



ANÁLISE DA INJEÇÃO DE ÁGUA DE BAIXA SALINIDADE NA  
RECUPERAÇÃO DE ÓLEO EM MICRODISPOSITIVOS DE SISTEMAS POROSOS  
DE PDMS

Thiago Carvalho Saraiva

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

Orientadores: Daniel Onofre de Almeida Cruz  
Carolina Palma Naveira Cotta

Rio de Janeiro  
Setembro de 2019

ANÁLISE DA INJEÇÃO DE ÁGUA DE BAIXA SALINIDADE NA  
RECUPERAÇÃO DE ÓLEO EM MICRODISPOSITIVOS DE SISTEMAS  
POROSOS DE PDMS

Thiago Carvalho Saraiva

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA MECÂNICA.

Examinada por:

---

Prof. Daniel Onofre de Almeida Cruz, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Carolina Palma Naveira Cotta, D.Sc.

---

Prof. Paulo Couto, D.Sc.

---

Prof. Tiago Albertini Balbino, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2019

Saraiva, Thiago Carvalho

Análise da injeção de água de baixa salinidade na recuperação de óleo em microdispositivos de sistemas porosos de PDMS/ Thiago Carvalho Saraiva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XIV, 69 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador(es): Daniel Onofre de Almeida Cruz

Carolina Palma Naveira Cotta

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Mecânica, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 51-57.

1. Recuperação Avançada de Petróleo. 2. Micromodelos. 3. Fluido de Baixa Salinidade. 4. Microfluídica. I. Cruz, Daniel Onofre de Almeida *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia da Mecânica. III. Título.

# AGRADECIMENTO

Eu gostaria de agradecer inicialmente aos meus orientadores, Prof. Carolina Palma Naveira Cotta e Prof. Daniel Onofre de Almeida Cruz, por terem aceito embarcar nesse desafio e por todo o suporte apresentado durante toda a pesquisa. Ao Professor Paulo Couto, um agradecimento especial, por participar e estimular o desenvolvimento dessa pesquisa durante todos os anos de maneira incondicional.

Agradeço também aos pesquisadores e amigos de laboratório, Marcelo Mello, Santiago Drexler, Nathália Dias, Raquel Fedrizzi, Felipe Adrião, Ingrid Curcino, Douglas Garcia, William Godoy, Jordana Colman, Mylena Timm, e Gabriel Rodrigues, que atuaram diretamente nessa pesquisa e sem a ajuda, a caminhada seria muito mais árdua.

Agradecimento especial aos pesquisadores da universidade de Utrecht, Prof. Amir Raoof e o doutorando Enno de Vries, que atuaram de forma muito solícita no desenvolvimento dos experimentos.

Agradecimento de gratidão aos pesquisadores dos laboratórios que muito me ajudaram nessa trajetória: membros do LRAP: Thaís, Alex, Leandro, Mônica, Carlos, Anete, Daniela, Claudia, Rivaldo, Maira, Tatiana, Fernanda e Edmilson. Adão e Daniel do LIAP e Prof. João Nicolini do GRIFIT.

Finalmente, eu não teria como concluir essa pesquisa, sem a inspiração, a companhia e o carinho da minha família. Aos meus pais, Elaine Dias e Paulo Saraiva, agradeço pelo exemplo que sempre obtive, durante toda a minha vida. Thatiana Saraiva, por ser o meu objetivo de profissionalismo e por ser a palavra de apoio, sempre com muita coerência. Paulo Beninca Saraiva, pelos inúmeros momentos de alegria juntos e por saber que preciso ser exemplo em sua formação. Karla Magri, por todo carinho, companheirismo e felicidade, nesses quase 18 anos juntos. Você é a melhor escolha que fiz na vida. Laura Magri de Carvalho Saraiva, por ser a minha fonte de amor e alegria. O seu nascimento ocorreu durante esse percurso e fez o mundo ganhar cores e felicidade.

Essa pesquisa foi desenvolvida com suporte de dois projetos de pesquisa e desenvolvimento, registrados como: ANP- 19.027-2, “ Desenvolvimento de infraestrutura para pesquisa e desenvolvimento em recuperação avançada de óleo - EOR no Brasil”, (UFRJ/Shell Brasil/ANP) e ANP - 20.163-2, “Análise experimental da recuperação de petróleo para os carbonatos do Pré-sal do Brasil através da injeção alternada de CO<sub>2</sub> e Água”, (UFRJ/Shell Brasil/ANP).

