

SILVANA MASSARENTI

**ESTUDO SOBRE A MOLHABILIDADE DE RESERVATÓRIOS DE
PETRÓLEO APLICADA A UM PROTÓTIPO DE SIMULAÇÃO DE
PRODUÇÃO POR MEIO DE POÇO HORIZONTAL**

**TF-2009
M382e**

São Paulo

2009

SILVANA MASSARENTI

**ESTUDO SOBRE A MOLHABILIDADE DE RESERVATÓRIOS DE
PETRÓLEO APLICADA A UM PROTÓTIPO DE SIMULAÇÃO DE
PRODUÇÃO POR MEIO DE POÇO HORIZONTAL**

Trabalho de Formatura em Engenharia de
Petróleo de graduação do Departamento
de Engenharia de Minas e de Petróleo da
Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo.

São Paulo

2009

ESTUDO SOBRE A MOLHABILIDADE DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO APLICADA A UM PROTÓTIPO DE SIMULAÇÃO DE PRODUÇÃO POR MEIO DE POÇO HORIZONTAL

Silvana Massarenti
e-mail: silvanamassarenti@gmail.com

RESUMO

Este trabalho traz uma revisão bibliográfica com definições básicas sobre tensão superficial, molhabilidade e pressão capilar, e com abordagens que destacam a importância de tais parâmetros na definição das estratégias de produção para determinado reservatório de petróleo. Descreve-se aqui a metodologia de determinação de ângulo de contato através do método de ascensão capilar e aplica-se tal método para avaliar a molhabilidade de esferas de vidro por óleo de soja, objetivo principal deste trabalho. As esferas de vidro constituem o material poroso e o óleo de soja representa o petróleo em um protótipo de simulação de produção de reservatórios de petróleo por meio de poço horizontal. Algumas propriedades do óleo de soja foram determinadas experimentalmente, tais como: densidade, viscosidade e tensão superficial. Realizou-se também um tratamento da amostra e estudo do empacotamento das esferas de vidro. A partir de tais dados, obteve-se como ângulo de contato entre as esferas e o óleo o valor de $33,8^\circ$, evidenciando o caráter molhável da amostra ao óleo. Espera-se, assim, que o reservatório do protótipo comporte-se como sendo de molhamento intermediário (parte *water-wet*, parte *oil-wet*). As conclusões deste trabalho constituem uma ferramenta importante para a validação de um simulador digital. No futuro, o que se quer é um completo e abrangente modelo digital que possa simular a maior variedade possível de situações reais de produção de petróleo por poços horizontais.

PALAVRAS-CHAVE: Molhabilidade; Petróleo; Óleo de soja; Esferas de vidro.

ABSTRACT

This article presents a literature review with basic definitions about surface tension, wettability and capillary pressure, and approaches that underscore the importance of these parameters in defining the production strategies for a given oil reservoir. It is described here the methodology for determining the contact angle through the method of capillary rise and this method is applied to evaluate the wettability of glass beads by soybean oil, the main purpose of this work. The glass beads are porous material and the soybean oil is the petroleum in a prototype for simulation of the oil reservoirs production through horizontal well. Some properties of soybean oil were determined experimentally, such as density, viscosity and surface tension. The sample was treated and the packing the of glass beads was studied. From these data, the contact angle between the spheres and the oil obtained was of 33.8° , showing the wetness of the sample by the oil. It is expected therefore that the reservoir of the prototype behave as intermediate-wet (part water-wet, part oil-wet). The conclusions of this work are an important tool for the validation of a digital simulator. In the future, the goal is to obtain a complete and comprehensive digital model that can simulate the broadest possible range of real situations of oil production through horizontal wells.

KEY-WORDS: Wettability; Petroleum; Soybean oil; Glass beads.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho foi aplicar o método de medição de ângulo de contato por ascensão capilar para determinar a molhabilidade de esferas de vidro por óleo de soja, para que se possa posteriormente validar modelos digitais de reservatórios de petróleo. Neste modelo, as esferas de vidro constituem o material poroso e o óleo de soja representa o petróleo em um protótipo de simulação de produção de reservatórios de petróleo por meio de poço horizontal. Anteriormente ao estudo de caso, foi estudada a molhabilidade de reservatórios de petróleo por meio de revisão bibliográfica.

No futuro, no âmbito geral do projeto, o que se quer é um completo e abrangente modelo digital que possa simular a maior variedade possível de situações reais de produção de petróleo por poços horizontais.

1.2. Histórico

Este trabalho de formatura faz parte de um projeto maior, com apoio da Petrobras, dentro do qual foi construído, no PMI (Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo) da USP (Universidade de São Paulo), um protótipo para simulação de produção de petróleo por poço horizontal.

Tal projeto maior começou a partir do interesse da Petrobras em estudar poços horizontais, utilizando modelos físicos para validação de modelos digitais. Dele fizeram parte pesquisadores do LP (Laboratório de Petróleo do PMI), do TPN (Tanque de Provas Numérico, do Departamento de Engenharia Naval e Oceânica) e do CENPES (Centro de Pesquisas da Petrobras). Este trabalho contou também com o importante apoio do PRH-19 (19º Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo Gás e Biocombustíveis), do qual esta autora foi bolsista.

1.3. Motivação

A perfuração de poços horizontais para produção de petróleo tornou-se uma prática bastante comum. Entretanto, existe pouco entendimento nos mecanismos envolvidos, principalmente sobre a interação poço-reservatório. A indústria pede avanços técnicos na área e uma boa forma de alcançá-los envolve uma observação detalhada dos mecanismos utilizados e do comportamento dos fluidos escoados durante o processo.

Assim, espera-se contribuir, mesmo que indiretamente, para o aumento do índice de produtividade dos reservatórios, para a diminuição de riscos e custos relacionados à locação, projeto, perfuração, e para a otimização da produção do petróleo em si.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para melhor compreender um reservatório de petróleo e seu comportamento, deve-se dispor de informações sobre as propriedades das rochas e fluidos presentes (normalmente há mais do que um fluido no reservatório, em especial a água, o óleo e o gás). Também é importante conhecer os fenômenos envolvidos na percolação destes fluidos através dos poros das rochas, dentre outros mecanismos envolvidos na produção de hidrocarbonetos. Assim, procurou-se realizar uma revisão da literatura contemplando estes tópicos fundamentais para o embasamento deste trabalho.

2.1. Tensão Superficial e Interfacial

Reservatórios de petróleo contêm no mínimo dois fluidos imiscíveis: óleo e água; gás água; ou óleo, gás e água. Compreender as forças de interação dos fluidos do entre si e entre eles e a rocha é fundamental para descrever características e, conseqüentemente, o potencial de produção do reservatório, pois elas interferem em outras propriedades como molhabilidade, pressão capilar e permeabilidade relativa (DANDEKAR, 2006).

Quando dois fluidos imiscíveis são colocados em contato em um recipiente, forma-se entre eles uma película separando o mais denso do menos denso. Esta película tem espessura e volume desprezíveis e é chamada de “interface” ou, para o caso de uma das fases ser um gás, utiliza-se o termo “superfície”. Entretanto, as forças que atuam na formação dessas fronteiras são as mesmas (ROSEN, 1989).

