (a – Membranas; b – Eletrodos; c – Válvulas; d – Seringas; e – Célula cilíndrica; f – Eletrodo de pH; g – Condutímetro) e (B) por eletroforese no equipamento Zeta Plus (a – eletrodos).

Para o óleo bruto, o potencial zeta foi avaliado pelo método eletroforético, conforme Figura 3.31B. Foram preparadas emulsões na concentração de 100 mg.L⁻¹ de óleo bruto nas soluções aquosas, utilizando ultrassom DES500 (Unique) em 25 HZ por 10 minutos. Para as medidas de potencial zeta, as amostras foram diluídas até obtenção de uma emulsão límpida (diluição em cerca de 80 vezes).

Em todas as análises, as amostras foram mantidas durante a noite com a solução eletrolítica de interesse, para assegurar a estabilidade e equilíbrio. Todas as medidas de

potencial zeta representam a média de três medidas independentes realizadas a temperatura ambiente. Quando necessário, o ajuste do pH foi realizado com soluções de HCl e NaOH.

3.3.5.2 Tensão superficial e interfacial

As medidas da tensão superficial e interfacial com óleo bruto das soluções aquosas das Tabelas 3.9 e 3.10 foram realizadas empregando o equipamento goniômetro (Dataphysics OCA 15) versão 2.0 utilizando o método *pendant drop* e *pendant drop up*, respectivamente. Conforme ilustrado na Figura 3.32, o aparato experimental é composto de uma base móvel, uma microcâmera, uma micropipeta de volume regulável e uma fonte intensa de luz. Uma micro-seringa com uma agulha de diâmetro 1,65 mm foi preenchida com a solução aquosa e realizadas as medidas de tensão superficial. Para as análises de tensão interfacial, a micro-seringa em forma de U com diâmetro de 0,052 mm era preenchida com óleo bruto e imersa na fase aquosa contida num recipiente de quartzo. Em ambas as análises a máxima gota era formada, e após alguns minutos as medidas eram realizadas. As imagens foram registradas com a câmera e as tensões superficiais e interfaciais calculadas com o emprego da equação de Young-Laplace. Cada valor medido é a média de três medidas. Mais detalhes sobre o experimento podem ser encontrados em LASHKARBOLOOKI *et al.* (2014).

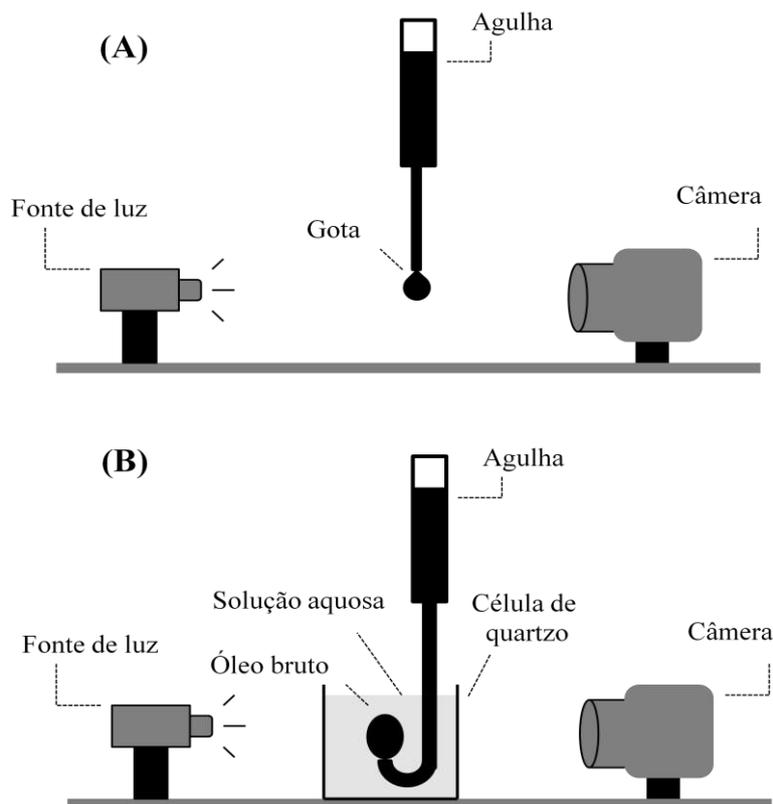


Figura 3.32 – Esquema das análises de (A) tensão superficial (método *pendant drop*) das soluções aquosas e (B) tensão interfacial (método *pendant drop button up*) do óleo bruto nas soluções aquosas empregando o equipamento goniômetro.

3.3.5.3 Ângulo de contato e energia de superfície

Para realizar os testes de ângulo de contato, afloramentos de arenito Berea e amostras de quartzo cristalino foram cortados para obtenção de discos de 1 cm de altura e 3,83 cm de diâmetro, conforme a Figura 3.33. Para minimizar os efeitos de histerese nas medidas causada pela rugosidade da superfície (KARIMI *et al.* (2012), os discos foram polidos com lixa de 600 mesh e suspensão de diamante de 1 a 3 μm no equipamento politriz Struers Tegra. Para os testes de energia de superfície, os discos foram envelhecidos em óleo bruto a 60°C por duas semanas, conforme metodologia proposta por ARSALAN *et al.* 2016. Como comparação, amostras de quartzo cristalino, principal componente do arenito, também foram analisadas.

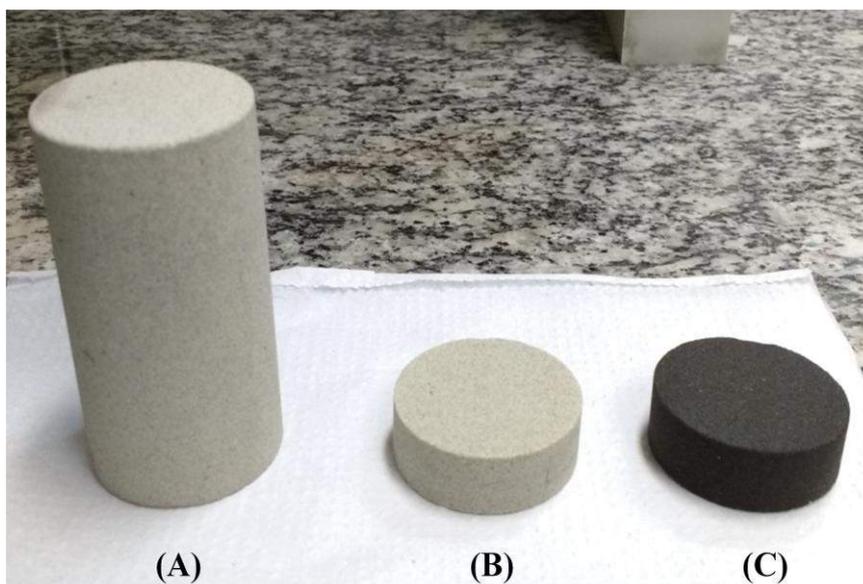


Figura 3.33 – Amostras de arenito Berea: afloramento (A), disco polido (B) e disco polido envelhecido em óleo bruto (C).

As medidas em ângulo de contato estático também foram realizadas no equipamento goniômetro. Conforme ilustrado na Figura 3.34, para as medidas de ângulo de contato pelo método *sessile drop*, uma gota das soluções aquosas e do óleo bruto foram depositadas sobre as superfícies de arenito Berea e quartzo. Atingido o equilíbrio, a câmera coletou a imagem da gota estática depositada sobre a superfície. Os testes foram realizados com as soluções aquosas da Tabela 3.9, água ultrapura e diiodometano, e os ângulos medidos foram empregados na determinação da energia de superfície dos sólidos.

Nas medidas do ângulo de contato pelo método *captive bubble*, a superfície sólida foi imersa na solução aquosa e uma gota de óleo foi depositada sobre a mesma. Estas medidas foram realizadas com a gota de óleo depositada sobre o arenito Berea ou quartzo nas soluções aquosas das Tabelas 3.9 e 3.10, com o intuito de avaliar as mudanças de molhabilidade. Em ambas as análises, o ângulo de contato estático foi calculado por Young-Laplace. As medições foram realizadas em 3 pontos diferentes das superfícies para obter um valor médio à temperatura ambiente.

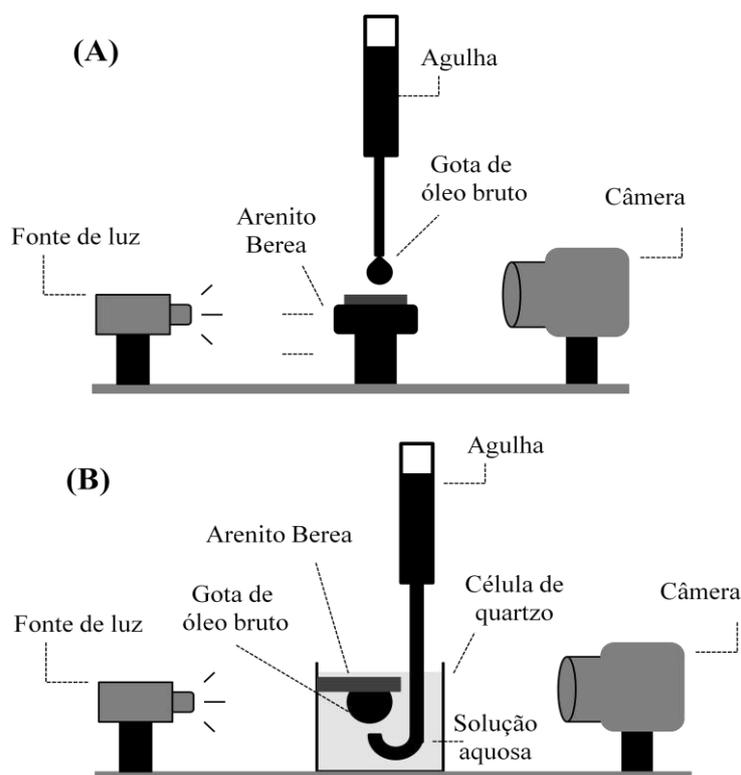


Figura 3.34 - Esquema da análise de (A) ângulo de contato (método *sessile drop*) das soluções aquosas em arenito Berea e quartzo e (B) ângulo de contato (método *captive bubble*) do sistema óleo/rocha/solução aquosa empregando o equipamento goniômetro.

3.3.6 Testes de embebição espontânea

Nestes testes, avaliou-se o potencial de descolamento do óleo impregnado na rocha pela água formulada. As amostras de arenito Berea foram primeiramente secas a 105°C até atingirem peso constante. Em seguida as amostras foram saturadas com óleo bruto sob vácuo. Conforme a Figura 3.35, os afloramentos eram inseridos na célula de vácuo, e após 5 horas o vácuo era cessado, o óleo bruto era inserido e as amostras saturadas com o mesmo. Os afloramentos saturados foram mantidos em contato com o óleo bruto a 60°C em estufa, processo esse denominado de envelhecimento (WEISS & XIE, 2007; ROMANUKA *et al.*, 2012). Vale destacar que foram realizados testes preliminares com n-heptano e óleo mineral, para verificar a eficácia do procedimento experimental proposto.

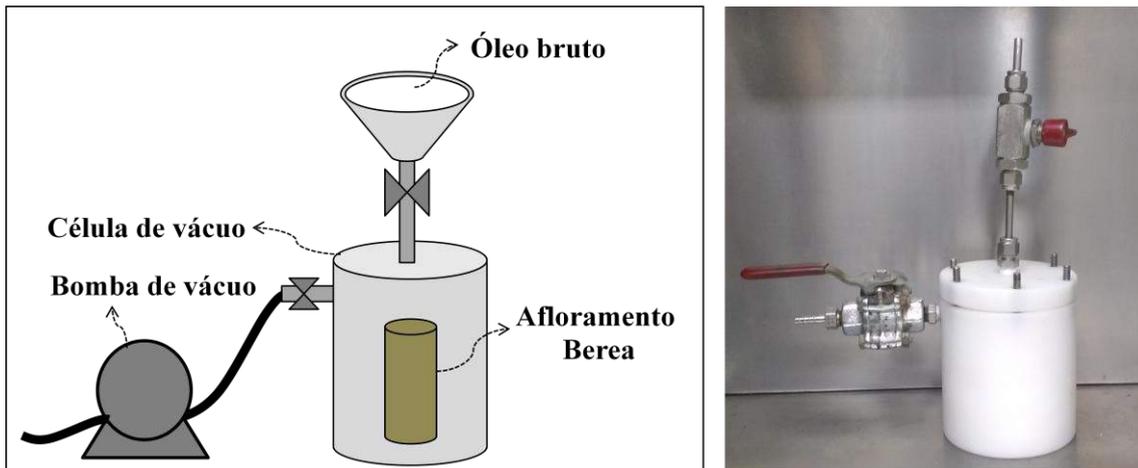


Figura 3.35 – Esquema do sistema empregado para a saturação dos afloramentos de arenito Berea com óleo bruto.

Após o envelhecimento, os afloramentos saturados 100% com óleo bruto foram colocados em células de embebição espontânea, o qual foram preenchidas com as soluções aquosas sintéticas das membranas de NF, água do mar sintética e água ultra-pura, conforme a Figura 3.36. O experimento foi realizado a 60°C. O óleo é deslocado pela água até que o equilíbrio capilar seja alcançado. A quantidade de óleo recuperado foi medida com o tempo utilizando a graduação na celular de embebição.

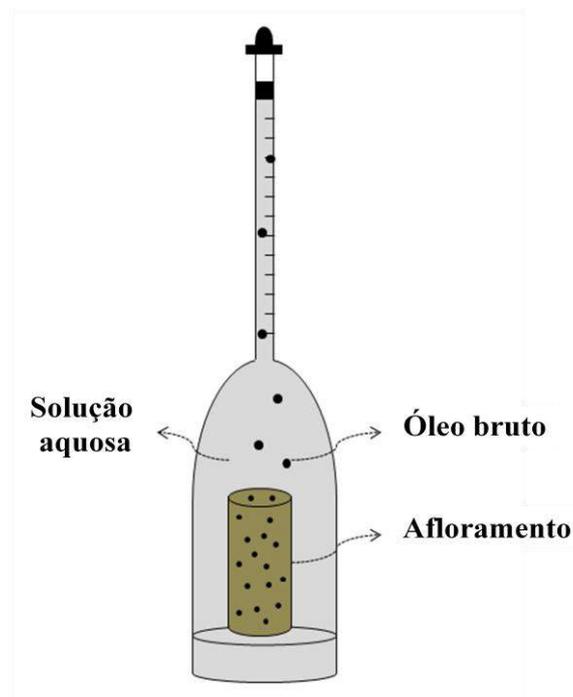


Figura 3.36 – Células de embebição espontânea.

3.4 Resultados e Discussões

3.4.1 Caracterização dos afloramentos de arenito Berea

3.4.1.1 Morfologia e Mineralogia

As imagens em microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva (MEV/EDS) permitiram uma visão microscópica do afloramento de arenito Berea, e estão apresentadas na Figura 3.37. Nas imagens é possível observar um contraste nas regiões, e o detector de energia dispersiva mostra os detalhes dos principais elementos químicos em cada região.

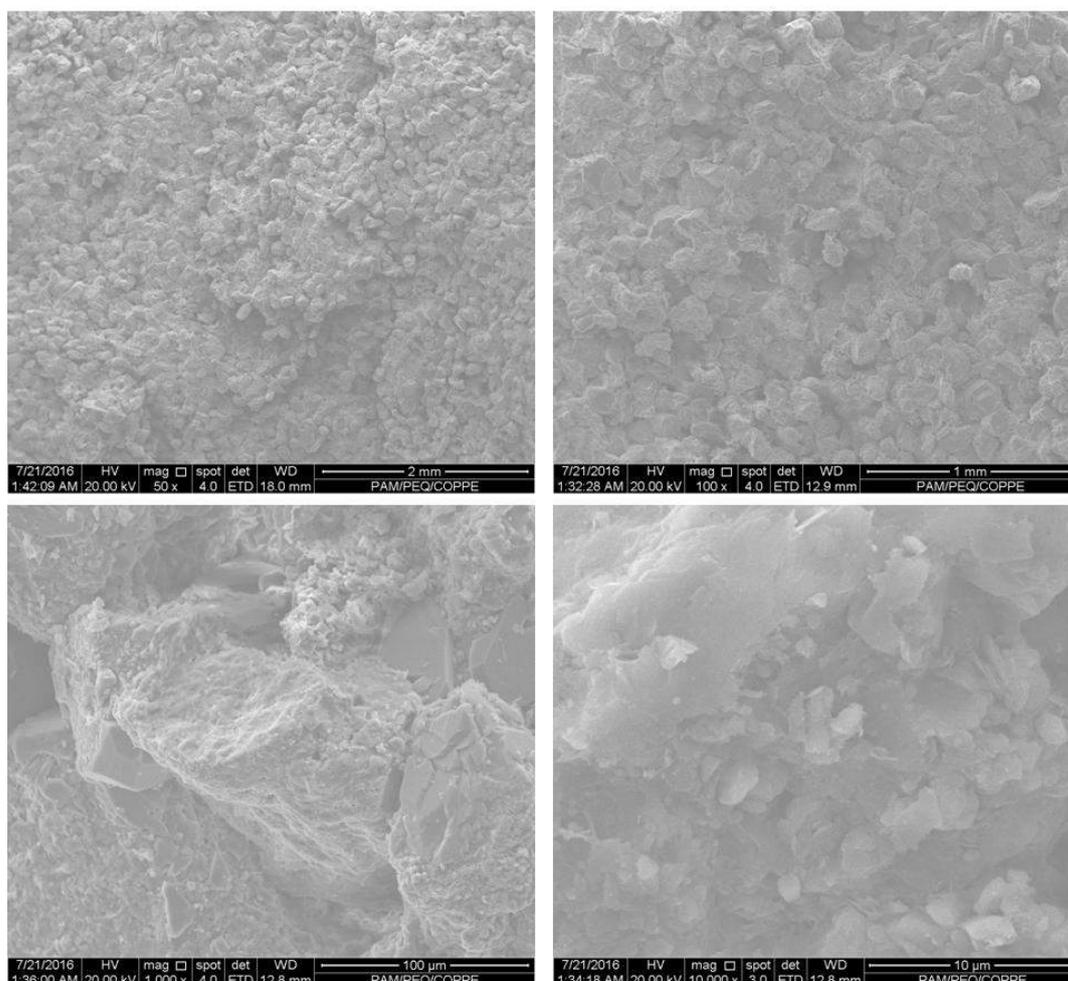


Figura 3.37 – Microscopia eletrônica de varredura dos grânulos de arenito Berea.

Os resultados da análise de MEV/EDS são apresentadas na Figura 3.38. Em todas as regiões o Si é o elemento mais abundante. As regiões 1 e 2 mais claras da Figura 3.38, os elementos Al e K também foram encontrados. KAREEM *et al.* (2017) realizaram a caracterização de afloramentos de arenito Berea com imagens de MEV/EDS e indicaram que elementos como Si indicam a presença de minerais de quartzo. Estes minerais são representados principalmente como grãos monocristalinos. O elemento K, conforme encontrado na região 1, segundo o mesmo autor, é um indício de feldspato, mas em concentrações muito baixas. A presença de Al é um forte indício da presença de materiais argilosos, como a caulinita, illita e montmorilonita.

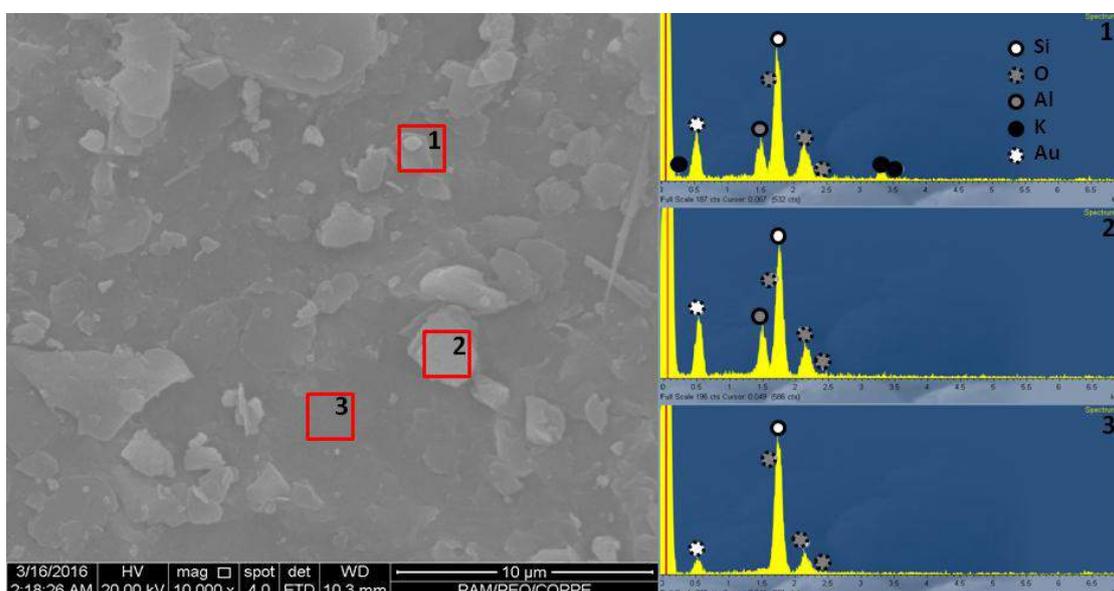


Figura 3.38 – Resultados da análise de MEV/EDS dos grânulos de arenito Berea.

Os resultados da análise de FRX mostraram que o arenito Berea é constituído principalmente de SiO_2 (principalmente quartzo) em torno de 80%, conforma tabela 3.13, confirmando os resultados de MEV/EDS. A análise também confirmou a presença dos elementos de Al, em sua forma Al_2O_3 e presença de K em sua forma K_2O . Outros trabalhos obtiveram resultados similares (NARA *et al.*, 2011; NARA *et al.*, 2014) e sugeriram que a detecção de K_2O e CaO estão relacionadas à presença de minerais de argila.

Tabela 3.13 – Composição química do arenito Berea obtida pela análise de Fluorescência de raios-X.

Componentes		Massa (%)		
O		51.85		
Si		37.07		
Al		7.40		
Fe		1.49		
K		1.35		
Ca		0.84		
SiO₂	Al₂O₃	K₂O	Fe₂O₃	CaO
79,46%	13,98%	3,25%	2,14%	1,17%

Os resultados de DRX permitiram avaliar a composição mineralógica do arenito Berea, conforme apresentado na Figura 3.39. Os resultados mostram que os principais componentes do arenito Berea são quartzo (SiO₂), caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) e traços de feldspato (KAlSi₃O₈), confirmando os resultados até então apresentados, conforme comparação com os difratogramas padrões.

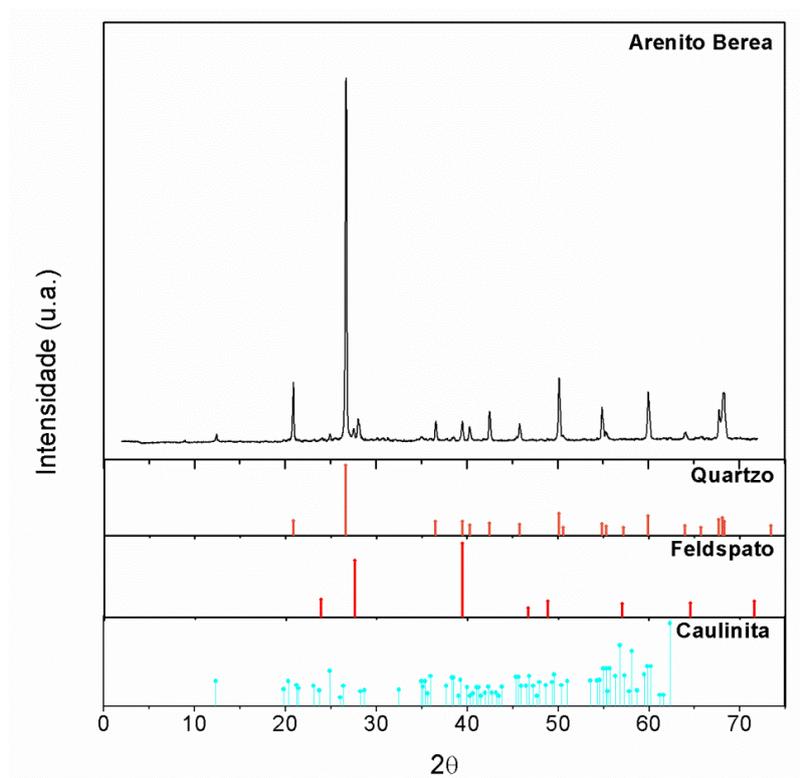


Figura 3.39 – Resultados na análise de DRX do arenito Berea.

Resultados similares foram relatados na literatura (WU & CHANG-CAETANO, 1992; NARA *et al.* 2011; NARA *et al.* 2014; CARDOSO & BALABAN, 2015). O elemento Al também pode ser um indicativo da presença de argila montmorilonita (WU & CHANG-CAETANO, 1992). Entretanto, na amostra de arenito Berea não foram encontrados picos característicos deste mineral ($2\theta < 10^\circ$, 47° e 48°). Também não foram observados picos de outros minerais de argila.

Por fim, a Figura 3.40 apresenta os resultados de FTIR para a amostra de arenito Berea e caulinita. No espectro do arenito Berea, os principais picos encontrados são referentes ao principal constituinte, o quartzo, conforme confirmado pelos resultados já apresentados. Podem-se identificar os picos de absorção em 696 e 800 cm^{-1} referentes às bandas de dobramento e estiramento Si-O, respectivamente. Além disso, há um pico de absorção em 1100 cm^{-1} que é relacionado à vibração de estiramento assimétrica Si-O (HOU *et al.*, 2015). A banda entre 2400 e 2300 cm^{-1} é atribuída à vibração de alongamento assimétrica referente à CO_2 adsorvido na amostra de arenito (AREAN *et al.*, 2012). No espectro da caulinita, as bandas de absorção entre 3670 a 3656, 902 e 800 a 784 são referentes ao estiramento da ligação Al-OH. Também são identificadas as bandas de absorção em 1117, 1100 a 1005, 800 e 696 que são referentes as vibrações da ligação Si-O (SAIKIA & PARTHASARATHY, 2010).

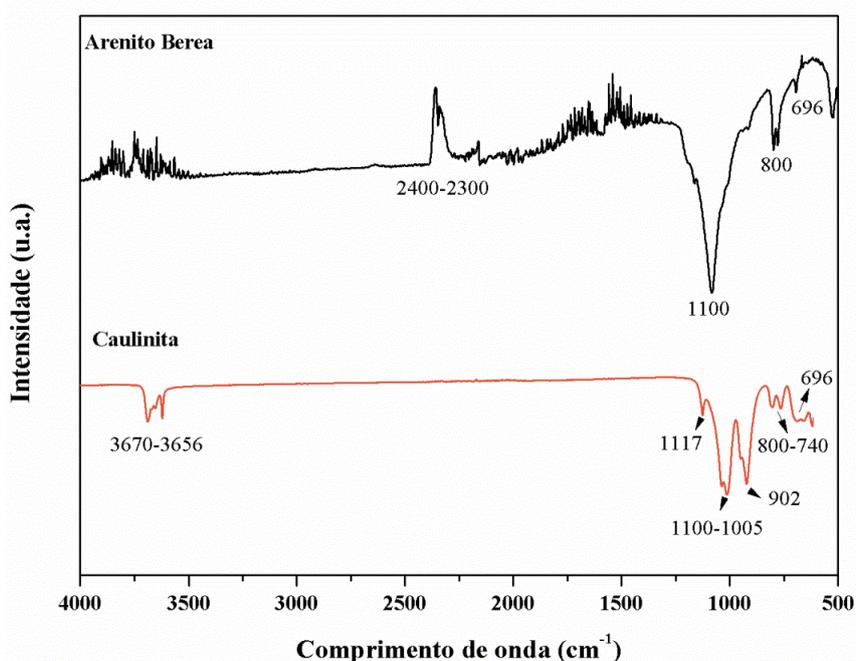


Figura 3.40 – Espectro de transmitância do arenito Berea e caulinita.

3.4.1.2 Porosidade

Para a caracterização da distribuição de poros do arenito Berea foram empregadas duas técnicas complementares: Porosimetria de intrusão por mercúrio e tomografia por raios-X computadorizada. É notável que as técnicas podem gerar resultados diferentes, pois a porosimetria por mercúrio consegue determinar a distribuição de poros que tenham volumes acessíveis através de gargantas de poro com diâmetros de 3 a 360 nm, enquanto que a tomografia tem um limite resolução para poros acima de 1,03 µm de diâmetro (PENG *et al.*, 2012).

Para a maioria dos materiais o ângulo de contato entre o mercúrio e o sólido é maior que 90°. Desta forma, é necessária aplicar uma pressão, para forçar o mercúrio a entrar nos poros. Em condições de equilíbrio, a força aplicada se iguala a força devido à tensão interfacial, e é possível calcular o raio do poro (r_p) (MOURA & FIGUEIREDO, 2002):

$$r_p = -\frac{2\gamma\cos\theta}{p} \quad (\text{Equação 3.31})$$

Os resultados de porosimetria por mercúrio conduziram a uma porosidade de 20,64%, bem próximo à média de valores apresentados na Tabela 3.11. A Figura 3.41 mostra os resultados da intrusão de mercúrio em função da pressão aplicada. Quando o mercúrio é colocado em contato com o arenito Berea, este não consegue penetrar os poros. Para que isso ocorra é necessário o emprego de uma força externa que supere a tensão superficial do mercúrio e o ângulo de contato entre o mercúrio e o arenito Berea (130°). Conforme a Figura 3.42, inicialmente não ocorre intrusão do mercúrio e o volume de intrusão permanece praticamente igual a zero. Quando a pressão é suficiente para preencher os poros de determinado tamanho, ocorre a intrusão do mercúrio e variação da massa de intrusão. Após o preenchimento dos poros com o mercúrio a penetração cessa e não mais penetra na amostra (KAREEN *et al.*, 2017). Assim, o raio médio dos poros considerando o volume máximo de intrusão ($V_m = 0,0985 \text{ mL.g}^{-1}$) foi de 8,4689 µm. Observa-se na Figura 3.42 uma distribuição unimodal da garganta dos poros, com um pico máximo em 8,4689 µm com distribuição de tamanho de raio de poros variando de 0,1 a 45 µm.

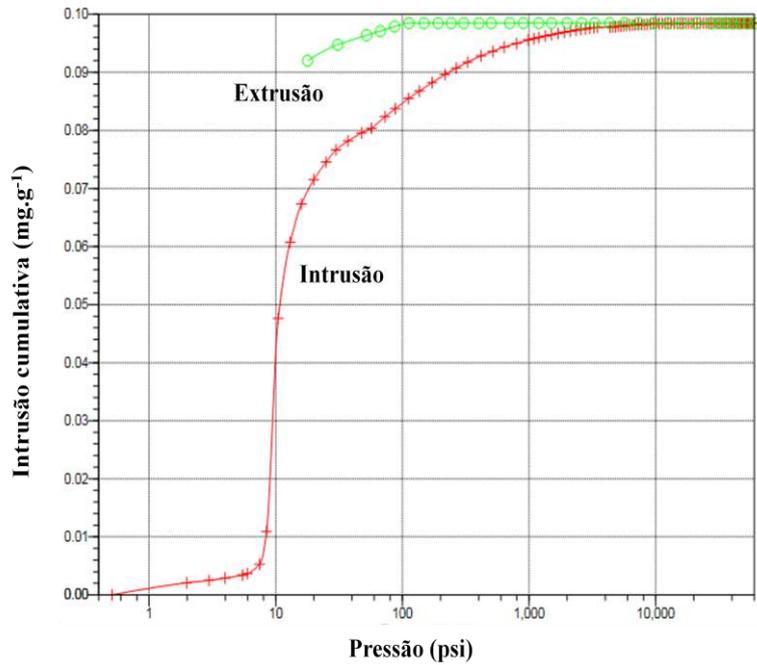


Figura 3.41 – Intrusão de mercúrio versus pressão aplicada.

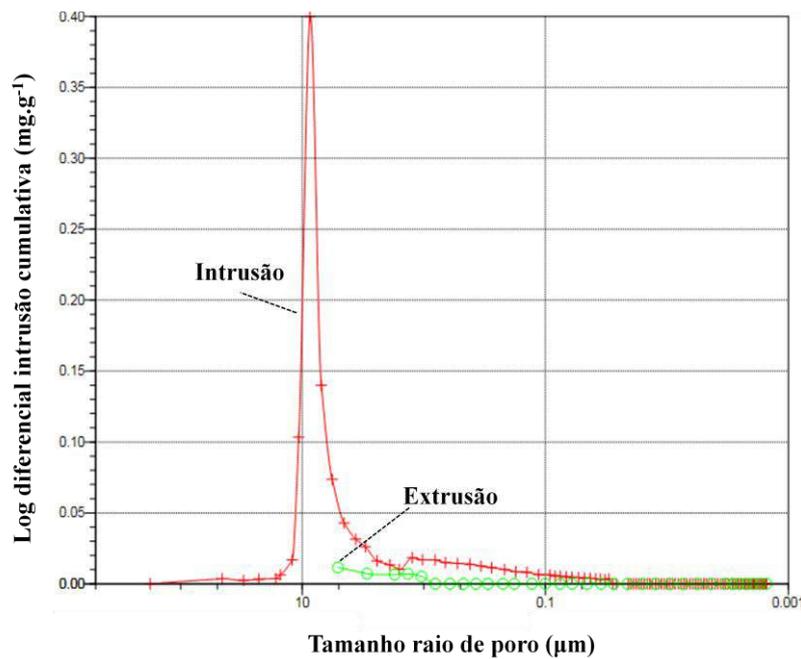


Figura 3.42 – Injeção de mercúrio versus curvas de tamanho de raio de poro.

A Figura 3.43 apresenta as imagens em 2D do afloramento de arenito Berea geradas pela análise de tomografia por raios-X computadorizada. Os poros e os grãos minerais são diferenciados de acordo com as cores apresentadas nas imagens em 2D. Os pontos em azul representam os poros do arenito, e em rosa a matriz da estrutura, mostrando que se trata de um material com alta porosidade. Já as Figuras 2.44 e 3.45

apresentam como os poros se distribuem na matriz da amostra de arenito, mostrando a interconectividade dos poros. A Figura 3.46 apresenta o perfil de distribuição do tamanho de poros no arenito Berea. Resultados semelhantes foram observados por PENG *et al.* (2012) e BERA *et al.* (2011). A Tabela 3.14 sumariza os resultados encontrados.

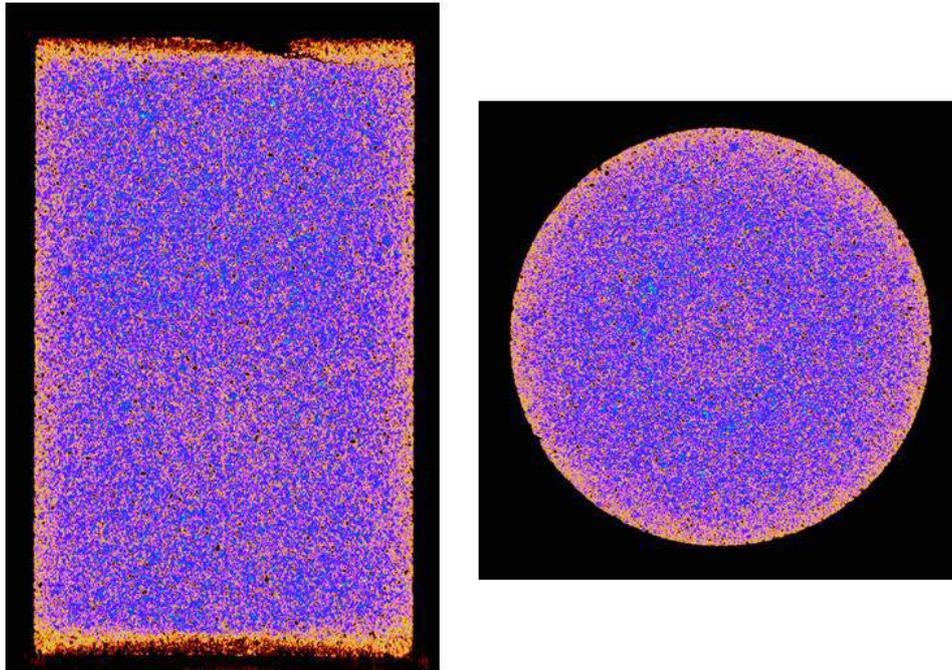


Figura 3.43 – Imagens em 2D geradas pela análise de tomografia de raios-X computadorizada do afloramento de arenito Berea.

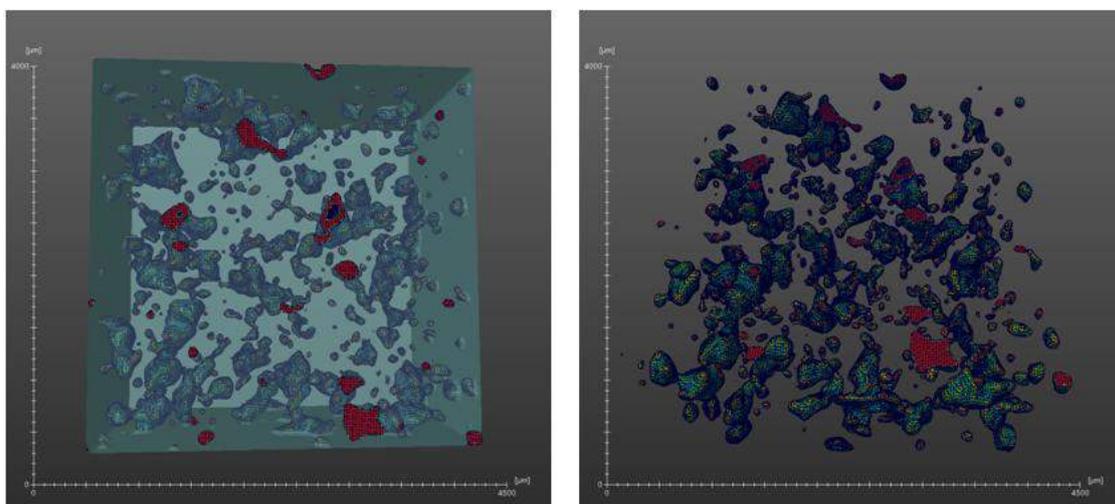


Figura 3.44 – Imagens geradas pela análise de tomografia de raios-X da matriz (esquerda) e poros (direita) do afloramento de arenito Berea.

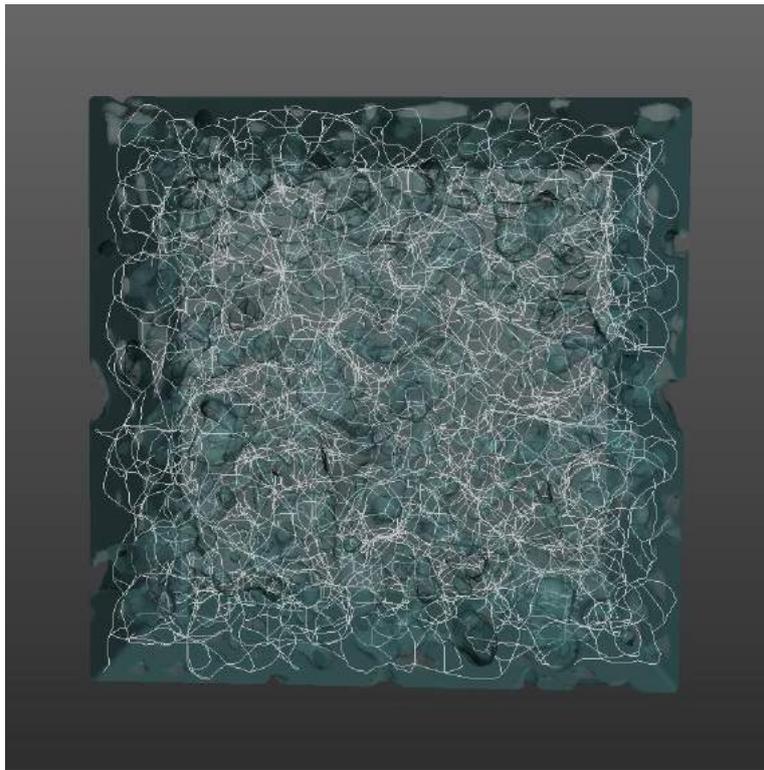


Figura 3.45 - Imagens geradas pela análise de tomografia de raios-X da malha e interconectividade entre os poros.

Tabela 3.14 – Resultados de porosidade obtidos pelas técnicas de porosimetria de intrusão por mercúrio e tomografia de raios-X computadorizada.

	Porosimetria de intrusão por mercúrio	Tomografia de raios-X computadorizada
Porosidade total	20,64%	29,5%
Raio médio dos poros	8,47 μm	63,2 μm
Área específica dos poros	0,308 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	-

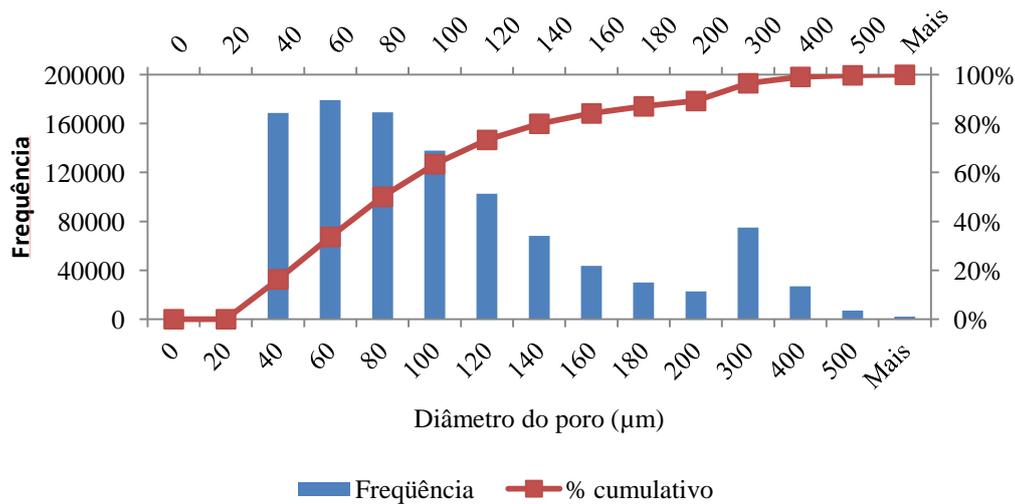


Figura 3.46 – Dados experimentais da frequência de diâmetro de poros no arenito Berea obtidos por tomografia de raios-X.