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

ANÁLISE DA INJEÇÃO DE ÁGUA DE BAIXA SALINIDADE NA  
RECUPERAÇÃO DE ÓLEO EM MICRODISPOSITIVOS DE SISTEMAS POROSOS  
DE PDMS

Thiago Carvalho Saraiva

Setembro/2019

Orientadores: Daniel Onofre de Almeida Cruz

Carolina Palma Naveira Cotta

Programa: Engenharia Mecânica

A pesquisa direcionada à recuperação avançada de petróleo está baseada na melhor compreensão do escoamento dos fluidos em meios porosos. Os experimentos mais usuais são os testes de coreflood, que apresentam alto custo, elevado tempo experimental e a limitação de padronização dos sistemas porosos testados. Nesse sentido, a microfluidica, que já estava presente em outras áreas de pesquisa como a de saúde, farmacêutica, física, química, surgiu como uma alternativa para o desenvolvimento de sistemas porosos representativos, possibilitando a visualização do escoamento em escala de poro, a reprodução de sistemas similares, a redução dos materiais requeridos para teste e a diminuição do tempo, facilitando a interpretação dos resultados obtidos. A presente pesquisa fabricou micromodelos de PDMS de sistemas porosos com características similares as observadas em rochas reservatórios reais e testou a injeção de salmouras com baixa salinidade com íons isolados para identificar a relação das cargas iônicas com o fator de recuperação de óleo. Ao final, a salmoura de NaCl com baixa salinidade, de 5.000 ppm, apresentou um incremento de aproximadamente 5% em comparação com a salmoura de NaCl com alta salinidade, 35.000 ppm.

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

ANALYSIS OF LOW SALINITY WATER INJECTION FOR OIL RECOVERY IN A  
PDMS POROUS MEDIA MICROMODELS

Thiago Carvalho Saraiva

September/2019

Advisors: Daniel Onofre de Almeida Cruz  
Carolina Palma Naveira Cotta

Department: Mechanical Engineering

Enhanced oil recovery research is based in the better understanding of the fluid flow inside de porous. The more common experiments are the corefloodings, very expensive, take a long time to perform and the limitation to get similar core samples to test. In this sense, microfluidics, already part of other research areas: health, pharmaceutical, physics, chemistry, emerged like an alternative to develop representative porous medias, able to visualize flow in porous scale, reproduce similar porous structures, reduction the materials in each test and save time, facilitating the interpretation the results. This research manufactured PDMS porous media micromodels with porous structure similar of the reservoir rock samples and tested different brine, with separated ions, to identify the relation between ionic charges and oil recovery factor. In the end, the low salinity NaCl brine (5.000 ppm) presented an incremental around 5% in comparison to high salinity NaCl brine (35.000 ppm).

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE TABELAS .....	xiii
LISTA DE LETRAS GREGAS, ABREVIATURAS E SIGLAS .....	xiv
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Contexto.....	1
1.2 Motivação .....	3
1.3 Objetivo .....	5
1.4 Organização do trabalho .....	6
2. REVISÃO DA LITERATURA .....	7
2.1 Injeção de Água de Baixa Salinidade .....	7
2.2 Microdispositivos de Meios Porosos .....	10
2.3 Injeção de Água de Baixa Salinidade em Micromodelos .....	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	19
3.1 Geração da Imagem do Meio Poroso.....	19
3.2 Usinagem dos moldes em microfresadora CNC.....	22
3.3 Fabricação do Micromodelo em PDMS .....	24
3.4 Selagem do Micromodelo.....	26
3.5 Salmouras.....	28
3.6 Óleo Mineral.....	31
3.7 Testes de Molhabilidade .....	31
3.8 Aparato Experimental .....	35
3.9 Procedimento Experimental.....	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
4.1 Caracterização dimensional dos micromodelos.....	38
4.2 Testes de Molhabilidade .....	42
4.3 Ensaios de Injeção de Fluido de Baixa Salinidade .....	43

5. CONCLUSÃO .....	48
5.1 Futuros Trabalhos .....	49
6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA .....	51
APÊNDICE A - PROCESSAMENTO DAS IMAGENS .....	58
APÊNDICE B - TESTES DE TENSÃO INTERFACIAL DAS SALMOURAS .....	63
APÊNDICE C - TESTES DE MOLHABILIDADE .....	66