A energia necessária para formar essa superfície de contato é chamada de “energia livre de superfície”. E a força necessária para rompê-la, por unidade de comprimento, é chamada de “tensão superficial ou interfacial”, cujas unidades usuais são mN/m ou dina/cm (ROSA, 2006).

Considerando-se, por exemplo, o equilíbrio entre água líquida e vapor, nota-se que no interior do líquido as moléculas são atraídas para todas as direções, enquanto na superfície as moléculas são atraídas somente para dentro do líquido, conforme ilustra a Figura 1. Esta força resultante em direção ao centro da água contrai a superfície até a situação de menor área possível, o que explica o formato esférico das gotas (NÚNEZ, 2007).

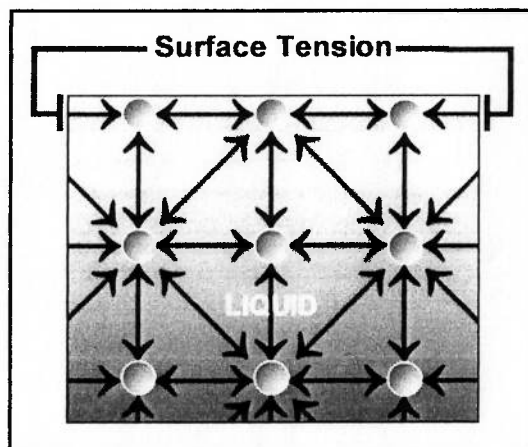


Figura 1: Interações entre as moléculas de um líquido e a tensão superficial resultante.

A tensão superficial entre gás/óleo ou gás/água geralmente cai com aumento de temperatura, pois as moléculas do líquido na superfície agitam-se e tendem a se desprender e gerar gás. Da mesma forma, quando se aumenta a pressão do sistema, o gás procura se dissolver no líquido, diminuindo assim a tensão superficial. Já para tensões interfaciais entre óleo e água, tais tipos de correlações com aumento de temperatura e pressão não são muito bem compreendidas, pois não há uma tendência de comportamento. Há sistemas óleo/água que têm sua tensão interfacial reduzida com aumento de pressão e temperatura, enquanto outros sofrem aumento de tensão sob as mesmas condições (DANDEKAR, 2006).

2.2. Molhabilidade

Em se tratando de reservatórios de petróleo, é necessário considerar não apenas as interações entre os fluidos imiscíveis, mas também as interações destes com a rocha, já que os eles estão totalmente em contato em condição de reservatório. Todas essas forças de atração combinadas determinam a molhabilidade do reservatório, o que influencia na distribuição de gás, água e óleo pelos poros; na localização e saturação de água irredutível e de óleo residual; e no mecanismo de escoamento. Assim, conhecer a molhabilidade de um reservatório é essencial para se determinar o modo de recuperação de petróleo mais eficiente (NÚNEZ, 2007).

Molhabilidade pode ser definida como a tendência de um fluido se espalhar e aderir preferencialmente, ou molhar, uma superfície sólida na presença de outro fluido imiscível. Ou seja, em condições multifásicas, um dos fluidos tem maior afinidade pela superfície sólida. Assim como em reservatórios de petróleo uma das fases líquidas (óleo ou água, já que o gás não molha) adere preferencialmente à superfície da rocha (DANDEKAR, 2006).

A tendência de um fluido molhar uma superfície é explicada pela “tensão de adesão” (σ_A), que relaciona a tensão interfacial entre o fluido menos denso e o sólido (σ_{so}) e a tensão interfacial entre o mais denso e o sólido (σ_{sw}). No caso de reservatórios de petróleo, o mais denso é a água e o menos denso é o óleo, conforme ilustrado na Figura 2.

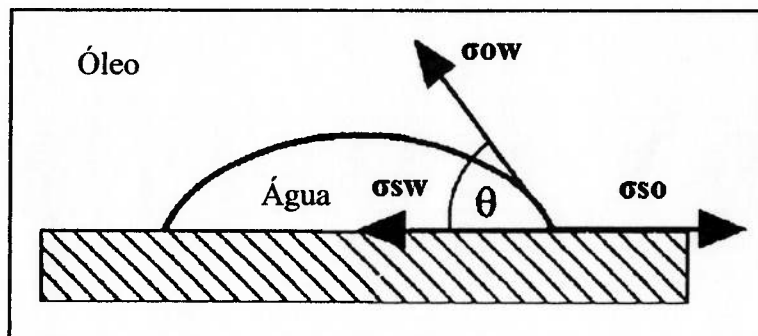


Figura 2: Tensões interfaciais e ângulo de contato entre fluidos imiscíveis e uma superfície sólida.

O ângulo de contato θ , formado entre o fluido mais denso e a superfície do sólido, pode variar 0° a 180° e também é ilustrado na Figura 2. Quando o ângulo é menor que 90° diz-se que o fluido molha preferencialmente o sólido e quando é maior que 90° , que o menos denso molha preferencialmente (ROSA, 2006). No caso da Figura 2, a água molha preferencialmente o sólido do que o óleo, segundo a relação a seguir:

$$\sigma_A = \sigma_{SO} - \sigma_{SW} = \sigma_{WO} \cdot \cos \theta \quad (1)$$

Valores positivos de σ_A indicam que o fluido mais denso molha preferencialmente o sólido, enquanto valores negativos indicam maior molhabilidade ao fluido menos denso. Para $\sigma_A = 0$ ou $\theta = 90^\circ$ diz-se que ambos fluidos têm mesma afinidade pelo sólido e para $\theta \approx 0^\circ$, que o molhamento pelo mais denso é total (A.P. Luz et al, 2008).

A molhabilidade e a tensão de adesão variam de acordo com os fluidos e os sólidos envolvidos. Assim, para compreender o comportamento molhável de um fluido em determinado sólido, deve-se comparar com fluidos de diferentes composições sobre o mesmo sólido e com um mesmo fluido sobre diversos sólidos. Para ilustrar, Dandekar (2006) compara os ângulos de contato entre quatro tipos de fluidos de reservatório e dois tipos de litologias mais comuns de reservatórios: arenitos (sílica) e calcários (calcita), conforme ilustra a Figura 3:

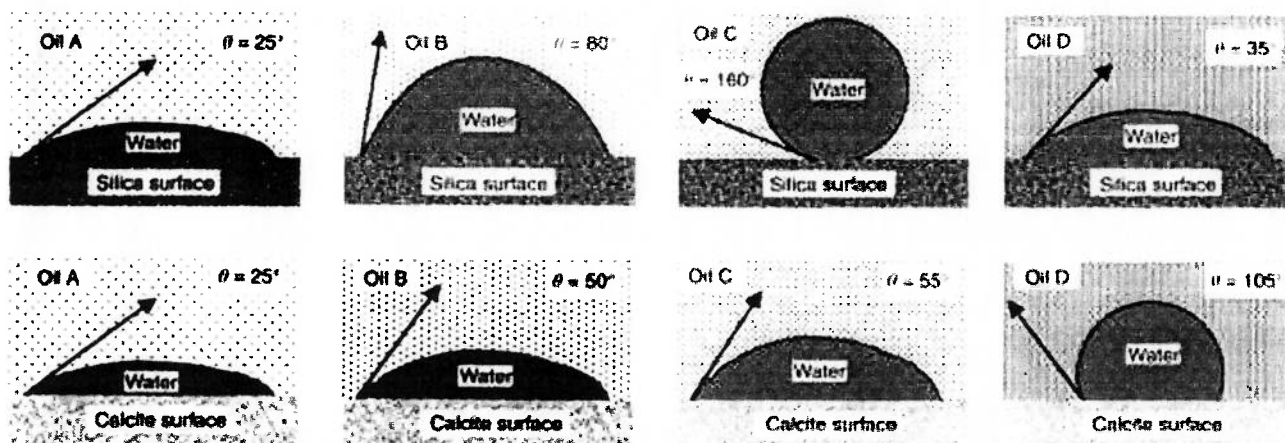


Figura 3: Efeitos das litologias dos reservatórios e das características dos fluidos na molhabilidade.

A Figura 3 ilustra os efeitos que podem ser esperados variando-se a composição dos hidrocarbonetos e as litologias, não representando a molhabilidade de um reservatório específico. Nota-se que, em comparação à água: o óleo A molha menos para ambas litologias; o óleo B molha menos a calcita e molha quase da mesma forma que a água o arenito; o óleo C molha totalmente o arenito e molha o calcário menos que a água; e o óleo D molha menos o arenito e mais o calcário.

Chama-se de *water-wet* os reservatórios mais molháveis a água e de *oil-wet* os mais molháveis ao óleo, conforme ilustra a Figuras 4. Há também casos de molhamento intermediário, em que algumas regiões da rocha são molháveis a um fluido e outras regiões, a outros fluidos (DANDEKAR, 2006).

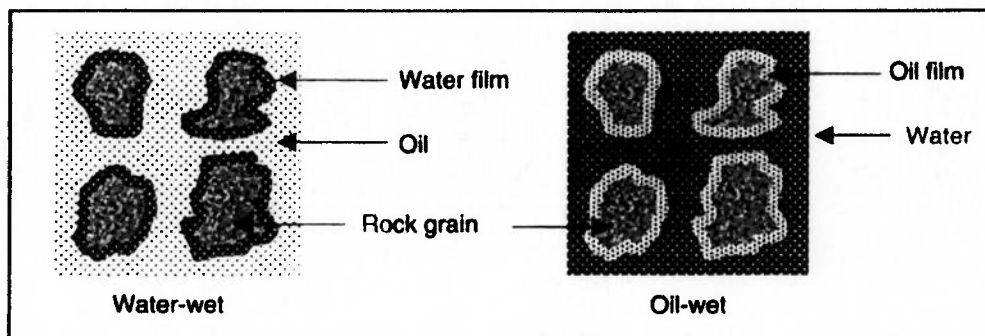


Figura 4: Reservatórios *water-wet* e *oil-wet*.

Discussões a respeito da molhabilidade de reservatórios de petróleo e seus efeitos na recuperação dos hidrocarbonetos têm crescido consideravelmente, mas muitas questões sobre o que efetivamente controla a molhabilidade continuam vagas. Por exemplo, não se sabe bem que componentes dos hidrocarbonetos mais afetam a molhabilidade, pois alguns estudos concluem que depende da singularidade de cada reservatório, apesar de se saber que a presença de asfaltenos (precipitados de petróleo) reduz significativamente a molhabilidade pela água por adsorverem na superfície da rocha (DANDEKAR, 2006).

A composição da água salgada presente no reservatório (brine) também interfere na molhabilidade. Estudos mostraram que a recuperação de petróleo em reservatórios *water-wet* aumenta com a dissolução do brine com água deionizada. Para reservatórios *oil-wet*, não se conhece bem o comportamento.

Dandekar (2006) relata que os efeitos de temperatura e pressão na molhabilidade também não são bem compreendidos ainda, já que alguns estudos apontam para variações muito pequenas sob tais efeitos. Outros demonstram que mudanças na temperatura e pressão podem provocar precipitação de asfaltenos, o que reduz a molhabilidade pela água, e podem alterar as tensões superficiais dos fluidos, impactando na molhabilidade, como sugere a Equação (1).

Alguns estudos também apontam variação de molhabilidade com a profundidade do reservatório: abaixo do contato entre a água e o óleo, observa-se comportamento *water-wet*; próximo ao contato, nota-se comportamento intermediário; e acima do contato, o comportamento *oil-wet* cresce conforme diminui a profundidade (DANDEKAR, 2006).

Segundo Dandekar (2006), pode-se correlacionar também molhabilidade e saturação inicial de água (porcentagem do volume de poros ocupados inicialmente por água): reservatórios *water-wet* têm maior quantidade de água conata (natural do reservatório) do que os *oil-wet*. Há relação também entre molhabilidade e saturação residual de óleo (porcentagem do volume de poros ocupados pelo óleo que não pode ser produzido): quanto mais extremas as molhabilidades do reservatório por água ou por óleo, maior a saturação residual de óleo, ou seja, menor a quantidade de óleo produzida; assim como para molhabilidades intermediárias, essa saturação é menor, indicando maior produtividade. Há estudos também indicando ganhos de produtividade (ou redução na saturação residual de óleo) através da injeção de brine tratada com diferentes surfactantes, que variam a molhabilidade: reservatórios mais molháveis a água do que a óleo apresentaram maiores ganhos.

Quando se começou a explorar petróleo, achava-se que todos os reservatórios eram completamente molháveis a água, até inúmeros casos de reservatórios *oil-wet* e de molhamento intermediário serem identificados (DANDEKAR, 2006). Descobertas atuais de grandes reservatórios carbonáticos representam desafios à indústria, pois a maioria deles é *oil-wet* ou de molhamento intermediário e os estudos sobre recuperação avançada (aplicação de métodos artificiais para estimulação da produção de um reservatório) adequada a estes tipos de formações rochosas são recentes. Sabe-se que injetar água para provocar o deslocamento do óleo para o poço produtor é uma prática comum e eficiente em reservatórios areníticos. Entretanto, para carbonáticos a eficiência é baixa, além de possíveis reações entre a água (e seus componentes) e a rocha exigirem cuidados extras com geração de fraturas e desmoronamentos. Outros métodos de recuperação avançada são indicados, então, para reservatórios carbonáticos, tais como injeção de surfactantes e de dióxido de carbono.