Segundo KAREEN *et al.* (2017) poros menores que 1 μm existem dentro da matriz dos minerais de argila. E como já provados pelos resultados anteriores, o arenito Berea tem caulinita em sua composição. Desta forma, as partículas de argila têm efeitos significativos na porosidade e fluxo. Isto pode explicar o maior número de poros de pequenos tamanhos observados pela técnica de porosimetria.

3.4.1.3 Potencial eletrocinético

Medidas do potencial zeta das amostras de arenito Berea, quartzo e caulinita em solução 0,001 M KCl são apresentadas na Figura 3.47. Para todas as amostras, a magnitude do potencial zeta aumentou à medida que o pH da solução aumentou. Os resultados mineralógicos apresentados mostraram que o arenito Berea é constituído principalmente de SiO₂ (em torno de 80%). Desta forma, os resultados de potencial das amostras de Berea e quartzo, são bem similares, não apresentando ponto isoelétrico (p.i.e.), ou seja, o pH onde o potencial zeta é zero, o que, na ausência de adsorção específica de íons, corresponde ao ponto onde a carga efetiva do material é zero. Diferentemente, a caulinita apresentou um ponto isoelétrico no pH 5,6. A Tabela 3.15 apresenta resultados de p.i.e. para o quartzo e caulinita reportados na literatura. A maioria dos resultados reportados mostram que o quartzo possui p.i.e. em torno de pH

2. No entanto, neste estudo não foram realizadas medidas neste pH, devido a limitações do equipamento para medidas em pHs muito baixos. Para a caulinita são encontradas variações comparando com os resultados da literatura. Tais variações são esperadas uma vez que a composição da caulinita tem variações de acordo com a origem. Mas os resultados de p.i.e. obtidos por este trabalho são apoiados pelos resultados de outros estudos, como HOTTA *et al.*, 1999 e DZENITIS, 1997.

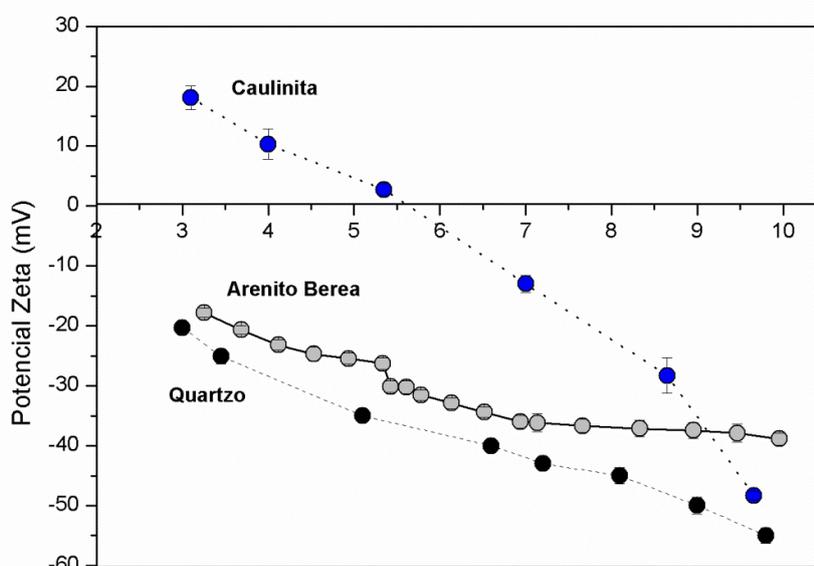
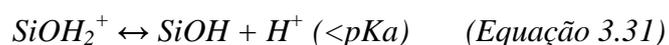


Figura 3.47 – Potencial zeta versus pH do arenito Berea, quartzo e caulinita em solução 0,001 mol.L⁻¹ KCl.

Tabela 3.15 – Comparação dos resultados reportados na literatura para o ponto isoelétrico do quartzo e caulinita.

p.i.e. Quartzo	Referência	p.i.e. Caulinita	Referência
2-3 (0,01 mol.L ⁻¹ KCl)	CHURCHER <i>et al.</i> , 1999	6 (0,001 mol.L ⁻¹ KCl)	YUKSELEN & KAYA, 2003
1,2 e(5 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ NaCl)	LARSON & PUGH, 1998	3 (0,01 mol.L ⁻¹ KCl)	WEST & STEWART, 2000
1,9 (0,01 mol.L ⁻¹ KCl)	BESRA <i>et al.</i> , 2000	2-3 (0,01 mol.L ⁻¹ KCl)	VANE & ZANE, 1997
2,0 (0,01 mol.L ⁻¹ NaCl)	KOSMULSKI <i>et al.</i> , 2002	4,5 (0,14 mol.L ⁻¹ NaCl)	HOTTA <i>et al.</i> , 1999
2,13 (0,01 mol.L ⁻¹ KCl)	PRASANPHAN & NUNTIYA, 2006	6 (0,01 mol.L ⁻¹ KCl)	DZENITIS, 1997
Não determinado	Este trabalho	5,6 (0,001 mol.L ⁻¹ KCl)	Este trabalho

Conforme relatado na revisão bibliográfica, para um dado mineral a carga efetiva é dada a partir de reações de protonação/desprotonação dependentes do pH. Em meio aquoso, as ligações de Si-O do quartzo quebradas irão resultar em sítios reativos em sua superfície, onde moléculas de água irão adsorver com os grupos hidroxila gerando grupos silanol. Três grupos diferentes de silanol podem estar presentes na superfície: silanol livre, silanol geminal e grupos associados ao silanol. Quando em solução aquosa, estes grupos silanol (pKa 2-3) criam cargas positivas ou negativas de acordo com os mecanismos (BRADY & KRUMHANSL, 2012):



Para a caulinita podem ocorrer as seguintes reações de protonação/desprotonação:



Desta forma, a carga superficial de arenitos é característica principalmente do quartzo e caulinita. O comportamento do arenito é muito semelhante ao quartzo, como já mencionado. Após a moagem da rocha, a superfície é dominada pelo quartzo, enquanto que na rocha natural a argila está presente principalmente na superfície em contato com a solução aquosa (FAROOQ *et al.*, 2011). Desta forma, o comportamento da caulinita também é muito importante para avaliar o comportamento eletrocinético do arenito Berea.

3.4.2 Caracterização do óleo bruto

O óleo bruto modelo foi analisado por FTIR para caracterizar o tipo de grupos funcionais, conforme a Figura 3.48. O espectro FTIR mostra que o óleo bruto consiste de grupos sulfóxidos (R_2SO), sulfona (R_2SOO) e carboxílicos ($RCOOH$) (LASHKARBOLOOKI *et al.*, 2014). A maioria das bandas de absorção foi do tipo vibrações C-H e estão descritas na Tabela 3.16 (CASTRO & VAZQUEZ, 2009). As bandas fortes em 2950, 2920, 22850 e 1446 e 11377 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento e de flexão dos grupos alifáticos $-CH_2$ e $-CH_3$, respectivamente. A banda em torno de 1600 cm^{-1} está associada com as vibrações do estiramento C=C, enquanto que as bandas entre 900 e 700 cm^{-1} são atribuídas a várias vibrações das ligações aromáticas C-H. A banda em 1700 cm^{-1} é atribuída as vibrações de estiramento dos grupos carbonilo, predominantemente em ácidos carboxílicos (LASHKARBOLOOKI *et al.*, 2014; GAWEL *et al.*, 2014) (WILT & WELCH, 1998).

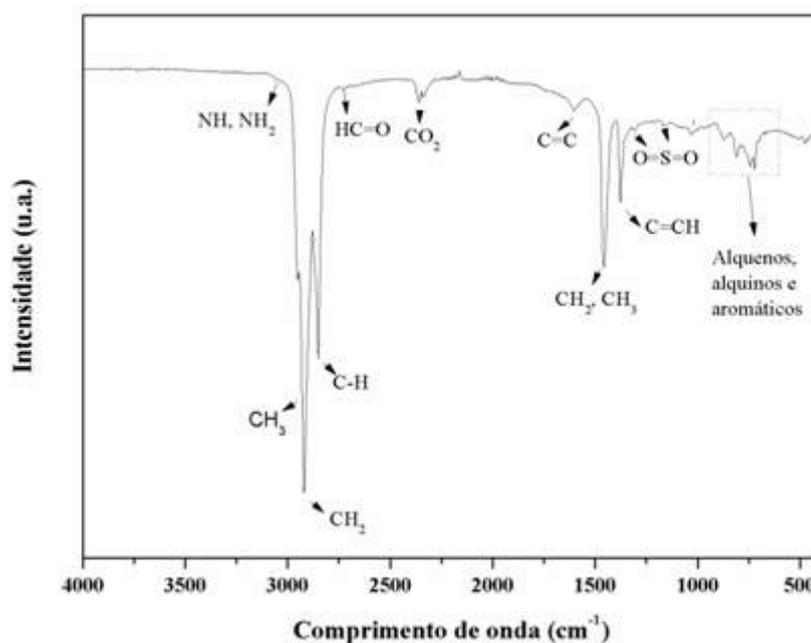


Figura 3.48 – Espectro FTIR de transmitância do óleo bruto.

Tabela 3.16 – Atribuições das bandas do espectro FTIR do óleo bruto.

Grupos funcionais	Comprimento de onda (cm ⁻¹)
CH ₃ estiramento simétrico e assimétrico	2950 e 2872
CH ₂ estiramento simétrico e assimétrico	2920 e 2830
Grupos amina	3050
C=O estiramento	1700 e 2726
C=C aromático	1590-1640
CH ₃ ou CH ₂ dobramento	1460
CH ₃ estiramento	1370
C-O estiramento (ésteres)	1306, 1031 e 1160
C-H aromático (deformação)	900 a 730

WILT & WELCH, 1998; LASHKARBOLOOKI et al., 2014; GAWEL et al., 2014.

3.4.3 Interação rocha/soluções aquosas

3.4.3.1 Potencial Zeta

A carga elétrica da superfície da rocha controla a espessura da camada elétrica dupla e a estabilidade do filme de água, e conseqüentemente a molhabilidade da rocha. Desta forma, o efeito da composição iônica sobre o potencial zeta foi avaliado para o arenito Berea e a caulinita, um dos seus principais constituintes, nas soluções aquosas sintéticas da água do mar e permeados das membranas de NF e água ultrapura. Os resultados do potencial zeta em função do pH para o arenito Berea e caulinita estão apresentados na Figura 3.49. Observa-se que o pH da solução iônica tem grande influência sobre a carga elétrica superficial da rocha, dada a dissociação dos grupos superficial.

Conforme verificado nos resultados anteriores, para o arenito a carga superficial fica mais negativa à medida que aumenta o pH devido a dissociação dos grupos silanol (KUMAR & BISWAS, 2010). Adicionalmente, em soluções com maiores forças iônicas e presença de íons divalentes, o potencial zeta do arenito Berea se aproxima de zero, dado o efeito de contração da DCE e adsorção de íons divalentes, que será discutido posteriormente (MARINOVA *et al.*, 1996). Nenhuma curva apresentou p.i.e.. Para a caulinita, na interface com a água do mar sintético e permeado das membranas NP010 e

NP030, houve inversão de carga para potenciais positivos e apresentou p.i.e. variando do pH 7 a 8,3, principalmente devido a adsorção de cátions em seus sítios ativos. Resultados com o pH original das soluções preparadas estão apresentados na Figura 3.50.

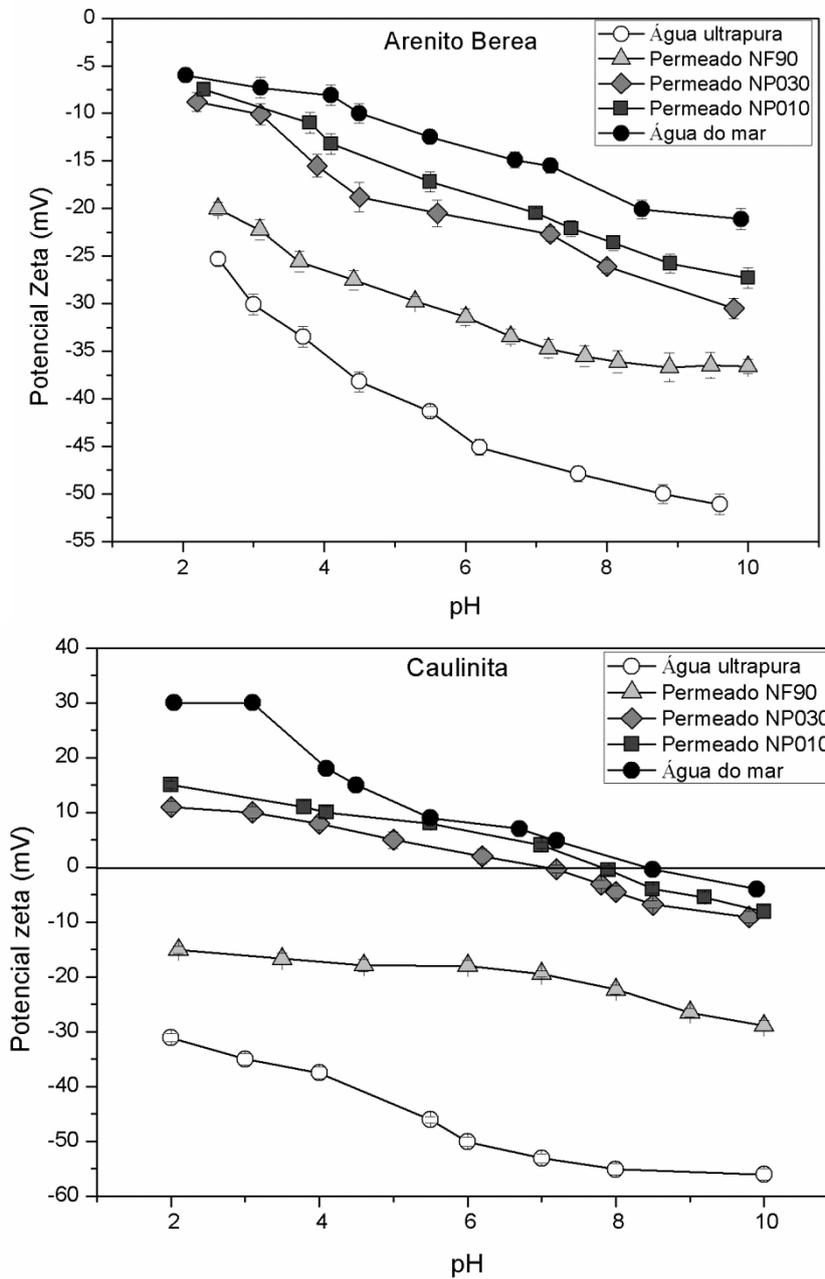


Figura 3.49 – Impacto da composição iônica da água e pH sobre o potencial zeta da interface rocha/água para o arenito Berea e caulinita.

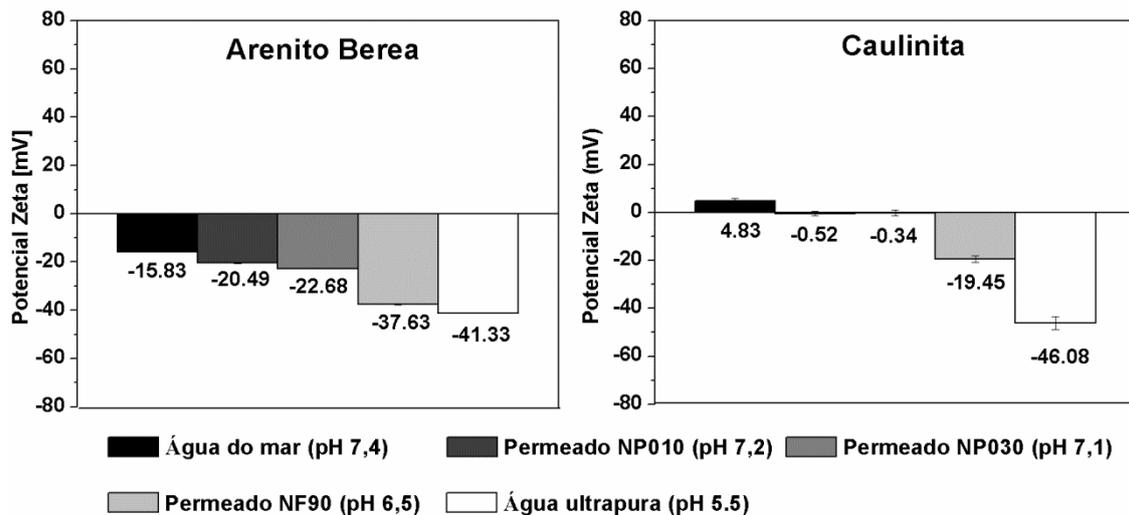


Figura 3.50 – Resultados de potencial zeta do arenito Berea e caulinita nas soluções sintéticas da água do mar, permeados das membranas de NF e água ultrapura em seu pH original.

Para todos os minerais, o potencial zeta também foi avaliado na presença de concentrações crescentes de NaCl, CaCl₂, MgCl₂ e Na₂SO₄. As concentrações dos sais avaliadas foram escolhidas com base na água do mar sintética e permeados das membranas de NF, conforme Tabela 3.10. Como pode ser observado nas Figuras 3.51 e 3.52, tanto a salinidade como o tipo de cátion afetam significativamente o potencial zeta. Na presença de íons monovalentes (Na⁺) o arenito Berea mostrou cargas fortemente negativas; ao contrário, as soluções com cátions divalentes, Ca²⁺ e Mg²⁺ resultaram em potenciais mais próximos do valor nulo e valores de potencial zeta positivo para solução de 1261 mg.L⁻¹ de Mg²⁺ (MgCl₂), indicando a adsorção específica destes íons.

Como as argilas tem um papel importante na determinação da carga superficial de arenitos, as mesmas medidas foram realizadas em caulinita, conforme a Figura 3.52. Na presença de Na⁺ o potencial zeta negativo se aproxima do valor nulo à medida que a concentração do eletrólito aumenta. Este resultado indica que o íon monovalente Na⁺ acumula na DCE, atraído pelas forças de Coulomb, comprimindo a DCE e reduzindo a magnitude do potencial zeta. A caulinita apresentou potencial zeta positivo na presença de soluções de CaCl₂ e MgCl₂ nas maiores concentrações. Deve-se notar que como a caulinita tem uma carga negativa menor que do arenito Berea, o efeito de adsorção de cátions é mais pronunciado e o potencial zeta torna-se positivo em concentrações

menores de sais. Além disso, minerais de argila possuem alta área específica, o que contribui ainda mais para este efeito (SHARMA & YEN, 1984). Isto demonstra que as argilas tem uma grande contribuição na alteração das cargas elétricas do arenito na injeção de água com composição iônica ajustada.

Nestes minerais, as cargas superficiais tem origem na ionização e/ou adsorção de íons (FAROOQ *et al.*, 2011). Íons carregados positivamente podem adsorver fortemente nos sítios carregados negativamente (que neste caso no pH das soluções, são os sítios SiO^- e Al:SiO^-), o que resulta na neutralização parcial ou mesmo inversão da carga superficial dos minerais na interface rocha/água (LEE *et al.*, 2010; JANUSZ *et al.*, 2007; ANGOVE *et al.*, 1998). Em presença do Ca^{2+} , este efeito pode ser mais pronunciado pela precipitação de calcita e dolomita sobre os cristais de quartzo em pH maiores que 8, como pôde ser observado nos resultados da Figura 3.54, dado os altos valores de p.i.e. em soluções com alta concentração deste íon divalente (FAROOQ *et al.*, 2011). Resultados similares foram observados por outros autores avaliando a caulinita e quartzo (YUKSELEN-AKSOY & KAYA, 2011; FAROOQ *et al.*, 2011; NASRALLA & NASR-EL-DIN, 2014; SHEHATA *et al.*, 2015).

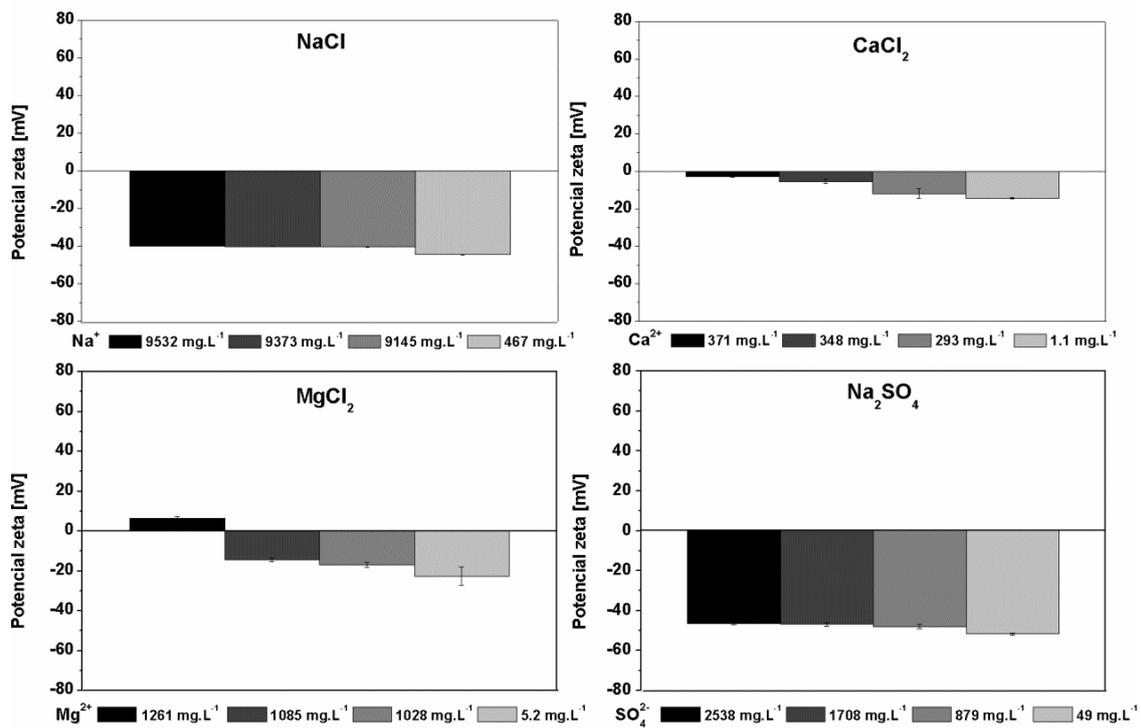


Figura 3.51 – Efeito da concentração de sais no potencial zeta da interface areito Berea/soluções aquosas.

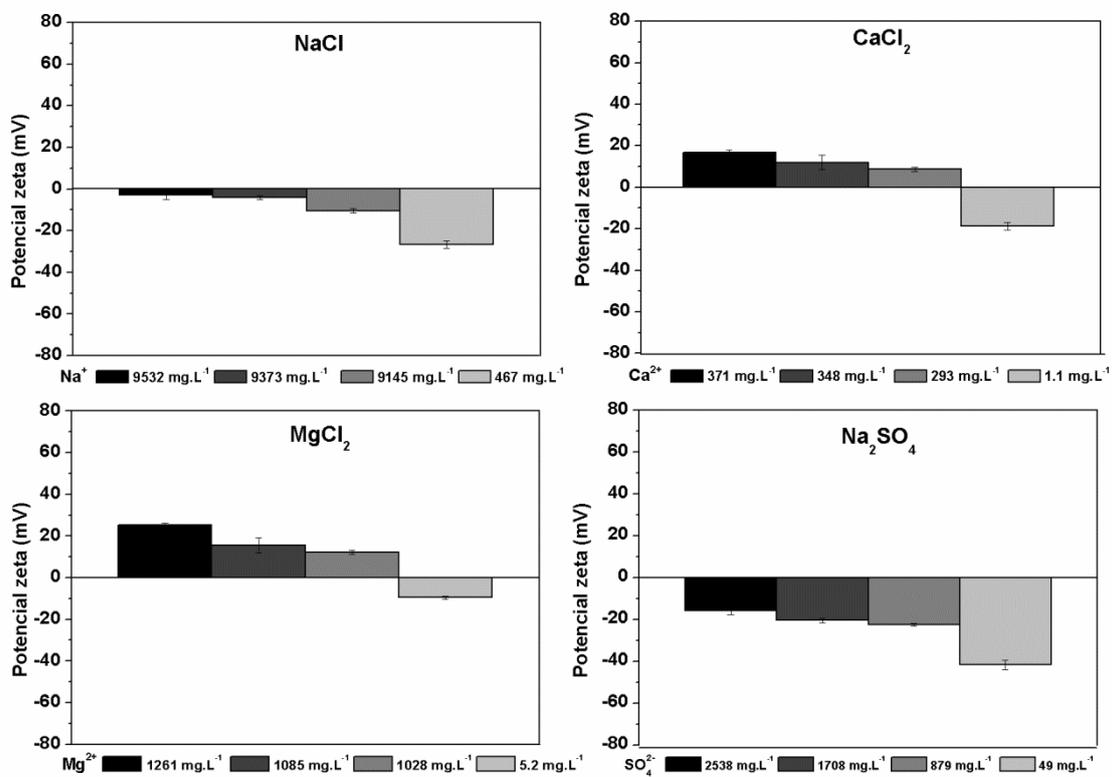


Figura 3.52 - Efeito da concentração de sais no potencial zeta da interface Caulinita/soluções aquosas.

A cinética de adsorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} foi avaliada por medidas de potencial zeta com tempo após consecutivas dosagens de solução contendo estes cátions (respeitando o limite de medição confiável do equipamento que é de força iônica $< 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Os resultados estão apresentados nas Figuras 3.53 e 3.54 e confirmam que os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} tem a capacidade de adsorver no arenito Berea, podendo modificar sua carga superficial. Quando as cargas elétricas se tornam mais negativas na interface rocha/solução aquosa, as forças de repulsão entre a rocha e o óleo aumentam e modificam a molhabilidade da rocha para *water-wet* como resultado da expansão da DCE e estabilização do filme de água que envolve a superfície da rocha. Desta forma, a presença de íons divalentes mostra uma tendência contrária, já que reduzem as forças de repulsão e contribuem para a rocha se tornar *oil-wet*.

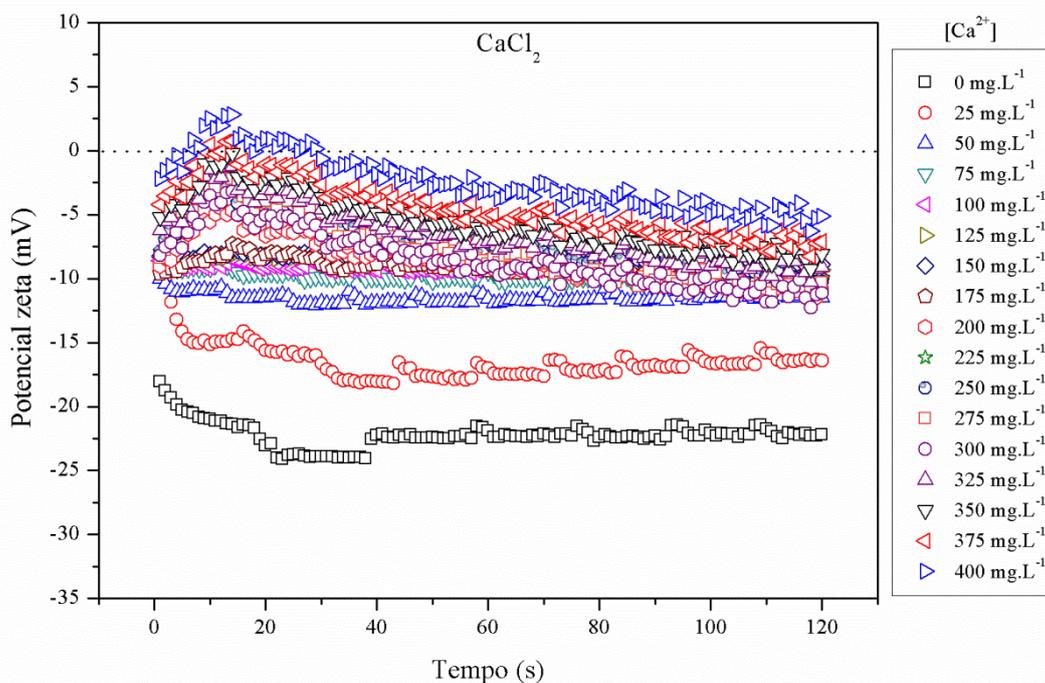


Figura 3.53 – Cinética de adsorção do $[\text{Ca}^{2+}]$ no arenito Berea em solução KCl $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.

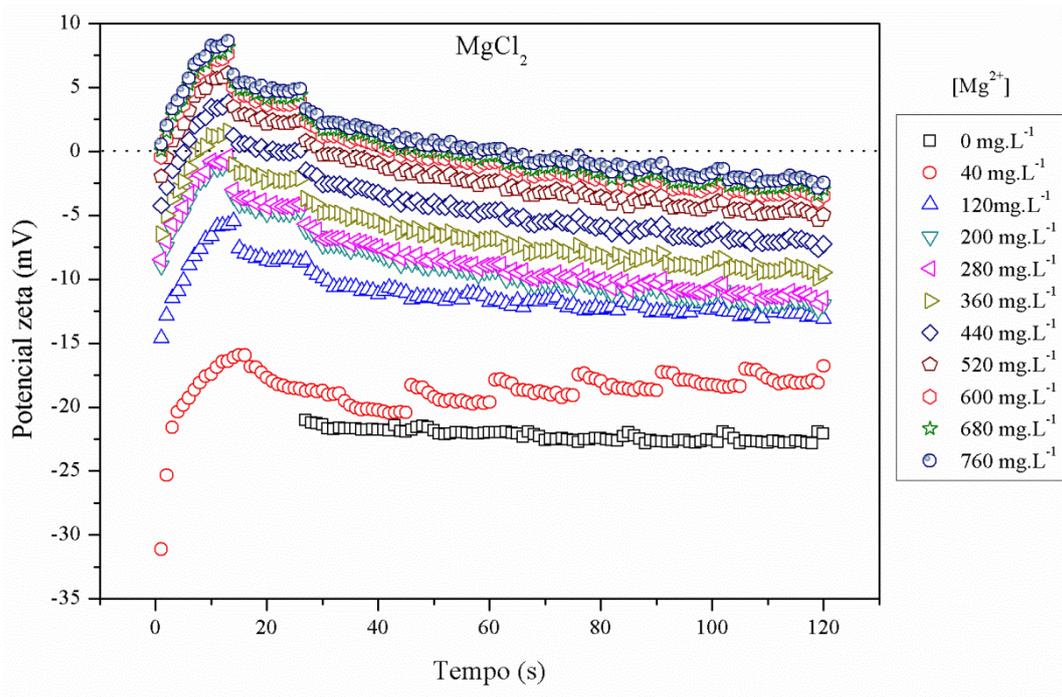


Figura 3.54 - Cinética de adsorção do $[Mg^{2+}]$ no arenito Berea em solução KCl $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.

3.4.3.2 Energia livre de superfície

A energia livre de superfície pode ser determinada experimentalmente de várias maneiras, contudo, o método mais conhecido é realizado pelas medidas de ângulo de contato (ARSALAN *et al.*, 2015). Os resultados das medidas de ângulo de contato nas superfícies do arenito Berea, quartzo e arenito Berea envelhecido em óleo bruto são apresentadas nas Figuras 3.55, 3.56 e 3.57, respectivamente. Com base nestes resultados, foram calculados os valores de energia livre de superfície e seus componentes, conforme apresentados na Tabela 3.17.

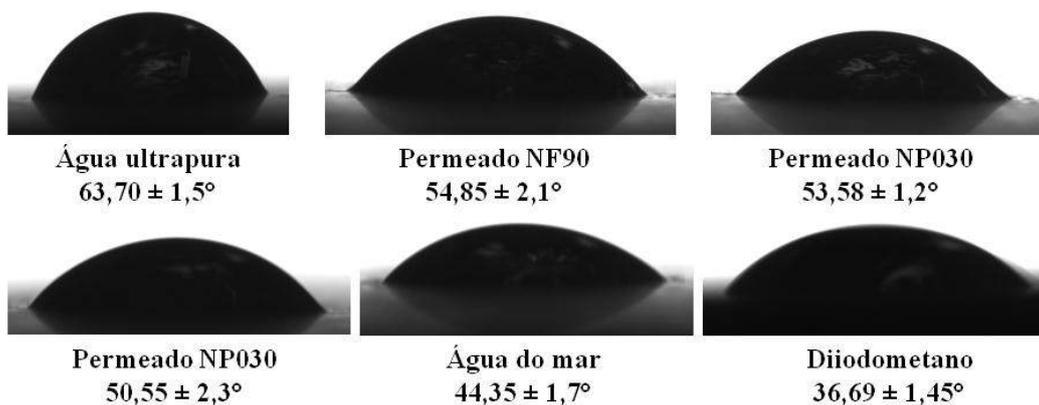


Figura 3.55 – Ângulo de contato das soluções aquosas, água ultrapura e diiodometano sobre o arenito Berea/ar.

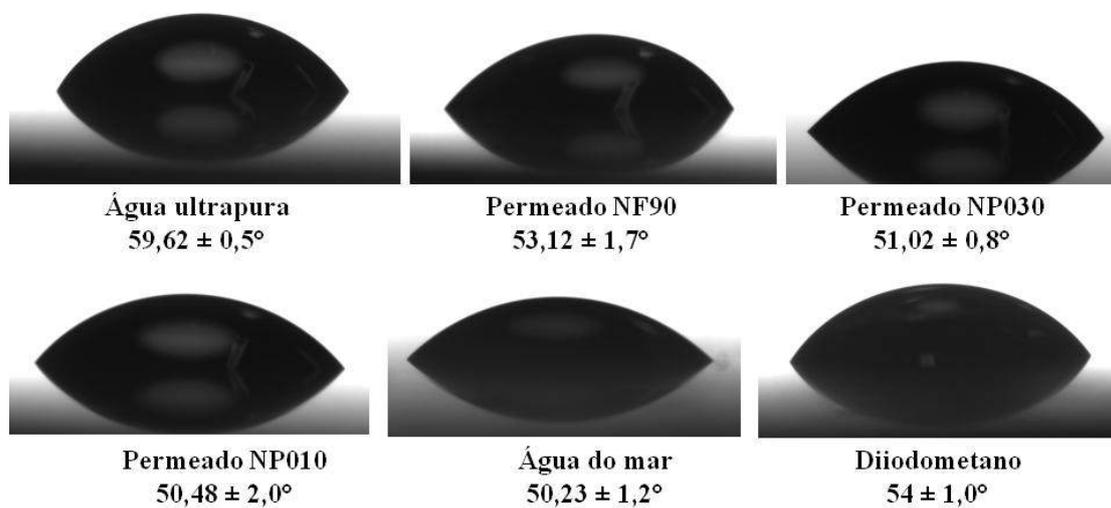


Figura 3.56 – Ângulo de contato das soluções aquosas, água ultrapura e diiodometano sobre o quartzo/ar.

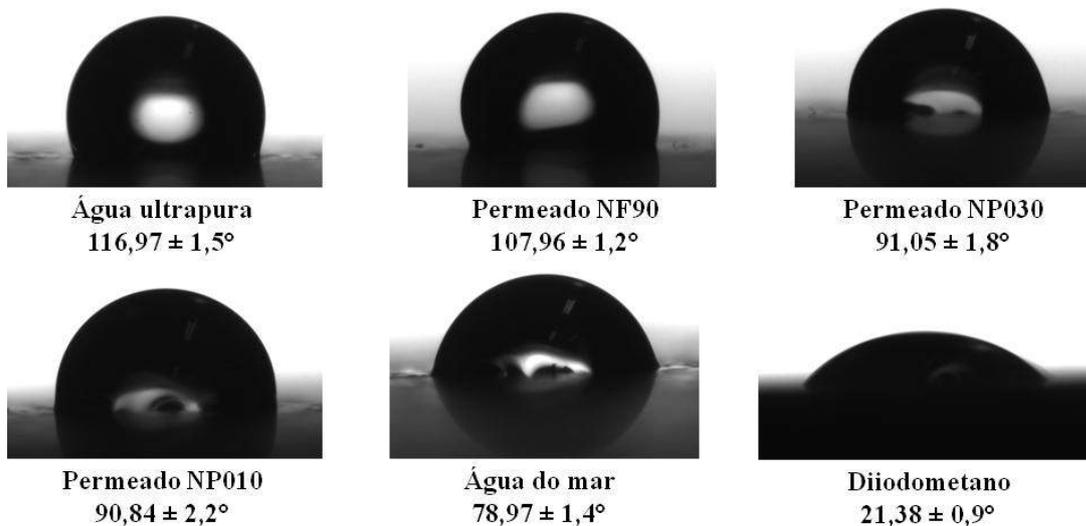


Figura 3.57 - Ângulo de contato das soluções aquosas, água ultrapura e diiodometano sobre o arenito envelhecido em óleo bruto/ar.

Conforme verificado, os resultados de energia livre superficial para o arenito Berea e quartzo são bem similares, apresentando a mesma tendência, conforme as soluções iônicas empregadas. A pequena diferença se deve a presença de outros componentes nas superfícies de arenitos, como argilas que significativamente afetam a química superficial e interagem com as fases fluidas (ARSALAN *et al.*, 2016). Os resultados também podem ser observados nas Figuras 3.58 e 3.59, onde contribuições dispersivas e polares da energia livre superficial apresentam praticamente as mesmas tendências. Conforme verificado nos resultados de FRX e DRX, a superfície de arenitos Berea é composta principalmente de sílica (SiO_2). Na superfície da sílica, existem tanto grupos terminais siloxano (Si-O-Si) como grupos silanol (Si-OH). Com a adsorção de moléculas de água pela formação de ligações de hidrogênio, ocorre a formação dos grupos silanol, onde o íon H^+ combina com o oxigênio da superfície para completar a valência. Além disso, a sílica hidratada é conhecida por seus grupos hidroxila, importantes para a adsorção de outros componentes. Estas interações caracterizam o caráter polar superficial (PAPIRER, 2000). Os resultados da literatura também mostram que a energia livre de superfície total (γ^l) de reservatórios de arenito é alta. Isso contribui para a forte adsorção de moléculas polares resultando na mudança da molhabilidade (JALQCZUK & VBIAE-PIOTROWICZ, 1988; ARSALAN *et al.*, 2013).

Tabela 3.17 – Ângulos de contato e energia livre de superfície das amostras de arenito Berea, quartzo e arenito Berea envelhecido em óleo bruto.

Ângulo de contato		Energia livre de superfície (mN m ⁻¹)		
Arenito				
Água ultrapura	Diiiodometano	Total (γ^t)	Polar (γ^p)	Dispersiva (γ^d)
63,70 ± 2,6°		47,77	21,09	26,68
Permeado NF90				
54,85 ± 2,1°		47,74	22,9	24,84
Permeado NP030				
53,58 ± 1,2°	39,69 ± 1,45°	48,51	23,92	24,59
Permeado NP010				
50,55 ± 2,3°		50,38	26,35	24,03
Água do mar				
44,35 ± 1,7°		54,31	31,33	22,98
Quartzo				
Água ultrapura	Diiiodometano	Total (γ^t)	Polar (γ^p)	Dispersiva (γ^d)
59,62 ± 0,5°		43,29	21,36	21,93
Permeado NF90				
53,12 ± 1,7°		47,49	26,74	20,74
Permeado NP030				
51,02 ± 0,8°	54 ± 1,0°	48,91	28,53	20,38
Permeado NP010				
50,48 ± 2,0°		49,27	28,98	20,29
Água do mar				
50,23 ± 1,2°		49,44	29,19	20,25
Arenito envelhecido em óleo bruto				
Água ultrapura	Diiiodometano	Total (γ^t)	Polar (γ^p)	Dispersiva (γ^d)
116,78 ± 1,5°		58,91	3,45	55,46
Permeado NF90				
107,96 ± 1,2°		53,66	1,05	52,61
Permeado NP030				
91,05 ± 1,8°	21,38 ± 0,9°	47,46	0,44	47,02
Permeado NP010				
90,84 ± 2,2°		47,42	0,47	46,95
Água do mar				
78,97 ± 1,4°		46,73	3,56	43,17

Com o aumento da força iônica da solução aquosa em contato com a rocha, observa-se um aumento do caráter polar e redução do caráter dispersivo. Isso ocorre, pois, com o aumento da força iônica, há um aumento da concentração de íons nas soluções, maiores interações com os grupos superficiais e consequentemente, aumento da solubilidade destas moléculas. O aumento da energia de superfície é fortemente relacionado a este aumento da solubilidade das moléculas iônicas nas camadas adsorvidas de água (ARSALAN et al, 2013). Além disso, soluções iônicas resultam em interações eletrostáticas, conforme os resultados de potencial zeta. A presença de interações moleculares eletrostáticas resulta no aumento da energia livre superficial (JALQCZUK & VBIAE-PIOTROWICZ, 1988).