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1. Reservoir-on-a-chip (ROC), esquema demonstrativo da representatividade do meio poroso fabricado, baseado em microtomografia de amostras de rochas de reservatórios (Fonte: GUNDA et. al., 2011). .....	4
Figura 1-2. Micromodelo de estrutura de poros randômico com canais lineares, fabricado por <i>Dolomite Microfluidics</i> (Fonte: website da empresa <i>Dolomite Microfluidics</i> ). .....	4
Figura 2-1. Imagem das gotas de óleo visualizadas em micromodelo após deslocamento de surfactante, demonstrando que mesmo gotas com diâmetros inferiores aos diâmetros das gargantas de poros, não são mobilizadas durante o escoamento por estarem aderidas às paredes dos poros (Fonte: SALAH, 2009). .....	11
Figura 2-2. Imagens do óleo residual remanescente nos poros após a injeção de 10 PV em duas concentrações de polímeros: (a) concentração de 1500 ppm e (b) concentração de 500ppm. (Fonte: BUCHGRABER et al, 2011) .....	12
Figura 2-3. Esquema técnico do micromodelo, Rock-on-a-chip (Fonte WENGER et al, 2017). .....	13
Figura 2-4. Esquema do aparato experimental projetado para os testes no Rock-on-a-chip (Fonte: WEGNER et al, 2017). .....	13
Figura 2-5. Esquemático do rompimento das ligações de adsorção de água/óleo devido à depleção da interface óleo/salmoura de agentes ativos de superfície (a) eliminação de compostos orgânicos carregados negativamente na interface óleo/água e (b) remobilização de óleo aprisionado (Fonte: EMADI & SOHRABI -2013 adaptado).....	14
Figura 2-6. Esquema do processo de recuperação de óleo como resultado do inchamento das gotas de água conata. (a) representa um poro molhável a óleo depois da injeção de óleo; (b) O mesmo poro após o brekthrough da água de baixa salinidade; (c) injeção de água de baixa salinidade forma micro dispersão de água na interface com o óleo. (d) A coalescência água micro dispersada gera o inchamento da gota de água e remobiliza a fase de óleo antes trapeada (Fonte: EMADI & SOHRABI -2013 adaptado).....	15
Figura 2-7. (a) Micromodelo de vidro limpo (b) Micromodelo com argila depositada (Fonte: AMIRIAN, 2017). .....	16
Figura 2-8. Esquema do aparato experimental utilizado para a realização dos experimentos microfluídicos. (Fonte: AMIRIAN, 2017 - adaptado) .....	16

Figura 2-9. Imagens do micromodelo em vidro com recobrimento de argila, após a injeção de (a) salmoura de alta salinidade, 30.000 ppm e (b) salmoura de baixa salinidade, 6.000 ppm. ....	17
Figura 2-10. Imagem de microscópio após a injeção no micromodelo de vidro com argila de (a) água de alta salinidade (High salinity waterflood - HSW e (b) água de baixa salinidade (Low salinity waterflood – LSW). ....	17
Figura 2-11. Processo de alteração da molhabilidade, (a) final da injeção de água de alta salinidade e tempo de espera de 2 dias com o experimento isolado (b) final da injeção de água com baixa salinidade e espera de 4 dias com o experimento isolado (Fonte: Bartels et al., 2017 – adaptado).....	18
Figura 3-1. Fluxograma das operações realizadas para geração do sistema poroso (Fonte: baseado em CRUZ, 2019). ....	21
Figura 3-2. Imagem gerada pelo código em MatLab 2017® e processada no AutoCAD 2017®. ....	21
Figura 3-3. Desenho técnico do micromodelo com a denominação das regiões de interesse. ....	22
Figura 3-4. Sistema de microfresamento CNC - Minitex Machinery®.....	23
Figura 3-5. Etapas de fabricação do dispositivo em PDMS: a) Mistura da base polimérica com o agente de cura; b) Inserção da mistura em um dessecador utilizado para armazenar o dispositivo durante o vácuo para remoção das microbolhas do PDMS; c) deposição do PDMS no molde de acrílico para a litografia; d) Cura do PDMS em estufa com temperatura controlada em 68°C por pelo menos 4 horas; e) retirada do PDMS com a estrutura porosa impressa do molde em acrílico. ( Fonte: própria).....	25
Figura 3-6. Tratamento do plasma corona nas superfícies de PDMS, procedimento realizado sobre uma placa isolante de madeira para melhorar a performance do processo. ....	27
Figura 3-7. Foto retirada de um teste de verificação de vazamentos com bombas seringas, canais de entrada e saída e micromodelo.....	28
Figura 3-8. Pesagem do sal para preparação da salmoura na concentração desejada (esquerda); Amostra no agitador para homogeneização (centro); Bomba de vácuo para remoção do gás dissolvido na água deionizada (direita). ....	30
Figura 3-9. Procedimento de fabricação das salmouras. ....	30
Figura 3-10. Gota de líquido espalhada em uma superfície sólida. As forças de tensão interfacial moldam a gota em formato esférico. ....	32