2.3. Pressão Capilar

A tensão interfacial agindo em uma interface curva entre dois fluidos causa uma diferença de pressão entre as duas fases. A pressão do fluido localizado no lado côncavo da interface é maior do que a pressão do lado convexo. A diferença de pressão é proporcional à tensão interfacial e inversamente proporcional ao raio de curvatura da interface (Eq. 2). Quanto menor o raio de curvatura da interface, maior a diferença de pressão entre as fases (NÚÑEZ, 2007):

$$P_c = \frac{2 \cdot \sigma_{wo}}{R} \quad (2)$$

Em reservatórios de petróleo, o raio de curvatura das interfaces óleo-água é muito pequeno devido às pequenas dimensões dos poros, tornando a diferença de pressão entre as duas fases grande. Essa pressão capilar gerada é definida como a diferença entre a pressão do fluido que molha menos e a do que molha mais. Convencionou-se, na engenharia de petróleo, que para um sistema água-óleo, a pressão capilar é:

$$P_c = P_o - P_w \quad (3)$$

onde P_o é a pressão no óleo e P_w , na água. Logo: se $P_c > 0$, a rocha é molhável pela água; se $P_c < 0$, a rocha é molhável pelo óleo.

Ao se introduzir, por exemplo, um capilar de vidro (molhável preferencialmente por água) em um recipiente contendo óleo e água, passando pela interface, observa-se que a água sobe pelo capilar até se equilibrar em uma situação como a da Figura 5:

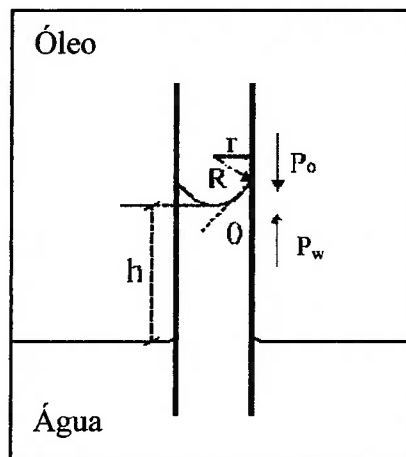


Figura 5: Ascensão capilar de água na interface água/óleo.

Assim, pode-se descrever a pressão capilar também com as seguintes relações:

$$P_c = \frac{2 \cdot \sigma_{wo} \cdot \cos \theta}{r} = (\rho_w - \rho_o) \cdot g \cdot h \quad (4)$$

onde r é o raio do capilar, θ é o ângulo de contato entre as fases, ρ_w é a densidade da água e ρ_o , do óleo, g é a aceleração gravitacional e h a altura de ascensão capilar da água.

Pode-se concluir que quanto menor o raio capilar, maior a altura h . Logo, quanto menores os poros da rocha, mais intenso o efeito capilar.

Um reservatório de petróleo é aproximado por um conjunto de capilares de diferentes tamanhos, e a distribuição dos fluidos (óleo, gás e água) se dá da seguinte maneira: o fluido que molha mais a rocha tende a ocupar os capilares de menores diâmetros; o fluido que molha menos (sempre o gás) ocupa os poros maiores; e o fluido de molhabilidade intermediária distribui-se pelos demais espaços.

3. METODOLOGIA

A abordagem do trabalho começa com uma revisão bibliográfica incluindo definição de tensão superficial e interfacial, de molhabilidade e de pressão capilar, assim como suas aplicações e importância na engenharia de reservatórios de petróleo. Em seguida, vem a aplicação do método de ascensão capilar para determinação do ângulo de contato entre o óleo de soja e as esferas.

Uma série de ensaios foi realizada no LFQI (Laboratório de Físico-Química de Interfaces do PMI), para tratamento da amostra de esferas de vidro, para determinação de algumas propriedades do óleo de soja e para, com isso, analisar a molhabilidade entre eles.

4. ESTUDO DE CASO

4.1. Tratamento da Amostra

Em uma primeira etapa, o reservatório do protótipo já mencionado portará somente esferas de um mesmo diâmetro, para que a porosidade seja mais homoganeamente distribuída. Assim, a amostra aqui estudada contém apenas esferas de 0,7mm de diâmetro.

Tal amostra foi tratada da seguinte forma:

- 1) A massa total era de 158,81 g e foi lavada com 70% em massa de água destilada, o que equivale a 370,6 mL;
- 2) Com adição de pequenas quantidades de ácido nítrico e de hidróxido de sódio, fez-se o ajuste do pH para 2,0;
- 3) Após 10 minutos de agitação, fez-se um reajuste do pH até obter o valor de 6,63 (pH da água utilizada), através de adição e descarte de água;
- 4) Com a ajuda de uma bomba a vácuo, filtrou-se a amostra;
- 5) Por fim, a amostra foi seca em estufa a 40°C e reservada.

4.2. Propriedades do Óleo de Soja

Para obtenção da molhabilidade dos grãos de vidro ao óleo de soja pelo método da ascensão capilar, foram necessárias algumas análises em laboratório sobre as propriedades deste óleo, que simulará o petróleo no Protótipo.

Densidade: Para medir a densidade do óleo, foi utilizado um picnômetro, que é um pequeno frasco de vidro com tampa vazada por meio de um orifício capilar, o que lhe confere um volume invariável. O procedimento adotado é bem simples:

- 1) A massa do picnômetro seco foi medida três vezes, obtendo-se um valor médio;
- 2) O mesmo foi feito para o picnômetro repleto de água a $20,0 \pm 0,1$ °C. Foram tiradas três medidas, obtendo-se uma média;
- 3) Pela subtração das médias, tem-se a massa de água necessária para preencher o picnômetro. Com um valor de densidade da água a 20°C de $0,998 \text{ g/cm}^3$ (SEGURA, 1993), calcula-se o volume interno deste;
- 4) Novamente mediu-se três vezes a massa do picnômetro seco e tirou-se a média;
- 5) Agora com o picnômetro cheio com o óleo de soja, foram tiradas três medidas de massa e tirou-se a média;
- 6) A razão entre a massa de óleo e o volume do picnômetro forneceu a densidade.

A temperatura a $20,0 \pm 0,1$ °C era controlada com banho de água gelada e termômetro digital e, a cada pesagem, o picnômetro era bem lavado e seco em estufa.

Viscosidade: As medidas de viscosidade foram feitas com o viscosímetro Brookfield segundo o procedimento a seguir:

- 1) Uma amostra de 16mL do óleo de soja ($20,0 \pm 0,1$ °C) foi inserida no cilindro do viscosímetro e, para rotações variando de 1,0 a 6,0 rpm, foram obtidos valores crescentes de torque em porcentagem (%t);
- 2) O torque máximo é fornecido pelo fabricante: $T = 673,7 \text{ mN/m}$. Assim, calculou-se o torque aplicado (mN/m) com a seguinte equação:

$$T_{\text{aplicado}} = \frac{\%t \cdot T}{100} \quad (5)$$

- 3) Calculou-se então a tensão de cisalhamento (mN/m), dados o raio do cilindro igual a $R_b = 1,5813$ cm e o comprimento $L = 9,239$ cm:

$$\tau = \frac{T_{aplicado}}{2\pi \cdot R_b^2 \cdot L} \quad (6)$$

- 4) A taxa de deformação depende de N , que são as rotações imprimidas, em rpm:

$$\Omega = 1.224 \cdot N \quad (7)$$

- 5) Plotou-se então o gráfico de taxa de deformação Ω versus tensão de cisalhamento τ e obteve-se a viscosidade do óleo através do coeficiente angular da reta;
6) Os procedimentos anteriores foram repetidos três vezes. A viscosidade do óleo de soja é a média das três medidas.