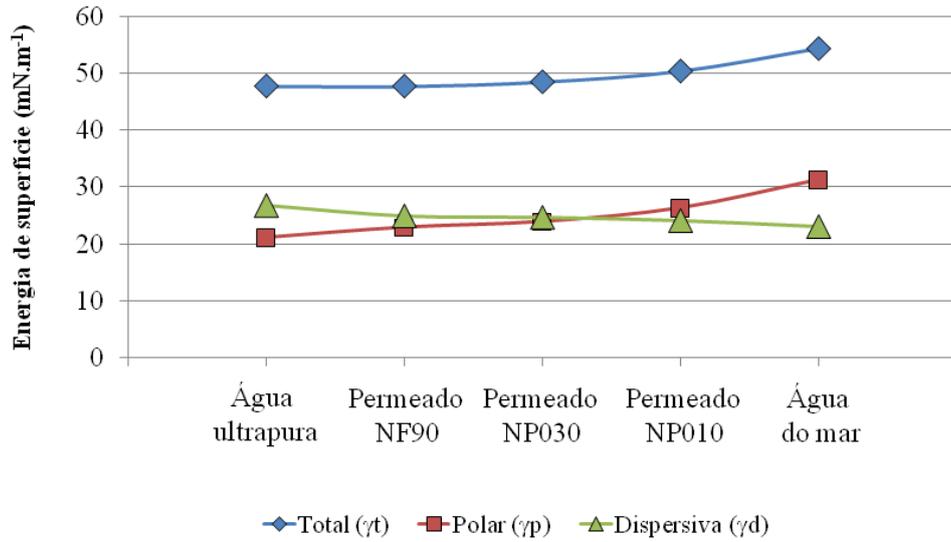


Figura 3.58 – Componentes da Energia de superfície para o arenito Berea.

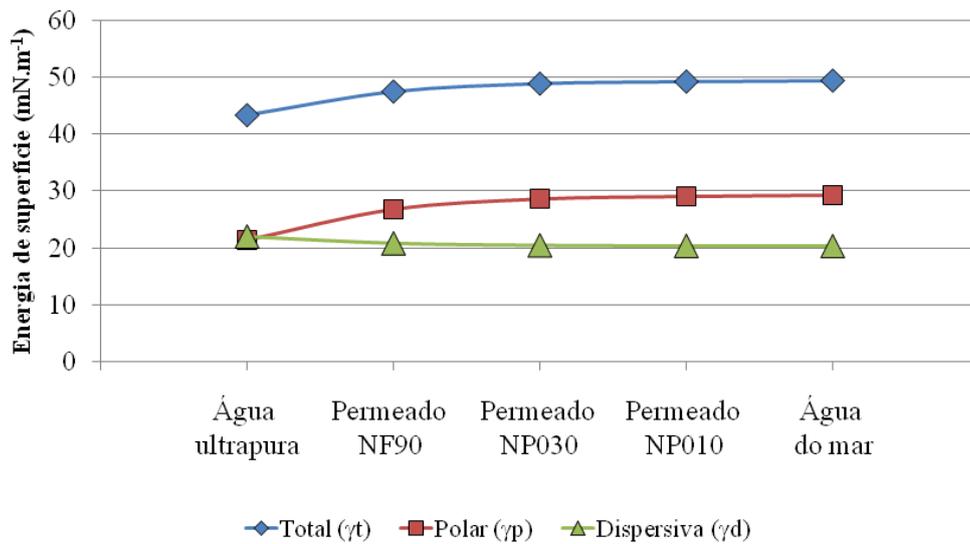


Figura 3.59 - Componentes da Energia de superfície para o quartzo.

A fim de avaliar o caráter *oil-wet* do arenito Berea, a amostra de rocha foi envelhecida em óleo bruto a 60°C por duas semanas. Este processo comumente imita o processo de envelhecimento que a rocha do reservatório sofre quando o óleo bruto migra para ela. Desta forma, este processo pode levar a adsorção de grupos polares, presentes em moléculas de asfaltenos e resinas, sobre a superfície da rocha, deslocando a água, e tornando a rocha *oil-wet*.

Conforme a Figura 3.60 e os resultados da Tabela 3.17, observa-se uma significativa redução da contribuição polar. As moléculas de asfalto e outras orgânicas são caracterizadas principalmente como polares. Contudo, elas se ligam a cadeias hidrofóbicas muito grandes, o que faz comportarem-se como uma superfície hidrofóbica. ARSALAN *et al.* (2016) observou o mesmo comportamento na avaliação da energia livre superficial da calcita com características *oil-wet*. Além disso, a adesão de água em uma superfície com óleo é menor, significando que a fase aquosa tem uma menor tendência a ficar nessas superfícies, dada a menor quantidade de grupos dipolo, e a redução de interações moleculares (KELLER & LUNER, 2000).

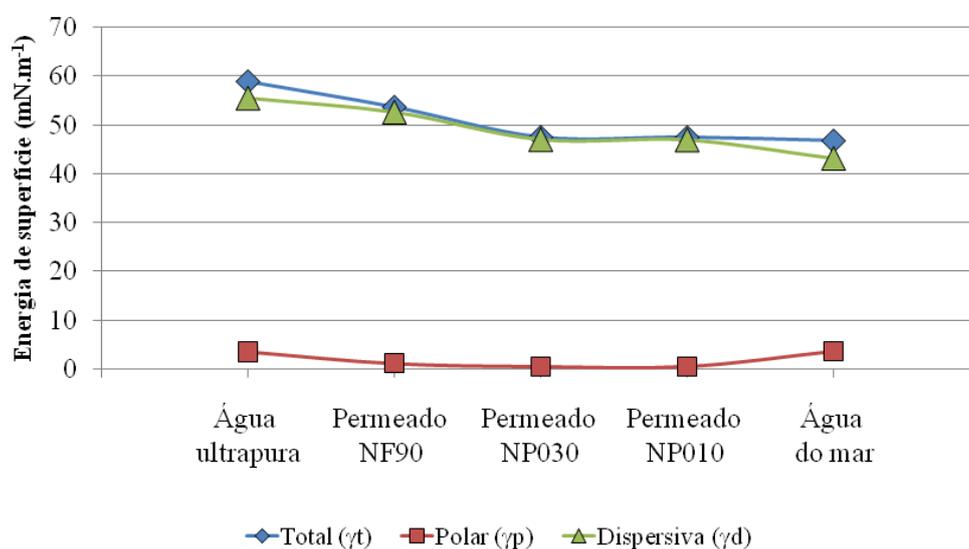


Figura 3.60 - Componentes da Energia de superfície para o arenito Berea envelhecido em óleo bruto.

3.4.4 Interação óleo/soluções aquosas

3.4.4.1 Potencial zeta

O potencial zeta das emulsões do óleo bruto com água do mar sintética, permeados das membranas de NF e água ultrapura foi medido, e os resultados são apresentados na Figura 3.61. Os resultados mostram que a carga na interface óleo/solução aquosa é negativa em baixas forças iônicas, como no permeado da

membrana NF90 e água ultrapura. À medida que a concentração de eletrólitos aumenta, as gotículas de óleo tornam-se progressivamente positivas, como observado para a água do mar e demais permeados.

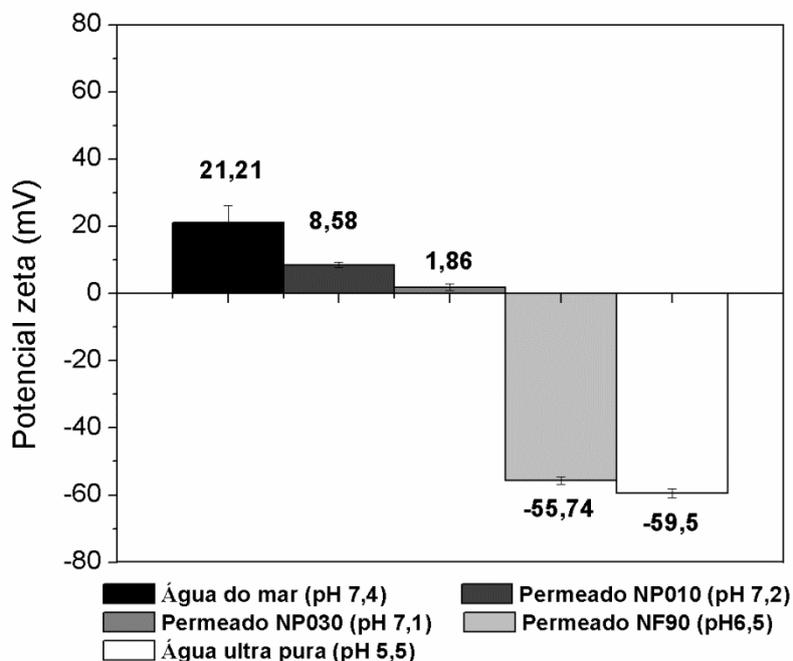


Figura 3.61 – Resultados de potencial zeta da interface óleo bruto/soluções aquosas: água do mar sintética, permeados das membranas de NF e água ultrapura em seus pHs originais.

Também foi avaliado o potencial zeta de emulsões do óleo bruto na presença de concentrações crescentes de NaCl, CaCl₂, MgCl₂ e Na₂SO₄. As concentrações dos sais avaliadas foram escolhidas com base na água do mar sintética e permeados das membranas de NF, conforme Tabela 3.10. Como pode ser observado na Figura 3.62, o tipo de cátion afeta significativamente o potencial zeta na interface. Os íons Na⁺ e SO₄²⁻ resultam em potenciais mais negativos e à medida que aumenta a concentração o potencial zeta fica mais próximo de zero, devido ao efeito de contração da DCE, pois principalmente o cátion Na⁺ e atraído para a interface por forças de Coulombic. Ao contrário, os cátions divalentes Ca²⁺ e Mg²⁺ reduzem o potencial zeta para praticamente nulo, e até inverte o sinal para positivo, no caso do Mg²⁺ na concentração de 1261 mg.L⁻¹.

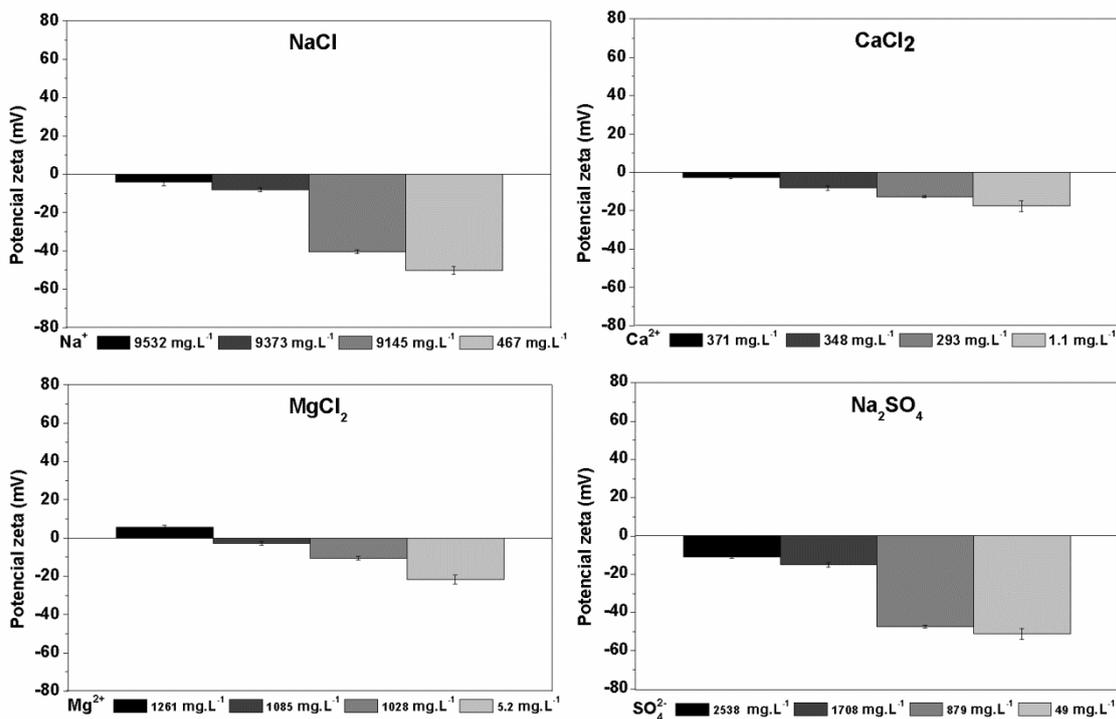


Figura 3.62 - Efeito da concentração de sais no potencial zeta da interface óleo bruto/soluções aquosas.

O óleo bruto possui componentes ativos que migram para a interface com soluções aquosas, formando uma interface carregada eletricamente. Estas cargas elétricas provêm da dissociação de grupos ácidos, principalmente ácido carboxílicos no pH trabalhado nos experimentos (TAKAMURA & CHOW, 1985; FAROOQ, 2013; BRADY & KRUMHANST, 2012). Estes grupos são fortemente negativos, conforme os resultados em interface com a água ultrapura, com a alta magnitude do potencial zeta. Em ausência de eletrólitos, conseqüentemente há ausência de contraíons para a blindagem das cargas interfaciais. Mas vale ressaltar que em pHs mais elevados (acima de p.i.e.) a dissociação de grupos carboxílicos na interface pode ser suprimida pelos íons H⁺, já que são os únicos contraíons no sistema (FAROOQ *et al.*, 2013). Na presença de eletrólitos, os grupos COO⁻ expostos na interface óleo/água podem atrair cátions (Na⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺). Cátions divalentes tem a capacidade de se ligar eletrostaticamente aos grupos carboxílicos e formar complexos interfaciais (COOCa²⁺), caracterizando o surgimento de cargas positivas (BRADY & KRUMHANST, 2012).

3.4.4.2 Tensão interfacial

Outro parâmetro importante na avaliação da interação óleo e soluções aquosas é a tensão interfacial (IFT). A Figura 3.63 mostra a IFT dinâmica entre o óleo bruto e a água do mar sintética, permeados das membranas de NF e água ultrapura. Observa-se que a IFT diminui progressivamente até atingir um valor de equilíbrio após cerca de 10 minutos.

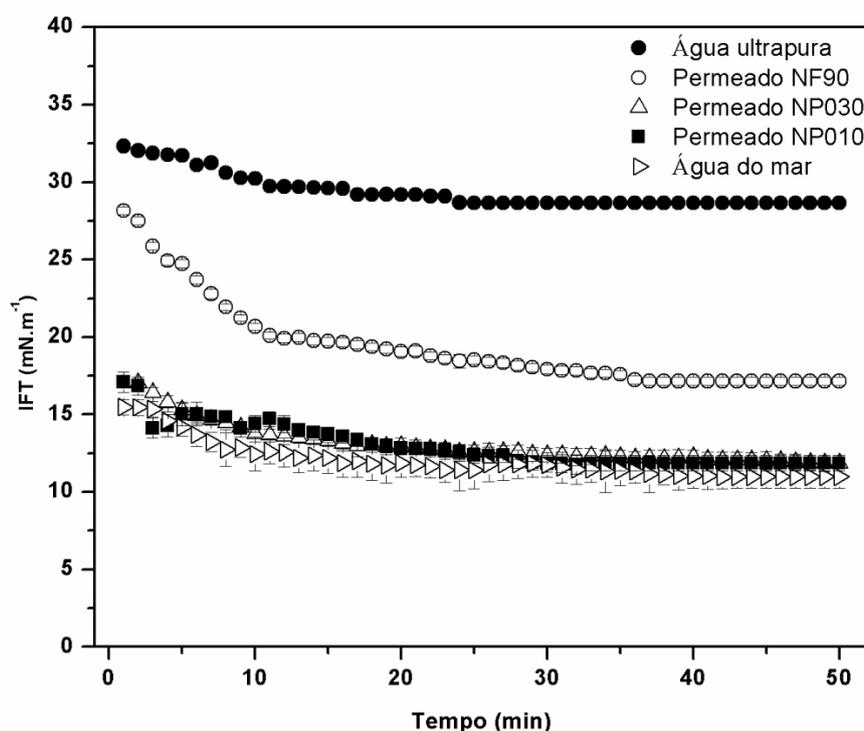


Figura 3.63 – IFT dinâmica entre o óleo bruto e a água do mar sintética, permeado das membranas de NF e água ultrapura.

Conforme já discutido, a maioria das frações polares do óleo bruto contém componentes ácidos e básicos. No pH das soluções, os componentes ácidos se acumulam na interface e dissociam, criando uma interface carregada eletricamente (FAROOQ *et al.*, 2013). Desta forma, a relação dinâmica observada antes do equilíbrio é causada pela migração dos componentes ativos para a interface, reorientação da interface, além da troca e reações com componentes da solução, como por exemplo, os eletrólitos atraídos pelas cargas elétricas, conforme já visto nos resultados de potencial zeta (JERIBI *et al.*, 2002). Em presença de asfaltenos, alguns autores sugerem que após

a rápida difusão destes componentes na interface, há uma longa reorganização com formação de multicamadas (POTEAU & ARGILLIER, 2005; FREER & RADKE, 2004; BAUGET *et al.*, 2001; JERIBI *et al.*, 2002). Muitos grupos têm investigado estes fenômenos e diferentes interpretações têm sido propostas (FAROOQ *et al.*, 2013).

Após considerar um período de equilíbrio de 10 minutos, os resultados de IFT foram resumidos na Tabela 3.18 e Figuras 3.64 e 3.65. A Tabela 3.18 também apresenta resultados de tensão superficial do óleo bruto e das soluções aquosas. Pode-se observar que a IFT diminui com o aumento da salinidade, isto é, água ultrapura > permeado NF90 > permeado NP030 > permeado NP010 > água do mar, que pode estar relacionada com o aumento da interação entre a água e óleo ocasionado pela concentração de sais na interface água/óleo.

Tabela 3.18 – Resultados de IFT do óleo bruto/soluções aquosas e tensão superficial do óleo bruto e das soluções aquosas.

Soluções aquosas	IFT (mN.m ⁻¹)	Erro	Tensão superficial (mN.m ⁻¹)	Erro
Óleo bruto	-	-	28,35	0,33
Água ultrapura	30,21	0,18	72,47	0,24
Permeado NF90	28,15	0,25	72,66	0,19
Permeado NP030	17,21	0,31	72,91	0,12
Permeado NP010	17,07	0,66	73,12	0,50
Água do mar	15,48	0,52	73,91	0,06

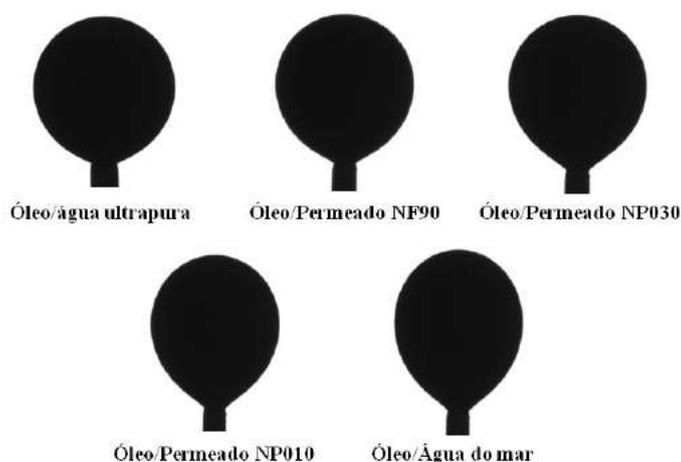


Figura 3.64 – Imagens das gotas de óleo formadas nas soluções aquosas analisadas.

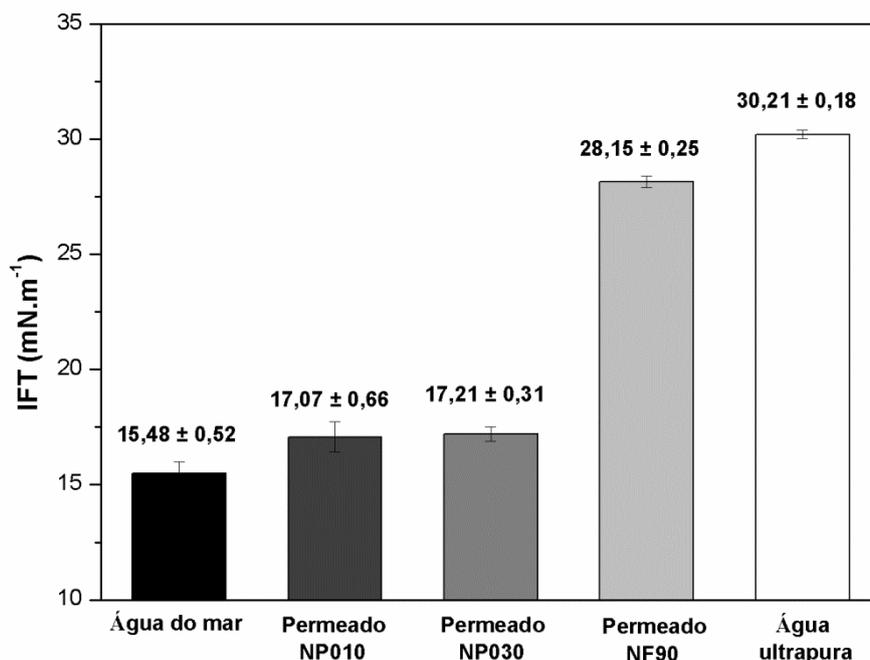


Figura 3.65 - IFT do óleo bruto com água do mar sintética, permeados das membranas de NF e água ultrapura.

Um grande número de estudos tem se dedicado a determinar os mecanismos de interação na interface óleo/soluções aquosas e os resultados sugerem que as propriedades interfaciais são governadas pela concentração interfacial dos componentes ativos, o pH da fase aquosa e a valência dos cátions da solução aquosa (SPILDO & HØILAND, 1999; BRANDAL & SJOBLUM, 2005; HAVRE *et al.*, 2002; BRANDAL *et al.*, 2006; BRANDAL *et al.*, 2004; NORDGARD *et al.*, 2009). Foi previamente verificado nos resultados de potencial zeta, que a interface óleo/água é carregada negativamente, devido a dissociação de ácidos carboxílicos presentes em asfaltenos e resinas. À medida que aumenta a força iônica, os cátions divalentes são atraídos para a interface carregada negativamente e blindam as cargas, provocando a redução da IFT. Além disso, quanto maior a força iônica, maior o pH observado, o que leva ao aumento da dissociação dos componentes ácidos (FAROOQ *et al.*, 2013). Existem outras hipóteses para a redução da IFT em salinidades mais elevadas. O aumento da força iônica pode aumentar o coeficiente de atividade dos asfaltenos, promovendo maiores adsorções e reduzindo a IFT. Além disso, a concentração de sal pode melhorar a adsorção destes agentes do óleo na interface e também alterar a distribuição de agentes ativos na interface (MCLEAN & KILPATRICK, 1997; SCHILDBERG *et al.*, 1995; MOHAMED *et al.*, 1999; RASTEGARI *et al.*, 2004).

O efeito da concentração dos íons Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} (concentração em que se apresentam nas soluções aquosas sintéticas) sobre a IFT foi avaliado e é apresentado na Figura 3.66. Os cátions monovalentes (Na^+) tiveram um efeito mais pronunciado na redução da IFT do que os íons divalentes, uma vez que estão presentes em maiores concentrações nessas soluções. Íons Na^+ possuem uma interação muito fraca com os sítios ácidos dissociados (FAROOQ *et al.*, 2013). Conseqüentemente, seu efeito maior é na dissociação dos grupos ácidos na interface. Esses resultados indicam que altas concentrações dos íons Na^+ comprimem a DCE da interface e resulta em maior blindagem da repulsão entre as cargas negativas, causando o maior acúmulo de componentes ativos na interface, que se manifesta na redução da IFT. Conforme dito anteriormente, a adição de sais no sistema pode alterar a distribuição dos componentes ativos do óleo (surfactantes naturais como asfaltenos e resinas) na interface devido os efeitos eletrostáticos e conseqüentemente as mudanças nos valores da IFT (LASHKARBOLLOKI *et al.*, 2014).

Com relação aos íons divalentes, já se sabe os íons Mg^{2+} e Ca^{2+} podem interagir com os componentes orgânicos polares dissociados na interface carregada, produzindo complexos iônicos (ANDERSON, 1986). Ocorre, então, uma alteração das cargas na interface óleo/água, formando filmes mais estáveis, a medida que a concentração aumenta, comprimindo a DCE e enfraquecendo a repulsão eletrostática entre as moléculas polares do óleo, e conseqüentemente, reduzindo a IFT (LASHKARBOLLOKI *et al.*, 2014). Em altas concentrações, a solubilidade dos componentes orgânicos do óleo na solução aquosa é reduzida, conhecido como efeito *salting out*. Esta tendência observada pode estar relacionada com o fato de que os componentes orgânicos polares dos surfactantes naturais (asfalteno e resina) reagem com os íons divalentes produzindo complexos iônicos (AUSTAD *et al.*, 2013; HU *et al.*, 2010) que se dissolvem mais facilmente na fase aquosa e portanto reduzem ainda mais os valores de IFT. Já o ânion SO_4^{2-} tem carga negativa como o óleo e portanto, ao adsorver, promove um aumento da carga efetiva do óleo, levando a uma menor redução da IFT. Estes resultados corroboram com os resultados de potencial zeta.

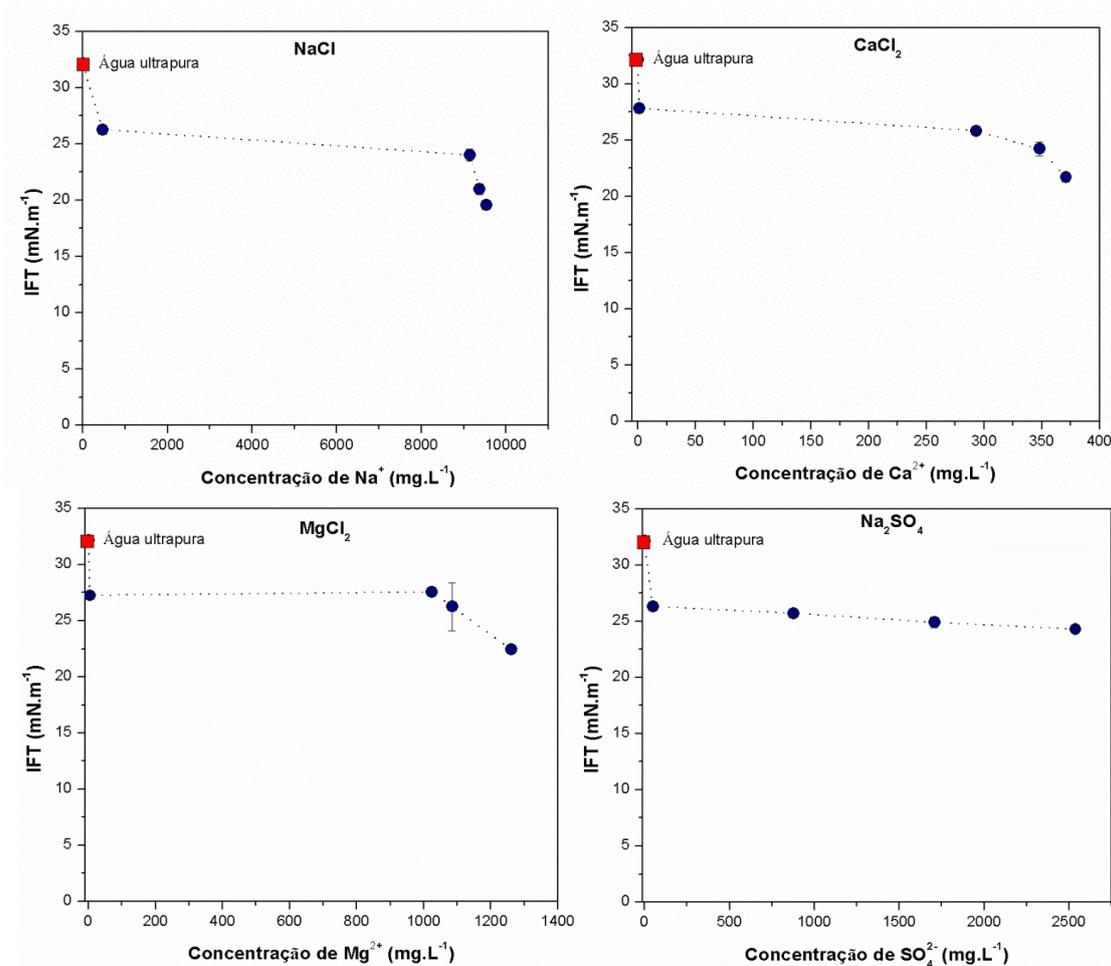


Figura 3.66 – IFT do óleo bruto com diferentes soluções eletrolíticas. A concentração dos íons Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} foram escolhidas com base na água do mar sintética e permeados das membranas de NF, conforme Tabela 3.10

3.4.5 Interação óleo/rocha/soluções aquosas

A molhabilidade é resultado das interações trifásicas entre a rocha, óleo e água. A composição iônica da água influencia as interações iônicas nas interfaces óleo/água e sólido/água. Desta forma, o efeito da composição iônica e salinidade na molhabilidade do arenito Berea e quartzo foi testada e medida pela técnica de ângulo de contato para o óleo bruto sobre as amostras sólidas na presença da fase aquosa. O principal objetivo é investigar a alteração da molhabilidade pela mudança da salinidade e composição da água e sua relação com a recuperação de petróleo. Nos experimentos, gotas de óleo foram colocadas em contato com as superfícies sólidas imersas na solução aquosa e as imagens foram coletadas alguns minutos após a gota de óleo ser introduzida na superfície plana. O pH das soluções aquosas não foi manipulado e encontra-se na

Tabela 3.10. Todos os experimentos foram realizados em temperatura e pressão ambiente.

A Figura 3.67 mostra as imagens das gotas de óleo sobre a superfície do arenito Berea em água do mar sintética, permeados das membranas de NF e água ultrapura. As pequenas diferenças entre os ângulos de contato da direita e da esquerda confirmam a homogeneidade e ausência de rugosidade da superfície de arenito Berea empregado. Os resultados demonstram que a redução da salinidade da água melhora a molhabilidade da rocha pela água (*water-wet*).

A água com salinidade mais alta (água do mar) produziu um ângulo de contato do óleo mais baixo, igual a 116° , o que indica um sistema *oil-wet*. Por outro lado, a água com baixa salinidade (água ultrapura e permeado da NF90) tornou o sistema mais *water-wet*. Os ângulos de contato foram medidos por 30 minutos, como pode ser observado na Figura 3.68. Não se observa grandes variações nos valores do ângulo. Isto pode ser atribuído ao estável filme de água entre a superfície da rocha e os fluidos, comprovando que nos primeiros minutos de testes, as gotas formadas já estavam em equilíbrio (XU *et al.*, 2006).

A alteração da molhabilidade nas soluções aquosas com baixa salinidade demonstra que o filme de água na superfície do arenito Berea, foi estável e não permitiu a aderência ou espalhamento da gota de óleo na superfície, principalmente devido às forças de repulsão entre as interfaces óleo/água e rocha/água. Conforme os resultados de potencial zeta, nas condições de baixa salinidade, estas interfaces apresentam alta magnitude da carga negativa. De forma contrária, nas soluções com alta salinidade, o filme de água foi instável devido as forças de repulsão mais fracas ou maiores forças atrativas entre as interfaces óleo/água e rocha/água, permitindo a aderência da gota de óleo na superfície do arenito. Isto prova que a expansão da DCE tem significativo impacto na alteração da molhabilidade da rocha.

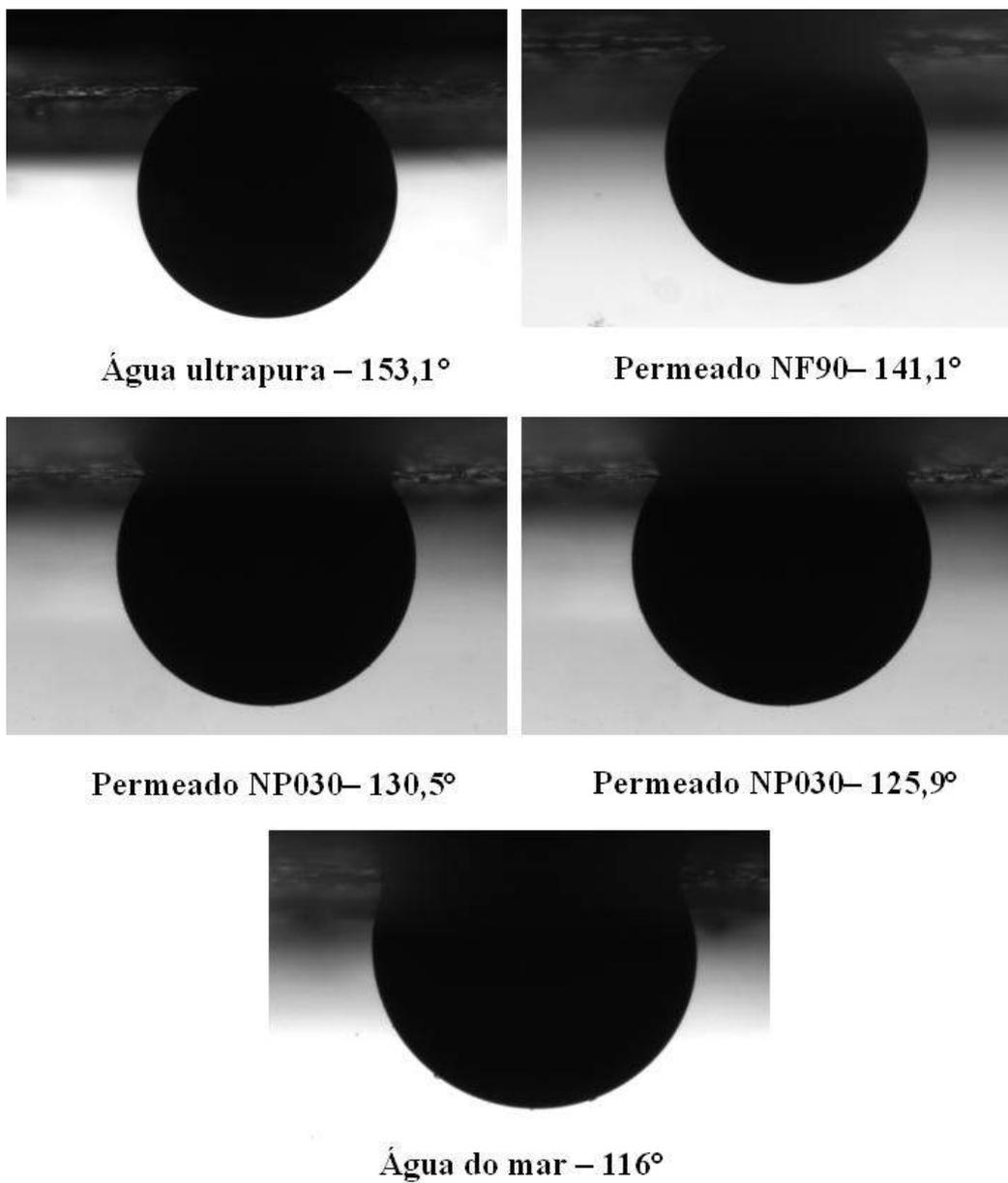


Figura 3.67 – Fotografia de uma gota de óleo sobre o arenito Berea em função da composição da água. O valor do ângulo de contato do óleo também é mostrado.

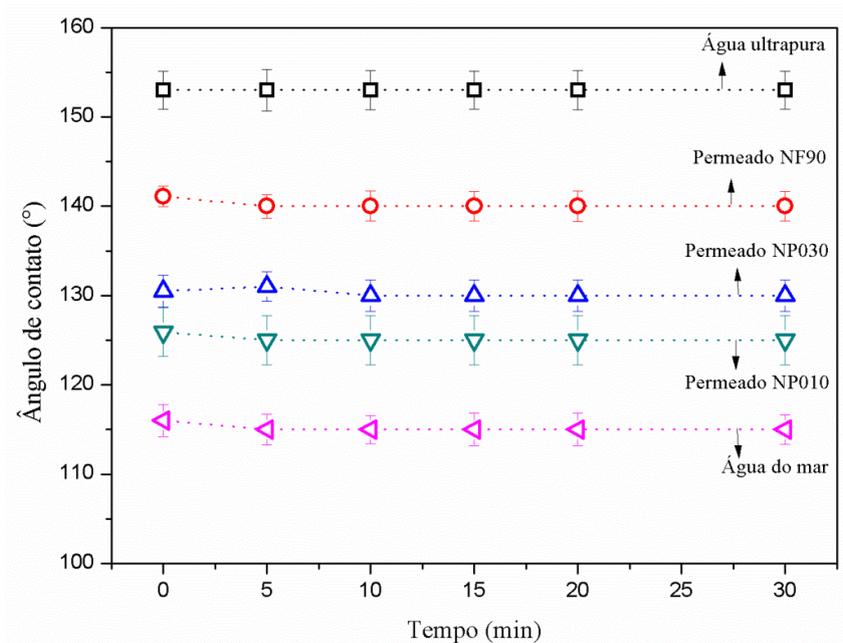


Figura 3.68 – Resultados das medidas de ângulo de contato dinâmico do sistema óleo/arenito Berea/soluções aquosas.

Na Figura 3.69 são apresentadas as imagens dos ângulos de contato do óleo bruto em quartzo nas diferentes soluções iônicas. Observa-se mesma tendência observada para o arenito Berea, já que os dois tipos de rochas são compostos principalmente de SiO_2 . As diferenças podem estar relacionadas a presença de minerais de argila no arenito Berea, já que o quartzo é isento destes componentes.

O efeito dos íons Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} (concentração em que se apresentam nas soluções aquosas sintéticas) sobre o ângulo de contato foi avaliado e é apresentado na Figura 3.70. Esta comparação mostra o impacto de cada íon na molhabilidade do arenito Berea. Observa-se que a molhabilidade é fortemente dependente da concentração destes íons. À medida que aumenta a concentração, há uma alteração da molhabilidade no sentido *oil-wet*, ou seja, o óleo ocupa uma maior área na superfície e adere mais na rocha. Já em baixas concentrações, este efeito é mais expressivo em presença de cátions divalentes. Outros autores também relataram alterações de molhabilidade semelhantes por íons divalentes em sistemas rocha/óleo/soluções aquosas (ANDERSON, 1986; BUCKLEY *et al.*, 1998).

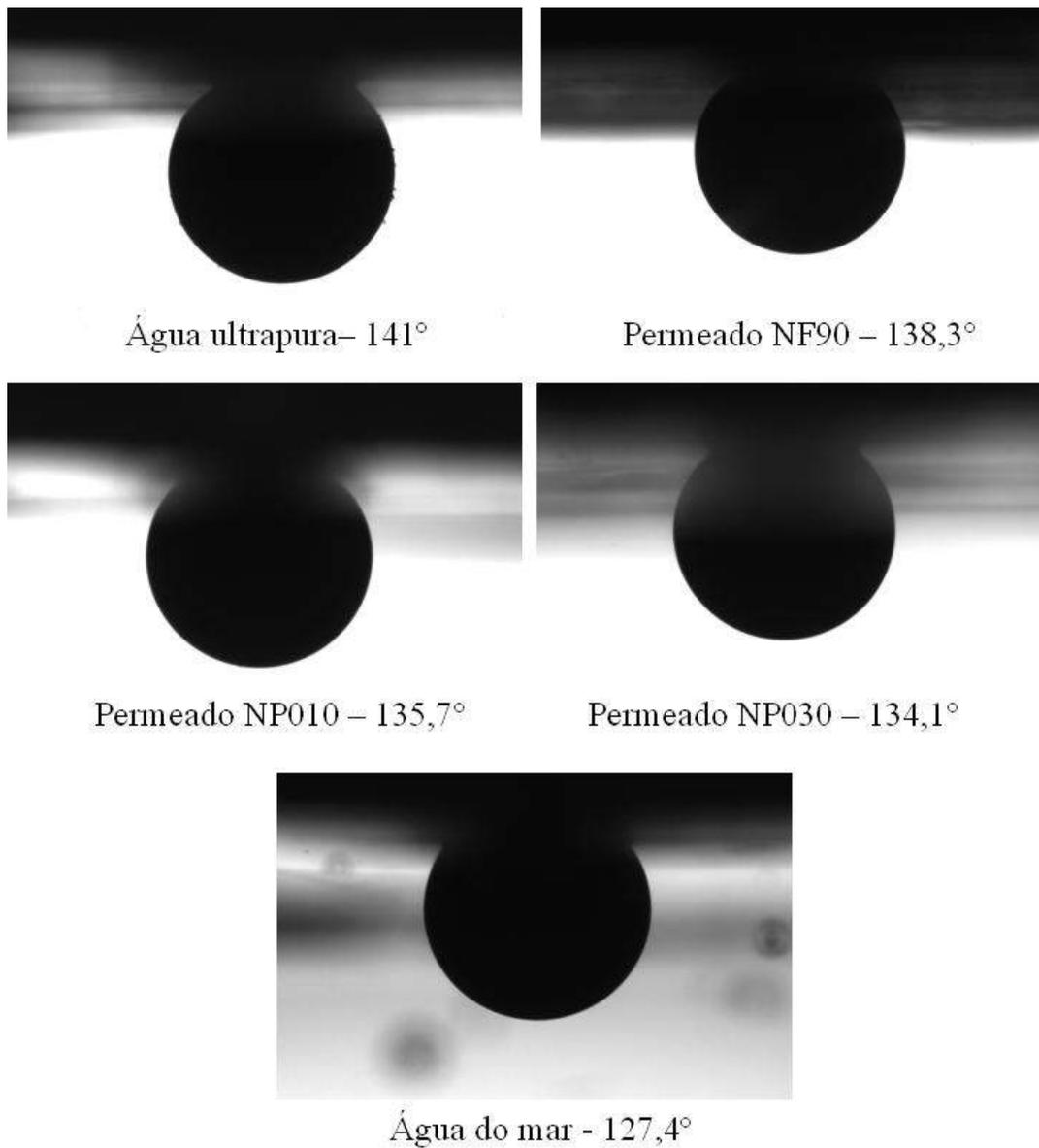


Figura 3.69 - Fotografia de uma gota de óleo sobre o quartzo em função da composição da água. O valor do ângulo de contato do óleo também é mostrado.