Figura 3-11. (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 (ISRAELACHVILI, 1991). .....	32
Figura 3-12. Representação do equilíbrio de forças do sistema água/óleo/rocha. (a) Forças de tensão interfacial em um sistema com dois fluidos imiscíveis em contato com a superfície sólida. (b) ilustração de dois sistemas, o primeiro com rocha molhável a água e o segundo molhável ao óleo. (Fonte: Modificada de Willhite, 1986). .....	33
Figura 3-13. Esquema ilustrativo do teste de molhabilidade. A) imagem da agulha submersa na salmoura e posicionada abaixo da superfície do PDMS tratada com corona antes da liberação da gota de óleo e B) representação da gota de óleo liberada e aderida a superfície do PDMS envolta em salmoura. ....	34
Figura 3-14. <i>Drop Shape Analyser</i> , modelo 100E da Kruss, do laboratório de recuperação avançada de petróleo (LRAP), utilizado para medição de ângulo de contato (esquerda) e foto da Seringa em formato “J” e a cubeta (direita). .....	34
Figura 3-15. Foto do aparato experimental desenvolvido e montado na bancada óptica do LabMEMS, durante o experimento de injeção de água de baixa salinidade. ....	35
Figura 3-16. Procedimento experimental de injeção nos micromodelos para medição de volume de óleo produzido. ....	37
Figura 4-1. Reconstrução da estrutura porosa a partir de quatro imagens obtidas pelo microscópio Hirox para caracterização dimensional do sistema poroso. ....	38
Figura 4-2. Imagem da região Grão 1, obtida no molde em acrílico através do microscópio Hyrox, com a identificação de cada um dos canais e código de letras para correlação na respectiva tabela. ....	39
Figura 4-3. Imagem da região Grão 2, obtida no molde em acrílico através do microscópio Hyrox, com a identificação de cada um dos canais e código de letras para correlação na respectiva tabela. ....	40
Figura 4-4. Imagem da região entrada da salmoura, obtida no molde em acrílico através do microscópio Hyrox, com a identificação de cada um dos canais e código de letras para correlação na respectiva tabela. ....	40
Figura 4-5. Imagens de uma região no meio poroso, do lado esquerdo a imagem em 2D e do lado direito, criação da imagem 3D para obtenção da altura dos canais. ....	41
Figura 4-6. Imagens processadas da evolução do fator de recuperação de óleo (FR), mediante a injeção de 3 volumes porosos da salmoura de NaCl com salinidade de 35.000 ppm. ....	44