Tensão Superficial: Pelo método de Wilhelmy, mediu-se a tensão superficial do óleo de soja no Tensiômetro K12, fabricado pela Krüss. Este método consiste em colocar uma placa de platina, de geometria definida e superfície rugosa, em contato com a superfície do líquido. Conforme o líquido avança sobre a placa, puxando-a para seu interior pela “força de Wilhelmy”, o tensiômetro contrabalança com a carga necessária para retornar a placa à superfície do líquido, fornecendo esses valores referentes à tensão superficial segundo o procedimento a seguir:

- 1) A placa de platina foi cuidadosamente limpa com ácido e água destilada e flambada no bico de Bunsen;
- 2) A temperatura da amostra de óleo foi medida com o próprio tensiômetro e ajustada para $20,0 \pm 0,1$ °C através de resfriamento do ambiente com ar condicionado. A cada medida da temperatura, a placa era limpa novamente;
- 3) No software, ajustou-se a tomada de medidas para 50 a cada 400 segundos, considerando-se apenas os valores a partir da 16ª medida. Os valores de tensão superficial σ em mN/m são obtidos diretamente pelo software;
- 4) Os procedimentos anteriores foram repetidos três vezes, obtendo-se um valor médio.

4.3. Coeficiente de Empacotamento dos Grãos de Vidro

Para determinar o ângulo de contato θ pelo método de ascensão capilar, utiliza-se a equação de Washburn:

$$\frac{m^2}{t} = \frac{c \cdot \rho^2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{\mu} \quad (8)$$

sendo ρ a densidade, μ a viscosidade e σ a tensão superficial do fluido. A razão m^2/t é obtida pelo tensiômetro e representa a massa de fluido que ascende na amostra, devido à força capilar, em função do tempo. A curva fornecida pelo Tensiômetro K12 tem formato aproximado pela Figura 6:

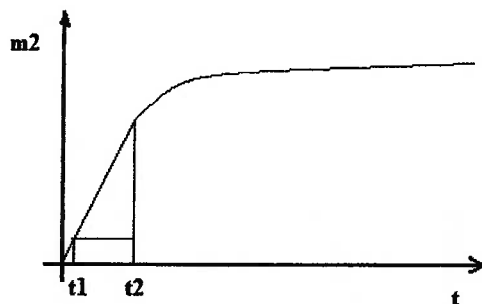


Figura 6: Curva de ascensão capilar em função do tempo.

De acordo com Martins (2009), a região de interesse da curva, para obtenção da constante c e do ângulo de contato, vai de t_1 a t_2 . Para tempos de contato muito curtos, não há garantias de que o sistema esteja em regime laminar e em estado estacionário (condições necessárias para que os resultados sejam consistentes), por isso despreza-se um tempo t_1 (normalmente, 1-2 segundos). Para tempos de contato muito longos, os capilares ficam saturados pelo líquido e dm/dt tende a zero, por isso despreza-se a região a partir de t_2 , evitando-se geração de erros. Assim, considera-se apenas a região de m^2/t com coeficiente angular praticamente constante.

O coeficiente de empacotamento c da amostra deve ser determinado previamente, utilizando-se um líquido que molhe completamente as partículas, ou seja, cujo ângulo de contato seja de $\theta = 0^\circ$. A bibliografia indica o hexano, por apresentar baixa energia livre superficial, mas Martins (2009) sugere a utilização de água deionizada, devido à hidrofiliabilidade (afinidade pela água) natural da sílica dos grãos de vidro. Trabalhou-se então com hexano e com água da seguinte maneira:

- 1) Primeiramente, fez-se o empacotamento com $3,0000 \pm 0,0001$ g de esferas de vidro em uma cubeta cilíndrica de vidro, fechada na extremidade inferior por uma placa porosa de vidro sinterizado. Com cuidado, a cubeta foi levemente batida 200 vezes na mesa, atingindo uma altura de 2,9cm. Nas medidas seguintes esta altura foi mantida, para que a compactação dos grãos fosse a mesma;
- 2) A cubeta foi colocada em contato com a superfície do hexano a $20,0 \pm 0,1$ °C. Monitorando com uma eletrobalança, o tensiômetro mede a razão de ascensão do fluido através da massa adquirida pelo sistema em função do tempo. Como o software já conhece os valores de densidade, viscosidade e tensão superficial do hexano, e considerando o ângulo de contato $\theta = 0^\circ$, o valor da constante c é fornecido diretamente segundo a equação de Washburn;
- 3) Repetiu-se o procedimento anterior para a água a $20,0 \pm 0,1$ °C, obtendo-se novo valor da constante c .

4.4. Molhabilidade das Esferas de Vidro

Conforme explicado no item anterior, a equação de Washburn (Eq. 8) é utilizada na determinação do ângulo de contato θ pelo método de ascensão capilar. O coeficiente de compactação já foi determinado, assim como a densidade, a viscosidade e a tensão superficial do óleo de soja. Já os valores de massa em função do tempo foram obtidos diretamente no tensiômetro:

- 1) Da mesma forma como foi detalhado no procedimento de obtenção da constante c , foi feito o empacotamento de nova amostra de esferas de vidro, de modo que a altura se manteve em 2,9cm na cubeta;
- 2) Colocou-se a cubeta em contato com água a $20,0 \pm 0,1$ °C para verificar se o ângulo de contato entre esferas/água é mesmo zero, ou bem próximo disso, só para efeito de comparação. A curva de m^2 em função de t foi fornecida pelo tensiômetro e, a partir dela, determinou-se o ângulo de contato, para o intervalo de interesse adotado. Foram feitas duas medidas com água;
- 3) Uma nova cubeta foi preparada e, então, colocada em contato com o óleo a $20,0 \pm 0,1$ °C. O tensiômetro forneceu a curva de m^2 em função de t , a partir da qual determinou-se, para o intervalo de interesse, o ângulo de contato entre o óleo de soja e as esferas de vidro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Propriedades do Óleo de Soja

Densidade: Conforme os procedimentos descritos na seção anterior, seguem os resultados obtidos para a determinação da densidade do óleo:

Tabela I: Medidas para determinação da densidade do óleo de soja.

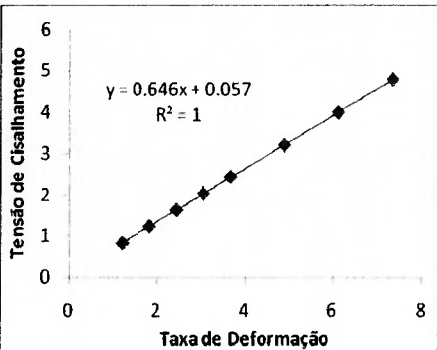
	Picnômetro seco	Com água	Picnômetro seco	Com óleo
Massa (g)	48,75	159,19	48,74	150,56
	48,75	159,25	48,76	150,60
	48,50	159,20	48,76	150,54
Média (g)	48,67	159,21	48,75	150,57
Densidade do óleo = $0,92 \text{ g/cm}^3$				

Comparando-se esta densidade do óleo de soja de $\rho = 0,92 \text{ g/cm}^3$ com o valor obtido experimentalmente por Laurindo et al. (2004) de $0,917 \text{ g/cm}^3$, nota-se a consistência do resultado.