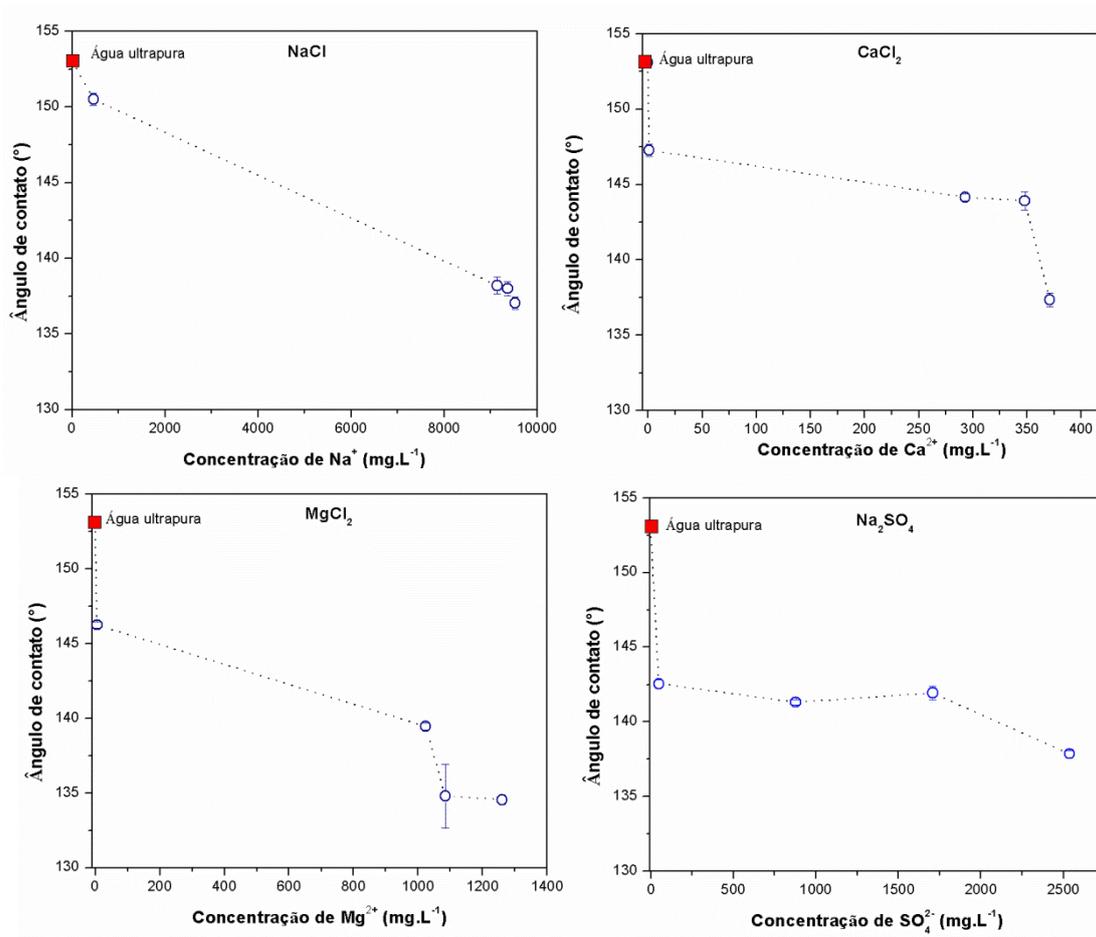
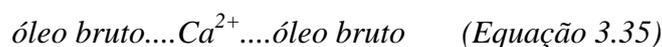


Figura 3.70 – Medidas de ângulo de contato do sistema óleo/arenito Berea e soluções aquosas. A concentração dos íons Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e SO₄²⁻ foram escolhidas com base na água do mar sintética e permeados das membranas de NF, conforme Tabela 3.10

Cátions divalentes como Ca²⁺ e Mg²⁺ além de contribuírem para a contração da DCE, resultam em dois mecanismos que alteram a molhabilidade para *oil-wet*. Quando estes cátions estão presentes, várias interações podem ocorrer incluindo (ANDERSON, 1986; LIU & BUCKLEY, 1997; BUCKLEY *et al.*, 1998):



As duas primeiras interações podem limitar a alteração da molhabilidade, não permitindo a interação da água com as interfaces. Enquanto que a última interação

poderia promover redução da molhabilidade e, conseqüentemente, dificultar a recuperação do óleo. Cátions divalentes como Ca^{2+} e Mg^{2+} resultam em cargas positivas na superfície da rocha. Por interação iônica na interface óleo/solução, estes íons se ligam aos grupos carboxílicos do óleo que estão carregados negativamente formando complexos e forçando os componentes do óleo a se ligarem na superfície da rocha ou podendo ser adsorvidos na superfície (BUCKLEY *et al.*, 1998; LASHKARBOLOOK *et al.*, 2014). Outro efeito concomitante seria o efeito conhecido como *salting out*. A presença de íons divalentes torna os materiais orgânicos mais solúveis na fase oleosa e aumenta a tendência destes materiais em aderir à superfície sólida (STANDAL *et al.*, 1999). Nesse sentido, o NaCl altera a molhabilidade a medida que a concentração aumenta devido os efeitos de contração da DCE, enquanto que os íons divalentes, devido os efeitos de contração da DCE e efeitos de interação iônica, influenciam ligeiramente a molhabilidade para uma condição mais *oil-wet*.

Estas cargas positivas reduzem a magnitude das forças repulsivas nas interfaces óleo/água e rocha/água, pela contração da DCE, conforme verificados pelos resultados de potencial zeta. Além disso, cátions divalentes se ligam e aderem à rocha, tornando o sistema *oil-wet*. Foi o que se observou nas soluções aquosas com alta salinidade (água do mar, permeados das membranas NP010 e NP030), dada também a alta concentração de cátions divalentes.

3.4.6 Avaliação da eficiência de recuperação

Experimentos de embebição espontânea foram realizados com as soluções aquosas de água do mar sintética, permeados das membranas de NF e água ultrapura, com o intuito de verificar como a alteração da molhabilidade no arenito Berea influencia na recuperação do petróleo. A Figura 3.71 apresenta as fotos dos experimentos de embebição espontânea após 120 dias de testes a 60°C.

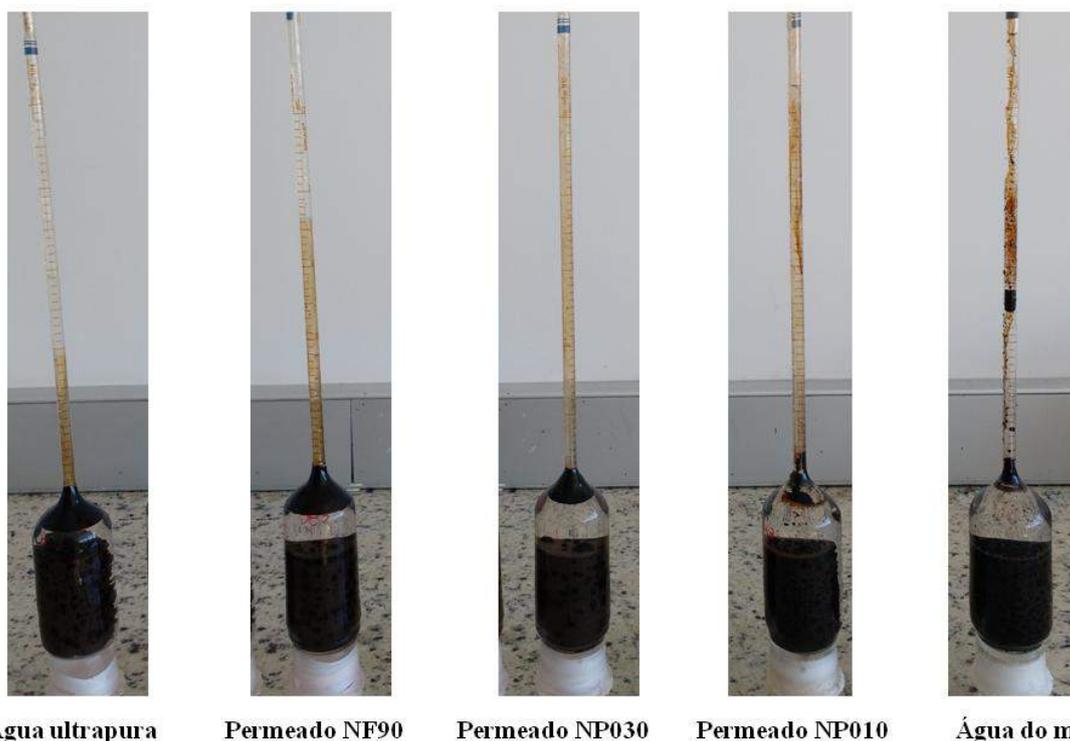


Figura 3.71 - Experimentos de embebição espontânea nas soluções aquosas com diferentes composições após 120 dias à 60°C.

A Figura 3.72 mostra o óleo recuperado em função do tempo para os experimentos de embebição espontânea para a água do mar sintética, permeados das membranas de NF e água ultrapura. A maior recuperação de óleo foi observada com o permeado da NF90 e água ultrapura, atingindo cerca de 60% em 40 dias. Em contrapartida, as menores recuperações foram observadas para a água do mar e o permeado da NP010, que alcançaram cerca de 20% e 18% em 40 dias, respectivamente. A Tabela 3.19 apresenta os principais resultados na literatura de testes de embebição espontânea em arenitos Berea, empregando diferentes soluções salinas.

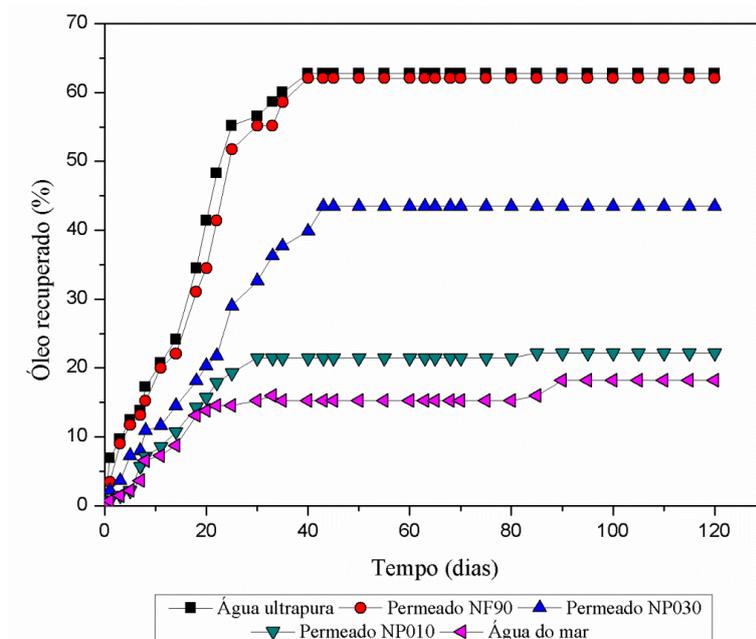


Figura 3.72 – Recuperação de petróleo por embebição espontânea.

Tabela 3.19 – Resultados recentes de experimentos de embebição espontânea reportados na literatura para o arenito Berea em diferentes soluções aquosas.

Solução aquosa	Temperatura (°C)	NA óleo (mg KOH.g ⁻¹)	Adicional %OOIP	Referência
Água ultrapura			15,9	
Solução 0,05 mol.L ⁻¹ NaCl			8,8	
Solução 1,72 mol.L ⁻¹ NaCl	45	0,4	4,2	HUA <i>et al.</i> , 2016
Solução 0,017 mol.L ⁻¹ CaCl ₂			3,1	
Solução 0,0573 mol.L ⁻¹ CaCl ₂			-	
Solução 1,14 mol.L ⁻¹ CaCl ₂			-	
Solução 240 mg.L ⁻¹ NaCl	60	-	60	LIGTHELM <i>et al.</i> , 2009
Solução 240 mg.L ⁻¹ CaCl ₂			55	
Solução 240 mg.L ⁻¹ MgCl ₂			55	
Solução 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl	70	0,19	60	SUIJKERBUI JK <i>et al.</i> , 2012
Solução 0,1 mol.L ⁻¹ CaCl ₂			43	
Solução 0,1 mol.L ⁻¹ MgCl ₂			55	
Solução 0,01 mol.L ⁻¹ NaCl			60	
Solução 0,01 mol.L ⁻¹ CaCl ₂			58	
Solução 0,01 mol.L ⁻¹ MgCl ₂			53	
Água ultrapura	60	0,47	63	Este trabalho
Água do mar			18	
Permeado NF90			60	
Permeado NP010			23	
Permeado NP030			43	

Para os experimentos de embebição, foram calculados o número macroscópico inverso de Bond (N_B^{-1}), que é definido como a razão entre as forças capilares e forças gravitacionais. Esta relação é dada por (KATHEL & MOHANTY, 2013):

$$N_B^{-1} = \frac{\sigma \sqrt{\frac{\varphi}{k}}}{\Delta\rho g H} \quad (\text{Equação 3.38})$$

Onde σ é a IFT, φ é a porosidade, k é a permeabilidade, $\Delta\rho$ é a diferença de densidade, e H é a altura do afloramento. Os resultados estão listados na Tabela 3.20.

SCHECHTER *et al.* (1994) definem que para $N_B^{-1} > 5$ o fluxo será dominado pelas forças capilares, enquanto que para um $N_B^{-1} < 1$ o fluxo é dominado pelas forças gravitacionais. Para $1 < N_B^{-1} < 5$, tanto as forças gravitacionais como as capilares são dominantes. Portanto, os resultados da Tabela 3.20 mostram claramente que as forças capilares excedem as forças gravitacionais. Conforme a Figura 3.73, observa-se que o óleo sai tanto pela parte superior, como pelas laterais, sugerindo que o mecanismo de embebição dominante é a embebição contra-corrente devido o gradiente de pressão capilar causado pela alteração da molhabilidade. Nos sistemas com alterações no sentido de maiores recuperações de petróleo, observaram-se altas forças capilares devido aos altos N_B^{-1} . Altos números implicam melhor embebição do meio no afloramento.

Tabela 3.20 – Propriedades dos afloramentos de Arenito Berea e resultados dos experimentos de embebição espontânea.

Afloramento *	H (cm)	σ (%)	k (mD)	Solução aquosa	IFT (N.m ⁻¹)	R (%)	N_B^{-1}
C-1	6.76	18.50	146	Água ultrapura	30,21	62,76	100,77
C-2	6.72	18.70	128	NF90	28,15	62,07	104,36
C-3	6.80	18.00	135	NP030	17,21	43,48	53,45
C-4	6.77	18.00	134	NP010	17,07	21,43	47,42
C-5	6.70	17.90	135	Água do mar	15,48	18,19	3,36

*Saturação inicial de água – 0%; H = altura do afloramento; σ = porosidade; k = permeabilidade; R = recuperação do petróleo.



Figura 3.73 – Gotas de óleo na superfície externa do afloramento de arenito Berea durante experimento de embebição espontânea na solução do permeado da membrana NF90.

3.4.6.1 Discussão sobre os mecanismos envolvidos

Medidas do pH das soluções aquosas após os testes de embebição espontânea revelaram que não houve significativas mudanças no pH, conforme a Tabela 3.21. MCGUIRE *et al.* (2005) e AUSTAD *et al.* (2010) quando propuseram o mecanismo químico para o efeito da água de baixa salinidade nas maiores recuperações do petróleo, suportaram a hipótese de um aumento do pH após os testes de embebição, verificando mudanças do pH 7 para o pH 10 (AKSULU *et al.*, 2012). Ao contrário, nos experimentos realizados, não foram observados significativas mudanças no pH, o que não suporta esta hipótese.

Tabela 3.21 – Medidas de pH das soluções aquosas antes e após 120 dias para os testes de embebição espontânea.

Afloramento	Solução aquosa	pH antes	pH depois
C-1	Água ultrapura	5,5	5,6
C-2	NF90	6,5	6,7
C-3	NP030	7,1	7,0
C-4	NP010	7,2	7,5
C-5	Água do mar	7,4	7,5

Além disso, análises em FTIR do óleo bruto foram realizadas de modo a determinar a presença de caulinita após os testes de embebição espontânea, conforme resultados da Figura 3.74. TANG & MORROW (1999) observaram a presença de partículas de argila para o óleo em amostras de arenito Berea contendo caulinita, após os testes de embebição. Os seus resultados suportaram a hipótese de liberação de partículas de argila como resultado da injeção de água de baixa salinidade e consequente aumento da recuperação. Nos espectros FTIR (Figura 3.74) não foi possível identificar a presença da caulinita, dada a inexistência de bandas de absorção características, o que a princípio não caracteriza o envolvimento com este mecanismo.

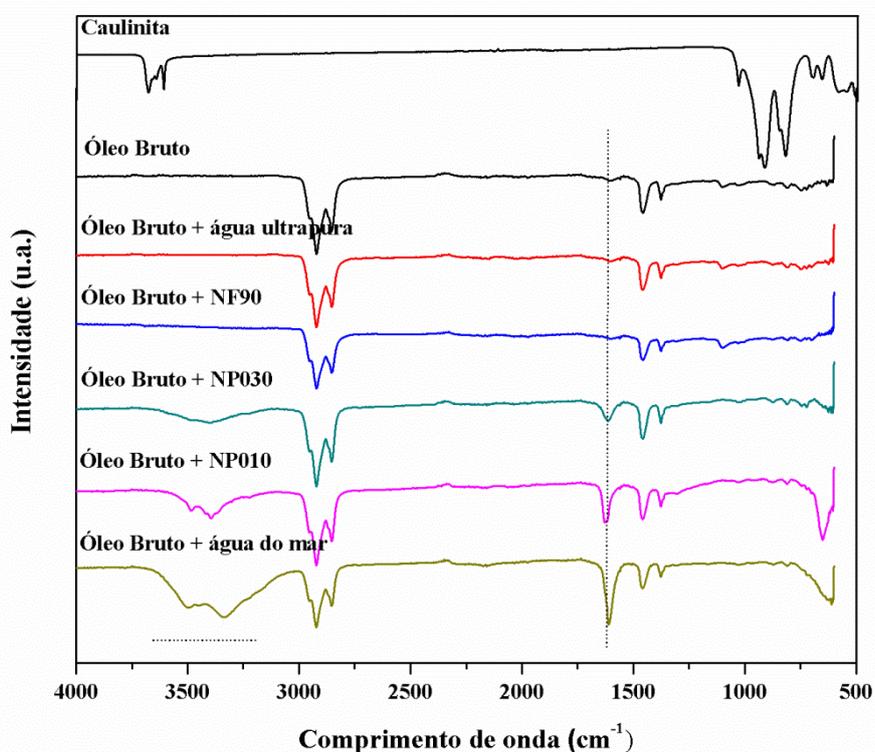


Figura 3.74 – Espectros de FTIR das amostras de óleo bruto após os testes de embebição espontânea por 120 dias.

Em contrapartida, os resultados confirmam o pressuposto de que a redução da salinidade provoca a expansão da DCE, sendo responsável pelas maiores recuperações. O aumento das forças de repulsão entre as interfaces óleo/água e rocha/água com cargas elétricas negativas e, portanto, a injeção de água com baixa salinidade cria uma condição de molhabilidade *water-wet*, favorável à embebição de água e maiores taxas de recuperação de óleo. Enquanto que águas com alta salinidade e presença de íons

divalentes (água do mar e permeados NP010 e NP030) tornam a superfície do arenito *oil-wet* e menores recuperações são observadas. Os resultados dos espectros FTIR da Figura 3.74 mostram que à medida que aumenta a concentração de cátions divalentes, há um aumento significativo das bandas em 3358 a 3411 cm^{-1} (O-H) dada a presença de água. Além disso, o aumento da banda em 1620 cm^{-1} , sugere a interação das moléculas polares com os cátions metálicos (QI *et al.*, 2013). Por sua vez, os cátions metálicos multivalentes podem atuar como pontes entre os ácidos carboxílicos presentes na fase oleosa e na superfície da rocha (BUCKLEY & LIU, 1998; LAGER *et al.*, 2006; ALOTAIBI *et al.*, 2011; QI *et al.*, 2013) interferindo na molhabilidade da superfície da rocha. A Figura 3.75 ilustra estes mecanismos. A capacidade de soluções aquosas com elevada concentração de cátions divalentes para criar estado *oil-wet* é consistente com outros resultados de embebição espontânea na literatura, como de TANG *et al.* (1997), MCGUIRE *et al.* (2005), LIGTHELM *et al.* (2009) e HUA *et al.* (2016). Desta forma, os resultados corroboram as conclusões observadas nos experimentos de ângulo de contato e potencial zeta.

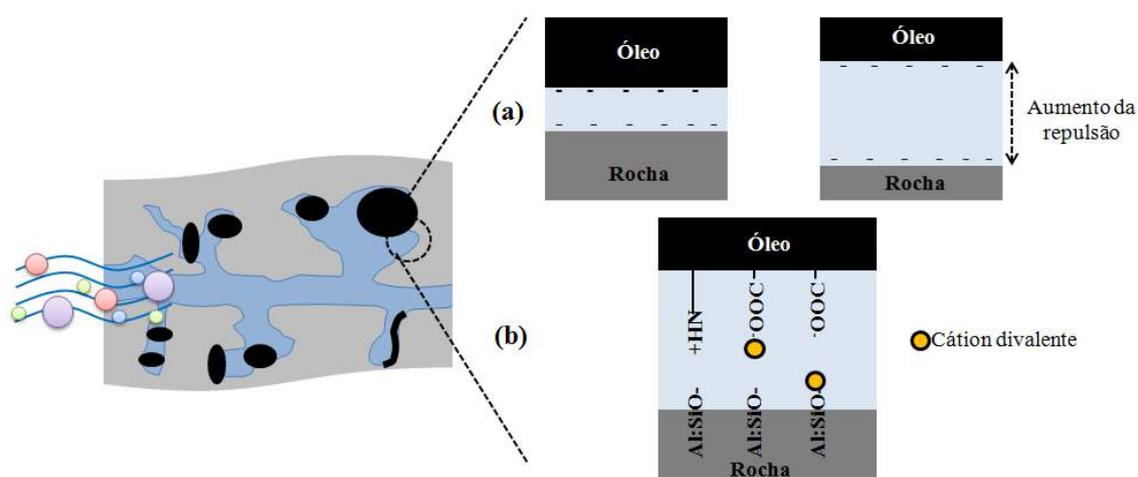


Figura 3.75 – Representação da estabilidade da película de água entre a fase de óleo e a superfície do arenito Berea/caulinita. (a) Expansão da DCE em condições de água com baixa salinidade e (b) interação de grupos funcionais do óleo com cátions divalentes, principalmente em condições de água com alta salinidade.

3.5 Conclusões

Neste capítulo foi demonstrada a possibilidade de aumentar a recuperação do óleo através da alteração da salinidade e da composição iônica da água de injeção utilizando o processo de nanofiltração. Desta forma, as principais conclusões são:

(1) A composição da água de injeção tem um impacto significativo sobre o potencial zeta da rocha e do petróleo. O potencial eletrocinético nas interfaces água/rocha e água / óleo foi negativo em água de baixa salinidade e positivo ou próximo de nulo para água de alta salinidade contendo cátions divalentes. Além disso, a adsorção de cátions divalentes ocorre na presença de altas concentrações de íons e aumenta as interações atrativas entre o óleo e a rocha.

(2) A tensão interfacial foi afetada pelo tipo e concentração de íons em água, consequentemente afetando o desprendimento de óleo da superfície da rocha. A presença de íons Na^+ aumentou a extensão da dissociação interfacial de componentes ácidos, o que aumenta a repulsão eletrostática, enquanto a presença de cátions divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+}) causa complexação com os ácidos dissociados presentes no óleo.

(3) As medições do ângulo de contato também confirmam que a molhabilidade das rochas de arenito é melhorada em água de baixa salinidade, para uma condição mais *water-wet*, consequentemente, melhorando a recuperação do óleo. Em alta salinidade, cátions divalentes interagem com a interface óleo/água e óleo/rocha, sendo responsáveis pela modificação da molhabilidade no sentido de aumento da condição *oil wet*. Estes resultados de potencial zeta e as medições de ângulo de contato sugerem que a expansão da DCE é o mecanismo dominante que controla a recuperação de petróleo na rocha de arenito na injeção de água com baixa salinidade.

(4) Experimentos de embebição espontânea confirmam que o afloramento se torna gradualmente mais *water-wet* à medida que a salinidade da solução aquosa diminui. Os resultados de embebição em solução aquosa mostraram que a recuperação de óleo aumentou de 18% para 63% quando a salinidade da solução aquosa foi reduzida da água do mar para o permeado da membrana NF90.

4. CAPÍTULO 4 – AVALIAÇÃO ECONÔMICA PRELIMINAR

Com os dados obtidos nesta tese e em avaliações disponíveis na literatura, este capítulo apresenta uma análise econômica preliminar do processo proposto para formulação de água de injeção a partir da água do mar empregando membranas de nanofiltração. Primeiramente será apresentada uma breve introdução e revisão bibliográfica, seguida da metodologia empregada para a análise econômica e dos resultados. Os métodos de valor presente líquido e taxa interna de retorno serão empregados na avaliação do processo proposto. A seguir, os resultados serão apresentados e discutidos.

4.1 Introdução

Os custos da exploração/produção de petróleo têm aumentado significativamente, devido às descobertas de reservas localizadas a longas distâncias no mar (superiores a 300 km da costa) e em águas mais profundas (em torno de 2.000 m). O custo associado com a perfuração de um poço varia de US\$ 100 a US\$ 300 milhões de dólares, enquanto que o custo de uma unidade flutuante (FPSO - *Floating Production Storage and Offloading*) gira em torno de 2 bilhões de dólares (BOCZKOWSKI *et al.*, 2015). Desta forma, há um grande interesse pelo setor de óleo e gás no sentido de maximizar o retorno do investimento e em aumentar a produção nos reservatórios já existentes.

Com o grande volume de água usada no processo de exploração, o interesse em relação à água tem se voltado não apenas para o campo operacional, mas também estratégico nas operações de recuperação. No Brasil, em poços *offshore*, o volume de água injetado excede os 1.500.000 bbl.dia⁻¹ e até o fim de 2006 em torno de 3.200.000 bbl.dia⁻¹ de água haviam sido injetados (SOUZA *et al.*, 2005).

Na maioria dos casos, estas operações não levam em conta o significativo impacto que a água pode ter na recuperação do óleo e nos custos de produção. Historicamente, a única preocupação em relação à composição da água de injeção, é a remoção do íon sulfato, constituindo as URS empregando membranas de NF (HENTHORNE *et al.*, 2011). Até o final de 2008, mais de 44 sistemas de URS haviam sido instalados em todo o mundo, com capacidade cumulativa em torno de 8 milhões de barris de água por dia (REYNTJENS, 2012; HENTHORNE *et al.*, 2012; HENTHORNE *et al.*, 2013B). A Figura 4.1 apresenta os resultados de uma pesquisa bibliográfica que aponta que a salinidade das principais fontes de água empregadas em projetos EOR variam de 10.000 a 50.000 mg.L⁻¹. Assim mais de 50% necessitam de tratamento/adequação do conteúdo iônico (HENTHORNE *et al.*, 2014).

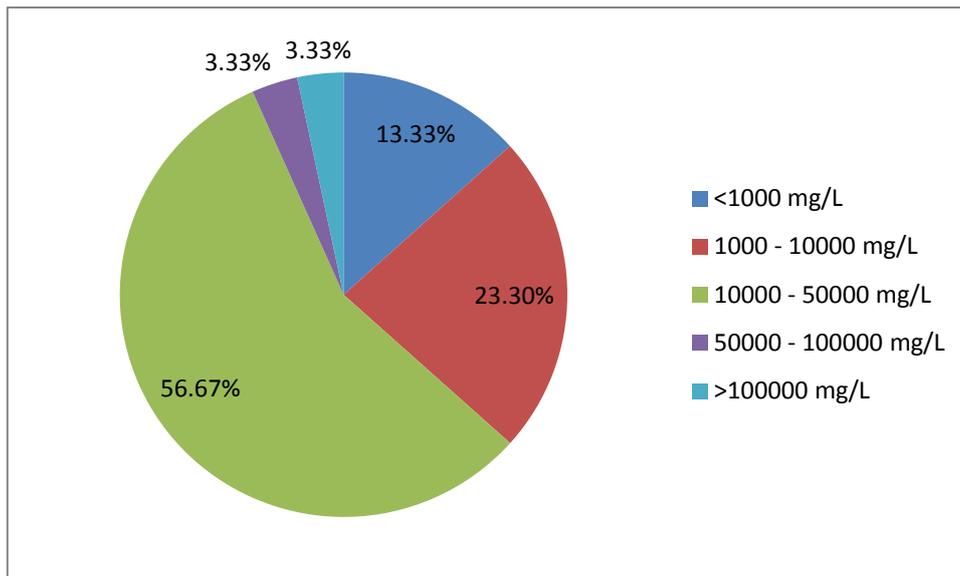


Figura 4.1 - Resultados da pesquisa bibliográfica sobre a salinidade da fonte de água de projetos de EOR. *Baseado em HENTHORNE et al., 2014.*

Apenas recentemente tem se explorado o aumento da recuperação de petróleo pelo ajuste da composição iônica da água. A utilização de sistemas inteligentes de membranas de NF para geração de correntes com composições flexíveis podem dobrar os resultados de produção nos próximos anos. Existem alguns projetos que se baseiam no ajuste da água de injeção, mas ainda com limitações. Estes processos, a princípio, apenas se baseiam na redução da salinidade (LoSalTM, por exemplo). Além disso, há apenas um pequeno número de companhias de petróleo no mundo que tem a capacidade de determinar o benefício econômico destas tecnologias na recuperação do petróleo (HENTHORNE *et al.*, 2013B). Desta forma, este capítulo pretende apresentar considerações econômicas quanto ao emprego de membranas de NF na concepção da otimização/flexibilização da água de injeção de modo a atender as específicas exigências de um reservatório e aumentar os ganhos.

4.2 Revisão bibliográfica

4.2.1 Dessulfatação da água do mar

Grandes quantidades de água do mar são injetadas em poços de óleo e gás para manutenção da pressão do reservatório e maior eficiência de deslocamento dos fluidos, com o objetivo de aumentar a produção de hidrocarbonetos. Mas muitas dificuldades podem estar associadas à injeção de água do mar, como os riscos de acidificação do reservatório, baixa injetividade e incompatibilidade da água do mar com a água de formação. Um problema específico é a presença dos íons sulfato e consequente formação de incrustantes como sulfato de bário e estrôncio. A água do mar contém em torno de 2.800 mg.L^{-1} de íons SO_4^{2-} e a maioria dos reservatórios contém altas concentrações de bário e estrôncio. Se nada for feito para prevenir a mistura destas duas águas, depósitos de incrustantes podem ocorrer nos poços produtores e na rocha-reservatório, prejudicando a produção. Além disso, bactérias redutoras de sulfato em reservatórios podem produzir sulfeto de hidrogênio e acidificar o reservatório (PEDENAUD *et al.*, 2012). Uma das soluções mais promissoras é a remoção dos íons sulfato da água do mar antes da injeção.

A remoção de sulfato da água do mar foi introduzida na indústria de óleo e gás em 1988 por Marathon em Brae no mar do Norte, com o objetivo de evitar a formação de incrustações no reservatório. Este método emprega uma URS utilizando membranas de nanofiltração que removem os íons sulfato, mas permitem a passagem dos outros íons presentes na água do mar. Estes sistemas podem reduzir as concentrações de sulfato para valores menores que 40 mg.L^{-1} . Apesar disso, esta concentração ainda tem potencial para formação de incrustações e tratamentos adicionais são requeridos na maioria dos casos (BOAK *et al.*, 2005).

O ponto chave para a processo é a remoção seletiva dos íons sulfato da água do mar, enquanto permite a passagem dos íons sódio e cloreto na água de injeção para manter as argilas do reservatório estáveis, principalmente em rochas do tipo arenito. Desta forma, foram desenvolvidas membranas de nanofiltração específicas para este

processo, como a SR90 da DOW Filmtec em 1991. Atualmente, outras empresas como a Hydranautics e Koch Membranes Systems também têm desenvolvidos membranas para esta finalidade (HENTHORNE *et al.*, 2011).

As URS geralmente são constituídas de captação de água do mar, pré-filtração (com filtros cesta), cloração da água, aquecimento (permutadores de placas), torre desaeradora (*stripping* a gás), filtração (com filtros cartucho) e bombas para injeção nos poços. A desaeradora pode ser localizada tanto a montante como a jusante do sistema de nanofiltração (PEDENAUD *et al.*, 2012). Observe nas Figuras 4.2 e 4.3 a descrição completa de uma URS.

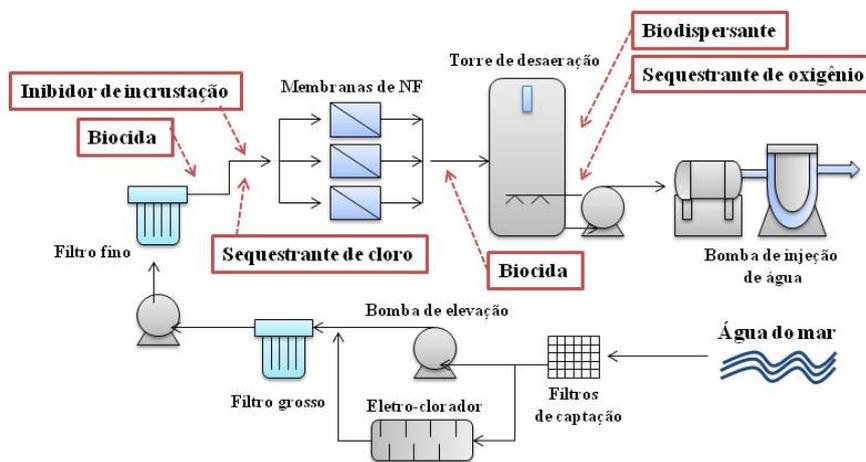


Figura 4.2 - Representação simplificada do sistema de tratamento de água de injeção com URS a montante da desaeradora e indicação dos produtos químicos injetados.

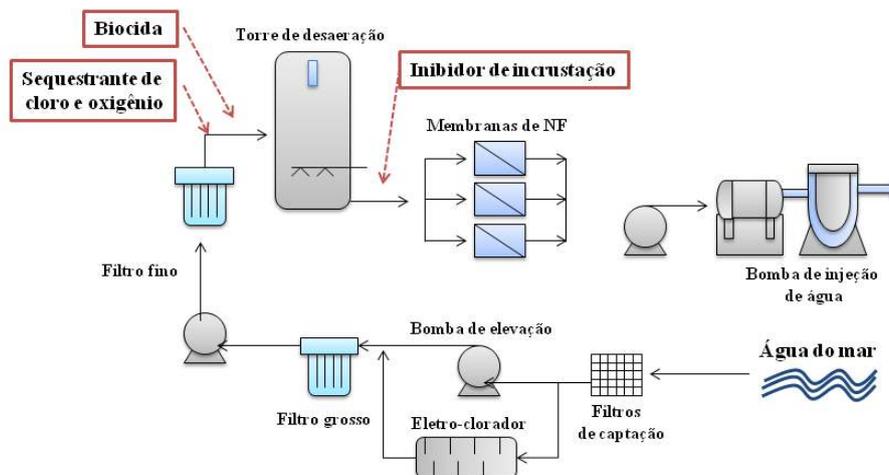


Figura 4.3 - Representação simplificada do sistema de tratamento de água de injeção com URS a jusante da desaeradora e indicação dos produtos químicos injetados.

O ponto de injeção de produtos químicos depende do arranjo de cada sistema de tratamento de água. Biodispersantes são empregados para controlar o crescimento de bactérias sésseis, principalmente nos locais de maior estagnação. Biocidas são empregados para eliminar bactérias na desaeradora e membranas. O sequestrante de oxigênio promove a remoção química do oxigênio presente na água ($<10 \mu\text{g.L}^{-1}$) e o sequestrante de cloro tem a função de evitar que o cloro presente na água ataque as membranas da URS. Por fim, o inibidor de incrustação evita a ocorrência de incrustações na corrente de água concentrada nas membranas (PEDENAUD *et al.*, 2012).

O emprego de produtos químicos representa a maioria dos custos de operação (OPEX – *operating expenditure*), que incluem também os custos com energia, substituição de membranas e mão de obra. Segundo HENTHORN *et al.*, (2011) os custos com produtos químicos podem ultrapassar os \$40 milhões por ano.

4.2.2 Sistemas baseados na manipulação da água de injeção – pesquisas em campo

Desde o final dos anos 90, há testes de laboratório e estudos em campo nos quais a composição da água de injeção era manipulada para atender as exigências do reservatório e aumentar a recuperação do petróleo. Os processos em operação são conhecidos como *LoSal*TM (BP) e *Designer Water*TM (SHELL) e dessalinizam a água do mar para empregá-la como água de injeção, empregando a destilação térmica e processos de separação por membranas de NF/OI (HENTHORNE *et al.*, 2011).

O projeto no campo de *Clair Ridge* foi o primeiro projeto *offshore* do mundo que empregou a tecnologia de injeção de água com baixa salinidade para aumento da recuperação de petróleo. O campo de *Clair Ridge* tem mais de 40 anos e cerca de 640 milhões de barris de óleo já foram recuperados e espera-se que 42 milhões de barris de petróleo sejam recuperados pela tecnologia *LoSal*TM em EOR (ROWLAND, 2012; HENTHORNE *et al.*, 2013).

Segundo HENTHORNE *et al.* (2012) devido a geometria do reservatório e variação da molhabilidade, a composição iônica ótima para a água de injeção varia muito. Alguns poços requerem relativamente alta concentração de cálcio e magnésio, para reduzir o inchamento de minerais de argila. Outros poços necessitam de uma salinidade média de 2.000 a 6.000 mg.L⁻¹ de sólidos totais dissolvidos (TDS). O nível aceitável de íons Ca²⁺ e Mg²⁺ tem girado em torno de 50 a 150 mg.L⁻¹ e de íons sulfato em torno de 10 a 100 mg.L⁻¹ para estes processos. E os resultados apresentados nos capítulos 2 e 3 mostram que os processos com membranas de NF podem ser uma excelente alternativa.

Segundo dados da literatura, os custos com equipamentos para remoção de íons com membranas em sistemas *offshore* giram em torno dos US\$120 milhões de dólares, mas um dos benefícios para sistemas de formulação de água de injeção é praticamente a eliminação dos custos com CAPEX e OPEX relacionados à injeção de químicos. Ao contrário do que ocorre em outros métodos de EOR, como injeção de polímeros, surfactantes e álcalis (HENTHORNE *et al.*, 2011).

4.3 Materiais e métodos

4.3.1 Estimativa de custos do processo

Para a análise de viabilidade do processo, o sistema proposto foi comparado a um sistema convencional de URS que já emprega membranas de nanofiltração (Figura 4.2), conforme WESHENFELDER *et al.*, (2016). Considerou-se que esta planta opera com vazão de permeado de 48.000 m³.dia⁻¹ à temperatura ambiente. As membranas de NF empregadas em uma planta URS têm como objetivo reduzir a concentração de sulfato na água injetada. O sistema proposto objetiva, com o emprego de diferentes membranas de NF, obter diferentes correntes variando a concentração e salinidade de acordo com as exigências do reservatório. Desta forma, considerou-se a adaptação de uma planta pré-existente de URS, e, portanto o único investimento em equipamentos relacionado ao

sistema proposto está na automatização do processo e aquisição de diferentes membranas de NF para gerar correntes com concentrações flexíveis.

A metodologia de análise aqui empregada envolve uma estimativa com um grau de incerteza associado. Para se obter uma avaliação mais rigorosa deve-se elaborar um maior detalhamento do processo – etapas, custos e dimensionamento de equipamentos – e contatar diretamente os fornecedores para a obtenção de cotações mais precisas dos equipamentos e de instalações.

A estimativa de custos foi realizada com base nos resultados obtidos nos testes de embebição espontânea, examinando os custos de cada configuração e as receitas geradas com a implementação do sistema proposto. Para isso foram calculados os custos de capital (CAPEX), custos de operação (OPEX) e custo total (CT). Todas as variáveis foram normalizadas por unidade de volume de água produzida pelas membranas de NF. A estimativa de custos do CAPEX e OPEX foi baseada nos trabalhos de MOTTA *et al.*, (2014) e WESCHENFELDER *et al.* (2016).

O CAPEX, ou custo de investimento, foi determinado somando-se os custos de aquisição dos principais equipamentos componentes de um sistema de tratamento de água do mar para injeção, seja ela dessulfatada, ou com a configuração proposta para gerar correntes flexibilizadas.

A estimativa de custos de operação (OPEX) considerou os custos do consumo energético, depreciação do sistema de investimento, produtos químicos, troca de membranas, mão de obra e regeneração das membranas. A depreciação foi baseada no método de depreciação linear de 20 anos com taxa de juros anual de 12%. Uma vez estimado, o OPEX foi considerado o mesmo para as diferentes configurações estudadas.

O custo total (CT) por unidade de volume de água de injeção foi obtido pelas seguintes relações:

$$CT = R_{CAPEX} + OPEX \quad (\text{Equação 4.1})$$

$$R_{CAPEX} = \frac{CAPEX / \sum i}{V_{T.n}} \quad (\text{Equação 4.2})$$

$$\sum i = \sum 1 / \left(1 + \frac{T_j}{100} \right)^n \quad (\text{Equação 4.3})$$

Onde R_{CAPEX} é a remuneração sobre o capital investido, $\sum i$ é o somatório de juros em termos de fração, T_j é a taxa de juros anual (%), n é o período considerado (anos) e V_T é o volume total de efluente tratado em um ano ($\text{m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$).