Figura 4-7. Imagens processadas da evolução do fator de recuperação de óleo (FR), mediante a injeção de 3 volumes porosos da salmoura de NaCl com salinidade de 5.000 ppm. ....	44
Figura 4-8. Imagens processadas da evolução do fator de recuperação de óleo (FR), mediante a injeção de 3 volumes porosos da salmoura de NaSO <sub>4</sub> com salinidade de 35.000 ppm. ....	44
Figura 4-9. Imagens processadas da evolução do fator de recuperação de óleo (FR), mediante a injeção de 3 volumes porosos da salmoura de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com salinidade de 5.000 ppm. ....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1. Avaliação da recuperação de óleo de um arenito Berea com diferentes configurações iônicas da água conata e da salmoura injetada (Fonte: adaptado de TANG & MORROW, 1997). .....	8
Tabela 3-1. Lista de dados de entrada para geração do sistema poroso .....	20
Tabela 3-2. Detalhamento das etapas envolvidas no processo de microfresamento dos microdispositivos.....	23
Tabela 3-3. Salmouras produzidas para os testes de molhabilidade do PDMS, realizados no DSA do Laboratório de recuperação avançada de Petróleo (LRAP). .....	29
Tabela 3-4. Cálculo da quantidade de sal adicionado na preparação das salmouras nas três concentrações definidas. ....	29
Tabela 3-5. Especificações técnicas do óleo mineral pesado utilizado para saturação do sistema poroso. ....	31
Tabela 4-1. Medidas referentes a região do grão 1 nas 3 diferentes etapas de fabricação e os respectivos desvios.....	39
Tabela 4-2. Medidas referentes a região do grão 2 nas 3 diferentes etapas de fabricação e os respectivos desvios.....	40
Tabela 4-3. Medidas referentes a região entrada da salmoura nas 3 diferentes etapas de fabricação e os respectivos desvios. ....	41
Tabela 4-4. Medidas de altura referentes a região do grão 1 e grão 2, nas 3 diferentes etapas de fabricação e os respectivos desvios. ....	42

# LISTA DE LETRAS GREGAS, ABREVIATURAS E SIGLAS

## LETRAS GREGAS

$\gamma$	tensão interfacial
$\theta$	ângulo de contato
$\mu$	micro

## ABREVIATURAS E SIGLAS

PDMS	Polidimetilsiloxano
USBM	United States Bureau of Mines
CNC	Comando Numérico Computacional
LabMEMS	Laboratório de Nano e Microfluídica e Microsistemas
PEM	Programa de Engenharia Mecânica
OOIP	Original Oil in Place
EOR	Enhanced Oil Recovery
DXF	Drawing Exchange Format
LRAP	Laboratório de Recuperação Avançada de Petróleo
DSA	Drop Shape Analyzer
PV	Pore Volume
FR	Fator de recuperação de óleo

## TERMOS EM INGLÊS

Core flood	Escoamento em meio poroso
Drop Shape Analyzer	Analisador da forma da gota
Enhanced Oil Recovery	Recuperação avançada de Petróleo
High salinity	Concentração de sal elevada
Lab-on-a-chip	Micromodelos de sistema poroso
Low salinity	Concentração de sal reduzida
Original Oil in Place	Volume de óleo original no reservatório
Pore Volume	Volume poroso
Low salinity	Concentração de sal reduzida

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Contexto

Com o aumento da globalização nas últimas décadas, a demanda por energia tem se elevado e, por consequência, a necessidade de produção de hidrocarbonetos, sendo essa uma das mais importantes fontes energéticas (BP, 2016). Sendo assim, o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem o aumento da produção de hidrocarbonetos é extremamente importante para a manutenção do crescimento mundial.

A capacidade de produção de um reservatório de petróleo está relacionada às suas condições, tais como volume de hidrocarbonetos, porosidade, permeabilidade, pressão e temperatura, além de propriedades dos fluidos como viscosidade e densidade. Todas essas condições estabelecem propriedades interativas complexas entre rocha e fluidos.

A produção primária de um reservatório é estabelecida quando a energia do reservatório, a pressão do fluido no interior dos poros, é suficiente para escoar o hidrocarboneto até a superfície sem a necessidade de aplicação de algum método de elevação.

Quando a pressão do fluido no interior do reservatório não é capaz de escoar o fluido até a superfície, é preciso iniciar algum tipo de recuperação secundária para recompor a pressão interna do reservatório e possibilitar novamente a produção. A injeção de água é o método de recuperação secundária mais difundido e tem como objetivo de atuação, a manutenção da pressão no interior no reservatório.

Entretanto, com o avanço da produção de óleo e gás durante anos, mesmo com a injeção contínua de água, ocorre a redução da energia do reservatório, resultando na necessidade de implantação de outros métodos de recuperação.

Os métodos de recuperação terciária ou atualmente denominados, métodos especiais de recuperação, são novos métodos de injeção de agentes com o intuito de aumentar o fator de recuperação (FR) do volume de hidrocarbonetos dos reservatórios. Os métodos especiais mais estudados são de injeção de CO<sub>2</sub>, polímeros, vapor, químicos e água de baixa salinidade.

Nesse contexto, a de injeção de água de baixa salinidade apresenta um grande potencial devido à grande disponibilidade, aplicação e custo. Como muitos dos íons

potenciais estudados são encontrados na própria água do mar e na água de formação, a aplicação desse método pode apresentar um custo reduzido comparado com a maioria dos outros métodos especiais de recuperação.