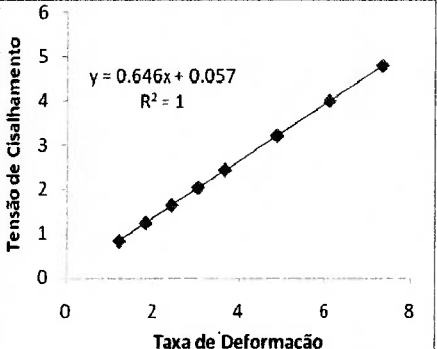
Viscosidade: Os valores de porcentagem de torque obtidos no viscosímetro Brookfield, assim como os valores de torque aplicado, de tensão cisalhante e de deformação, calculados conforme descrito anteriormente, encontram-se nas tabelas a seguir:

Tabela II: Medidas para determinação da viscosidade do óleo de soja.

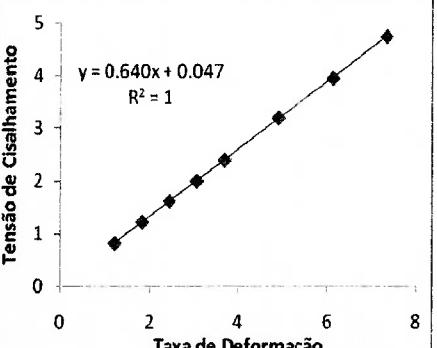
Experimento 1				
N(rpm)	% de torque	T _{aplicado}	Tensão de cis. τ	Taxa de defor. Ω
1,0	11,4	76,8	0,8	1,2
1,5	16,9	113,9	1,2	1,8
2,0	22,4	150,9	1,6	2,4
2,5	27,8	187,3	2,0	3,1
3,0	33,3	224,3	2,4	3,7
4,0	43,9	295,8	3,2	4,9
5,0	54,6	367,8	4,0	6,1
6,0	65,4	440,6	4,8	7,3
Viscosidade obtida = 64,6 cP				



Experimento 2				
N(rpm)	% de torque	T _{aplicado}	Tensão de cis. τ	Taxa de defor. Ω
1,0	11,4	76,8	0,9	1,2
1,5	16,8	113,2	1,2	1,8
2,0	21,9	147,5	1,6	2,4
2,5	27,1	182,6	2,0	3,1
3,0	32,6	219,6	2,4	3,7
4,0	43,5	293,1	3,2	4,9
5,0	54,0	363,8	4,0	6,1
6,0	64,4	433,9	4,7	7,3
Viscosidade obtida = 64,6 cP				



Experimento 3				
N(rpm)	% de torque	T _{aplicado}	Tensão de cis. τ	Taxa de defor. Ω
1,0	11,2	75,4	0,8	1,2
1,5	16,7	112,5	1,2	1,8
2,0	22,1	148,9	1,6	2,4
2,5	27,3	183,9	2,0	3,1
3,0	32,7	220,3	2,4	3,7
4,0	43,6	293,7	3,2	4,9
5,0	53,9	363,1	3,9	6,1
6,0	64,7	435,9	4,7	7,3
Viscosidade obtida = 64,0 cP				



Os gráficos trazem suas respectivas equações de reta e a partir destas obtém-se os valores de viscosidade, pelo coeficiente angular. Como valor médio, tem-se que a viscosidade do óleo de soja é $\mu = 64,4$ cP. O valor obtido por Brock et al (2008) também a 20°C foi de 59,0 cP, o que representa uma diferença pequena. Nota-se assim que o resultado é satisfatório.

Tensão Superficial: As curvas obtidas no tensiômetro são mostradas na Figura 7:

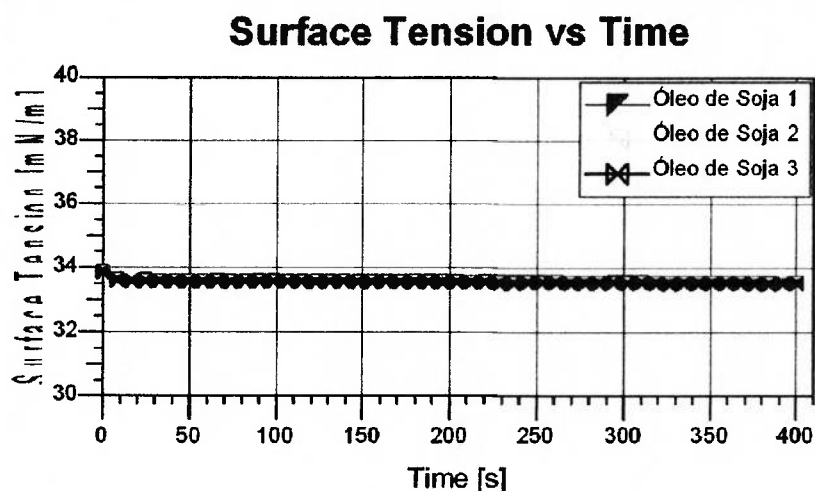


Figura 7: Curvas de tensão superficial do óleo de soja obtidas no Tensiômetro K12.

Os valores de tensão superficial obtidos encontram-se na Tabela III a seguir.

Tabela III: Medidas de tensão superficial do óleo de soja.

σ_1	33,54	mN/m
σ_2	33,57	mN/m
σ_3	33,52	mN/m
$\sigma_{\text{médio}}$	33,54	mN/m

O valor encontrado em [11] para tensão superficial do óleo de soja é de 33,0 mN/m. Logo, considera-se aceitável o resultado $\sigma_{\text{médio}} = 33,54$ mN/m.

5.2. Coeficiente de Empacotamento dos Grãos de Vidro na Amostra

Conforme mostrado na seção 2.3 deste trabalho, a pressão capilar é inversamente proporcional ao raio do capilar, ou seja, para raio grande, a pressão capilar é baixa e a altura de ascensão do fluido é pequena. Como o diâmetro das esferas de vidro é de 0,7mm (grãos grandes se comparados a amostras reais de rochas), os poros entre elas são grandes e, conseqüentemente, o raio capilar também. Por este motivo, a pressão capilar no sistema esferas de vidro/ hexano não sustentou muito peso de líquido.

Com isso, as curvas geradas pelo tensiômetro com o hexano alcançaram o equilíbrio muito rápido (em menos de 5 segundos) e, portanto, não há garantias de que o sistema estava em regime laminar e em estado estacionário (condições necessárias para que os resultados sejam consistentes). Tais curvas encontram-se na Figura 8

Com a água os resultados foram melhores: o tempo para estabilizar as curvas foi mais aceitável e a velocidade de ascensão foi maior do que para o hexano, evidenciando melhor interação entre a água e as esferas. Ou seja, a água molha mais a amostra do que o hexano e, por isso, é mais representativa para determinação da constante c . Logo, a constante de empacotamento adotada será a média dos valores obtidos com água. A Figura 9 traz as curvas obtidas.