4.3.2 Análise do tempo de vida útil de um reservatório

Com base nas informações disponíveis sobre a produção de óleo em um campo de petróleo (Agência Nacional de Petróleo – ANP), aplicou-se o modelo proposto por *Hubbert* para a estimativa da produção de petróleo de um reservatório por um período de 20 anos.

A equações da curva de *Hubbert* pode ser expressa da seguinte forma (RUEDA *et al.*, 2013):

$$Q(t) = \frac{Q_\infty}{1 + e^{\omega(\tau-t)}} \quad (\text{Equação 4.4})$$

Onde t é o tempo em anos, $Q(t)$ é a produção cumulativa em milhões de barris por ano t , Q_∞ é a estimativa de óleo que pode ser recuperado na reserva, τ é o ano onde a produção alcançou o máximo de produção e ω é o inverso do tempo de decaimento. A derivação de $Q(t)$ é a produção atual $P(t)$:

$$P(t) = Q_\infty \omega \frac{1}{\left(e^{-\left(\frac{\omega}{2}\right)(\tau-t)} + e^{\left(\frac{\omega}{2}\right)(\tau-t)} \right)^2} \quad (\text{Equação 4.5})$$

Maiores detalhes podem ser encontrados no estudo de RUEDA *et al.*, 2013.

4.3.3 Análise técnica preliminar

Baseada nestas premissas, a análise foi conduzida para determinar o aumento da produção de óleo e o retorno do investimento. Como base de cálculo, foi considerado

um sistema contendo uma quantidade de módulos de membranas de NF, para produção de 2.000 m³.h⁻¹ de permeado, visando a injeção, e operando ininterruptamente por 365 dias por ano. O tempo de vida útil do empreendimento foi considerado em 20 anos.

A receita total resultante da operação da planta de formulação de água de injeção foi estimada pela produção de barris de óleo, a partir de preços obtidos na base bolsa *Nasdaq* de dezembro de 2016. O lucro bruto anual da operação foi obtido pela diferença entre a receita total e os custos totais. Para a apuração do lucro líquido do período foi necessário descontar a depreciação, além da queda de produção de barris de óleo no período de 20 anos.

4.3.3.1 Taxa interna de retorno (TIR)

A metodologia para o cálculo da taxa interna de retorno (TIR) pressupõe a estimativa do fluxo de caixa do projeto. A hipótese utilizada para a elaboração deste é de que o lucro líquido anual não seja constante ao longo da vida útil do projeto, dada a queda de produção que é comum com a extração de óleo do poço.

De forma genérica, a viabilidade econômica de um empreendimento é avaliada pelo cálculo do valor presente líquido (VPL) do projeto, definido como sendo a diferença entre o somatório do valor presente das entradas de caixa a cada período, descontadas a uma taxa “i” e o investimento total. No caso da taxa interna de retorno (TIR), por definição calcula-se a taxa de desconto para a qual o somatório do valor presente das entradas de caixa se iguala ao investimento realizado. Matematicamente, pela equação 4.6, significa que VPL será nulo, quando “i” for igual a TIR (ROSS, 1995).

$$VPL = \sum_{m=1}^n \frac{LL}{(1+i)^m} - CAPEX \quad (\text{Equação 4.6})$$

Onde VPL é o valor presente líquido do projeto, i é a taxa de desconto ou taxa de atratividade, LL é o lucro líquido, e n é o tempo de vida útil do projeto. A ideia básica do cálculo da TIR é que se procura calcular um único número que sintetize os méritos de um projeto ao longo de sua vida útil. Esse número não depende da taxa de juros do

mercado, sendo por isso chamado de taxa interna de retorno. O número calculado é intrínseco ao projeto e não depende de qualquer outra coisa além do fluxo de caixa deste (PETERS & TIMMERHAUS, 1991).

A viabilidade do projeto depende ainda da taxa mínima de atratividade esperada pelos investidores/acionistas do projeto. Usualmente para projetos na indústria química esta taxa encontra-se entre 8 a 18% (RUDD, 1968). A atratividade depende do risco percebido do país e das taxas de juros do mercado financeiro local. Se a TIR estiver acima da taxa mínima de atratividade esperada, considera-se que o projeto é viável economicamente. Caso contrário, o projeto não deve ser considerado um investimento atrativo. Na análise do processo proposto considera-se que a taxa mínima de retorno esperada para o projeto seja 12%, com base nos valores coletados na taxa SELIC.

4.4 Resultados e discussões

4.4.1 CAPEX e OPEX

Para estimativa de custos de CAPEX do sistema convencional foram levantados os preços dos principais equipamentos, conforme a Figura 4.2, que incluem: conjunto de filtros, *skid* das membranas, conjunto de bombas, sistema de limpeza, *skid* de injeção de produtos químicos, painel elétrico/instrumentação, conjunto de membranas para remoção de sulfato (SR90), assistência técnica e desaeradora. Foram contatados os principais fornecedores e o CAPEX alcançou cerca de US\$ 27,6 milhões de dólares. O custo total encontrado foi bem similar a outros estudos com plantas URS (MOTTA *et al.*, 2014; WESCHENFELDER *et al.*, 2016). A Tabela 4.1 apresenta os resultados mais detalhados. Em relação a estimativa de custos de operação (OPEX), esta ficou em torno de 0,26 US\$.m⁻³ de permeado tratado, bem próximo dos resultado encontrados por MOTTA *et al.* (2014) para uma planta de URS.

Para a comparação dos custos, o OPEX do sistema convencional foi adotado como o mesmo para o sistema proposto. Em contrapartida, foi considerada uma

variação no CAPEX, dada o investimento, por exemplo, em um sistema de automação e aquisição de novas membranas para formular a água de injeção.

Tabela 4.1 - Estimativa de custos do sistema convencional para unidades de remoção de sulfato (URS).

CAPEX		
Conjunto de filtros	US\$	5.085.948,68
Skid das membranas	US\$	8.024.376,65
Conjunto de bombas	US\$	3.691.397,35
Sistema de limpeza	US\$	813.165,78
Skid de injeção de produtos químicos	US\$	630.509,33
Painel elétrico/instrumentação	US\$	530.795,98
Conjunto de membranas	US\$	3.754.404,23
Assistência técnica	US\$	542.280,00
Desaeradora	US\$	4.500.000,00
Total	US\$	27.572.878,00
OPEX		
Regeneração química das membranas	US\$.m ⁻³	0,01
Troca de filtros	US\$.m ⁻³	0,03
Troca de membranas	US\$.m ⁻³	0,04
Manutenção e mão de obra	US\$.m ⁻³	0,01
Produtos químicos	US\$.m ⁻³	0,10
Energia para operação	US\$.m ⁻³	0,001
Depreciação	US\$.m ⁻³	0,07
Total	US\$.m⁻³	0,26
Custo total		
RCapex	US\$.m ⁻³	0,0105
(OPEX+RCapex)	US\$.m ⁻³	0,2705

4.4.2 Análise comparativa de custos

Com base nas informações disponíveis no Banco de Dados de Exploração e Produção (BDEP) da ANP, foram coletados dados de produção de óleo em um campo de petróleo. Foi avaliado o reservatório Roncador localizado na bacia de campos, e com formações de arenito. Aplicou-se o método de *Hubbert* para estimar a produção de petróleo deste reservatório por um período de 20 anos, utilizando os dados de produção em que empregam o sistema convencional (URS) e o sistema proposto para formulação

de água de injeção. Segundo dados da literatura, com o sistema convencional, a recuperação de petróleo gira em torno de 40% (ALSHAKHS, 2013), e de acordo com os resultados de embebição espontânea apresentados no capítulo 3, pode-se chegar a uma recuperação de 63%, utilizando uma água com composição iônica ajustada (neste caso, água de baixa salinidade), conseguindo-se um adicional em torno de 20% de produção de óleo. Nesta análise, considerou-se que o método de EOR já fosse implementado desde o início da produção. Também foram avaliados cenários em que o adicional de produção de óleo foi de 30 e 40%. A Figura 4.4 apresenta os resultados.

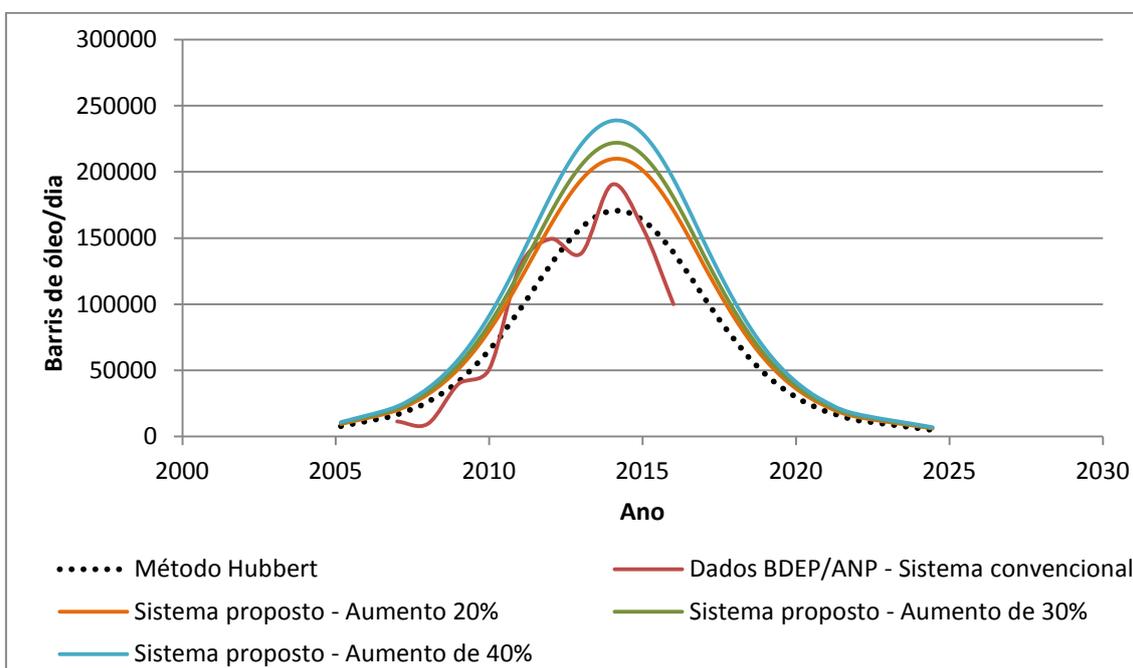


Figura 4.4 - Estimativa da produção de óleo de um reservatório de petróleo pelo método de *Hubbert*, para o sistema convencional e sistema proposto conforme os ganhos de produção (20, 30 e 40%).

Baseado nestas premissas, a análise foi conduzida para determinar como o aumento da produção de óleo pode impactar nas receitas e retorno do investimento, baseado neste método EOR. Nesta primeira análise, considerou-se a injeção de água em torno dos $48.000 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$ e as receitas de US\$ 50,00 por barril de petróleo foi baseada nos dados da bolsa *Nasdaq* de dezembro de 2016. Observa-se, na Figura 4.5, que a receita líquida para o sistema proposto é maior em relação ao sistema convencional, dadas as maiores taxas de recuperação, considerando nenhum investimento adicional na unidade URS.

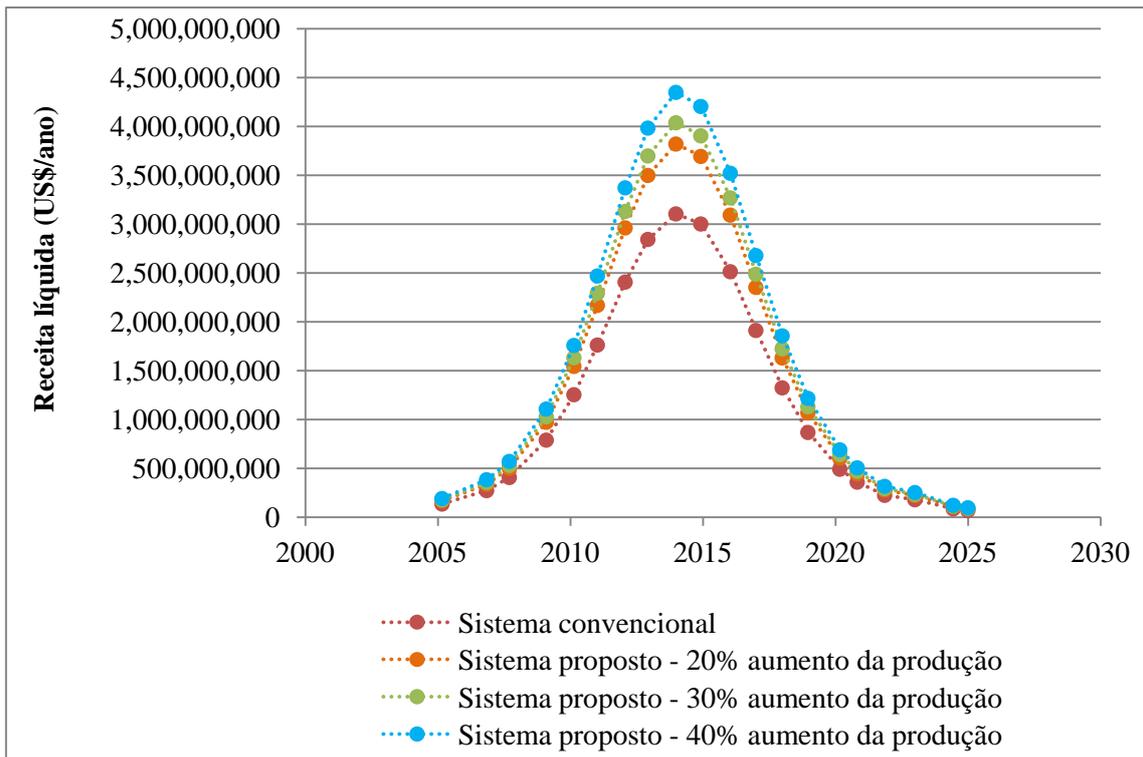


Figura 4.5 - Receitas líquidas para o sistema convencional e sistema proposto com base nas estimativas de produção de óleo pelo método de *Hubbert* e preço do barril de óleo US\$ 50,00, considerando nenhum investimento adicional na unidade URS.

A Figura 4.6 mostra o retorno relativo do sistema proposto baseado nas receitas geradas para cada cenário proposto (aumento em percentagem do CAPEX do sistema convencional) em relação aos respectivos custos. A equação usada para cada cenário foi baseada no trabalho de HENTHORNE et al (2011):

$$\frac{\sum \text{Receitas do incremento adicional de barris de petróleo}}{\sum \text{custo total}} \quad (\text{Equação 4.6})$$

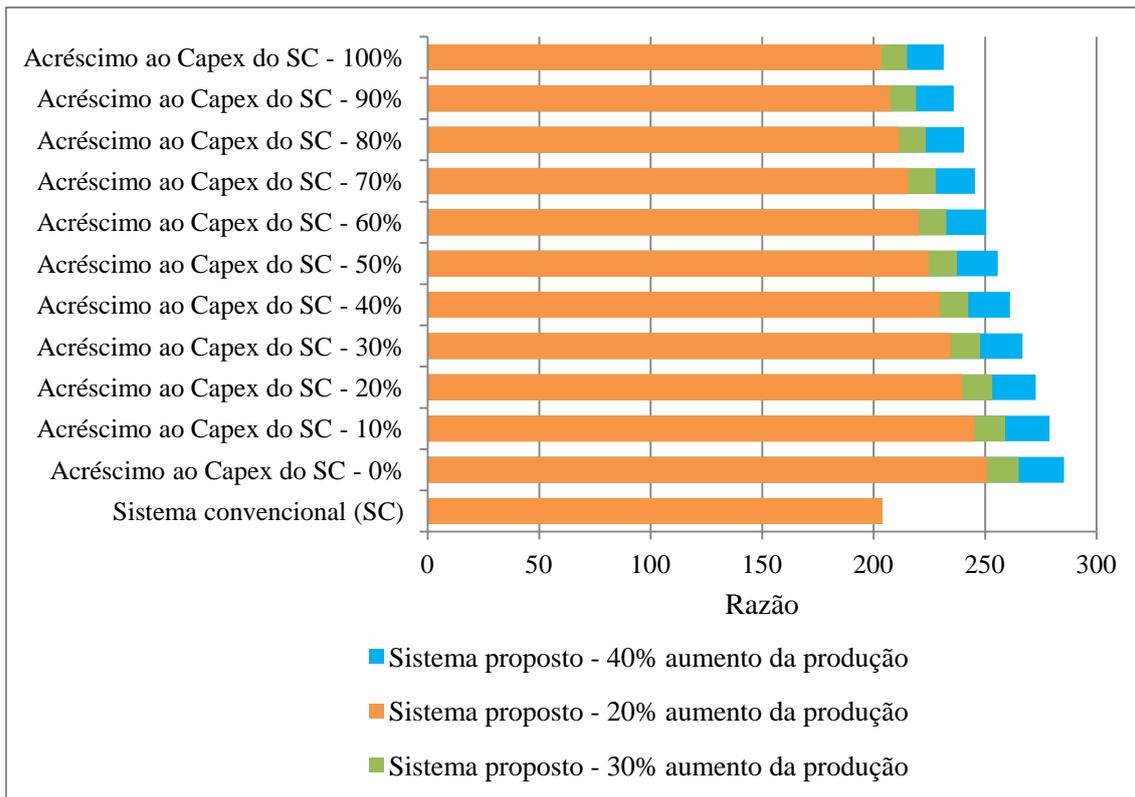


Figura 4.6 - Receitas em relação aos custos para os cenários proposto baseados no preço do barril US\$ 50,00.

Esta análise mostra que quando o sistema proposto é empregado usando o sistema convencional com investimentos de até 20% há um significativo aumento nas receitas em relação aos custos, dado o incremento de óleo produzido. A análise é muito sensível ao preço do barril de petróleo considerado. Além disso, pela análise, é possível concluir que o investimento do sistema proposto é rentável até o 80% de acréscimo do CAPEX do sistema convencional. Ao contrário, nos casos em que as recuperações são maiores, mesmo que haja um aumento de 100% do CAPEX, ainda assim, o investimento é lucrativo.

A Tabela 4.2 mostra o resultado para a análise de sensibilidade da rentabilidade do investimento em relação ao custo do sistema proposto, pela TIR. Em todos os cenários propostos, observa-se que o sistema proposto foi economicamente viável, dados os valores de TIR bem superiores (variaram de 400 a 700%) a taxa mínima de atratividade. Além disso, à medida que se aumenta o custo de investimento do sistema,

o valor da taxa interna de retorno é reduzida. O anexo A contém os resultados detalhados.

Tabela 4.2 - Taxa interna de retorno (TIR) para o sistema convencional e cenários analisados.

Cenários	TIR %		
	Aumento de 20% da produção do SC	Aumento de 30% da produção do SC	Aumento de 40% da produção do SC
Sistema convencional (SC)		584	
Sistema proposto – acréscimo ao Capex do SC			
0%	702	738	790
10%	646	679	725
20%	599	629	672
30%	559	587	626
40%	525	551	588
50%	495	519	554
60%	469	492	524
70%	446	467	498
80%	426	446	475
90%	407	426	454
100%	391	409	435

4.5 Conclusões

Neste capítulo a análise econômica preliminar do sistema de formulação de água de injeção com membranas de NF foi realizada utilizando-se a taxa interna de retorno, baseado na pesquisa de custos de investimentos e operação. Conclui-se que:

(1) Para todos os cenários observados, o sistema proposto com diferentes membranas de NF para obtenção de correntes com composições flexíveis representa uma alternativa extremamente promissora para aumentar a rentabilidade da recuperação avançada do petróleo.

(2) Os custos que mais afetam a viabilidade do processo envolvem as membranas e sistema de automação necessários, já que o sistema convencional pode ser adaptado.

(3) Em todos os cenários observados e baseando-se no valor fixo do preço do barril de petróleo (US\$ 50,00), o VLP foi positivo e a TIR bem acima da taxa mínima de atratividade, indicando a viabilidade do projeto, mesmo em cenários com até 80% de aumento do CAPEX.

5. CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES GERAIS

De acordo com o objetivo geral desta tese, demonstrou-se que o processo de NF pode ser empregado para a formulação de água de injeção visando obter maiores recuperações de petróleo.

O desempenho das membranas de NF (NP010, NP030 e NF90) foi avaliado em termos de fluxo e rejeição de íons, sob diferentes condições operacionais, tais como, pressão e composição iônica da solução de alimentação. A caracterização superficial das membranas possibilitou determinar os mecanismos de rejeição de íons que predominam em cada membrana, e conseqüentemente, predizer o perfil de rejeição dos íons. Desta forma, estes resultados demonstram que é possível obter uma água com diferentes composições a partir da água do mar, por meio da escolha adequada da membrana de NF e condições de operação.

Também ficou evidenciado que a seleção do tipo e concentração de íons na água de injeção são fatores críticos em processos EOR. No caso particular de arenitos, a salinidade e composição iônica levam a mudanças no potencial zeta das superfícies minerais, quer através de mudanças nas cargas superficiais do mineral (interação cátion/rocha), quer por mudanças na espessura da DCE. Os resultados experimentais demonstraram a significância destas mudanças através de ensaios de embebição espontânea de água com salinidade e composição iônica controlada, que determinou o desempenho global da extração de óleo nas rochas. Desta forma, foi demonstrado que a NF apresenta grande potencial no ajuste da composição iônica de uma água de injeção de acordo com as características de cada poço.

Baseado nos resultados experimentais, a tese também inclui um estudo econômico preliminar, em que compara o cenário convencional que já emprega membranas de NF em sistemas de URS, com um cenário proposto em que se podem empregar diferentes membranas de NF como um processo “inteligente” de formulação de água de injeção.

Um ganho acentuado pode ser obtido com o desempenho do sistema proposto, mesmo em cenários com aumento expressivo do capital de investimento.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Em seguida são apresentadas algumas sugestões para continuidade desta pesquisa, incluindo:

- Avaliação das retenções das membranas de NF em soluções variando o pH da alimentação;
- Avaliação de outras membranas de NF;
- Mistura dos permeados das membranas selecionadas, para obter um maior número de soluções com diferentes composições;
- Avaliação de testes de embebição forçada;
- Estudo de outros tipos de reservatórios, como os de carbonato.
- Avaliação com diferentes amostras de óleo bruto.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADENIYI, O.D., NWALOR, J.U., AKO, C.T., 2008, “A review on waterflooding problems in Nigeria’s crude Oil production”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 29, pp. 362-365.

AFONSO, M.D., HAGMEYER, G., GIMBEL, R., 2001, “Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions”, *Separation and Purification Technology*, v. 22-23, pp. 529-541.

AFONSO, M.D., 2006, “Surface charge on loose nanofiltration membranes”, *Desalination*, v.191, pp. 262-272.

AGBOOLA, O., MAREE, J., MBAYA, R., 2014, “Characterization and performance of nanofiltration membranes”, *Environmental Chemistry Letters*, v. 12, pp. 241-255.

AGBALAKA, C.C., DANDEKAR, A.Y., PATIL, S.L., KHATANIAR, S., AND HEMSATH, J.R., 2009, “Coreflooding Studies to Evaluate the Impact of Salinity and Wettability on Oil Recovery Efficiency”, *Transport in Porous Media*, v. 76(1), pp. 77-94.

AHMAD, A.L., OOI, B.S., MOHAMMAD, A.W., CHOUDHURY, J.P., 2004, “Development of a Highly Hydrophilic Nanofiltration Membrane for Desalination an Water Treatment”, *Desalination*, v. 168, pp. 215-221.

YUKSELEN-AKSOY, Y.Y., KAYA, A., 2003, “Zeta Potential of Kaolinite in the Presence of Alkali, Alkaline Earth and Hydrolyzable Metal Ions”, *Water Air and Soil Pollution*, v. 145, pp. 155-168.

AKSULU, H., HAMSO, D., STRAND, S., PUNTERVOLD, T., AUSTAD, T., “Evaluation of Low-Salinity Enhanced Oil Recovery Effects in Sandstones: Effects of the Temperature and pH Gradient”, *Energy & Fuels*, v. 26, pp. 3497-3503.

ALAGIC E., SKAUGE A., 2010, “Combined low salinity brine injection and surfactant flooding in mixed-wet sandstone cores”, *Energy Fuels*, v. 24(6), pp. 3551–9.

ALAMERI, W., TEKLU, T. W., GRAVES, R. M., KAZEMI, H., AND ALSUMAITI, A. M., 2015, “Experimental and Numerical Modeling of Low-Salinity Waterflood in a Low Permeability Carbonate Reservoir”, *Paper SPE 174001*, SPE Western Regional Meeting, Garden Grove, California, USA.

ALIZADEH, A.H., PIRI, M., 2015, “Three-phase flow in porous media: a review of experimental studies on relative permeability”, *American Geophysical Union*.

AL-MUMEN, A.A., 1990, *The Effect of Injected Water Salinity on Oil Recovery*. M.Sc. Thesis, King Fahad University of Petroleum and Minerals, Dhahran, Saudi Arabia.

ALOTAIBI, M., NASR-EL-DIN, H., 2011, “Electrokinetics Of Limestone Particles And Crude-Oil Droplets In Saline Solutions”, *SPE Reservoir Eval. Eng.*, v. 14, pp. 604–611.

ALROUDHAN, A., VINOGRADOV, J., & JACKSON, M. D., 2016, “Zeta Potential of Intact Natural Limestone: Impact of Potential-Determining Ions Ca, Mg and SO₄”, *Colloids and Surfaces A*, v. 493, pp. 83-98.

ALSHAKHS, M., 2013, “Modifying Water Salinity to Improved Oil Recovery”, *PH240*, Stanford University.

ALVARADO, V., MANRIQUE, E., 2010, “Enhanced Oil Recovery: An Update Review”, *Energies*, v. 3, 1529–1575.

AMAEFULE, J.O., AJUFO, A., PETERSON, E., AND DURST, K., “Understanding Formation Damage Processes”, *SPE 16232* paper, Proceedings of the SPE Production Operations Symposium, Oklahoma City, Oklahoma.

ANDERSON, W.G., 1986A, “Wettability Literature Survey: Part 3. The Effect of Wettability on the Electrical Properties of Porous Media”, *Journal of Petroleum Technology*, v. 38, pp. 1371–1378.

ANDERSON, W.G., 1986B, “Wettability Literature Survey–Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions and the Effects of Core Handling on Wettability”, *Soc. Pet. Eng.*, SPE-13932-PA.

ANDERSON, J.L., QUINN, J., A., 1974. “Restricted Transport in Small Pores: A model for Steric Exclusion and Hindered Particle Motion”, *Biophysical Journal*, v. 14. pp. 130-150.

ANDERSON, W.G., 1987, “Wettability Literature Survey – Part 5: The effects of wettability on relative permeability”, *SPE, Conoco Inc. Journal of Petroleum Technology*, v. 39, pp. 1453-1468.

ANGOVE, M., JOHNSON, B.B., WELLS, J.D., 1998, “The Influence of Temperature on the Adsorption of Cadmium (II) and Cobalt(II) on Kaolinite”, *Journal of Colloids Interface Science*, v. 204, pp. 93–103.

ARSALAN, N., PALAYANGODA, S.S., BURNETT, D.J., BUITING, J., NGUYEN, Q.P., 2013A, “Surface Energy Characterization of Sandstone Rocks”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 74, pp. 1069-1077.

ARSALAN, N., PALAYANGODA, S.S., BURNETT, D.J., BUITING, J., NGUYEN, Q.P., 2013B, “Surface Energy Characterization of Carbonate Rocks”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 436, pp. 139-147.

ARSALAN, N., BUITING, J., NGUYEN, Q.P., 2015, “Surface Energy and Wetting behavior of Reservoir Rocks”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 467, pp. 107-112.

ARSALAN, N., NGUYEN, Q.P., 2016, “Characterization of Mixed Wettability using Surface Energy Distribution”, *SPE-179706-MS*, Improved Oil Recovery Conference held in Tulsa, Oklahoma, USA.

ARTUG, G., 2007, *Modelling and Simulation of Nanofiltration Membranes*. 1 ed. New York, Cuvillier Verlag Gottingen.

ATTAR, A., AND MUGGERIDGE, A., 2015, “Impact of Geological Heterogeneity on Performance of Secondary and Tertiary Low Salinity Water Injection”, *Paper SPE 172775*, SPE Middle East Oil & Gas Show and Conference, Manama, Bahrain.

AUSTAD, T., 2013, “Water-Based EOR in Carbonates and Sandstones: New Chemical Understanding of the EOR Potential Using Smart Water”, *Enhanced Oil Recovery Field Case Studies*, pp. 301–335.

AUSTAD, T., REZAEIDOUST, A., PUNTERVOLD, T., 2010, “Chemical Mechanism of Low Salinity Water Flooding in Sandstone Reservoirs”, *Society of Petroleum Engineers*, pp. 1-18.

AUSTAD, T., SHARIATPANAHI, S.F., STRABD, S., BLACK, C.J.J., WEBB, K., J., 2012, “Conditions for a Low-Salinity Enhanced Oil Recovery (EOR) Effect in Carbonate Oil Reservoirs”, *Energy & Fuels*, v. 26, pp. 569-575.

AYIRALA, S.C., YOUSEF, A.A., 2014, “A State-of-the-art Review to Develop Injection-Water-Chemistry Requirement Guidelines for IOR/EOR Projects”, *Society of Petroleum Engineers*, v. 169048, pp. 1-18.

BADER, M.S.H., 2006A, “Sulfate Scale Problems in Oil Fields Water Injection Operations”, *Desalination*, v. 201, pp. 100-105.

BADER, M.S.H., 2006B, “Innovative Technologies to Solve Oil-Fields Water Injection Sulfate Problems”, *Desalination*, v. 201, pp. 121–129.

BADER, M.S.H., 2007A, “Seawater Versus Produced Water in Oil-Fields Water Injection Operations”, *Desalination*, v. 208, pp. 159-168.

BADER, M.S.H., 2007B, “Sulfate removal technologies for oil fields seawater injection operations”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 55, pp. 93–110.

BAKER, R.W., 2006, *Membrane Technology and Applications*. 2 ed. New York, John Wiley & Sons.

BANDINI, S., 2005, “Modelling the Mechanism of Charge Formation in NF Membranes: Theory and Application”, *Journal of Membrane Science*, v. 264, pp. 75–86.

BANDINI, S., VEZZANI, D., 2003, “Nanofiltration Modeling: the Role of Dielectric Exclusion in Membrane Characterization”, *Chemical Engineering Science*, v. 58, pp. 3303-3326.

BANDINI, S., MAZZONI, C., 2005, “Modelling the amphoteric behavior of polyamide nanofiltration membranes”, *Desalination*, v. 184, pp. 1307–1316.

BARGEMAN, G., VOLLENBROEK, J.M., STRAATSMA, J., SCHROEN, C., G.P.H., BOOM, R.M., 2005, “Nanofiltration of Multi-Component Feeds. Interactions Between Neutral and Charged Components and their Effect on Retention”, *Journal of Membrane Science*, v. 247, pp. 11-20.

BAUGET, F., LANGEVIN, D., AND LENORMAND, V., 2001, “Dynamic Surface Properties of Asphaltenes and Resins at the Oil-Air Interface.”, *Journal Colloid Interface Sci.*, v. 239, pp. 501–508.

BAUMAN, M., KOSAK, A., LOBNIK, A., PETRINIC, I., LUXBACHER, T., 2013. “Nanofiltration Membranes Modified with Alkoxysilanes: Surface Characterization using Zeta Potential”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 422, pp. 110-117.

BBC RESEARCH, 2014, “Global Markets and Technologies for Nanofiltration”, Disponível em <<http://www.bccresearch.com/market-research/nanotechnology/nanofiltration-nan045b.html>>.

BEHRENS, S.H., GRIER, D.G., 2008, “The Charge of Glass and Silica Surfaces”, *Journal of Chemistry Physical*, v. 115, pp. 6716-6721.

BELLONA, C., DREWS, J.E., XU, P., AMY, G., 2004, “Factors Affecting the Rejection of Organic Solutes during NF/RO Treatment – a Literature Review”, *Water Research*, v. 38, pp. 2795-2809.

BELLONA, C., DREWS, J.E., 2005, “The Role of Membrane Surface Charge and Solute Physico-chemical Properties in the Rejection of Organic Acids by NF Membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 249, pp. 227-234.

BERA, B., MITRA, S.K., VICK, D., 2011, “Understanding the micro structure of Berea Sandstone by the simultaneous use of micro-computed tomography (micro-CT) and focused ion beam-scanning electron microscopy (FIB-SEM)”, *Micron*, v. 42(5), pp. 412–418.

BERG, J.C., 2010, *An Introduction to interfaces & colloids: The Bridge to Nanoscience*, Singapore, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

BERNARD G.G., 1967, “Effect Of Floodwater Salinity On Recovery Of Oil From Cores Containing Clays”. *Soc Pet Eng*.

BESRA L., SENGUPTA D.K., ROY S.K., 2000, “Particle characteristics and their influence on dewatering of kaolin, calcite and quartz suspensions”, *International Journal Mineral Process*, v. 59, pp. 89–112.

BJØRLYKKE, K. & JAHREN, J., 2010, *Sandstones and sandstone reservoirs*. Petroleum Geoscience. Springer.

BOAK, L.S., AL-MAHROUQI, H., MACKAY, E.J., INCHES, C.E., SORBIE, K.S., BEZERRA, M.C.M., MOTA, R.O., 2005, “What Level of Sulphate Reduction is required to Eliminate the Need for Scale-Inhibitor Squeezing?”, *Society of Petroleum Engineers 95089, SPE International Symposium*.

BOCZKOWSKI, A. M., ERIKSSON, P., 2015, “Water Injection and Sulfate Removal in the Offshore Oil & Gas Industry”. *GE Power & Water*.

BORGUN, A.E., 2007, *Crude oil components with affinity for gas hydrates in petroleum production*. PhD. Dissertation, University of Bergen, Noruega.

BOUSSU, K., VAN DER BRUGGEN, B., VOLODIN, A., VAN HAESSENDONCK, C., DELCOUR, J.A., VAN DER MEEREN, P., VANDECASTEELE, C., 2006, “Characterization of Commercial Nanofiltration

Membranes and Comparison with Self-made Polyethersulfone Membranes”, *Desalination*, v. 191, pp. 245-253.

BOUSSOUR S., CISSOKHO M., CORDIER P., BERTIN H.J., HAMON G., 2009, “OIL RECOVERY BY LOWSALINITY BRINE INJECTION: LABORATORY RESULTS ON OUTCROP AND RESERVOIR CORES”, *Soc Pet Eng*.

BOWEN, W.R., MOHAMMAD, A.W., HILAL, N., 1997, “Characterisation of Nanofiltration Membranes for Predictive Purposes – use of Salts, Uncharged Solutes and Atomic Force Microscopy”, *Journal of Membrane Science*, v. 126, pp. 91-105.

BOWEN, W.R., CASSEY, B., JONES, P., OATLEY, D., L., 2004, “Modelling the Performance of Membrane Nanofiltration – Application to an Industrially Relevant Separation”, *Journal of Membrane Science*, v. 242, pp. 211-220.

BOWEN W.R., DONEVA T.A., 2000, “Atomic Force Microscopy of Nanofiltration Membranes: Surface Morphology, Pore Size Distribution and Adhesion”, *Desalination*, v. 129, pp. 163–72.

BOWEN, W.R., MUKHTAR, H., 1996, “Characterization and Prediction of Separation Performance of Nanofiltration Membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 112, pp. 263-274.

BOWEN, W.R., WELFOOT, J.S., 2002A, Modelling the Performance Nanofiltration – Critical Assessment and Model Development”, *Chemical Engineering Science*, v. 57, pp. 1121-1137.

BOWEN, W.R., WELFOOT, J.S., WILLIAMS, P.M., 2002B. “Linearized transport model for nanofiltration: development and assessment”, *AIChE Journal*, v. 48, pp. 760–773.

BRANDAL, Ø., SJOˆBLOM, J., 2005, “Interfacial Behavior of Naphthenic Acids and Multivalent Cations in Systems with Oil and Water. II: Formation and Stability of Metal Naphthenate Films at Oil-Water Interfaces”, *Journal. Dispersion Sci. Technol.*, v. 26, pp. 53–58.

BRANDAL, Ø., HANNESETH, A.-M.D., HEMMINGSEN, P.V., SJOˆBLOM, J., KIM, S., RODGERS, R.P., AND MARSHALL, A.G., 2006, “Isolation and Characterization of Naphthenic Acids from a Metal Naphthenate Deposit: Molecular Properties at Oil-Water and Air-Water Interfaces”, *Journal Dispersion Sci. Technol.*, v. 27, pp. 295–305.

BRANDAL, Ø., SJOˆBLOM, J., AND ØYE, G., 2004, “Interfacial Behavior of Naphthenic Acids and Multivalent Cations in Systems with Oil and Water. I. A Pendant Drop Study of Interactions Between n-Dodecyl Benzoic Acid and Divalent Cations”, *Journal Dispersion Sci. Technol.*, v. 25, pp. 367–374.

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

BRADY, P.V., MORROW, N.R., FOGDEN, A., DENIZ, V., LOAHARDJO, N., WINOTO, 2015, “Electrostatic and the Low Salinity Effect in Sandstone Reservoirs”, *Energy & Fuels*, v. 29, pp. 66-677.

BRUNI, L., BANDINI, S., 2008, “The Role of Electrolyte on the Mechanism of Charge Formation in Polyamide Nanofiltration Membranes”, *Journal of Membranes Science*, v. 308, pp. 136-151.

BUCKLEY, J.S., TAKAMURA, K., MORROW, N.R., 1989, “Influence of Electrical Surface Charges on the Wetting Properties of Crude oils”, *SPE Reservoir Engineering*, August.

BUCKLEY, J.S., LIU, Y., MONSTERLEET, S., 1998A, “Mechanisms Of Wetting Alteration By Crude Oils”, *SPE Journal*, v.3, pp. 54-61.

BUCKLEY, J.S., LIU, Y., 1998B, “Some Mechanisms Of Crude Oil/Brine/Solid Interactions”, *Journal of Petroleum and Engineering*, v. 20, pp. 155-160.

BUTT, H.-J., GRAF, K., KAPPL, M., 2003, *Physics and Chemistry of Interfaces*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag & Co. KgaA.

CAMBRIDGE ENERGY RESEARCH ASSOCIATES, Disponível em <<https://grandemotte.wordpress.com/oil-and-gas-5-production-decline-rates/>>.

CARDOSO, O.R., BALABAN, R.C., 2015, “Comparative study between Botucatu and Berea Sandstone properties”, *J S Am Earth Sci*, v. 62, pp. 58 – 69.

CASTRO, L. V., VAZQUEZ, F., 2009, “Fractionation and Characterization of Mexican Crude Oils”, *Energy Fuels*, v. 23, pp. 1603-1609.

CHANDRASEKHAR, S., AND MOHANTY, K. K., 2013, “Wettability Alteration with Brine Composition in High Temperature Carbonate Reservoirs”, *Paper SPE 166280*, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, USA.

CHEN, L., ZHANG, G., WANG, L., WU, W., GE, J., 2014, “Zeta potential of limestone in a large faixa of salinity”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 450, pp. 1–8.

CHIBOWSKI, E., STASZCZUK, P., 1988, “Determination of Surface Free Energy of Kaolinite”, *Clays and Clay Minerals*, v. 3, pp. 455-461.

CHILDRESS, A.E., ELIMELECH, M., 2000, “Relating Nanofiltration Membrane Performance To Membrane Charge (Electrokinetic) Characteristics”, *Environmental Science & Technology*, v. 34, pp. 3710-3716.

CHILDRESS, A.E., ELIMELECH, M., 1996, “Effect Of Solution Chemistry On The Surface Charge Of Polymeric Reverse Osmosis And Nanofiltration Membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 119, pp. 253-268.

CHURCHER, P.L., FRENCH, P.R., SHAW, J.C., SCHARAMM, L.L., 1991, “Rock Properties of Berea Sandstone, Baker Dolomite, and Indiana Limestone”, *SPE 21044*, International Symposium on Oilfield Chemistry held in Anaheim, California, February 20-22.

CLEMENTZ, D.M., 1976, “Interaction of Petroleum Heavy Ends with Montmorillonite”, *Clays and Clay Minerals*, v. 34, pp. 312-319.

CICERONE, D., REGAZZONI, A., BLESA, M.A., 1992, “Electrokinetic Properties of the Calcite/water Interface in the Presence of Magnesium and Organic Matter”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 154, pp. 423-433.

CISSOKHO M., BERTIN H., BOUSSOUR S., CORDIER P., HAMON G., 2010, “Low salinity oil recovery on clayey sandstone: experimental study”, *Petrophysics*, v. 51 (5), pp. 305–313.

CIVAN, F., 2015, *Reservoir Formation Damage*, 3 ed., USA, Elsevier.

COLLINS, A.G., WRIGTH, C.C., 1982, *Enhanced Oil Recovery Injection Waters*. U.S. Department of Energy. New York.

COMBE C., GUIZARD C., AIMAR P., SANCHEZ V., 1997, “Synthesis And Characterization Of Microporous Zirconia Powders: Application In Nanofilters And Nanofiltration Characteristics”, *Journal of Membrane Science*, v. 132, pp. 109–118.

CWIKEL, D., ZHAO, Q., LIU, C., SU, X., MARMUR, A., 2010, “Comparing Contact Angle Measurements and Surface Tension Assessments of Solid Surfaces”, *Langmuir*, v. 26(15), pp. 15289–15294.

DAVIS, J.A., JAMES, R.O., LECKIE, J.O., 1978, “Surface Ionization And Complexation At The Oxide/Water Interface”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 63, pp. 480-499.

DAVIS, R.A., MCELHINEY, J.E., 2002, “The Advancement Of Sulfate Removal From Seawater On Offshore Waterflood Operations”, *Corrosion*. Paper n° 02314.