Todos os métodos visam o aumento do fator de recuperação de óleo dos reservatórios, como definido a seguir. A equação (1) demonstra que o fator de recuperação (FR) pode ser calculado pelo quociente entre o volume de óleo produzido e o volume de óleo no começo da produção (OOIP – *Original Oil in Place*). A equação (2), demonstra que a determinação do FR está relacionada a eficiência de varrido ( $E_v$ ) e a eficiência de deslocamento ( $E_d$ ).

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

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

A eficiência de varrido está diretamente relacionada a mobilidade dos fluidos ( $\lambda$ ), que por sua vez, pode ser obtido através da permeabilidade efetiva do meio poroso a essa fase ( $k$ ) e a sua viscosidade ( $\mu$ ), conforme demonstrado na equação (3).

$$\lambda = \frac{k}{\mu} \quad (3)$$

A eficiência de deslocamento está relacionada a diferentes fatores, como: a razão de mobilidades dos fluidos, do volume de fluido injetado, da viscosidade dos fluidos, das permeabilidades relativas, dos efeitos capilares, da inclinação do reservatório e das densidades do fluido de injeção e do fluido deslocado. Esses inúmeros fatores exemplificam a diversidade de técnicas de EOR que podem ser aplicadas.

Portanto, os novos agentes utilizados nos métodos especiais de recuperação, atuam não apenas na manutenção da pressão do reservatório, mais também nas relações fluido-fluido e rocha-fluido, possibilitando uma maior mobilidade do óleo no interior dos poros.



## 1.2 Motivação

A pesquisa relacionada a escoamento em meios porosos é amplamente desenvolvida pela indústria petrolífera, visando entender o comportamento dos fluidos, as interações entre as fases e a estrutura porosa, aumentando o fator de recuperação de hidrocarbonetos dos reservatórios.

Durante décadas, as análises de escoamento em meios porosos foram realizadas com amostras de rochas (*coreflood*) para testar as técnicas de recuperação avançada de petróleo. Entretanto, apenas alguns tipos de rocha, com quantidade limitada e elevado custo, são disponibilizadas para realização dos testes.

Essa complexidade na aquisição de amostras de rochas, resulta em uma restrição dos experimentos para descrição das propriedades estáticas e dinâmicas do escoamento em meios porosos. Isso sem citar os altos custos para transporte e armazenamento dessas amostras.

Com o intuito de ampliar a capacidade de estudo e diminuir os custos das pesquisas em meios porosos, os micromodelos ou microdispositivos, surgiram como uma excelente alternativa, permitindo que o meio poroso fosse “produzido” de acordo com o interesse científico.

Os micromodelos de sistemas porosos são experimentos complementares aos realizados com amostras de rocha. Quando comparados com as amostras reais, os micromodelos podem ser reproduzidos com o mesmo arranjo de poros, facilitando a compreensão dos resultados obtidos.

Ademais, uma grande vantagem dos sistemas porosos fabricados é a capacidade de visualização do escoamento, sendo possível acompanhar de forma mais precisa as propriedades do fluxo e mobilização relativa de cada fluido no interior dos canais. A Figura 1-1 exemplifica a representação dos micromodelos de sistemas porosos.

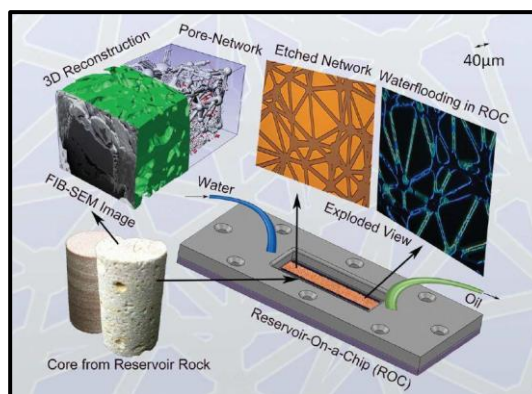


Figura 1-1. Reservoir-on-a-chip (ROC), esquema demonstrativo da representatividade do meio poroso fabricado, baseado em microtomografia de amostras de rochas de reservatórios (Fonte: GUNDA et. al., 2011).