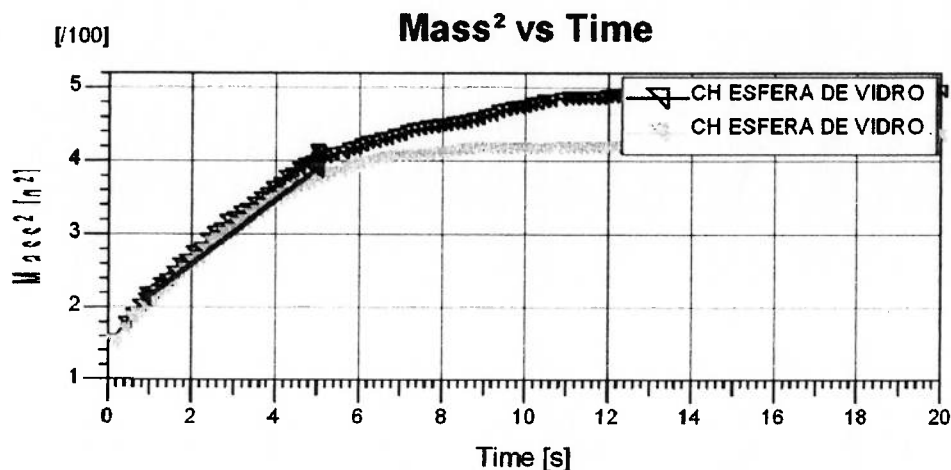


Figura 8: Curvas de ascensão capilar para obtenção da constante c com hexano.

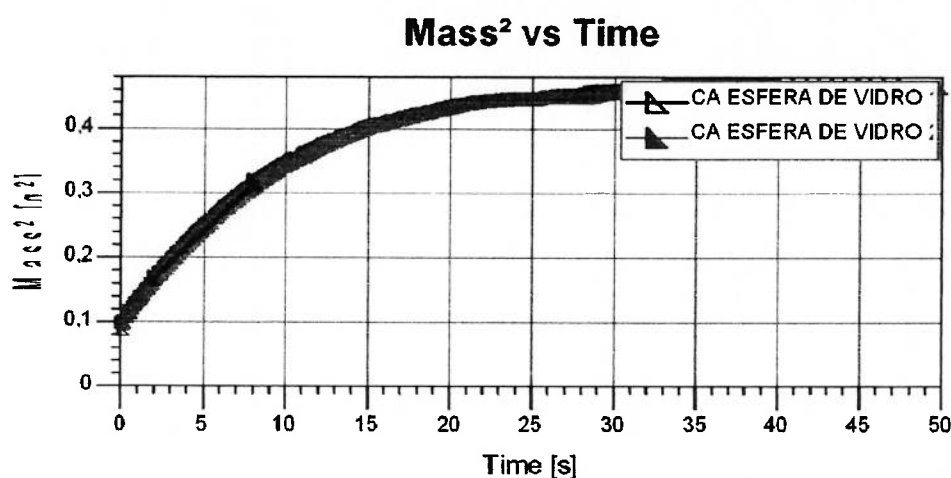


Figura 9: Curvas de ascensão capilar para obtenção de c com água.

O intervalo de interesse adotado para o hexano é de 1-5 segundos e para a água é 2-8 segundos, procurando-se escolher a região de coeficiente angular constante, antes de atingir o equilíbrio. Os valores de c obtidos com ambos fluidos encontram-se na Tabela IV:

Tabela IV: Constante c obtida com hexano e com água, em duplicata.

$c (x10^{-6}cm^5)$ com Hexano	$c (x10^{-6}cm^5)$ com Água
1,9087	3,3799
1,7514	3,3518

Portanto, adotou-se como coeficiente de empacotamento a média dos valores obtidos com água: $c = 3,3659 \cdot 10^{-6} cm^5$.

5.3. Molhabilidade das Esferas de Vidro por Água

Para efeito comparativo, foram feitas duas medidas do ângulo de contato entre as esferas de vidro e a água, antes de medir com o óleo. As curvas obtidas com a ascensão capilar da água pelo leito poroso encontram-se na Figura 10:

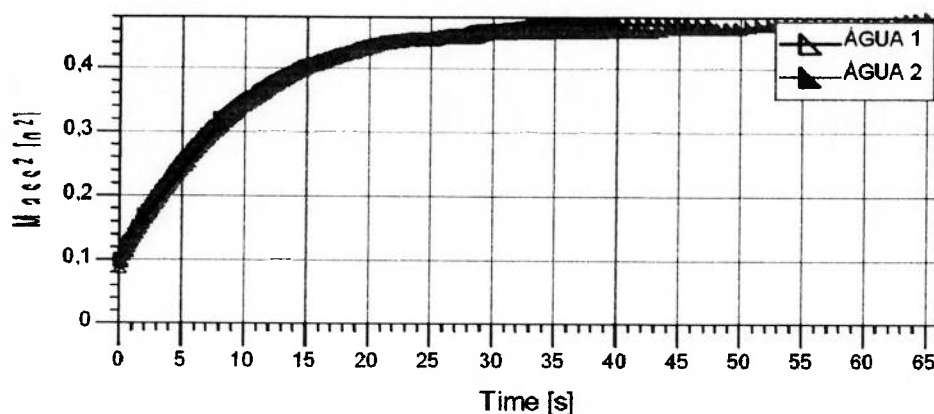
Mass² vs Time

Figura 10: Curvas de ascensão capilar para determinação do ângulo de contato entre as esferas de vidro e água.

Para o trecho de interesse adotado (2-8 segundos), os valores de ângulo de contato obtidos foram: $\theta_1 = 0^\circ$ e $\theta_2 = 5^\circ$. Assim, comprova-se a hidrofiliicidade das esferas pela água, ou seja, seu caráter molhável.

5.4. Molhabilidade das Esferas de Vidro por Óleo de Soja

Para determinação do ângulo de contato entre as esferas de vidro e o óleo, foram colocados como dados de entrada no software do Tensiômetro K12 os seguintes parâmetros a respeito do fluido do teste (Tabela V):

Tabela V: Propriedades do óleo de soja obtidas experimentalmente.

c	$3,3659 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^5$
ρ	$0,92 \text{ g/cm}^3$
μ	$64,40 \text{ cP}$
$\sigma_{\text{médio}}$	$33,54 \text{ mN/m}$

Tomando-se medidas de massa do sistema leito poroso/óleo em função do tempo, o software forneceu a seguinte curva:

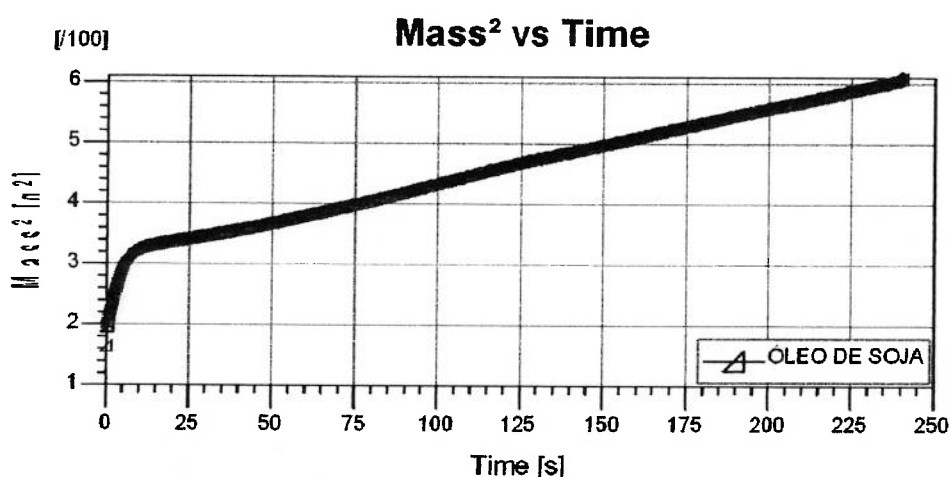


Figura 11: Curva de ascensão capilar do óleo nas esferas de vidro para determinação do ângulo de contato.

Observa-se que ao final da curva o equilíbrio ainda não foi alcançado, ou seja, o óleo continuaria subindo lentamente pelos capilares da amostra por mais algum tempo. Este intervalo de 240 segundos foi estipulado como suficiente antes do teste, por isso o tensiômetro parou as medidas ao término de tal período. Seria ideal, portanto, repetir este teste para

um tempo maior que 240 segundos e observar se o comportamento muda e se a curva estabiliza. Assim, o resultado seria mais confiável.

O software calcula com a equação de Washburn (Eq. 8) o ângulo de contato θ para os trechos escolhidos. O trecho inicial fornece o valor de $\theta = 0$, provavelmente devido à lentidão com que o óleo conseguiu ultrapassar a placa porosa de vidro sinterizado. Como se trata de um fluido bastante viscoso, os poros da placa se tornaram importante obstáculo ao fluxo. Por esta razão, foi desprezado o trecho inicial de 7 segundos. Considerando-se o trecho restante (7 - 240 segundos), o ângulo obtido foi: $\theta = 33,79^\circ$. Como este ângulo é menor do que 90° , nota-se o comportamento molhável das esferas ao óleo de soja.

5.4. Análise dos Resultados

Comparando-se com valores encontrados na literatura, as propriedades do óleo de soja obtidas experimentalmente (densidade, viscosidade e tensão superficial) e aqui relatadas estão dentro do esperado. Logo, qualquer erro eventual na determinação da constante de empacotamento ou de ângulo de contato não é decorrente de tais dados.

Devido ao caráter hidrofílico da sílica do vidro, o ângulo de contato entre a água e as esferas é igual a zero (confirmado experimentalmente, como mostra a seção 5.2) e, por isso, a água pode ser utilizada como fluido base para obtenção da constante c , em substituição ao hexano, que apresentou uma curva m^2 versus t inconsistente, apesar de ser indicação da literatura. Tal substituição foi aceitável e acredita-se não ter prejudicado na obtenção do ângulo de contato entre as esferas e o óleo.

Observou-se o comportamento molhável das esferas de vidro ao óleo de soja, já que o ângulo de contato obtido é menor que 90° . Se nos próximos testes (com maior tempo de medição da ascensão capilar) este valor se mantiver, o reservatório constituído por tais esferas poderá ser considerado de molhamento intermediário (parte *oil-wet*, parte *water-wet*), e sua influência nos mecanismos de escoamento de fluidos no reservatório poderá ser mais bem compreendida. Também são essenciais novos testes para menores diâmetros das esferas de vidro, o que permitiria avaliar a variação na molhabilidade para um menor o raio capilar.

6. CONCLUSÕES

Após realizar uma revisão bibliográfica a respeito de tensão superficial e interfacial, molhabilidade e pressão capilar, com enfoque direcionado para engenharia de reservatórios de petróleo, pôde-se observar a relevância do tema e o quanto ainda há para ser compreendido a respeito do comportamento dos fluidos de reservatório, apesar dos constantes avanços tecnológicos na área.

Os testes realizados no LFQI enfrentaram algumas dificuldades de acesso às ferramentas de laboratório e de material específico para tal estudo, que é muito sensível e custoso. Entretanto, foi possível realizar de maneira satisfatória o estudo de caso aqui apresentado.

A molhabilidade obtida, das esferas de vidro ao óleo de soja, indica comportamento de molhamento intermediário do reservatório do protótipo (parte *water-wet*, parte *oil-wet*). Entretanto, novos testes serão realizados para confirmar tal comportamento.

A metodologia aplicada neste trabalho para determinação de ângulo de contato tem aplicação direta no projeto de simulação de produção de petróleo por poço horizontal, do qual este estudo faz parte. Tal método poderá ser aplicado novamente em diversas situações: variando-se os fluidos e as características do meio poroso. Os efeitos de tais variações na produtividade do reservatório serão analisados e comparados com resultados digitais, para sua validação.

Pretende-se estudar também o ganho na recuperação de óleo através da injeção de surfactantes (cuja molhabilidade deverá ser determinada segundo a metodologia deste trabalho), simulando métodos secundários de recuperação. Uma análise comparativa será obtida, assim, com interpretações mais aprofundadas.

7. REFERÊNCIAS

1. Brock, J., et al. *Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais*. Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2007.
2. Dandekar, Abhijit Y. *Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties*. Taylor & Francis, 2006.

3. Laurindo, J.B., et al. *Um Dispositivo Simples para a Determinação Simultânea e Contínua da Densidade de Líquidos e da Concentração de Suspensões Líquidas*. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, 2004.
4. Luz, A.P. et al. *Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários*. Cerâmica 54, 2008.
5. Martins, Marisa. *Molhabilidade de Apatita e sua Influência na Flotação*. Tese de Doutorado em Engenharia de Minas, Escola Politécnica – USP, 2009.
6. Nishimoto, K. et al. *Aplicação de Método de Partículas – MPS para investigação do acoplamento poço-reservatório*. Nota Técnica de Circulação Interna, Departamento de Engenharia Naval da Escola Politécnica da USP, 2006.
7. Núñez, V.R.G. *Deslocamento de Óleo em um Meio Poroso Através de Injeção de Emulsões Óleo-em-Água: Análise de Fluxo Linear*. Tese de mestrado, PUC-Rio, 2007.
8. Rosa, A. J., et al. *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*. Rio de Janeiro, Interciência, 2006.
9. Rosen, J.M. *Surfactants and interfacial phenomena*. New York: John Wiley & Sons, 1989.
10. Segura, J. *Caracterização Padronizada de Óleos, Diesel e Biodiesel Produzidos ou Consumidos no RN*. Termodinâmica Técnica. Edt. Reverté, 1993.
11. Almeida, L. Medida da tensão superficial do óleo de soja. Disponível em <<http://www.fisica.ufs.br/CorpoDocente/egsantana/fluidos/tension/tate/tate.htm>>. Acesso em NOV/2009.