DEY, T.K., RAMACHANDHRAN, V., MISRA, B.M., 2000, “Selectivity Of Anionic Species In Binary Mixed Electrolyte Systems For Nanofiltration Membranes”, *Desalination*, v. 127, pp. 165–175.

DONNAN, F.G., 1995, “Theory Of Membrane Equilibrium And Membrane Potentials In The Presence Of Non-Dialysing Electrolytes. A Contribution To Physical-Chemical Physiology”. *Z Elektrochem Angew Phys Chem*, v. 1911, pp. 17-52 Reprinted in *Journal Membrane Science*, v. 100, pp. 45–55.

DRUMMOND, C., ISRAELACHVILI, J., 2004, “Fundamental Studies Of Crude Oil-Surface Water Interactions And Its Relationship To Reservoir Wettability”, *Journal of Petroleum and Engineering*, v. 45, pp. 61-81.

DU, Q., FREYSZ, E., SHEN, Y.R., 1994, “Surface Vibrational Spectroscopic Studies Of Hydrogen-Bonding And Hydrophobicity”, *Science*, v. 264, pp. 826–828.

DUBEY, S.T., DOE, P.H., 1993, “Base number and wetting properties of crude oil”, *SPR Reservoir Engineering*. pp.195-200.

EDIRIWEERA, M.P., HALVERSEN, B.M., 2015, “A study of the effect of relative permeability and residual oil saturation on oil recovery”, *Proceedings of the 56th SIMS*.

DZENITIS, J. M., 1997, ‘Soil Chemistry Effects and Flow Prediction In Electroremediation Of Soil’, *Environ. Sci. Technol*, v. 37, pp. 1191–1197.

EL-HOSHOUDY, A.N., DESOUKY, S.E.M., ELKADY, M.Y., ALSABAGH, A.M., 2016, “Hydrophobically associated polymers for wettability alteration and enhanced oil recovery – Article review”, *Egyptian Journal of Petroleum*. In Press.

ELIMILECH, M., CHILDRESS, A.E., 1996, “Zeta Potential Of Reverse Osmosis Membranes: Implications For Membrane Performance”, *Water Treatment Technology Program Report No. 10*. U.S. Bureau of Reclamation Final Report.

ERNST, M., BISMARCK, A., SPRINGER, J., JEKEL, M., 2000, “Zeta Potential And Rejection Rates Of Polyethersulfone Nanofiltration Membrane In Single Salt Solutions”, *Journal of Membrane Science*, v. 165, pp. 251-259.

ESCODA, A., DÉON, S., FIEVET, P., 2011, “Assessment Of Dielectric Contribution In The Modelling Of Multi-Ionic Transport Through Nanofiltration Membranes”, *Journal Membrane Science*, v. 378, pp. 214–223.

EVANS, D.F., AND WENNERSTROM, H., 1999, *The colloidal domain: where physics, chemistry, biology and technology meet*, New York, VCH Publishers.

EZZAT, A. M., 1990, “Completion Fluids Design Criteria and Current Technology Weaknesses”, *SPE* 19434 paper, the SPE Formation Damage Control Symposium held in Lafayette, Louisiana, February 22-23, pp. 255-266.

FANG, Y., BIAN, L., BI, Q., LI, Q., WANG, X., 2014, “EVALUATION OF THE PORE SIZE DISTRIBUTION OF A FORWARD OSMOSIS MEMBRANE IN THREE DIFFERENT WAYS”, *Journal Membrane Science*. v. 454, pp. 390–397.

FAROOQ, U., TWEHEYO, M.T., SJOBLUM, J., OYE, G., 2011, “Surface Characterization of Model, Outcrop, and Reservoir Samples in Low Salinity Aqueous Solutions”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 32, pp. 519-531.

FAROOQ, U., SIMON, S., TWEHEYO, M.T., SJOBLUM, J., OYE, G., 2013, “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, pp. 1376 – 1381.

FATHI, S.J., AUSTAD, T., STRAND, S., 2010, ““Smart Water” As Wettability Modifier In Chalk: The Effect Of Salinity And Ionic Composition”, *Energy & Fuels*, v. 24, pp. 2514-2519.

FERRY, J., D., 1936, “Statistical Evaluation of Sieve Constants in Ultrafiltration”, *The Journal of General Physiology*. v. 20, pp. 95-104.

FIRMAN, L.R., OCHOA, N.A., MARCHESE, J., PAGLIERO, C.L., 2013, “Deacidification and solvent recovery of soybean oil by nanofiltration membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 431, pp. 187–196.

FJELDE, I., ASEN, S. M., OMEKEH, A., 2012, “Low Salinity Water Flooding Experiments and Interpretation by Simulations”, *Paper SPE 154142*, SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA.

FOWKES, F.M.J., 1963, “Addition of intermolecular forces at interfaces”, *Phys. Chem*. v. 67, pp. 2538–2541.

FREGER, V., 2004, “SWELLING AND MORPHOLOGY OF THE SKIN LAYER OF POLYAMIDE COMPOSITE MEMBRANES: AN ATOMIC FORCE MICROSCOPY STUDY”, *Environmental Science Technology*, v. 38, pp. 3168-3175.

FREER, E.M., RADKE, C.J., 2004, “Relaxation of asphaltenes at the toluene/water interface: diffusion exchange and surface rearrangement”, *Journal of Adhesion*, v 80, pp. 481–496.

FUJIMOTO J., REIS E.A.O., PETRI D.F.S., CAMPANA S.P., 2002, “Formação de multicamadas de polissacarídeos e proteína”, *Química Nova*, v. 25, pp. 757-761.

GAMAGE, P., THYNE, G., 2011, “Comparison of Oil Recovery by Low Salinity Waterflooding in Secondary and Tertiary Recovery Modes”, *Paper SPE 147375*, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, USA.

GAWEL, B., EFTEKHARDADKHAH, M., ØYE, G., 2014, “Elemental composition and FT-IR spectroscopy analysis of crude oils and their fractions”, *Energy & Fuels*, v. 28 (2), pp. 997-1003.

GEISMANN, C., YAROSHCHUK A., ULBRICHT, M., 2007, “Permeability and electrokinetic characterization of poly(ethylene terephthalate) capillary pore membranes with grafted temperature-responsive polymers”, *Langmuir*, v. 23, pp. 76.

GHARBI, R.B.C., 2000, “An Expert System For Selection And Designing EOR Processes”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 27, pp. 33-47.

GRIM, R.E., 1942, “Modern Concepts of Clay Minerals”, *Journal Geol.*, v. 50, pp. 225-275.

GUPTA, R., SMITH, G. G., HU, L., WILLINGHAM, T., CASCIO, M. L., SHYEH, J. J., AND HARRIS, C. R., 2011, “Enhanced Waterflood for Middle East Carbonates Cores – Impact of Injection Water Composition”, *Paper SPE 142668*, SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, Manama, Bahrain.

HAGMEYER, G., GIMBEL, R., 1998, “Modelling The Salt Rejection Of Nanofiltration Membranes For Ternary Ion Mixtures And For Single Salts At Different pH Values”, *Desalination*, v.117, pp. 247–256.

HASSENKAM, T., MATHIESEN, J., PEDERSEN, C., 2012, “Observation of the low salinity effect by atomic force adhesion mapping on reservoir sandstones”, *Presented at The Improved Oil Recovery Symposium*, Tulsa, Oklahoma, USA.

HAVRE, T.E., ESE, M.-H., SJOBLUM, J., AND BLOKHUS, A.M., 2002, “Langmuir films of naphthenic acids at different pH and electrolyte concentrations”, *Colloid Polym. Sci.*, v. 280, pp. 647–652.

HE, L., LIN, F., LI, X., XU, Z., HE, L., & LIN, F., 2015, “Interfacial sciences in unconventional petroleum production : from fundamentals to applications”, *Chemical Society Reviews*, 1.

HEBERLING, F., TRAINOR, T.P., LUTZENKIRCHEN, J., ENG, P., DENECKE, P., BOSBACH, D., 2011, “Structure and Reactivity of the Calcite-water Interface

HENTHORNE, L., HARTMAN, M., HAYDEN, A., STANDARD, W., 2011, “Improving Chemical EOR Economics by Optimizing Water Quality”, *SPE 144397* (July), 19–21.

HENTHORNE, L., WODEHOUSE, J., STANDARD, W., 2012, “The Science of Membrane Technology to Further Enhanced Oil recovery”, *SPE 154281*, *SPE Improved Oil Recovery Symposium held in Tulsa*.

HENTHORNE, L., STANDARD, W., POPE, G.A., WEERASOOTIYA, U., LLANO, V., 2014, “Impact of Water Softening on Chemical Enhanced Oil Recovery Project Economics”, *SPE 169165-MS*.

HENTHORNE, L., STANDARD, W., WALSH, J., LLANO, V., STANDARD, W., 2013A, “Water Management for EOR Applications - Sourcing, Treating , Reuse and Recycle”, *OTC 24199*, Offshore Technology Conference held in Houston, Texas, USA, 6–9 May, 1–13.

HENTHORNE, L., MARTIN, C., JOHNSON, H., 2013B, “Developing and Piloting Water Treatment Technologies to Address Offshore EOR Challenges”, *SPE 165241 SPE Enhanced Oil Recovery Conference*, 2-4 July, Kuala Lumpur, Malaysia

HILAL, N., AL-ZOUBI, H., DARWISH, N.A., MOHAMMAD, A.W., ARABI, M.A., 2004, “A Comprehensive review of Nanofiltration Membranes: Treatment, Pretreatment, Modeling, and Atomic Force Microscopy”, *Desalination*, v. 170, pp. 281-308.

HILAL, N., AL-ZOUBI, H., MOHAMMAD, A.W., DARWISH, N.A., 2005, “Nanofiltration Of Highly Concentration Salt Solutions Up To Seawater Salinity”, *Desalination*, v. 184, pp. 315-326.

HILDENBRAND, A., URAI, J.L., 2003, “Investigation of the morphology of pore space in mudstones - first results”, *Mar. Pet. Geol.*, v. 20, pp. 1185–1200.

HILNER E., ANDERSSON M.P., HASSENKAM T., MATTHIESEN J., SALINO P.A., STIPP S.L.S., 2015, “The effect of ionic strength on oil adhesion in sandstone – the search for the low salinity mechanism”, *Sci Rep*, v. 5, pp. 9933.

HIRASAKI, G., ZHANG, D.L., 2004, “Surface Chemistry Of Oil Recovery From Fractured, Oil-Wet, Carbonate Formations”, *SPE 88365*, pp. 1-18.

HOGNESEN, E., 2005, EOR in Fractured Oil-Wet Chalk. Spontaneous Imbibition of Water by Wettability Alteration. D.Sc. Thesis. University of Stavanger, Stavanger.

HOTTA, Y., BANNO, T., NOMURA, Y., SANO, S. AND ODA, K., 1999, “Factors affecting the plasticity of Georgia Kaolin Green Body”. *J. Ceramic Soc. of Japan*, v. 107, pp. 868–871.

HOU, B., WANG, Y., HUANG, Y., 2015, “Applied Surface Science Mechanistic study of wettability alteration of oil-wet sandstone surface using different surfactants”, *Applied Surface Science*, v. 330, pp. 56–64.

HU, X., LI, Y., SUN, H., SONG, X., LI, Q., CAO, X., LI, X., 2010, “Effect of Divalent Cationic Ions on the Adsorption Behavior of Zwitterionic Surfactant at Silica/Solution Interface”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 114, pp. 8910–8916.

HUA, Z., LI, M., NI, X., WANG, H., YANG, Z., LIN, M., 2016, “Effect of Injection Brine Composition on Wettability and Oil Recovery in Sandstone Reservoirs”, *Fuel*, v. 182, pp. 687-695.

HUNTER R.J.,1981, *Zeta potential in colloid science*, New York: Academic Press.

HURWITZ, G., GUILLEN, G.R., HOEK, E.M.V., 2010, “Probing polyamide membrane surface charge, zeta potential, wettability, and hydrophilicity with contact angle measurements”, *Journal of Membrane Science*, v. 349, pp. 349-357.

HUSSAIN, A.A., NATARAJ, S.K., ABASHAR, M.E.E., AL-MUTAZ, I.S., AMINABHAVI, T.M., 2008, “Prediction Of Physical Properties Of Nanofiltration Membranes Using Experiment And Theoretical Models”, *Journal Membrane Science*, v. 310, pp. 321-336.

HUSSAIN, A.A., AL-RAWAJFEH, A.E., 2009, “Recent Patents Of Nanofiltration Applications In Oil Processing, Desalination, Wastewater And Food Industries”, *Recents Patents on Chemical Engineering*, v. 2, pp. 51-66.

IGUNNU, E., CHEN, G.Z., 2014, “Produced Water Treatment Technologies”, *International Journal of Low-Carbon Technologies*, v. 9, pp 157-177.

ISRAELACHVILI, J., 1991, *Intermolecular and Surface Forces*. 2 ed. New York, Academic Press.

JACKSON, M. D., VINOGRADOV, J., HAMON, G., CHAMEROIS, M., 2016A, “Evidence, mechanisms and improved understanding of controlled salinity waterflooding part 1 : Sandstones”, *Fuel*, v. 185, pp. 772–793.

JADHUNANDAN, P.P., MORROW, N.R., 1995, “Effect Of Wettability On Waterflood Recovery For Crude-Oil/Brine/Rock Systems”, *SPE Reservoir of Engineering*. SPE 22597.

JANUSZ, W., SKWAREK, E., ZARKO, V.I., GUNKO, V.M., 2007, "Structure of Electrical Double Layer at the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ /Electrolyte Solution Interface", *Physicochem Probl Mi*, v. 41, pp. 215-225.

JERIBI, M., ALMIR-ASSAD, B., LANGEVIN, D., HENAUT, I., ARGILLIER, J.F., 2002, "Adsorption Kinetics of Asphaltenes at Liquids Interfaces. *Journal Colloids Interface Science*, v. 256, pp. 268–272.

KAREEM, R., CUBILLAS, P., GLUYAS, J., BOWEN, L., HILLIER, S., GREENWELL, H.C., 2017, "Multi-technique approach to the petrophysical characterization of Berea sandstone core plugs", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 149 pp. 436–455.

IGUNUJORDAN, M.M., FEASEY, N.D., OSBORNE, C.G., COLLINS, I.R., DUNCUM, S.D., 2006, "The Development of a Revolutionary Scale Control Product for the Control of Near Well Bore Sulfate Scale within Production Wells by the Treatment of Injection Seawater", *SPE – 100357-MS*, International Oilfield Scale Symposium, 31 May-1 June, Aberdeen, UK.

KARIMI, A., FAKHROUEIAN, Z., BAHRAMIAN, A., KHIABANI, N.P., DARABAD, J.B., AZIN, R., ARYA, S., 2012, "Wettability Alteration In Carbonates Using Zirconium Oxide Nanofluids: EOR Implications", *Energy & Fuels*, v. 26, pp. 1028-1036.

KATHEL, P., MOHANTY, K.K., 2013, "Wettability alteration in tight oil reservoir", *Energy & Fuels*, v. 27, pp. 6460-6468.

YUKSELEN-AKSOY., KAYA, Y.Y.A., 2011, "A study of factors affecting on the zeta potential of kaolinite and quartz powder", *Environmental Earth Science*, v. 62, pp. 697–705.

KHAJEPOUR, H., MAHMOODI, M., BIRIA, D., AYATOLLAHI, S., 2014, "Investigation Of Wettability Alteration Through Relative Permeability Measurement During MEOR Process: A Micromodel Study", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 120, pp. 10-17.

KELEWOU, H., LHASSANI, A., MERZOUKI, M., DROUGUI, P., SELLAMUTHU, B., 2011, "Salts retention by Nanofiltration Membranes: Physicochemical and Hydrodynamic Approaches and Modeling", *Desalination*, v. 277, pp. 106-112.

KELLER, D.S., LUNER, P., 2000, "Surface Energetics Of Calcium Carbonates Using Inverse Gas Chromatography", *Colloids Surf. A*, v. 161, pp. 41–415.

KHILAR, K.C., FOGLER, H.S., 1998, *Migration of Fines in Porous Media*, USA, Kluwer Academic Publishers.

KIM, J., LAWLER, D.F., 2005, "Characteristics of Zeta Potential Distribution in Silica Particles", *Bull Korean Chemistry Society*, v. 26(7), pp. 1083–1089.

KIMURA, K., AMY, G., DREWES, J., WATANABE, Y., 2003, "Adsorption Of Hydrophobic Compounds Onto NF/RO Membranes An Artifact Leading To Overestimation Of Rejection", *Journal of Membrane Science*, v. 221, pp. 89-101.

KOSMULSKI M., MACZKA E., JANUSZ W., ROSENHOLM J.B., 2002, "Multiinstrument Study Of The Electrophoretic Mobility Of Quartz". *Journal Colloids Interface Science*, v. 250, pp. 99.

KOVÁCS, Z., SAMHABER, W., 2008, "Characterization of nanofiltration membranes with uncharged solutes", *Membrántechnika*, v. 12, pp. 22-36.

KRIEG, H.M., MODISE, S.J., KEIZER, K., NEOMAGUS, H.W.J.P., 2004, "Salt Rejection In Nanofiltration For Single And Binary Salt Mixtures In View Of Sulphate Removal", *Desalination*, v. 171, pp. 205-215.

KUMAR, D., BISWAS, S.K., 2010, "Contribution of different physical forces to the disjoining pressure of a thin water film being pressed by an oil droplet", *Journal of Colloid Interface Sci.*, v. 348, pp. 255–264.

LAGER, A., WEBB, K.J., BLACK, C.J.J., SINGLETON, M., SORBIE, K.S., 2008, "Low Salinity Oil Recovery – An experimental Investigation", 2008, *Petrophysics*, v. 49, pp. 28-35.

LAGER, A., WEBB, K. J., AND BLACK, C. J. J., 2007, “Impact of Brine Chemistry on Oil Recovery”, *14th European Symposium on IOR*, Cairo, Egypt.

LAKATOS, I., LAKATOS-SZABÓ, J., 2001, “Effect Of Ior/Eor Chemicals On Interfacial Rheological Properties Of Crude Oil/Water Systems”, *Society of Petroleum Engineers*, SPR 65391.

LALIA, B.S., KOCHKODAN, V., HASHAIKEH, R., HILAL, N., 2013, “A Review On Membrane Fabrication: Structure, Properties And Performance Relationship”, *Desalination*, v. 326, pp. 77-95.

LARSON I., PUGH R.J., 1998, “Coagulation of Quartz Particles In Aqueous Solutions Of Copper (II)”, *Colloids Interface Science*, v. 208, pp. 399.

LASHKARBOLOOKI, M., AYATOLLAHI, S., RIAZI, M., 2014, “Effect of Salinity, Resin, and Asphaltene on the Surface Properties of Acidic Crude Oil/Smart Water/Rock System”, *Energy & Fuels*, v. 28, pp. 6820-6829.

LASHKARBOLOOKI, M., AYATOLLAHI, S., RIAZI, M., 2014, “The Impacts of Aqueous Ions on Interfacial Tension and Wettability of an Asphaltenic – Acidic Crude Oil Reservoir during Smart Water Injection”, *Journal Chemical Eng Data*, v. 59, pp. 3624-3634.

LEE, S.Y., WEBB, K.J., COLLINS, I.R., LAGER, A., CLARKE, S.M., O’SULLIVAN, A.F., ROUTH, X., WANG, B.P.I., 2010, “Low Salinity Oil Recovery-Increasing Understanding of the Underlying Mechanisms”, *Proceedings of the SPE Improved Oil Recovery Symposium*, Tulsa, Oklahoma.

LLENAS ARGELAGUET, L., 2011, *Experimental and modelling study of nanofiltration focused on seawater desalination*, Ph.D Thesis, Universitat Politecnica De Catalunya, Barcelona.

LI, Q., PAN, X., QU, Z., ZHAO, X., JIN, Y., DAI, H., YANG, B., WANG, X., 2013, “Understanding the dependence of contact angles of commercially RO membranes on external conditions and surface features”, *Desalination*, v. 309, pp. 38–45.

LIGTHELM, D.J., GRONSVELD, J., HOFMAN, J.P., BRUSSEE, N.J., MARCELIS, F., AND VAN DER LINDE, H.A., 2009, "Novel waterflooding strategy by manipulation of injection brine composition", *Paper SPE 119835 presented at the SPE EUROPEC/EAGE Annual conference and exhibition*.

LINDER, C., KEDEM, O., "History of Nanofiltration Membranes 1960 to 1990", In: Schafer, A. I., Fane, A. G., Waite, T. D., *Nanofiltration – Principles and Applications*, 2 ed., chapter 2, Elsevier Science Publishers B.V New York, EUA, 2005.

LOAHARDJO, N., XIE, X., YIN, P., AND MORROW, N. R., 2007, "Low Salinity Waterflooding of a Reservoir Rock", *Paper SCA2007-29*, International Symposium of the Society of Core Analysts, Calgary, Alberta, Canada.

LYNN, J. D., AND NASR-EL-DIN, H. A., 1998, "Evaluation of Formation Damage due to Frac Stimulation of Saudi Arabian Clastic Reservoir," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 21(3–4), pp. 179–201.

LYONS, W., 2010, *Working Guide to Reservoir Engineering*. 1 ed. New York, Gulf Professional Publishing.

MANTTARI, M., PIHLAJAMAKI, A., NYSTROM, M., 2006, "Effect Of Ph On Hydrophilicity And Charge And Their Effect On The Filtration Efficiency Of Nf Membranes At Different Ph", *Journal of Membrane Science*, v. 280, pp. 311-320.

MARINOVA, K.G., ALARGOVA, R.G., DENKOV, N.D., VELEV, O.D., PETSEV, D.N., IVANOV, I.B., *et al.*, 1996, "Charging of oil–water interfaces due to spontaneous adsorption of hydroxyl ions", *Langmuir*, v. 12, pp. 2045–2051.

MCLEAN, J.D., KILPATRICK, P.K., 1997, "Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude Oil Emulsion", *Journal of Colloids Interface Science*, v. 189, pp. 242–253.

MOAYEDI, H., HUAT, B.B.K., KAZEMIAN, S., DANESHMAND, S., MOAZAMI, D., 2011, "Electrophoresis of Suspended Kaolinite in Multivalent Electrolyte Solution", *International Journal Electrochemistry Science*, v. 6, pp. 6514–6524.

MOHAMMAD, A.W., HILAL, N., AL-ZOUBI, H., DARWISH, N.A., 2007, “Predication Of Permeate Fluxes and Rejections Of Highly Concentrated Salts In Nanofiltration Membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 289, pp. 40-50.

MOHAMMAD, A. W., TEOW, Y. H., ANG, W. L., CHUNG, Y. T., OATLEY-RADCLIFFE, D. L., HILAL, N., 2014, “Nanofiltration membranes review : Recent advances and future prospects”, *Desalination*, v. 356, pp. 226 – 254.

MOHAMMADI-JAM, S., BURNETT, D. J., WATERS, K.E., 2014, “Surface energy of minerals – Applications to flotation”. *Minerals Engineering*. v. 66-68, pp. 112-118.

MOHAMED, R.S., RAMOS, A.C., LOH, W., 1999, “Aggregation behavior of two asphaltenic fractions in aromatic solvents”, *Energy Fuels*, v. 13, pp. 323–327.

MORROW, N.R., 1990, “Wettability and its effect on oil recovery. SPE, New Mexico Petroleum Recovery Research Center”, *New Mexico Inst. Of Mining & Technology*, pp. 1476-1484.

MOTTA, R.O., BEZERRA, M.C.M., ROSARIO, F.F., PRAIAS, F. PETROBRAS., 2014, “Forecasts and Alternative Analysis for Sulphate Removal or Chemical Treatments for Barium and Strontium Scale Deposition – Offshore Brazil”, SPE 87464, 6^o International Symposium, Alberdeen, UK, 26-27 May.

MOUHOUMED, E. I., SZYCZYK, A., SCHAFER, A., PAUGAM, L., LA, Y.H., 2014, “Physico-Chemical Characterization Of Polyamide NF/RO Membranes: Insight From Streaming Current Measurements”, *Journal Membrane Science*, v. 461, pp. 130-138.

MULDER, M.H.V., VOORTHUIZEN E.M.V., PEERTERS, J.M.M., Membrane Characterization. In: Schafer, A. I., Fane, A. G., Waite, T. D., *Nanofiltration – Principles and Applicatons*, 2 ed., chapter 2, Elsevier Science Publishers B.V New York, EUA, 2005.

NABE, A., STAUDE, E., BELFORT, G., 1997, “Surface Modification Of Polysulfone Ultrafiltration Membranes And Fouling By BSA Solutions”, *Journal of Membrane Science*, v. 133, pp. 57-72.

NARA, Y., MORIMOTO, K., YONEDA, T., HIROYOSHI, N., KANEKO, K., 2011, “International Journal of Solids and Structures Effects of humidity and temperature on subcritical crack growth in sandstone”, *Int J Solids Struct*, v. 48, pp. 1130–1140.

NARA, Y., NAKABAYASHI, R., MARUYAMA, M., HIROYOSHI, N., YONEDA, T., KANEKO, K., 2014, “Influences of Electrolyte Concentration on Subcritical Crack Growth in Sandstone in Water”, *Eng Geol*, v. 179, pp. 41–49.

NASRALLA, A., ALOTAIBI, B., NASR-EL-DIN, A., 2011, “Efficiency of oil recovery by low-salinity water flooding in sandstone reservoirs”, in: Paper *SPE* 144602 Presented at the SPE Western North American Regional Meeting, 7–11 May, 2011, Anchorage, AK.

NASRALLA, R., NASR-EL-DIN, H., 2012, “Double-layer expansion: is it a primary mechanism of improved oil recovery by low-salinity waterflooding?” in: Paper *SPE* 154334 Presented at the SPE Improved Oil Recovery Symposium, 14–18 April, 2012, Tulsa, OK.

NASRALLA, R.A., BATAWEEL, M.A., NASR-EL-DIN, H.A., 2013, “Investigation of wettability alteration by low salinity water in sandstone rock”, *Journal Canadian Petroleum Technology*, v. 52, pp. 144–154.

NASRALLA, R.A., NASR-EL-DIN, H.A., 2014, “Impact of Cation Type and Concentration in Injected Brine on Oil Recovery in Sandstone Reservoirs”, *Journal Petroleum Science Engineering*, v. 122, pp. 384–395.

NATH, K., 2008, *Membrane Separation Processes*, Asoke K. Ghosh – New Delhi.

NGHIEM, L.D., HAWKES, S., 2009, “Effects Of Membrane Fouling On The Nanofiltration Of Trace Organic Contaminants”, *Desalination*, v. 236, pp. 273–281.

NGHIEM, L.D., HAWKES, S., 2007, “Effects Of Membrane Fouling On The Nanofiltration Of Pharmaceutically Active Compounds (PhACs): Mechanisms And Role Of Membrane Size”, *Separation and Purification Technology*, v. 57, pp. 182-190.

NORBISRATH, J.H., WEGER, R.J., EBERLI, G.P., 2016 “Complex Resitivity Spectra and Pore Geometry for Predications of Reservoir Properties in Carbonate Rocks”. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. In Press.

NORDGÅRD, E. L., MAGNUSSON, H., HANNESETH, A-M. D., SJÖBLOM, J., 2009, “Model Compounds for C80 Isoprenoid Tetraacids. Part II: Interfacial Reactions, Physicochemical Properties and Comparison with Indigenous Tetraacids”, *Colloids Surface, A*, v. 340, pp. 99-108.

NUNES, S.P., PEINEMANN, K.V., 2001, *Membrane Technology in the Chemical Industry*. Wiley – VCH. Germany.

OATLEY, D.L., LLENAS, L., PÉREZ, R., WILLIAMS, P.M., MARTÍNEZ-LLADO, X., ROVIRA, M., 2012, “Review of the dielectric properties of nanofiltration membranes and veification of the single oriented layer approximation”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 173, pp. 1-11.

OATLEY, D.L., LLENAS, L., ALJOHANI, N.H.M., WILLIAMS, P.M., MARTÍNEZ-LLADO, X., ROVIRA, M., PABLO, J., 2013, “Investigation Of The Dielectric Properties Of Nanofiltration Membranes”, *Desalination*, v. 315, pp. 100-106.

O&G WORLD OIL AND GAS REVIEW, 2016, Disponível em <https://www.eni.com/en_IT/company/fuel-cafe/world-oil-gas-review-eng.page>.

OLAJIRE, A.A., 2014, “Review of ASP EOR (Alkaline Surfactant Polymer Enhanced Oil Recovery) Technology In The Petroleum Industry: Prospects And Challenges”, *Energy*, v. 77, pp. 1-20.

OMOTOSO, O., MCCARTY, D.K., HILLIER, S., KLEEBERG, R., 2006, “Some Successful Approaches To Quantitative Mineral Analysis As Revealed By The 3rd Reynolds Cup Contest”, *Clays Clay Minerals*, v. 54 (6), pp. 748–760.

OWENS, D. K., WENDT, R. C. J., 1969, “Estimation of the surface free energy of polymers”, *Applied. Polymer. Science*, v. 13, pp. 1741–1747.

PAGES, N., YAROSHCHUK, A., GIBERT, O., CORTINA, J.L., 2013, “Rejection Of Trace Ionic Solutes In Nanofiltration: Influence Of Aqueous Phase Composition”, *Chemical Engineering Science*, v. 104, pp. 1107-1115.

PALSSON, B., DAVIES, D.R., TODD, A.C., SOMERVILLE, J.M., 2003, “Water Injection Optimized With Statistical Methods”, *Society of Petroleum Engineers*, SPE 84048.

PALSSON, B., DAVIES, D.R., SOMERVILLE, J.M., 2003, “The Water Injection Process. Technical And Economic Integrated Approach. Institution Of Chemical Engineers”, *Trans IchemE*, v. 81, pp. 333-341.

PAPIRER, E., 2000, *Adsorption of Silica Surfaces*, New York, INC.

PATIL, S., DANDEKAR, A. Y., PATIL, S. L., AND KHATANIAR, S., 2008, “Low Salinity Brine Injection for EOR on Alaska North Slope (ANS)”, *Paper SPE 12004*, International Petroleum Technology Conference, Kuala Lumpur, Malaysia.

PEDENAUD, P., HURTEVENT, C., BARAKA-LOKMANE, S., 2012, “Industrial Experience in Sea Water Desulfation”, *SPE 155123* (May), pp. 30–31.

PEETERS, J.M.M., MULDER, M.H.V., STRATHMANN, H., 1999, “Streaming Potential Measurements As A Characterization Method For Nanofiltration Membranes”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 150, pp. 247-59.

PEETERS, J.M.M., BOOM, J.P., MULDER, M.H.V., STRATHMANN, H., 1998, “Retention Measurements Of Nanofiltration Membranes With Electrolyte Solutions”, *Journal Membrane Science*, v. 145, pp. 199–209.

PENG, S., HU, Q., DULTZ, S., ZHANG, M., 2012, “Using X-ray computed tomography in pore structure characterization for a Berea sandstone: resolution effect”, *Journal of Hydrol*, v. 472, pp. 254–261.

PETERS, M.S., TIMMERHAUS, K.D., 1991, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, McGraw-Hill, New York.

PIERRE, A., LAMARCHE, J.M., MERCIER, R., FOISSY, A., PERSELLO, J., 1990, "Calcium As Potential Determining Ion In Aqueous Calcite Suspensions", *Journal of Dispersion Science Technology*, v. 11, pp. 611.

PINGO A.M.B., PIETERSE S.G.J., MARCELIS A.H.M., VAN HAASTERECHT M.J.T., BRUSSEE N.J., VAN DER LINDE H.A., 2013, "Experimental investigation on the effects of very low salinity on Middle Eastern sandstone corefloods", *Soc Pet Eng*.

POKROVSKY, S., MIELCZARSKI, A., BARRES, O., SCHOTT, J., 2000, "Surface Speciation Models Of Calcite And Dolomite/Aqueous Solution Interfaces And Their Spectroscopic Evaluation", *Langmuir*, v. 16, pp. 2677–2688.

PONTALIER, P., ISMAIL, A., GHOUL, M., 1997, "Mechanisms for the selective rejection of solutes in nanofiltration membranes", *Separation and Purification Technology*, v. 12, pp. 175-181.

POTEAU, S., ARGILLIER, J.F., 2005, "Influence Of Ph On Stability And Dynamic Properties Of Asphaltenes And Other Amphiphilic Molecules At The Oil–Water Interface", *Energy Fuels*, v. 19, pp. 1337– 1341.

PRASANPHAN, S., NUNTIYA, A., 1999, "Electrokinetic Properties of Kaolins, Sodium Feldspar and Quartz", *Chiang Mai Journal of Science*, v. 33pp. 183-190

PUNTERVOLD, T., 2008, *Waterflooding of Carbonate Reservoirs*, D.Sc. Thesis, University of Stavanger, Stavanger.

PUNTERVOLD , T., AUSTAD, T., 2008, "Injection of seawater and mixtures with produced water into North Sea chalk formation: Impact of fluid-rock interactions on wettability and scale formation", *Journal of Petroleum Science and Engineering*. v. 63, pp. 23-33.

PWAGA, S., ILUORE, C., HUNDSETH ØYSTEIN; PERALES, F. J., PERALES, F. J., IDREES, M. U., 2010, “Comparative Study of Different EOR Methods”, Norwegian University of Science & Technology.

RASTEGARI, K., SVRCEK, W.Y., YARRANTON, H.W., 2004, “Kinetics of Asphaltene Flocculation”, *Ind Eng Chem Res*, v. 43, pp. 6861–6870.

RAZA, S.H., TREIBER, L.E., AND ARCHER, D.L., 1968, "Wettability of Reservoir Rocks and Its Evaluation", *Prod. Monthly*, v. 32, pp. 2-7.

REITER, P.L.K., 1961, *A Water-Sensitive Sandstone Flood Using Low Salinity Water*, M.Sc. Thesis, University of Oklahoma, USA.

REYNTJENS, K., 2014, Sulfate Removal – The Adoption of a Water Treatment Technology by the Oil and Gas Industry, Oil & Gas Facilities. Disponível em <http://www.dow.com/brasil/solucoes/energia/petroleogas/cases/remocao_de_sulfato.htm> Acesso em 13/11/2014.

REZAEIDOUST, A., PUNTERVOLD, T., STRAND, S., AUSTAD, T., 2009, “Smart Water As Wettability Modifier In Carbonate And Sandstone: A Discussion Of Similarities/Differences In The Chemicals Mechanisms”, *Energy & Fuels*, v. 23, pp. 4479-4485.

RIVET, S., LAKE, L. W., POPE, G. A., 2010, “A Coreflood Investigation of Low-Salinity Enhanced Oil Recovery”, *Paper SPE 134297*, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Florence, Italy.

ROBINSON, R.A., STOKES, R.H., 2002, *Electrolyte Solutions*. 2 ed., New York Dover Publications.

ROBIN, M., 2001, “Interfacial Phenomena: Reservoir Wettability In Oil Recovery”, *Oil & Gas Science and Technology*, v. 56, pp. 55-62.

ROMANUKA, J., HOFMAN, J.P., LIGTHELM, D.J., SUIJKERBUIJK, B.M.J.M., MARCELIS, A.H.M., OEDAI, S., BRUSSEE, N.J., VAN DER LINDE, H.A., SHELL GSI BV, AKSULU, H., AUSTAD, T., 2012, “Low Salinity EOR in Carbonates”, *Soc Petrol Eng SPE 153869*.

ROMERO-ZERÓN, L., 2012, “Introduction to Enhanced Oil Recovery (EOR) Processes and Bioremediation of Oil-Contaminated Sites”, *InTech*.

ROSA, A., XAVIER, D., CARVALHO, R., 2006, *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*. 3 ed. Rio de Janeiro, Editora InterCiência, 2006.

ROSS, S.A., 1995, *Corporate Finance*, New, York, Richard Irwin ed.

ROWLAND, G., 2012, “The Low-Down on Low Sal”, *Global Water Intelligence*, v. 13, pp. 12.

RUDD, D.F., WATSON, C.C., 1968, *Strategy of process engineering*, John Wiley and Sons, New York.

RUEDA, R., COHEN, C., SOUZA, A., PERCILIANO, R., 2013, “A Study on Brazil’s New Peak Oil: na Analysis and Update on Current Brazilian Peak Oil Quantitative Models and its Implications”, *Offshore Technology Conference 24524*.

SAIKIA, B.J., PARTHASARATHY, G., 2010, “Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam”, *Journal Mod. Physics*, v. 1, pp. 206–210.

SALIHA, B., PATRICK, F., ANTHONY, S., 2009, “Investigation Nanofiltration Of Multi-Ionic Solutions Using The Steric, Electric And Dielectric Exclusion Model”, *Chemical Engineering Science*, v. 64, pp. 3789-3798.

SANZ, J. M., PEINADOR, R., CALVO, J.I., HERNANDEZ, A., BOTTINO, A., CAPANNELLI, G., 2009, “Characterization Of UF Membranes By Liquid-Liquid Displacement Porosimetry”, *Desalination*. V. 245, pp. 546-553.

SCHAEP, J., VANDERBRUGGEN, B., VANDECASTEELE, C., WILMS, D., 1998, “Influence of ion size and charge in Nanofiltration. Separation and Purification Technology”, v.14, pp. 155–162.

SCHAEP, J., VANDECASTEELE, C., MOHAMMAD, A.W., BOWEN, W.R., 2001, “Modelling the retention of ionic components for different nanofiltration membranes”, *Separation and Purification Technology*, v. 22–23, pp. 169–179.

SCHAFER, A.I., FANE, A.G., WAITE, T.D., 2005, *Nanofiltration Principles and Applications*, New York, EUA, Elsevier Science Publishers B.V.

SCHECHTER, D.S.; ZHOU, D.; ORR, F.M.; LOW, I.F.T., 1994, “Drainage and imbibitions”, *Journal Petroleum Science Engineering*, v. 11, pp. 283–300.

SCHILDBERG, Y., SJÖBLOM, J.A., CHRISTY, VOLLE, J., RAMBEAU, O., 1995, “Characterization of interfacially active fractions and their relations to water-in-oil emulsion stability”, *Journal Dispersion Science Technology*, v. 16, pp. 575–605.

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

SENAPATI, S., CHANDRA, A., 2001, “Dielectric constant of water confined in a nanocavity”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, pp. 5106-5109.

SHARMA, M.M., AND YEN, T.F., 1984, “Interfacial electrochemistry of oxide surfaces in oil-bearing sands and sandstones”, *Journal of Colloid Interface Science*, v. 98, pp. 39–54.

SHENG, J.J., 2011, *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery. Theory and Practice*. UDS, Elsevier Inc.

SHEHATA, A. M., NASR-EL-DIN, H. A., & TEXAS, A., 2015, “Zeta Potential Measurements: Impact of Salinity on Sandstone Minerals”, *SPE – 173763-MS*, International Symposium on Oilfield Chemistry held in The Woodlands, Texas, USA, 13–15.

SHI, Q., HOU, D., XU, C., ZHAO, S., ZHANG, Y., 2010, “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(4), pp. 2545-2553.

SHON, H.K., PHUNTSHO, S., CHAUDHARY, D.S., VIGNESWARAN, S., CHO, J., 2013, “Nanofiltration for water and wastewater treatment – a mini review”, *Drink. Water Eng. Sci.* v. 6, pp 47–53.

SIRETANU I., EBELING D., ANDERSSON M.P., STIPP S.L.S., PHILIPSE A., STUART M.C., *et al.*, 2014, “Direct observation of ionic structure at solid-liquid interfaces: a deep look into the Stern Layer”, *Sci Rep*, v. 4, pp. 4956.

SJÖBLOM, J., ASKE, N., AUFLEM, I.H., BRANDAL, Ø., HAVRE, T.E., SÆTHER, Ø., WESTVIK, A., JOHNSEN, E.E., KALLEVIK, H., 2003, “Our current understanding of water-in-crude oil emulsions.: Recent characterization techniques and high pressure performance”, *Advances in Colloid an Interface Science*, v. 100-102 (1), pp. 399-473.

SOND, I., BISCAN, J., VDOVIC, N., SKAPIN, S.D., 2009, “The Electrokinetic Properties of Carbonates in Aqueous Media Revisited”, *Colloids and Surfaces A*, v. 342, pp. 84-91.

SOUZA, A.L.S., FIGUEIREDO, M.W., KUCHPIL, C., BEZERRA, M.C., SIQUEIRA, A. G., FURTADO, C.A., & PETROBRAS, S.A., 2005, “Water Management in Petrobras : Developments and Challenges”, *OTC 17258*, Offshore Technology Conference held in Houston, TX, U.S.A., 2–5 May.

SPEIGHT, J.G. 2007, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4 ed., New York, CRC PRESS.

SPIILDO, K., HØILAND, H., 1999, “Interfacial Properties and Partitioning of 4-Heptylbenzoic Acid between Decane and Water”, *Journal Colloid Interface Sci.*, v. 209, pp. 99–108.

STANDAL, S., HAAVIK, J., BLOKHUS, A. M., SKAUGE, A., 1999, “Effect of Polar Organic Components on Wettability As Studied by Adsorption and Contact Angles”. *Journal of Petroleum Science Engineering*, v. 24, pp. 131–144.

STANDAL, S. H., BLOKHUS, A. M., HAAVIK, J., SKAUGE, A., BARTH, T., 1999, “Partition Coefficient and Interfacial Activity for Polar Components in Oil/Water Model Systems”, *Journal of Colloid Interface Sci*, v. 212, pp. 33–41.

STANDNES, D.C., 2001, *Enhanced Oil Recovery from Oil-Wet Carbonated Rock by Spontaneous Imbibition of Aqueous Surfactant Solutions*. M.Sc dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim.

STANDNES, D.C., AND AUSTAD, T., 2000, “Wettability alteration in chalk. 1. Preparation of core material and oil properties”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 28, pp. 111-121.

STAWIKOWSKA, J., LIVINGSTON, A.G., 2013, “Assessment Of Atomic Force Microscopy For Characterization Of Nanofiltration Membranes”, *Journal Membrane Science*, v. 425–426, pp. 58–70.

STAWIKOWSKA, J., LIVINGSTON, A.G., 2012, “Nanoprobe Imaging Molecular Scale Pores In Polymeric Membranes”, *Journal Membrane Science*, v. 413–414. pp. 1–16.

STEWART, M., ARNOLD, K., 2011, “Produced Water Treatment Field Manual”, *Part 1 - Produced Water Treating Systems*, pp. 1-134.

STRAND, S., 2005, *Wettability Alteration in Chalk A study of Surface Chemistry*, D.Sc. Thesis, University of Stavanger, Stavanger.

STRAND, S., HOGNESEN, E., AUSTAD, T., 2006, “Wettability Alteration Of Carbonates – Effects Of Potential Determining Ions (Ca^{2+} e SO_4^{2-}) and Temperature”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 275, pp. 1-10.

STRAND, S., PUNTERVOLD, T., AUSTAD, T., 2008A, “Effect Of Temperature On Enhanced Oil Recovery From Mixed-Wet Chalk Cores By Spontaneous Imbibition And Forced Displacement Using Seawater”, *Energy & Fuels*, v. 22, pp. 3222-3225.

STRAND, S., AUSTAD, T., PUNTERVOLD, T., HOGNESEN, E.J., OLSEN, M., BARSTAD, S.M.F., 2008B, “Smart Water” For Oil Recovery From Fractured Limestone: A Preliminary Study”, *Energy & Fuels*, v. 22, pp. 3126-3133.

STUMM, W., 1992, *Chemistry of the Solid–Water Interface*, New York, Wiley.

SU, B., DOU, M., GAO, X., SHANG, Y., GAO, C., 2012, “Study On Seawater Nanofiltration Softening Technology For Offshore Oilfield Water And Polymer Flooding”, *Desalination*, v. 279, pp. 30-37.

SUIJKERBUIJK, B. M. J. M., HOFMAN, J. P., LIGTHELM, D. J., ROMANUKA, J., BRUSSEE, N., VAN DER LINDE, H. A., AND MARCELIS, A. H. M., 2012, “Fundamental investigations into wettability and low salinity flooding by parameter isolation”, *Paper SPE 154204*, SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA.

SUIJKERBUIJK, B. M. J. M., SOROP, T. G., PARKER, A. R., MASALMEH, S. K., CHMUZH, I. V., KARPAN, V. M., VOLOKITIN, Y. E., AND SKRIPKIN, A. G., 2014, “Low Salinity Waterflooding at West Salym: Laboratory Experiments and Field Forecasts”, *Paper SPE 169691*, SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman

SZYMCZYK, A., FIEVET, P., 2005, “Investigation Transport Properties Of Nanofiltration Membranes By Means Of A Steric, Electric And Dielectric Exclusion Model”, *Journal Membrane Science*, v. 252, pp. 77-88.

SONG, Y.S., XU, J., XU, Y., GAO, X., GAO, C., 2011, “Performance of UF-NF Integrated Membrane Process For Seawater Softening”, *Desalination*, v. 276, pp. 109-116.

SZOKE, S., PATZAY, G., WEISER, L., 2003, “Characteristics Of Thin-Film Nanofiltration Membranes At Various Ph-Values”, *Desalination*, v. 151, pp. 123-129.

TABARY, R., BAZIN, B., 2007, “Advances in chemical flooding”, *IFPOAPEC Joint Seminar; Improved Oil recovery (IOR) Techniques and Their Role in Boosting the Recovery Factor, France*.

TABER, J.J., MARTIN, F.D., SERIGHT, R.S., 1997, “EOR Screening Criteria Revisited—Part I: Introduction to Screening Criteria and Enhanced Oil Recovery Projects”, *SPE Reserv. Eng.* v. 12, pp. 189-198

TABER, J.J., MARTIN, F.D., SERIGHT, R.S., 1997, “EOR Screening Criteria Revisited—Part II: Application and Impact of Oil Prices”, *SPE Reserv. Eng.* v. 12, pp. 03.

TANG G-Q., MORROW N.R., 1999., “Influence Of Brine Composition And Fines Migration On Crude Oil Brine Rock Interactions And Oil Recovery”, *Journal Petroleum Science Eng.* v. 24, pp. 99–111.

TAKAMURA, K., CHOW, R.S., 1985, “The electric properties of the bitumen/water interface part II. Application of the ionizable surface-group model”, *Colloids Surface*, v. 15, pp. 35–48.

TCHISTIAKOV, A.A., 2000, “Physico-Chemical Aspects Of Clay Migration And Injectivity Decrease Of Geothermal Clastic Reservoirs”, *Proceedings World Geothermal Congress*, Kyushu – Tohoku, Japan, may 28, pp. 3087–3095.

TEIXEIRA M.R., ROSA M.J., NYSTROM M., 2005, “The role of membrane charge on nanofiltration performance”, *Journal Membrane Science*, v. 265, pp. 160–166.

THOMAS, S., 2008, “Enhanced Oil Recovery – An Overview”, *Oil and Gas Science and Technology*, v. 63(1), pp. 9–19.

THOMAS, J. E., 2011, *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro, Editora InterCiência.

TREIBER, L.E., ARCHER, D.L., AND OWENS, W.W., 1972, “A Laboratory Evaluation of the Wettability of Fifty Oil-Producing Reservoirs”, *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 12, pp. 531-540.

THOMPSON, D.W., POWNALL, P.G., 1989, “Surface Electrical Properties of Calcite”, *Journal of Colloids and Interface Science*, v. 131, pp. 74-82.

TSURU, T., URAIRI, M., NAKAO, S.-I., KIMURA, S., 1991A, “Negative Rejection Of Anions In The Loose Reverse Osmosis Separation Of Mono- And Divalent Ion Mixtures”, *Desalination*, v. 81, pp. 219–227.

TSURU, T., URAIRI, M., ICHI NAKAO, S., KIMURA, S., 1991B, “Reverse osmosis of single and mixed electrolytes with charged membranes. Experiment and analysis”, *Journal Chemical Eng. Japan*, v. 24, pp. 518–524.

VAN, P., CHARLET, L., STUMM, W., WERSIN, P., 1993, “A surface complexation model of the carbonate mineral–aqueous solution interface”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 57, pp. 3505–3518.

VANE, L.M., AND ZANG, G.M., 1997, ‘Effect of aqueous phase properties on clay particle zeta potential and electr-osmotic permeability: Implications for electro-kinetic soil remediation process’, *Journal Hazard. Materials*, v. 55, pp. 1–22.

VDOVIC, N., 2001, “Electrokinetic behaviour of calcite - the relationship with other calcite properties”, *Chemical Geology*, v. 177, pp. 241–248.

VERLIEFDE, A.R.D., CORNELISSEN, E.R., HEIJMAN, S.G.J., HOEK, E.M.V., AMY, G.L., BRUGGEN, B.V.D., DIJK, J.C.V., 2009, “Influence Of Solute – Membrane Affinity On Rejection Of Uncharged Organic Solutes By Nanofiltration Membranes”, *Environ. Sci. Technol.*, v. 43. pp. 2400-2406.

VEZZANI, D., BANDINI, S., 2002, “Donnan Equilibrium And Dielectric Exclusion For Characterization Of Nanofiltration Membranes”, *Desalination*, v. 149, pp. 477-483.

XU, Y., LEBRUN, E., 1999, “Investigation Of The Solute Separation By Charged Nanofiltration Membrane: Effect Of pH, Ionic Strength And Solute Type”, *Journal of Membrane Science*, v. 158, pp. 93-104.

WANG, X., SHANG, W., WANG, D., WU, L., TU, C., 2009, “Characterization And Applications Of Nanofiltration Membranes : State Of The Art”. *Desalination*, v. 236(1–3), pp. 316–326

WANG, X. -L., TSURU,T., NAKAO,S.-I., KIMURA,S., 1997, “The Electrostatic And Steric- Hindrance Model For The Transport Of Charged Solutes Through Nanofiltration Membranes”, *Journal Membrane Science*, v. 135, pp. 19–32.

WANG, J., DLAMINI, D.S., MISHRA, A.K., PENDERGAST, M.T.M., WONG, M.C.Y., MANBA, B.B., FREGER, V., VERLIEFDE, A.R.D., HOEK, E.M.V., 2014, "A Critical Review of Transport through Osmotic Membranes", *Journal of Membrane Science*, v. 454, pp. 516-537.

WEBB, K. J., BLACK, C. J. J., TJETLAND, G., 2005A, "A Laboratory Study Investigating Methods For Improving Oil Recovery In Carbonates", *International Petroleum Technology Conference (IPTC)*, Doha, Qatar.

WEBB, K. J., BLACK, C. J. J., EDMONDS, I. J., 2005B, "Low salinity oil recovery - The role of reservoir condition core floods", *Paper C18 presented at the 13th European Symposium on Improved Oil Recovery, Budapest, Hungary*.

WEBB, K., LAGER, A., BLACK, C., 2008, "Comparison of High/Low Salinity Water/Oil Relative Permeability", *SCA2008-39*, International Symposium of the Society of Core Analysts, Abu Dhabi, UAE.

WEISS, W.W., XIE, X., 2007, "Oilfield Surfactants Improve Recovery by Imbibition", *Society Petroleum Engineering, SPE 106402*.

WESCHENFELDER, S.E., FONSECA, M.J.C., BORGES, C.P., CAMPOS, J.C., 2016, "Application of Ceramic Membranes for Water Management in Offshore Oil Production Plataforms: Process Design and Economics", *Separation and Purification Technology*, v. 171, pp. 214-220.

WEST, L.J., AND STEWART, D.L., 2000, 'Effect of Zeta Potential on Soil Electrokinetics', in *The Proc. of Geoenvironment, ASCE, Boulder, CO*, pp. 535–1549.

WILT, B.K., WELCH, W.T., RANKIN, J.G., 1998, "Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy", *Energy & Fuels*, v. 624, pp. 1008–1012.

WORDEN, R.H., MORAD, S., 2009, *Quartz Cementation in Sandstones*, Blackwell Science, Oxford.

WU, F., CHANG-CAETANO, M.R., 1992, “Estudo Mineralógico dos Arenitos das Formações Pirambóia e Botucatu no Centro-Leste do Estado de São Paulo”, *Rev. IG*, v. 13, pp. 58-68.

YAROSHCHUK, A.E., 1998, “Rejection Mechanisms Of Nanofiltration Membranes”, *Membrane Technology*, v. 100. pp. 9–12.

YAROSHCHUK, A.E., 2000, “Dielectric exclusion of ions from membranes”, *Adv. Colloid Interface Sci.* v. 85, pp. 193–230.

YILDIZ, H.O., N.R., MORROW, 1996, “Effect of brine composition on recovery waterflooding of Moutray crude oil”, *Petroleum Science & Engineering*, 1996. v. 14, pp. 159-168.

YOUSEF, A.A., AYIRALA, 2014, “Optimization Study Of A Novel Water-Ionic Technology For Smart-Waterflooding Application In Carbonate Reservoirs”, *Society of Petroleum Engineers, Oil and Gas Facilities*. 169052.

YOUSEF, A. A., AL-SALEH, S., AL-KAABI, A., AND AL-JAWFI, M., 2011, “Laboratory Investigation of the Impact of Injection-Water Salinity and Ionic Content on Oil recovery From Carbonate Reservoirs”, *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, v. 14(5), pp. 578-593.

YUDIN, M., HUGHES, B., 1994, “Surface energy of solids”, *Phys. Rev. B*, v. 49 (8), pp. 5638.

YUKSELEN Y., KAYA A., 2003, “Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions”, *Water Air Soil Pollut*, v. 45(1), pp. 155–168.

YVEN, B., SAMMARTINO, S., GERAUD, Y., HOMAND, F., VILLIERAS, F., 2007, “Mineralogy, Texture And Porosity Of Callovo-Oxfordian Argillites Of The Meuse/Haute-Marne Region (Eastern Paris Basin)”, *Mém.: SociétéGéologique Fr.* v. 178, pp. 73–90.

ZAHID, A., SHAPIRO, A., AND SKAUGE, A., 2012, “Experimental Studies of Low Salinity Water Flooding in Carbonate Reservoirs: A Mew Promising Approach”, *Paper SPE 155625*, SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman.

ZHANG, P., TWEHEYO, M.T., AUSTAD, T., 2007A, “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 Surf. A, Physicochem. Eng. Asp.*, v. 301. pp. 99–208.

ZHANG, P., AUSTAD, T., 2006, “Wettability And Oil Recovery From Carbonates: Effects Of Temperature And Potential Determining Ions”, *Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Asp.*, v. 279, pp. 179–187.

ZHANG, P., TWEHEYO, M.T., AUSTAD, T., 2006, “Wettability Alteration And Improved Oil Recovery In Chalk: The Effect Of Calcium In The Presence Of Sulfate”, *Energy & Fuels*, v. 20, pp. 2056-2062.

ZHANG, Y., XIE, X., AND MORROW, N. R., 2007B, “Waterflood Performance By Injection Of Brine With Different Salinity For Reservoir Cores”, *Paper SPE 109849*, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Anaheim, California, USA.

ZHU, H., SZYMCZYK, A., BALANNEC, B., 2011, “On The Salt Rejection Properties Of Nanofiltration Polyamide Membranes Formed By Interfacial Polymerization”, *Journal Membrane Science*, v. 379, pp. 215–223.



Contents lists available at ScienceDirect

Separation and Purification Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/seppur

Selective rejection of ions and correlation with surface properties of nanofiltration membranes



João Victor Nicolini*, Cristiano P. Borges, Helen C. Ferraz

Chemical Engineering Program, COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco G/115, P.O. Box 68502, Rio de Janeiro, RJ 21941-914, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 17 June 2016
Received in revised form 28 July 2016
Accepted 28 July 2016
Available online 30 July 2016

Keywords:
Nanofiltration
Zeta potential
Surface properties
Electrolyte mixture
Ionic rejection

ABSTRACT

The selective ions permeation through nanofiltration (NF) membranes is the rationale of its application in different fields. However, the correlation of selectivity with membranes properties such as hydrophilicity, surface free energy and electrokinetic potential is not completely understood. Three negatively charged commercial NF membranes (NP010, NP030 and NF90) were characterized by scanning electronic microscopic (SEM), contact angle and zeta potential measurements. The rejection of salts typically present in seawater (NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄, K₂SO₄, and CaSO₄) was evaluated at various transmembrane pressures. Sieve mechanisms, ionic electrical exclusion, dielectric effects and permeate flux coupling of ions to keep electroneutrality contribute simultaneously to ions selective rejection. Permeation with mixture of mono and divalent ions through membranes with higher pore size, NP010 and NP030, showed that high sulfate exclusion leads to increase in the rejection of all cations present in the solution. Conversely, for NF90 membrane steric effects are predominant and high sulfate rejection leads to reduction of monovalent ions rejection.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nanofiltration (NF) is a relatively new technique among all pressure-driven membrane separation technologies, being currently used for water treatment, seawater desalination, solvent recovery and removal of solutes from complex process streams [1–4]. Mostly, NF membranes are a thin film composite with pores sizes in the range of 0.5–1.5 nm and consisting of three layers: (1) a nonwoven polymeric support, usually polyethylene terephthalate (PET), (2) a microporous polymeric support, made of polysulfone, and (3) a thin separation layer consisting of cross-linked polyamide, produced by interfacial polymerization [5,6]. Other polymeric materials have been investigated for the preparation of asymmetric NF membranes by phase inversion, as polyethersulfone (PES) with pore sizes in the range of 1–200 nm, in order to increase the thermal stability [7]. Accurate characterization of NF membranes surface charge and hydrophilicity is vital for understanding water and solute permeation, essential in applications with specific requirements, for example, desalination of seawater for oil reservoir injection [8,9].

Several studies have been concluded that NF membranes have a porous active layer in nanoscale [2,10,11]. This results in complex mechanisms for solute transport, a combination of both steric and

non-steric effects, including: (1) sieving mechanisms, (2) solution-diffusion mechanism and (3) additional effects due to the surface characteristics of the NF membranes, including Donnan (charge balance) and dielectric effects [12–15].

Surface charge in polymeric membranes is commonly described through zeta potentials, determined from electrokinetic measurements [16]. The membrane charge originates from the dissociation of ionic groups at the membrane surface, including pores wall, which strongly depends on the pH and ionic strength [13,17,18]. In addition, ions from the contacting solution may adsorb on the membrane surface modifying the membrane surface charge [19]. Several studies are dedicated to experimental evaluation and modeling of the membrane charge influence on permeation through NF membranes. Childress and Elimelech [16] evaluated the performance of a commercial NF membrane with solutions containing divalent ions (CaCl₂, Na₂SO₄ and MgSO₄), relating with the membrane surface charge. Teixeira et al. [8] determined zeta potential measurements of a commercial NF membranes and concluded that the surface charge of the membrane, pH and salt kind have influence on monovalent and divalent ions separation. Tanninen et al. [20] analyzed the selectivity of commercial NF membranes using single and mixed salts solutions, showing that Donnan and sieve effects have significant impact on salt permeation. Some studies revealed that dielectric exclusion is an additional mechanism for ions exclusion, appearing when the solvent is confined in nanopores [14,21–23].

* Corresponding author.
E-mail address: jnicolini@peq.coppe.ufrj.br (J.V. Nicolini).

The hydrophilicity of NF membranes, which is determined by the nature of the ionic groups such as $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, SO_3^- , has important influence on its performance, especially on permeate flux [6]. Different researchers have evaluated the use of contact angle measurements for characterizing the material wettability and surface energy [6,24–26]. Bhattacharjee and Sharma [27] characterized UF membranes with organic solutes and Brant and Childress [28] characterized RO/NF membranes interactions with colloidal particles. These studies found that interaction with the membranes was primarily dictated by the surface energy. More recent, Hurwitz et al. [29] reported that commercial polyamide RO and NF membranes changed its contact angle as a function of pH, salinity and ion kind, pointing out that additional study could improve the comprehension about transport mechanisms and the membrane performance.

In our work, contact angle, surface free energy and zeta potential of three commercial NF membranes (NP010, NP030 and NF90) were determined. The combination of these characterization techniques represents a novelty on nanofiltration studies and allows a better comprehension of the membrane performance and about the phenomena involved in ions permeation. To investigate the ion selectivity, single and mixed salt solutions with monovalent and divalent ions (NaCl, Na_2SO_4 , MgSO_4 , K_2SO_4 , and CaSO_4), were also used in permeation experiments.

2. Material and methods

2.1. NF membranes and chemicals

Nanofiltration membranes were acquired from Microdyn-Nadir, NP010 and NP030, and from Dow FilmTec, NF90, whose main characteristics are shown in Table 1.

Synthetic aqueous solutions of different salts were used as feed solutions. Certified analytical grade potassium chloride (KCl), calcium chloride (CaCl_2), magnesium sulfate (MgSO_4), sodium sulfate (Na_2SO_4), sodium chloride (NaCl) and potassium sulfate (K_2SO_4) salts were purchased from VETEC. Ultra-pure water (conductivity below $1 \mu\text{S}/\text{cm}$) was used in all experiments.

2.2. Membrane characterization

2.2.1. Scanning electron microscopy (SEM)

Scanning electron microscopy (FEI Company Quanta 200) was used to observe NF membrane morphology. Membrane samples were gently removed from the nonwoven support and cryofractured in liquid nitrogen and then coated with gold to make them conductive.

2.2.2. Contact angle and surface free energy

Static advancing contact angle was assessed by the sessile drop method using a goniometer (Dataphysics OCA 15) at room

temperature. For surface energy analysis, ultra-pure water deionized water and diiodomethane were used. A droplet of each liquid (1 μL) was delivered onto the membrane surface and a static image of the droplet was taken. SCA software (Dataphysics) was used to calculate the contact angle. Surface free energy of NF membranes was obtained by the Owens, Wendt, Rabel and Kaelble method (OWRK), taking the average value of three contact angle measurements [32].

2.2.3. Zeta potential of the membrane surface

Zeta potential of NF membranes was determined by streaming potential measurements with an electrokinetic analyzer (SurPASS, Anton Paar) with a clamping cell (Fig. 1). According to Fig. 1, two membrane samples of $55 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ were mounted opposite each other and separated by a spacer, forming a thin slit channel. The streaming potential is resulted from the pressure-driven flow of an electrolyte solution that passes through this channel. Then the zeta potential was calculated using the Fairbrother-Mastin equation, Eq. (1) [28]:

$$\left(\frac{\Delta\phi}{\Delta P}\right) = \zeta \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\eta \lambda_0} \left(\frac{\lambda_0 R_h}{R}\right) \tag{1}$$

where ζ is the zeta potential (mV), $\Delta\phi$ is the measured streaming potential in the flow cell (mV), ΔP is the applied pressure (mbar), ϵ_0 is the vacuum permittivity (F m^{-1}), ϵ_r is the relative dielectric constant of the electrolyte solution, λ_0 is the bulk conductivity of the circulating electrolyte (mS m^{-1}), R_h and R are the measured electrical resistances (mV A^{-1}) across the flow channel filled with the saline reference solution and with the electrolyte solution, respectively. Prior to the sample mounting, the membranes were soaked in the electrolyte solution for 24 h.

2.3. Nanofiltration experiments

The performance of the nanofiltration membranes was evaluated using a membrane filtration set up. The system is equipped with a feed tank (10 L) where the feed solution is kept at constant

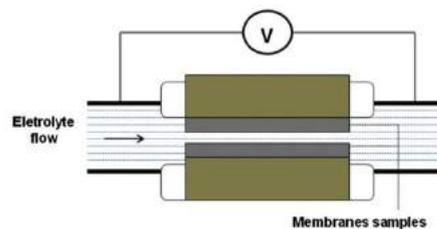


Fig. 1. Schematic draw of the clamping cell used in the zeta potential measurement.

Table 1
Characteristics of NF membranes.

	NP010	NP030	NF90
Supplier	Microdyn-Nadir	Microdyn-Nadir	Dow FilmTec
Material of skin layer ^a	Polyethersulfone	Polyethersulfone	Full aromatic polyamide
Max. temp., °C ^a	95	95	45
Average pore radius (nm)	1.29 ^b	0.93 ^b	0.68 ^c
pH range ^c	0–14	0–14	3–9

^a According to membranes supplier.

^b [30].

^c [31].

Table 2
Permeation conditions for NF membranes.

Salts	Feed concentration (mol L ⁻¹)	pH	Osmotic pressure (bar)
NaCl	0.025	5.83	1
Na_2SO_4	0.025	6.22	1.5
MgSO_4	0.025	7.52	1
K_2SO_4	0.025	5.75	1.5
CaSO_4^1	0.025	5.83	1
$\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4^2$	0.050	6.55	2.5
$\text{NaCl} + \text{MgSO}_4^2$	0.050	7.02	2

Obs: ¹ supersaturated solution; ² solutes mol ratio of 1:1.

temperature (23 °C) by using a thermostatic bath. Feed solution is circulated through the membrane cell in a preset flow rates and operation pressures, adjusted by flowmeter and a needle valve,

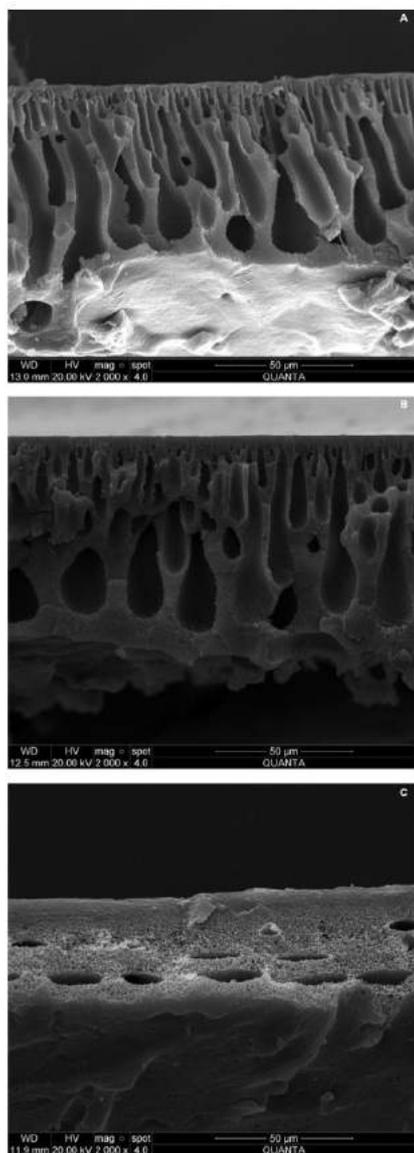


Fig. 2. SEM images of the NF membranes cross-sections: (a) NP010, (b) NP030 and (c) NF90.

respectively. The tests were performed in recirculation mode to keep feed concentration approximately constant.

A flatsheet membrane with an effective filtration surface of 0.0028 m² was used. Membranes were cut into circular pieces and then soaked overnight in ultra-pure deionised water. Afterwards, they were compacted at maximum operation pressure with ultrapure water or electrolyte solution until constant permeate flow. Membranes permeabilities were determined by Eq. (2) with ultra-pure water, at a cross-flow rate of 40 L h⁻¹, varying trans-membrane pressure from 5 to 20 bar.

$$J_w = A_w \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \quad (2)$$

where J_w is water permeate flux (L m⁻² h⁻¹), A_w is water permeability (L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹), ΔP and $\Delta \pi$ are osmotic and hydraulic pressure difference through the membrane, respectively. The osmotic pressure of the solutions was determined using van't Hoff equation. Table 2 summarize the experimental conditions for the permeation tests.

The saline rejection (R) was calculated by Eq. (3):

$$R(\%) = \left[1 - \left(\frac{C_p}{C_f} \right) \right] \cdot 100 \quad (3)$$

where C_p and C_f are the solute concentration in the permeation and feed sides, respectively. For single salt solutions the ion concentration was related to ionic conductivity of the feed and permeate samples. The ions concentration in complex electrolyte solutions were obtained by different methods. SO₄²⁻ was determined by ion chromatography (Metrohm, 882 Compact IC Plus) with Metrosep A Supp 5-150/4 column. Na⁺, K⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ were determined by atomic absorption spectrophotometry (Perkin Elmer Analyst 200/400) and Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (Perkin Elmer Optima 5300 DV) using argon, synthetic air and nitrogen. Cl⁻ was determined by potentiometric titration (Metrohm808) with Ag electrode and 0.05 mol L⁻¹ AgNO₃ as titrant solution.

Table 3
Contact angles and surface energy of NF membranes.

Membrane	Contact angle		Surface free energy (mN m ⁻¹)		
	Ultrapure water	Diiodomethane	Total (γ ^T)	Polar (γ ^P)	Dispersive (γ ^D)
NP010	65.91 ± 3.5°	43.32 ± 1.3°	45.75	7.84	37.91
NP030	62.50 ± 3.0°	28.81 ± 3.9°	52.15	7.44	44.71
NF90	43.20 ± 0.4°	55.70 ± 1.2°	56.08	24.65	31.43

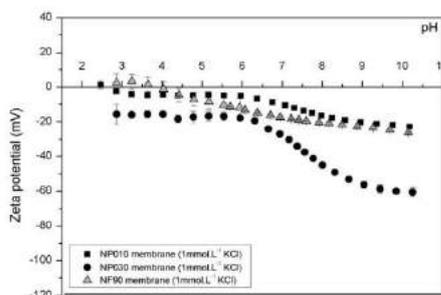


Fig. 3. Zeta potential of NF membranes as a function of the pH in 1 mmol L⁻¹ KCl solution.

3. Results and discussion

3.1. Membrane morphology

The membranes cross-section morphology can be seen in Fig. 2. All membranes showed similar asymmetric morphology with a

thin skin layer upon a porous support. NF90 membrane is made of an aromatic polyamide obtained by *in situ* interfacial polymerization between trimesoylchloride and *m*-phenylenediamine upon a polysulfone porous support [33] prepared by phase inversion method. This support shows some macrovoids along its cross section. In contrast, NP010 and NP030 membranes are made only by

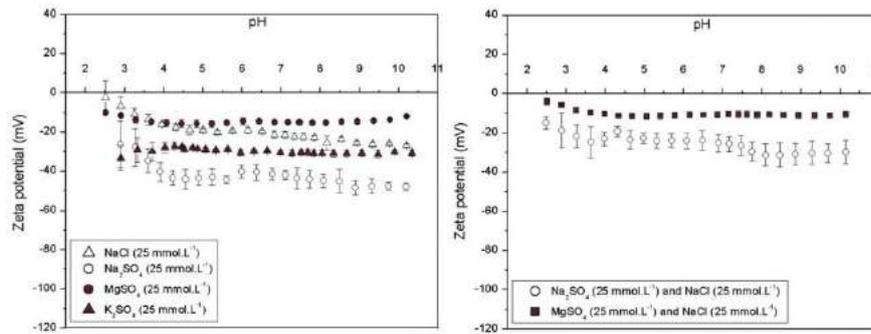


Fig. 4. Zeta potential of NP010 membrane as a function of the pH in different electrolyte solutions.

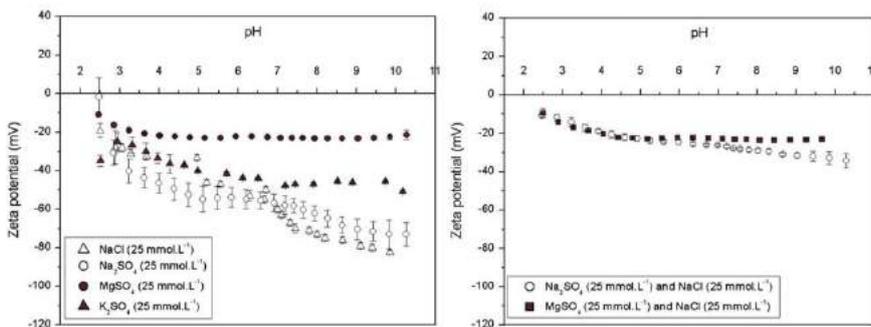


Fig. 5. Zeta potential of NP030 membrane as a function of the pH in different electrolyte solutions.

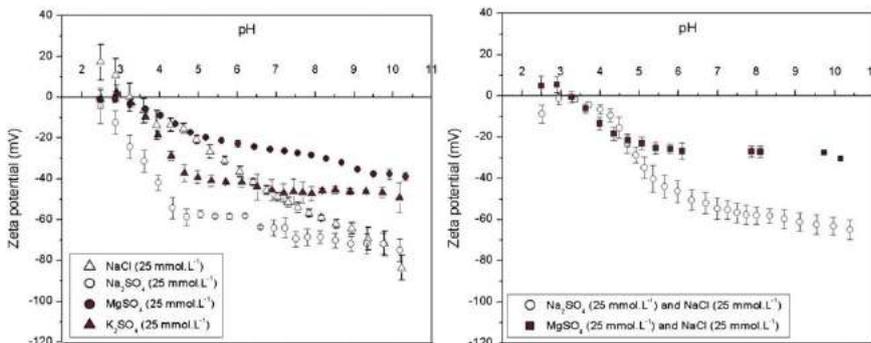


Fig. 6. Zeta potential of NF90 membrane as a function of the pH in different electrolyte solutions.

phase inversion method using polyethersulfone as base polymer and their cross section exhibit fingerlike macrovoids. All the membranes are supported by a nonwoven polyethylene/polypropylene layer, which was removed before the SEM analysis.

3.2. Surface properties

The contact angles of the NF membranes are presented in Table 3. The water contact angle with the membrane surface

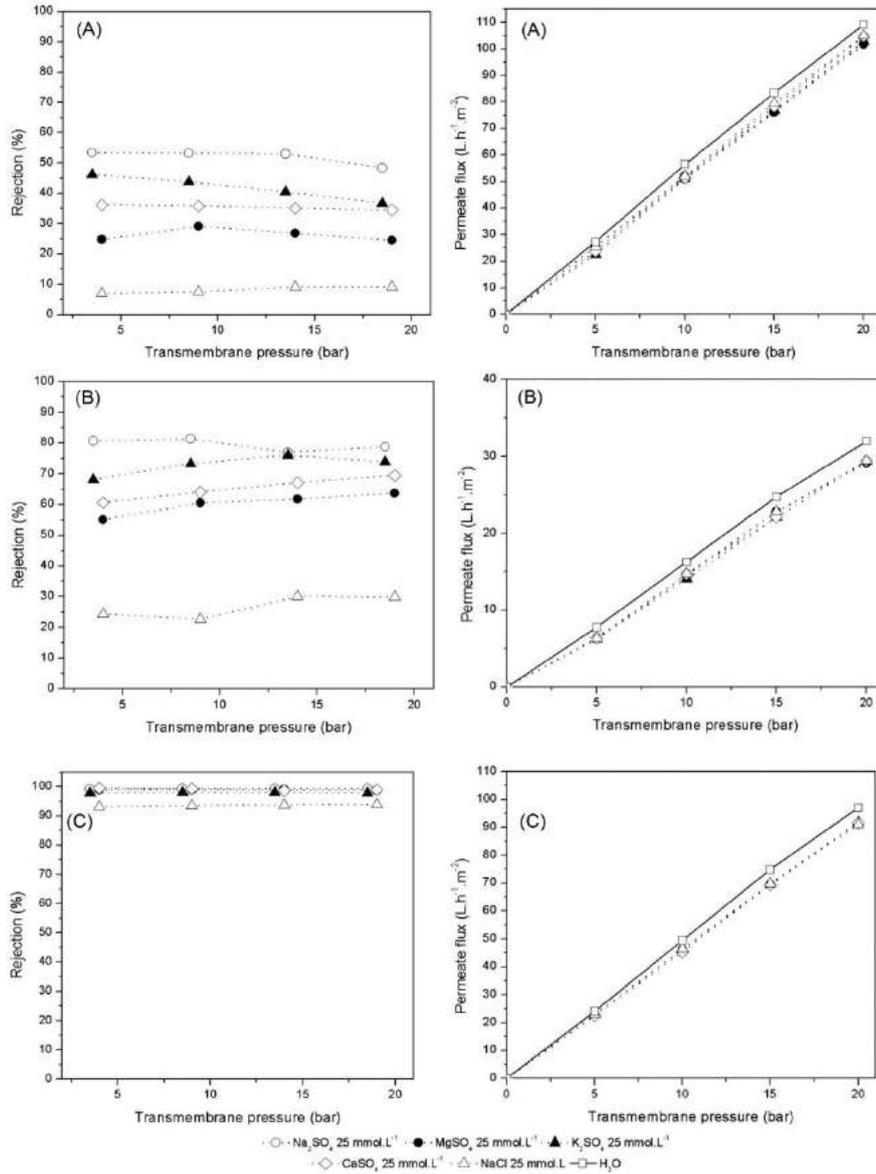


Fig. 7. Rejection and permeate flux of NF membranes for different single salts solutions 25 mmol L⁻¹ as a function of transmembrane pressure: (a) NP010 rejection, (b) NP030 rejection, and (c) NF90 rejection.

reflects its hydrophilicity, which is mainly controlled by electrostatic and/or hydrogen-bond interactions between the water molecules and surface functional groups. NF90 has the most hydrophilic surface, related to the presence of carboxylic and amine groups capable to interact with water by hydrogen-bond [6]. NP010 and NP030 membranes have comparable hydrophilicity, related to sulphonic acid groups that also have affinity to water. Mänttari et al. [9] suggest that lower hydrophilicity of these membranes compared with NF90 is consequence of the sulphonic acid groups mostly located at pore inner surfaces.

Table 3 also presents the surface free energy and its components for each membrane. The surface free energy increases in the sequence NP010 < NP030 < NF90. One may notice that the polar component of the surface energy exhibits the same behavior of hydrophilicity, i.e., NF90 membrane has the highest polar contribution. Although NP10 and NP30 present different values of surface energy, the polar component are similar for both membranes. Analyzing contact angle and energy free surface, it would be expected a lower water transport resistance for NF90 [34].

The value and sign of the membrane charge in solution are results of concomitant effects derived from the relative role of the presence of functional groups and the specific adsorption of ions [16,35–37]. The effect of the solution composition on the surface electrical properties of the selected membranes was evaluated through zeta potential analysis.

Fig. 3 shows the zeta potential variation of NF membranes as function of pH using a low ionic strength medium (1 mmol L⁻¹ KCl). NP010 and NF90 membranes have a slightly positive zeta potential at very low pH, exhibiting isoelectric point (i.e.p.) at pH 2.5 ± 0.2 and pH 4.0 ± 0.3, respectively. The NP030 membrane was negatively charged in the whole pH range.

NF90 has an aromatic polyamide active layer with carboxyl and amine functional groups [6,38]. Positive surface charge results from protonation of the amine groups, which exhibit pK_a varying from 8.8 to 10.9. Conversely, negative charge results from deprotonation of the carboxyl groups, with pK_a varying from 1.8 to 2.4 [16,38]. The zeta potential behavior observed in Fig. 3 indicates that carboxylic groups predominate in the polyamide layer [5]. Furthermore, the gradual variation in the zeta potential increasing pH can be associated to carboxylic acid group's dissociation [33].

The NP010 and NP030 membranes are made from polyethersulfone and both have presence of sulphonic acid groups (–SO₃⁻) that confers negative charge. These sulphonic groups are strongly acidic and are completely dissociated over nearly the entire pH-range, which causes low values or even the absence of i.e.p [9,39]. According to Fig. 3, the NP010 membrane showed zeta potential values closer to zero than NP030 in the entire pH-range, suggesting lower surface charge density. It is in agreement with higher hydrophilicity of NP030, i.e., presence of more sulphonic groups intensify the interaction of the membrane surface with the electronegative oxygen atom in water molecules [6]. Besides, differences in the sulphonic reaction and membrane morphology would lead to difference in the charge densities and, consequently different i.e.p.

Figs. 4–6 show the zeta potential variation of NF membranes as function of pH in the presence of different electrolytes solutions (NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄ and K₂SO₄). For all membranes, the zeta potential is closer to zero for solution with Mg²⁺, and the i.e.p. is shifted to lower pH value. Since the negative charge is predominant in the membranes surface, the adsorption of divalent cations is electrostatically favorable in the Stern plane, reducing the negative potential of the membrane [8,16,25,40]. This effect was especially evident at the higher pH values, where it is expected that there is the greatest amount of dissociated surface groups [40]. Solutions with Na⁺ present a higher absolute value of the zeta potential, indicating low shielding effects at the membranes

surface. The magnitude of the zeta potential increases when SO₄²⁻ is the contra ion. The high polarizability of the divalent anion favors adsorption in the Stern plane, even against electrostatic repulsion [25]. The zeta potential has higher absolute value following MgSO₄ < K₂SO₄ < Na₂SO₄, which can be related to inverse adsorption capacity. Similar charge behavior has been previously reported in the literature [40,41]. Solutions with two salts had showed similar behavior, with reduction of the absolute value of the zeta potential, which can be related to higher ionic strength and a shielding effect. Observed differences in the zeta potential for NP010 and NP030 membranes would be explained by differences in the sulphonation reaction and in membrane morphology, as previously pointed out.

3.3. Performance of NF membranes

3.3.1. Single salt solutions

The performance of NF membranes was evaluated by measuring the saline rejection and the water permeability. The pure water permeability of NP010, NP030 and NF90 were 5.58, 1.53 and 4.69 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹ respectively. The water permeability observed for NP010 and NP030 is probably related to differences in pore size difference (Table 1). However, the membrane NF90 has lowest pore size and it seems that its hydrophilicity, as discussed before, plays an important role in the water transport through the membrane [5,15].

Fig. 7 portrays the rejection and permeate flux of NF membranes for different single salts solutions as a function of transmembrane pressure. As shown, the permeate fluxes of the salt solutions vary linearly with the transmembrane pressure and lightly deviates compared to the permeability of pure water. The rejection remains practically constant for all membranes studied, although the solvent flux increases with pressure. This suggests that ions flux also increases with pressure.

The saline rejection for NP010 and NP030 membranes decreases in the following sequence: Na₂SO₄ > K₂SO₄ > CaSO₄ > MgSO₄ > NaCl. In accordance with results observed for negative charged membranes [42–45]. The observed sequence for the saline rejection is a consequence of anionic electrostatic repulsion and the preferential attraction of divalent the cations. Increased divalent cations concentration at membrane surface reduces the electrical exclusion of anions and, therefore, the saline rejection. The lowest

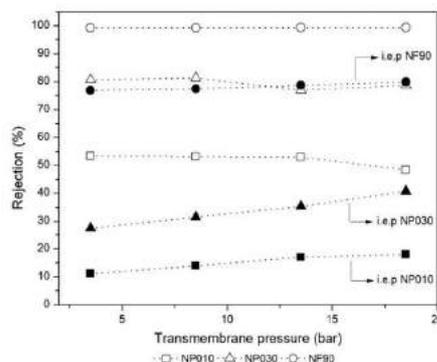


Fig. 8. Rejection for Na₂SO₄ solution 25 mmol L⁻¹ as a function of transmembrane pressure, at the NP010, NP030 and NF90 membranes isoelectric points (filled symbols) and at pH 6.22 (empty symbols).

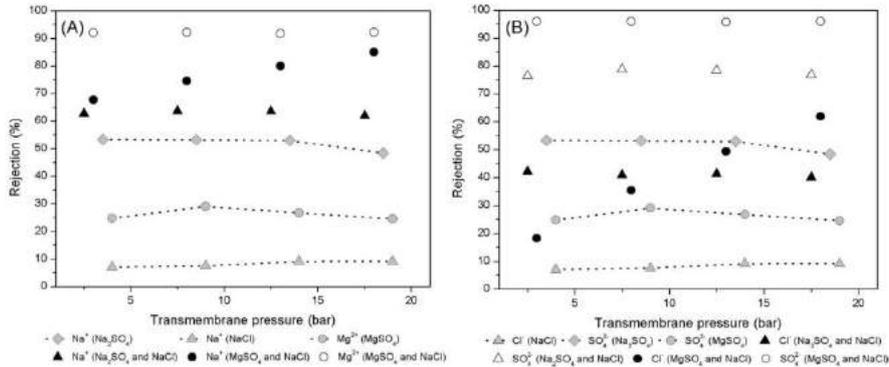


Fig. 9. Rejection of (A) cations and (B) anions of NP010 membrane and rejection these ions in single salt solutions versus applied pressure.

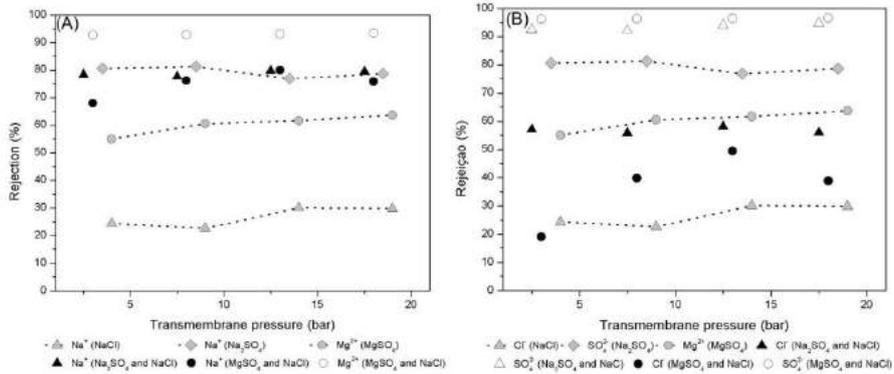


Fig. 10. Rejection of cations and anions of NP030 membrane and rejection these ions in single salt solutions versus applied pressure.

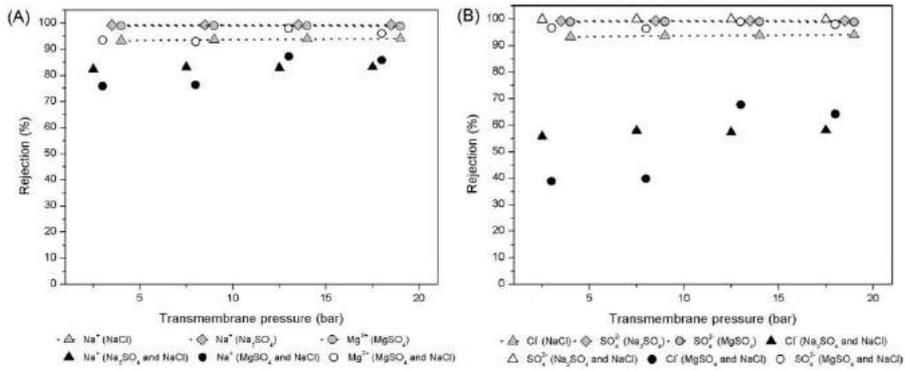


Fig. 11. Rejection of cations and anions of NF90 membrane and rejection these ions in single salt solutions versus applied pressure.

rejection observed for NaCl is a combination of less anionic repulsion for a monovalent ion and lower hydrated ionic radius. NF90 has smaller pore size than NP010 and NP030, and its negative zeta potential cause higher SO_4^{2-} repulsion leading to rejection above 95%. Same aspects may explain the rejection of about 90% for NaCl. The saline rejection of different salts corroborated with the zeta potential analysis and with the results reported by Szoke et al. [46] for single Na_2SO_4 and CaCl_2 solutions.

3.3.2. Electrolyte rejection at the isoelectric point

Permeation at the system isoelectric point reduces the influence of electrical exclusion due to neutralization of the membrane charge density, predominating dielectric and steric effects. Oatley et al. [22,23] and Bowen and Welfoot [47] explained the dielectric exclusion based on presence of an orientated water layer inside the pore, which changes water dielectric constant and, consequently, the salt solubility. Besides, as already discussed, divalent ion exhibits a high charge density creating structured water at the pore wall, contributing to reduce the dielectric constant [48,49]. Fig. 8 shows the rejection at this condition as a function of the transmembrane pressure, using $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ solution. For all membranes, smaller rejections at i.e.p. were noticed in the entire applied transmembrane pressure range. This is particularly intense with NP010 and NP030 membranes, in which the electrical exclusion effect contributes strongly in the ionic permeation mechanism. NF90 membrane also presented a reduction in the salt rejection, though due to smaller pore size, the rejection was nearly 80% in the investigated transmembrane pressure range.

3.3.3. Electrolyte mixtures solutions

Membranes performance was analyzed with electrolyte mixtures solutions containing equimolar amounts of Na_2SO_4 and NaCl or MgSO_4 and NaCl salts. In Figs. 9–11 rejection of cations and anions of each NF membranes are presented and compared with the behavior of these ions in single salt solutions.

In the solution with Na_2SO_4 and NaCl there is a higher concentration of Na^+ ion than single NaCl solution, which increases its driven force for permeation. The anions SO_4^{2-} and Cl^- exhibit electrical repulsion with the negatively charged NF membranes, which is intensified for sulfate due to higher charge density. For solution with MgSO_4 and NaCl it is expected higher electrical attraction of the NF membrane for Mg^{2+} , diminishing the electrokinetic potential as discussed in previous section. Besides these effects, size difference of the ions, pore size distribution of the membranes and electroneutrality would also influence the ions transport through the NF membranes.

Figs. 9 and 10 show the ions rejection of NP010 and NP030 membranes. The cations rejection increased when a mixture of salts was used. This behavior may be attributed to higher exclusion of SO_4^{2-} , due to preferential permeation of Cl^- to keep the electroneutrality in the permeate. Similar results were reported by other authors [1,50–53]. The preferential permeation of NaCl is also verified with transmembrane pressure variation. Pressure and ionic concentration difference through the membrane are driven force for water and ions permeation, respectively, hence higher transmembrane pressure increases rejection for Na^+ and Cl^- .

NF90 membrane has smaller pores than NP010 and NP030 membranes, which associated to electrical exclusion leads to high sulfate rejection. The cations permeation of NF90 is expected to be more influenced by steric effect, explaining low Na^+ rejection when a mixture of ions are present. Preferential Na^+ permeation forces Cl^- permeation to maintain electroneutrality, strongly reducing the rejection of this anion. Coupling of ions flux were also verified in different electrolyte systems [8,54–57].

Fig. 12 shows the permeate flux of NF membranes for mixture salt solutions as a function of transmembrane pressure. Permeate

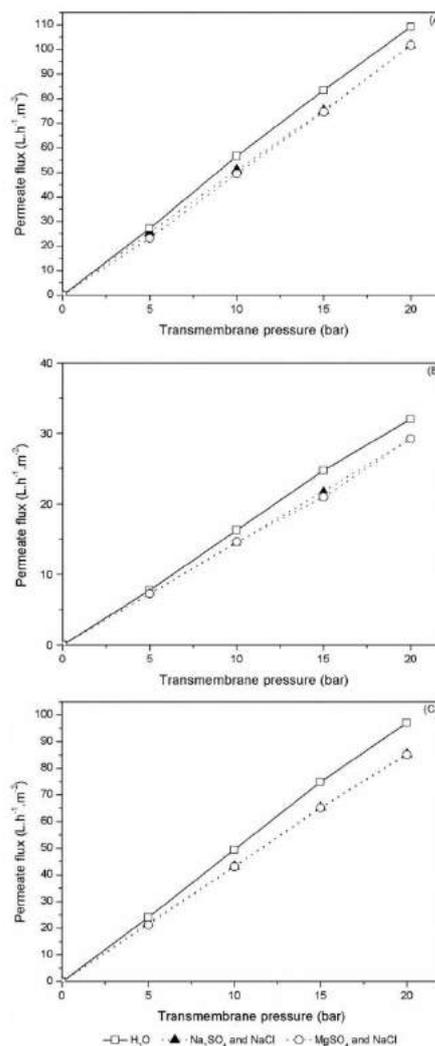


Fig. 12. Permeate flux of mixture salt solutions as a function of transmembrane pressure: (a) NP010 rejection, (b) NP030 rejection, and (c) NF90 rejection.

flux increased almost linearly with increasing transmembrane pressure. When comparing these results to the pure water flux, it is clear that the salt has a little influence on the permeate flux on the transmembrane pressure range.

4. Conclusions

In this study, the importance of surface properties and salts kind on the NF membranes performance were demonstrated. The results obtained from zeta potential, hydrophilicity and surface

energy measurements were helpful to explain the water permeate flux and ionic retentions behavior observed for three NF membranes. The main conclusions are:

- (1) NF90 membrane has the most hydrophilic surface, while NP010 and NP030 membranes have comparable hydrophilicity. All membranes surface showed negative zeta potential in almost the entire pH range, which was markedly affected by ionic strength, in particular when divalent ions are present, approaching null value, which is consistent with ion interaction with surface membrane.
- (2) For single salts solutions, it was shown for NP010 and NP030 membranes that SO_4^{2-} permeation is defined by competition between electrical exclusion and electroneutrality constrain. Whereas, for NF90 membrane higher SO_4^{2-} exclusion was mainly due to dielectric factor, i.e., smaller pore size.
- (3) Permeation of Na_2SO_4 solution at the membranes isoelectric points was also conducted to minimize electrical effects and observe better the dielectric influence on ions rejection. As result of the approach taken in this work, the complex phenomenon of dielectric exclusion is confirmed to be particularly intense in NF90 membrane.
- (4) For mixture salts solutions, permeation with mono and divalent ions showed that high sulfate exclusion leads to increase in the rejection of all cations present in the solution. Conversely, for NF90 membrane dielectric and steric effects are predominant and high sulfate rejection leads to reduction of monovalent (Na^+ and Cl^-) ions rejection.

References

- [1] P.Y. Pontaller, A. Ismail, M. Ghoul, Mechanisms for the selective rejection of solutes in nanofiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.* 12 (1997) 175–181.
- [2] N. Hilal, H. Al-Zoubi, N.A. Darwish, A.W. Mohammad, Characterisation of nanofiltration membranes using atomic force microscopy, *Desalination* 177 (2005) 187–199.
- [3] A.L. Ahmad, B.S. Ooi, A.W. Mohammad, J.F. Choudhury, Development of a highly hydrophilic nanofiltration membrane for desalination and water treatment, *Desalination* 168 (2004) 215–221.
- [4] A.A. Hussain, S.K. Nataraj, M.E.E. Ahsan, I.S. Al-Mutaz, T.M. Aminabhavi, Prediction of physical properties of nanofiltration membranes using experiment and theoretical models, *J. Memb. Sci.* 310 (2008) 321–336.
- [5] V. Freger, Swelling and morphology of the skin layer of polyamide composite membranes: an atomic force microscopy study, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3168–3175.
- [6] Q. Li, X. Pan, Z. Qu, X. Zhao, Y. Jin, H. Dai, B. Yang, X. Wang, Understanding the dependence of contact angles of commercially RO membranes on external conditions and surface features, *Desalination* 309 (2013) 38–45.
- [7] C. Linder, O. Kedem, History of nanofiltration membranes 1960 to 1990, in: A.L. Schafer, A.G. Fane, T.D. Waite (Eds.), *Nanofiltration – Principles and Applications*, Elsevier, New York, 2005, pp. 5–31.
- [8] M.R. Teixeira, M.J. Rosa, M. Nyström, The role of membrane charge on nanofiltration performance, *J. Memb. Sci.* 265 (2005) 160–166.
- [9] M. Mänttäri, A. Pihlajamäki, M. Nyström, Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH, *J. Memb. Sci.* 280 (2006) 311–320.
- [10] W.R. Bowen, T.A. Doneva, Atomic force microscopy studies of nanofiltration membranes: surface morphology, pore size distribution and adhesion, *Desalination* 129 (2000) 163–172.
- [11] J. Stawikowska, A.G. Livingston, Nanoprobe imaging molecular scale pores in polymeric membranes, *J. Memb. Sci.* 1 (2012) 413–414.
- [12] F.G. Donnan, Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to physical-chemical physiology, *J. Memb. Sci.* 100 (1995) 45–55.
- [13] L. Bruni, S. Bandini, The role of the electrolyte on the mechanism of charge formation in polyamide nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 308 (2008) 136–151.
- [14] A.E. Yaroshchuk, Dielectric exclusion of ions from membranes, *Adv. Colloid Interface Sci.* 85 (2000) 193–230.
- [15] H. Kelevou, A. Lhassani, M. Merzouki, P. Drogui, B. Sellamuthu, Salts retention by nanofiltration membranes: physicochemical and hydrodynamic approaches and modeling, *Desalination* 277 (2011) 106–112.
- [16] A.E. Childress, M. Elimelech, Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 119 (1996) 253–268.
- [17] M. Elimelech, W.H. Chen, J.J. Waypa, Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer, *Desalination* 95 (1994) 269–286.
- [18] J. Schaap, C. Vandecasteele, Evaluating the charge of nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 188 (2001) 129–136.
- [19] M.D. Afonso, G. Hagemeyer, R. Gimbel, Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions, *Sep. Purif. Technol.* 22–23 (2001) 529–541.
- [20] J. Taminen, M. Mänttäri, M. Nyström, Effect of salt mixture concentration on fractionation with NF membranes, *J. Memb. Sci.* 283 (2006) 57–64.
- [21] D. Vezzani, S. Bandini, Donnan equilibrium and dielectric exclusion for characterization of nanofiltration membranes, *Desalination* 149 (2002) 477–483.
- [22] D.L. Oatley, L. Llenas, R. Pérez, P.M. Williams, X. Martínez-Lladó, M. Rovira, Review of the dielectric properties of nanofiltration membranes and verification of the single oriented layer approximation, *Adv. Colloid Interface Sci.* 173 (2012) 1–11.
- [23] D.L. Oatley, L. Llenas, N.H.M. Aljohani, P.M. Williams, X. Martínez-Lladó, M. Rovira, J. de Pablo, Investigation of the dielectric properties of nanofiltration membranes, *Desalination* 315 (2013) 100–106.
- [24] K. Boussu, B. Van Der Bruggen, A. Volodin, J. Snaaiwaert, C. Van Haesendonck, C. Vandecasteele, Roughness and hydrophobicity studies of nanofiltration membranes using different modes of AFM, *J. Colloid Interface Sci.* 286 (2005) 632–638.
- [25] C. Bellona, J.E. Drewes, The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes, *J. Memb. Sci.* 249 (2005) 227–234.
- [26] A.R. Roudman, F.A. Digiano, Surface energy of experimental and commercial nanofiltration membranes: effects of wetting and natural organic matter fouling, *J. Memb. Sci.* 175 (2000) 61–73.
- [27] S. Bhattacharjee, A. Sharma, Apolar, polar, and electrostatic interactions of spherical particles in cylindrical pores, *J. Colloid Interface Sci.* 187 (1997) 83–95.
- [28] J.A. Brant, A.E. Childress, Assessing short-range membrane-colloid interactions using surface energetics, *J. Memb. Sci.* 203 (2002) 257–273.
- [29] G. Hurwitz, G.R. Guillen, E.M.V. Hoek, Probing polyamide membrane surface charge, zeta potential, wettability, and hydrophilicity with contact angle measurements, *J. Memb. Sci.* 349 (2010) 349–357.
- [30] Z. Kovács, W. Samhaber, Characterization of nanofiltration membranes with uncharged solutes, *Membrantechnika* 12 (2008) 22–26.
- [31] L.D. Nghiem, S. Hawkes, Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): mechanisms and role of membrane pore size, *Sep. Purif. Technol.* 57 (2007) 176–184.
- [32] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741–1747.
- [33] E. Idil Mouboumed, A. Szymczyk, A. Schäfer, L. Paugam, Y.H. La, Physico-chemical characterization of polyamide NF/RO membranes: insight from streaming current measurements, *J. Memb. Sci.* 461 (2014) 130–138.
- [34] L.R. Firman, N.A. Ochoa, J. Marchese, C.L. Pagliero, Deacidification and solvent recovery of soybean oil by nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 431 (2013) 187–196.
- [35] J.M.M. Peeters, M.H.V. Mulder, H. Strathmann, Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 150 (1999) 247–259.
- [36] S. Bandini, C. Mazzoni, Modelling the amphoteric behaviour of polyamide nanofiltration membranes, *Desalination* 184 (2005) 327–336.
- [37] A.E. Childress, M. Elimelech, Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3710–3716.
- [38] M. Ilanman, A. Kořal, A. Lebnik, I. Petrinić, T. Luxbacher, Nanofiltration membranes modified with alkoxysilanes: surface characterization using zeta-potential, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 422 (2013) 110–117.
- [39] K. Boussu, C. Vandecasteele, B. Van der Bruggen, Study of the characteristics and the performance of self-made nanoporous polyethersulfone membranes, *Polymer (Guildf)* 47 (2006) 3464–3476.
- [40] A. Szymczyk, A. Pierre, J.C. Reggiani, J. Pagetti, Characterisation of the electrokinetic properties of plane inorganic membranes using streaming potential measurements, *J. Memb. Sci.* 134 (1997) 59–66.
- [41] G. Rice, A.R. Barber, A.J. O'Connor, A. Pihlajamäki, M. Nyström, G.W. Stevens, S. E. Kentish, The influence of dairy salts on nanofiltration membrane charge, *J. Food Eng.* 107 (2011) 164–172.
- [42] J. Schaap, B. Vanderbruggen, C. Vandecasteele, D. Wilms, Influence of ion size and charge in nanofiltration, *Sep. Purif. Technol.* 14 (1998) 155–162.
- [43] A.W. Mohammad, N. Hilal, H. Al-Zoubi, N.A. Darwish, Prediction of permeate fluxes and rejections of highly concentrated salts in nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 289 (2007) 40–50.
- [44] J.M.M. Peeters, J.P. Boom, M.H.V. Mulder, H. Strathmann, Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions, *J. Memb. Sci.* 145 (1998) 199–209.
- [45] H. Zhu, A. Szymczyk, B. Balanec, On the salt rejection properties of nanofiltration polyamide membranes formed by interfacial polymerization, *J. Memb. Sci.* 379 (2011) 215–223.
- [46] S. Szoke, G. Patzay, L. Weiser, Characteristics of thin-film nanofiltration membranes at various pH-values, *Desalination* 151 (2003) 123–129.

- [47] W.R. Bowen, J.S. Welfoot, Modelling the performance of membrane nanofiltration-critical assessment and model development, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 1121–1137.
- [48] V. Silva, V. Geraldes, A.M. Brites Alves, L. Palacio, P. Prádanos, A. Hernández, Multi-ionic nanofiltration of highly concentrated salt mixtures in the seawater range, *Desalination* 277 (2011) 29–38.
- [49] R. Leberman, A.K. Soper, Effect of high salt concentrations on water structure, *Nature* 378 (1995) 364–366.
- [50] G. Hagmeyer, R. Gimbel, Modelling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary ion mixtures and for single salts at different pH values, *Desalination* 117 (1998) 247–256.
- [51] T.K. Dey, V. Ramachandran, B.M. Misra, Selectivity of anionic species in binary mixed electrolyte systems for nanofiltration membranes, *Desalination* 127 (2000) 165–175.
- [52] T. Tsuru, M. Urairi, S. ichi Nakao, S. Kimura, Reverse osmosis of single and mixed electrolytes with charged membranes. Experiment and analysis, *J. Chem. Eng. Jpn.* 24 (1991) 518–524.
- [53] T. Tsuru, M. Urairi, S.I. Nakao, S. Kimura, Negative rejection of anions in the loose reverse osmosis separation of mono- and divalent ion mixtures, *Desalination* 81 (1991) 219–227.
- [54] J. Garcia-Aleman, J.M. Dickson, Permeation of mixed-salt solutions with commercial and pore-filled nanofiltration membranes: membrane charge inversion phenomena, *J. Memb. Sci.* 239 (2004) 163–172.
- [55] C. Labbez, P. Fievet, A. Szymczyk, F. Thomas, C. Simon, A. Vidonne, J. Pagetti, A. Foissy, A comparison of membrane charge of a low nanofiltration ceramic membrane determined from ionic retention and tangential streaming potential measurements, *Desalination* 147 (2002) 223–229.
- [56] S. Déon, P. Dutournié, L. Limousy, P. Bourseau, Transport of salt mixtures through nanofiltration membranes: numerical identification of electric and dielectric contributions, *Sep. Purif. Technol.* 69 (2009) 225–233.
- [57] A. Escoda, S. Déon, P. Fievet, Assessment of dielectric contribution in the modeling of multi-ionic transport through nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 378 (2011) 214–223.

ANEXO B

Elsevier Editorial System(tm) for Fuel
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Effect of seawater ionic composition modified by nanofiltration on Enhanced Oil Recovery in Berea sandstone

Article Type: Research paper

Keywords: Water composition, Zeta potential, Berea sandstone, Wettability, Nanofiltration, Enhanced Oil Recovery.

Corresponding Author: Dr. Joao Victor Nicolini, Ph.D

Corresponding Author's Institution: Universidade Federal do Rio de Janeiro

First Author: Joao Victor Nicolini, Ph.D

Order of Authors: Joao Victor Nicolini, Ph.D; Helen C Ferraz, Ph.D; Cristiano P Borges, Ph.D

Abstract: Water ionic composition significantly influences reservoir wettability and hence microscopic oil sweep. However, there is no clear explanation of how the ion composition of injection water influences the oil displacement. In this work, aqueous solutions were formulated from seawater using nanofiltration (NF) membranes, which has been currently used to remove sulfate from seawater in offshore oil prospecting. The effect of the interfacial tension (IFT) of water/crude oil, zeta potential and contact angle (CA) at water/crude oil/rock interface was evaluated to identify changes in wettability and also to relate with spontaneous imbibition experiments. The main objective of this study is to investigate the effect of the injection aqueous solutions composition on wettability and oil recovery in sandstone reservoirs. The results demonstrate that it is possible to improve the oil recovery efficiency by controlling the injection water salinity using NF process. Increased water salinity resulted in lower electrokinetic potential near the sandstone surface, approaching null values, suggesting adsorption of cations. The oil droplet interface also was affected in a similar way. Furthermore, in the presence of low salinity water, both rock and oil zeta potential was negative, which leads the electrical double layer (EDL) expansion, changing wettability and intensifying spontaneous imbibition.

ANEXO C

Tabela C1 – Estimativa de custos do processo convencional e para o sistema proposto em diferentes cenários.

	CAPEX	Rcapex (US\$/m ³)	CT(US\$/m ³)	OPEX (US\$/m ³)
Sistema convencional (SC)	27572878,00	0,0105	0,2694	0,2588
Acréscimo 10% no CAPEX do SC	30330165,80	0,0116	0,2704	0,2588
Acréscimo 20% no CAPEX do SC	33087453,60	0,0126	0,2715	0,2588
Acréscimo 30% no CAPEX do SC	35844741,40	0,0137	0,2725	0,2588
Acréscimo 40% no CAPEX do SC	38602029,20	0,0147	0,2736	0,2588
Acréscimo 50% no CAPEX do SC	41359317,00	0,0158	0,2746	0,2588
Acréscimo 60% no CAPEX do SC	44116604,80	0,0169	0,2757	0,2588
Acréscimo 70% no CAPEX do SC	46873892,60	0,0179	0,2767	0,2588
Acréscimo 80% no CAPEX do SC	49631180,40	0,0190	0,2778	0,2588
Acréscimo 90% no CAPEX do SC	52388468,20	0,0200	0,2788	0,2588
Acréscimo 100% no CAPEX do SC	55145756,00	0,0211	0,2799	0,2588

Tabela C2 – Receitas e TIR do sistema convencional e sistema proposto considerando um aumento na produção em 20%.

Cenário	Sistema convencional (SC)	Sistema Proposto	SC	Sistema proposto											
	Óleo produzido	Óleo produzido		SC	Acréscimo 0% no CAPEX do SC	Acréscimo 10% no CAPEX do SC	Acréscimo 20% no CAPEX do SC	Acréscimo 30% no CAPEX do SC	Acréscimo 40% no CAPEX do SC	Acréscimo 50% no CAPEX do SC	Acréscimo 60% no CAPEX do SC	Acréscimo 70% no CAPEX do SC	Acréscimo 80% no CAPEX do SC	Acréscimo 90% no CAPEX do SC	Acréscimo 100% no CAPEX do SC
Ano	bbl/dia	bbl/dia	Receita líquida (US\$/ano)	Receita líquida (US\$/ano)	Receita líquida (US\$/ano)	Receita líquida (US\$/ano)	Receita líquida (US\$/ano)	Receita líquida (US\$/ano)	Receita líquida (US\$/ano)	Receita líquida (US\$/ano)	Receita líquida (US\$/ano)	Receita líquida (US\$/ano)	Receita líquida (US\$/ano)	Receita líquida (US\$/ano)	Receita líquida (US\$/ano)
Investimento			-2,76E+07	-2,76E+07	-3,03E+07	-3,31E+07	-3,58E+07	-3,86E+07	-4,14E+07	-4,41E+07	-4,69E+07	-4,96E+07	-5,24E+07	-5,51E+07	
2005	7704,08	9476,02	1,36E+08	1,68E+08	1,68E+08	1,68E+08	1,68E+08	1,68E+08	1,68E+08	1,68E+08	1,68E+08	1,68E+08	1,68E+08	1,68E+08	1,68E+08
2007	15230,34	18733,31	2,73E+08	3,37E+08	3,37E+08	3,37E+08	3,37E+08	3,37E+08	3,37E+08	3,37E+08	3,37E+08	3,37E+08	3,37E+08	3,37E+08	3,37E+08
2008	22578,76	27771,87	4,08E+08	5,02E+08	5,02E+08	5,02E+08	5,02E+08	5,02E+08	5,02E+08	5,02E+08	5,02E+08	5,02E+08	5,02E+08	5,02E+08	5,02E+08
2009	43557,03	53575,15	7,90E+08	9,73E+08	9,73E+08	9,73E+08	9,73E+08	9,73E+08	9,73E+08	9,73E+08	9,73E+08	9,73E+08	9,73E+08	9,73E+08	9,73E+08
2010	69038,43	84917,27	1,26E+09	1,55E+09	1,55E+09	1,55E+09	1,55E+09	1,55E+09	1,55E+09	1,55E+09	1,55E+09	1,55E+09	1,55E+09	1,55E+09	1,55E+09
2011	96888,97	119173,43	1,76E+09	2,17E+09	2,17E+09	2,17E+09	2,17E+09	2,17E+09	2,17E+09	2,17E+09	2,17E+09	2,17E+09	2,17E+09	2,17E+09	2,17E+09
2012	132202,60	162609,19	2,41E+09	2,96E+09	2,96E+09	2,96E+09	2,96E+09	2,96E+09	2,96E+09	2,96E+09	2,96E+09	2,96E+09	2,96E+09	2,96E+09	2,96E+09
2013	156135,02	192046,07	2,84E+09	3,50E+09	3,50E+09	3,50E+09	3,50E+09	3,50E+09	3,50E+09	3,50E+09	3,50E+09	3,50E+09	3,50E+09	3,50E+09	3,50E+09
2014	170458,71	209664,22	3,11E+09	3,82E+09	3,82E+09	3,82E+09	3,82E+09	3,82E+09	3,82E+09	3,82E+09	3,82E+09	3,82E+09	3,82E+09	3,82E+09	3,82E+09
2015	164807,96	202713,79	3,00E+09	3,69E+09	3,69E+09	3,69E+09	3,69E+09	3,69E+09	3,69E+09	3,69E+09	3,69E+09	3,69E+09	3,69E+09	3,69E+09	3,69E+09
2016	138052,60	169804,70	2,51E+09	3,09E+09	3,09E+09	3,09E+09	3,09E+09	3,09E+09	3,09E+09	3,09E+09	3,09E+09	3,09E+09	3,09E+09	3,09E+09	3,09E+09
2017	105078,98	129247,14	1,91E+09	2,35E+09	2,35E+09	2,35E+09	2,35E+09	2,35E+09	2,35E+09	2,35E+09	2,35E+09	2,35E+09	2,35E+09	2,35E+09	2,35E+09
2018	72879,84	89642,21	1,33E+09	1,63E+09	1,63E+09	1,63E+09	1,63E+09	1,63E+09	1,63E+09	1,63E+09	1,63E+09	1,63E+09	1,63E+09	1,63E+09	1,63E+09
2019	47857,12	58864,26	8,69E+08	1,07E+09	1,07E+09	1,07E+09	1,07E+09	1,07E+09	1,07E+09	1,07E+09	1,07E+09	1,07E+09	1,07E+09	1,07E+09	1,07E+09
2020	27222,85	33484,11	4,92E+08	6,07E+08	6,07E+08	6,07E+08	6,07E+08	6,07E+08	6,07E+08	6,07E+08	6,07E+08	6,07E+08	6,07E+08	6,07E+08	6,07E+08
2021	19989,10	24586,59	3,60E+08	4,44E+08	4,44E+08	4,44E+08	4,44E+08	4,44E+08	4,44E+08	4,44E+08	4,44E+08	4,44E+08	4,44E+08	4,44E+08	4,44E+08
2022	12577,52	15470,35	2,25E+08	2,78E+08	2,78E+08	2,78E+08	2,78E+08	2,78E+08	2,78E+08	2,78E+08	2,78E+08	2,78E+08	2,78E+08	2,78E+08	2,78E+08
2023	10100,00	12423,00	1,80E+08	2,22E+08	2,22E+08	2,22E+08	2,22E+08	2,22E+08	2,22E+08	2,22E+08	2,22E+08	2,22E+08	2,22E+08	2,22E+08	2,22E+08
2024	4988,10	6135,36	8,65E+07	1,07E+08	1,07E+08	1,07E+08	1,07E+08	1,07E+08	1,07E+08	1,07E+08	1,07E+08	1,07E+08	1,07E+08	1,07E+08	1,07E+08
2025	4010,00	4932,30	6,86E+07	8,55E+07	8,55E+07	8,55E+07	8,55E+07	8,55E+07	8,55E+07	8,55E+07	8,55E+07	8,55E+07	8,55E+07	8,55E+07	8,55E+07
			TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR
			582,2%	700,5%	644,4%	597,5%	557,7%	523,6%	494,0%	468,1%	445,2%	424,7%	406,4%	389,9%	

Tabela C3 – Receitas e TIR do sistema convencional e sistema proposto considerando um aumento na produção em 30%.

Cenário	Sistema convencional (SC)	Sistema Proposto	SC	Sistema proposto										
	Óleo produzido	Óleo produzido		SC	Acréscimo 0% no CAPEX do SC	Acréscimo 10% no CAPEX do SC	Acréscimo 20% no CAPEX do SC	Acréscimo 30% no CAPEX do SC	Acréscimo 40% no CAPEX do SC	Acréscimo 50% no CAPEX do SC	Acréscimo 60% no CAPEX do SC	Acréscimo 70% no CAPEX do SC	Acréscimo 80% no CAPEX do SC	Acréscimo 90% no CAPEX do SC
Ano	bbl/dia	bbl/dia	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)
Investimento			-2,76E+07	-2,8E+07	-3E+07	-3,3E+07	-3,6E+07	-3,9E+07	-4,1E+07	-4,4E+07	-4,7E+07	-5E+07	-5,2E+07	-5,5E+07
2005	7704,08	9476,02	1,36E+08	1,78E+08	1,78E+08	1,78E+08	1,78E+08	1,78E+08	1,78E+08	1,78E+08	1,78E+08	1,78E+08	1,78E+08	1,78E+08
2007	15230,34	18733,31	2,73E+08	3,57E+08	3,57E+08	3,57E+08	3,57E+08	3,57E+08	3,57E+08	3,57E+08	3,57E+08	3,57E+08	3,57E+08	3,57E+08
2008	22578,76	27771,87	4,08E+08	5,31E+08	5,31E+08	5,31E+08	5,31E+08	5,31E+08	5,31E+08	5,31E+08	5,31E+08	5,31E+08	5,31E+08	5,31E+08
2009	43557,03	53575,15	7,90E+08	1,03E+09	1,03E+09	1,03E+09	1,03E+09	1,03E+09	1,03E+09	1,03E+09	1,03E+09	1,03E+09	1,03E+09	1,03E+09
2010	69038,43	84917,27	1,26E+09	1,63E+09	1,63E+09	1,63E+09	1,63E+09	1,63E+09	1,63E+09	1,63E+09	1,63E+09	1,63E+09	1,63E+09	1,63E+09
2011	96888,97	119173,43	1,76E+09	2,29E+09	2,29E+09	2,29E+09	2,29E+09	2,29E+09	2,29E+09	2,29E+09	2,29E+09	2,29E+09	2,29E+09	2,29E+09
2012	132202,60	162609,19	2,41E+09	3,13E+09	3,13E+09	3,13E+09	3,13E+09	3,13E+09	3,13E+09	3,13E+09	3,13E+09	3,13E+09	3,13E+09	3,13E+09
2013	156135,02	192046,07	2,84E+09	3,7E+09	3,7E+09	3,7E+09	3,7E+09	3,7E+09	3,7E+09	3,7E+09	3,7E+09	3,7E+09	3,7E+09	3,7E+09
2014	170458,71	209664,22	3,11E+09	4,04E+09	4,04E+09	4,04E+09	4,04E+09	4,04E+09	4,04E+09	4,04E+09	4,04E+09	4,04E+09	4,04E+09	4,04E+09
2015	164807,96	202713,79	3,00E+09	3,91E+09	3,91E+09	3,91E+09	3,91E+09	3,91E+09	3,91E+09	3,91E+09	3,91E+09	3,91E+09	3,91E+09	3,91E+09
2016	138052,60	169804,70	2,51E+09	3,27E+09	3,27E+09	3,27E+09	3,27E+09	3,27E+09	3,27E+09	3,27E+09	3,27E+09	3,27E+09	3,27E+09	3,27E+09
2017	105078,98	129247,14	1,91E+09	2,49E+09	2,49E+09	2,49E+09	2,49E+09	2,49E+09	2,49E+09	2,49E+09	2,49E+09	2,49E+09	2,49E+09	2,49E+09
2018	72879,84	89642,21	1,33E+09	1,72E+09	1,72E+09	1,72E+09	1,72E+09	1,72E+09	1,72E+09	1,72E+09	1,72E+09	1,72E+09	1,72E+09	1,72E+09
2019	47857,12	58864,26	8,69E+08	1,13E+09	1,13E+09	1,13E+09	1,13E+09	1,13E+09	1,13E+09	1,13E+09	1,13E+09	1,13E+09	1,13E+09	1,13E+09
2020	27222,85	33484,11	4,92E+08	6,41E+08	6,41E+08	6,41E+08	6,41E+08	6,41E+08	6,41E+08	6,41E+08	6,41E+08	6,41E+08	6,41E+08	6,41E+08
2021	19989,10	24586,59	3,60E+08	4,7E+08	4,7E+08	4,7E+08	4,7E+08	4,7E+08	4,7E+08	4,7E+08	4,7E+08	4,7E+08	4,7E+08	4,7E+08
2022	12577,52	15470,35	2,25E+08	2,94E+08	2,94E+08	2,94E+08	2,94E+08	2,94E+08	2,94E+08	2,94E+08	2,94E+08	2,94E+08	2,94E+08	2,94E+08
2023	10100,00	12423,00	1,80E+08	2,35E+08	2,35E+08	2,35E+08	2,35E+08	2,35E+08	2,35E+08	2,35E+08	2,35E+08	2,35E+08	2,35E+08	2,35E+08
2024	4988,10	6135,36	8,65E+07	1,14E+08	1,14E+08	1,14E+08	1,14E+08	1,14E+08	1,14E+08	1,14E+08	1,14E+08	1,14E+08	1,14E+08	1,14E+08
2025	4010,00	4932,30	6,86E+07	90602485	90602485	90602485	90602485	90602485	90602485	90602485	90602485	90602485	90602485	90602485
			TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR
			582,2%	736,5%	677,1%	627,5%	585,5%	549,4%	518,2%	490,7%	466,5%	444,9%	425,6%	408,2%

Tabela C4 – Receitas e TIR do sistema convencional e sistema proposto considerando um aumento na produção em 40%.

Cenário	Sistema convencional (SC)	Sistema Proposto	SC	Sistema proposto											
	Óleo produzido	Óleo produzido		SC	Acréscimo 0% no CAPEX do SC	Acréscimo 10% no CAPEX do SC	Acréscimo 20% no CAPEX do SC	Acréscimo 30% no CAPEX do SC	Acréscimo 40% no CAPEX do SC	Acréscimo 50% no CAPEX do SC	Acréscimo 60% no CAPEX do SC	Acréscimo 70% no CAPEX do SC	Acréscimo 80% no CAPEX do SC	Acréscimo 90% no CAPEX do SC	Acréscimo 100% no CAPEX do SC
Ano	bbl/dia	bbl/dia	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)	Receita Líquida (US\$/ano)
Investimento			-2,8E+07	-2,8E+07	-3E+07	-3,3E+07	-3,6E+07	-3,9E+07	-4,1E+07	-4,4E+07	-4,7E+07	-5E+07	-5,2E+07	-5,5E+07	
2005	7704,08	9476,02	1,36E+08	1,92E+08	1,92E+08	1,92E+08	1,92E+08	1,92E+08	1,92E+08	1,92E+08	1,92E+08	1,92E+08	1,92E+08	1,92E+08	1,92E+08
2007	15230,34	18733,31	2,73E+08	3,85E+08	3,85E+08	3,85E+08	3,85E+08	3,85E+08	3,85E+08	3,85E+08	3,85E+08	3,85E+08	3,85E+08	3,85E+08	3,85E+08
2008	22578,76	27771,87	4,08E+08	5,72E+08	5,72E+08	5,72E+08	5,72E+08	5,72E+08	5,72E+08	5,72E+08	5,72E+08	5,72E+08	5,72E+08	5,72E+08	5,72E+08
2009	43557,03	53575,15	7,9E+08	1,11E+09	1,11E+09	1,11E+09	1,11E+09	1,11E+09	1,11E+09	1,11E+09	1,11E+09	1,11E+09	1,11E+09	1,11E+09	1,11E+09
2010	69038,43	84917,27	1,26E+09	1,76E+09	1,76E+09	1,76E+09	1,76E+09	1,76E+09	1,76E+09	1,76E+09	1,76E+09	1,76E+09	1,76E+09	1,76E+09	1,76E+09
2011	96888,97	119173,43	1,76E+09	2,47E+09	2,47E+09	2,47E+09	2,47E+09	2,47E+09	2,47E+09	2,47E+09	2,47E+09	2,47E+09	2,47E+09	2,47E+09	2,47E+09
2012	132202,60	162609,19	2,41E+09	3,37E+09	3,37E+09	3,37E+09	3,37E+09	3,37E+09	3,37E+09	3,37E+09	3,37E+09	3,37E+09	3,37E+09	3,37E+09	3,37E+09
2013	156135,02	192046,07	2,84E+09	3,98E+09	3,98E+09	3,98E+09	3,98E+09	3,98E+09	3,98E+09	3,98E+09	3,98E+09	3,98E+09	3,98E+09	3,98E+09	3,98E+09
2014	170458,71	209664,22	3,11E+09	4,35E+09	4,35E+09	4,35E+09	4,35E+09	4,35E+09	4,35E+09	4,35E+09	4,35E+09	4,35E+09	4,35E+09	4,35E+09	4,35E+09
2015	164807,96	202713,79	3E+09	4,21E+09	4,21E+09	4,21E+09	4,21E+09	4,21E+09	4,21E+09	4,21E+09	4,21E+09	4,21E+09	4,21E+09	4,21E+09	4,21E+09
2016	138052,60	169804,70	2,51E+09	3,52E+09	3,52E+09	3,52E+09	3,52E+09	3,52E+09	3,52E+09	3,52E+09	3,52E+09	3,52E+09	3,52E+09	3,52E+09	3,52E+09
2017	105078,98	129247,14	1,91E+09	2,68E+09	2,68E+09	2,68E+09	2,68E+09	2,68E+09	2,68E+09	2,68E+09	2,68E+09	2,68E+09	2,68E+09	2,68E+09	2,68E+09
2018	72879,84	89642,21	1,33E+09	1,86E+09	1,86E+09	1,86E+09	1,86E+09	1,86E+09	1,86E+09	1,86E+09	1,86E+09	1,86E+09	1,86E+09	1,86E+09	1,86E+09
2019	47857,12	58864,26	8,69E+08	1,22E+09	1,22E+09	1,22E+09	1,22E+09	1,22E+09	1,22E+09	1,22E+09	1,22E+09	1,22E+09	1,22E+09	1,22E+09	1,22E+09
2020	27222,85	33484,11	4,92E+08	6,91E+08	6,91E+08	6,91E+08	6,91E+08	6,91E+08	6,91E+08	6,91E+08	6,91E+08	6,91E+08	6,91E+08	6,91E+08	6,91E+08
2021	19989,10	24586,59	3,6E+08	5,06E+08	5,06E+08	5,06E+08	5,06E+08	5,06E+08	5,06E+08	5,06E+08	5,06E+08	5,06E+08	5,06E+08	5,06E+08	5,06E+08
2022	12577,52	15470,35	2,25E+08	3,17E+08	3,17E+08	3,17E+08	3,17E+08	3,17E+08	3,17E+08	3,17E+08	3,17E+08	3,17E+08	3,17E+08	3,17E+08	3,17E+08
2023	10100,00	12423,00	1,8E+08	2,54E+08	2,54E+08	2,54E+08	2,54E+08	2,54E+08	2,54E+08	2,54E+08	2,54E+08	2,54E+08	2,54E+08	2,54E+08	2,54E+08
2024	4988,10	6135,36	86498083	1,23E+08	1,23E+08	1,23E+08	1,23E+08	1,23E+08	1,23E+08	1,23E+08	1,23E+08	1,23E+08	1,23E+08	1,23E+08	1,23E+08
2025	4010,00	4932,30	68647735	97920735	97920735	97920735	97920735	97920735	97920735	97920735	97920735	97920735	97920735	97920735	97920735
			TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR	TIR
			582,2%	736,5%	677,1%	627,5%	585,5%	549,4%	518,2%	490,7%	466,5%	444,9%	425,6%	408,2%	