A miniaturização dos sistemas cresceu durante as últimas décadas em diversos ramos como a eletroeletrônica, na fabricação de circuitos para computadores, na indústria química para o desenvolvimento de remédios e estudos de liberação controlada do medicamento, na produção de biodiesel através dos microreatores.

Atualmente, os micromodelos de meios porosos são utilizados na indústria petrolífera em uma gama de experimentos de recuperação avançada de petróleo como injeção de surfactantes, polímeros, nanofluidos, água de baixa salinidade, dentre outros.

Entretanto, a fabricação da estrutura porosa em micromodelos é de alta complexidade e a geração dos microcanais ainda não é uma tarefa trivial visto que os canais de interesse estão entre 10 e 200  $\mu\text{m}$  (micrômetros), não são lineares, apresentam diferentes pontos de entrada e de saída e a proximidade entre os canais dificultam a selagem dos mesmos.

Alguns laboratórios possuem a capacidade de produção de microdispositivos de vidro por ablação a laser, técnica que necessita de sala limpa para selagem das superfícies, equipamentos específicos e de alto custo para fabricação. Sendo assim, muitas pesquisas relacionadas à micromodelos de meios porosos são efetuadas com microdispositivos comprados de empresas especializadas, Figura 1-2.



Figura 1-2. Micromodelo de estrutura de poros randômico com canais lineares, fabricado por Dolomite Microfluidics (Fonte: website da empresa Dolomite Microfluidics).

A fabricação dos microdispositivos aqui estudados será realizada com a técnica de litografia macia em polidimetilsiloxano (PDMS), combinada com a fabricação de baixo custo dos moldes em acrílico através da microusinagem via comando numérico computacional (CNC) e selagem utilizando a técnica do tratamento corona para ativação das superfícies.

Os dispositivos em PDMS servem como uma alternativa para testes menos complexos, para aplicação de pressão baixa (inferior a 50 psi), temperatura branda e injeção de químicos compatíveis ao PDMS.

A presente proposta pretende desenvolver dispositivos em PDMS que mimetizem rochas reservatório para aplicação em análises de processos de recuperação de petróleo com injeção de água de baixa salinidade. A pesquisa está sendo desenvolvida no contexto de uma colaboração entre o Laboratório de Recuperação Avançada de Petróleo e o Laboratório de Nano e Microfluídica e Microsistemas (LabMEMS) do PEM/COPPE/UFRJ.

Para compreender a importância desses experimentos de recuperação avançada, nos poços de petróleo perfurados no Brasil, o fator de recuperação de petróleo médio nacional é de 24% contra 35% da média mundial (KURY, 2019) evidenciando que as análises de escoamento em meios porosos precisam ser desenvolvidas no cenário nacional. Sendo o fator de recuperação de óleo a quantidade de óleo recuperado em função da quantidade de óleo existente no reservatório.

Apenas para fortalecer a importância de aumentar esse fator de recuperação, considerando o aumento de 1% no fator de recuperação nacional, o retorno em royalties seria de 11 bilhões de dólares e o de novos investimentos seria de 18 bilhões de dólares (ODONE, 2017).

### **1.3 Objetivo**

Este presente trabalho tem como objetivo a fabricação de um microdispositivo de sistema poroso em PDMS, a saturação do dispositivo com óleo mineral padrão para posterior injeção de água de salinidade definida para quantificar o volume residual de óleo no interior dos canais, assim como o desenvolvimento de um aparato experimental e realização dos testes complementares para caracterização dos micromodelos e dos fluidos.

## **1.4 Organização do trabalho**

A introdução realizada no Capítulo 1 descreve sobre os conceitos de recuperação avançada de petróleo e a alternativa no uso de microdispositivos. Além do mais, a motivação dessa pesquisa demonstra ter grandes resultados no cenário nacional.

O capítulo 2 detalha a revisão da literatura sobre os conceitos utilizados nesse presente estudo e orientação para aplicação da técnica de injeção de água de baixa salinidade. O capítulo foi dividido em três itens: Injeção de água de baixa salinidade, microdispositivos de meios porosos e injeção de água de baixa salinidade em micromodelos.

O capítulo 3 descreve todos os materiais e métodos utilizados para realizar os experimentos, desde a geração da imagem do sistema poroso até a montagem do aparato experimental para os testes nos microdispositivos.

Os resultados estão dispostos no capítulo 4, com as imagens processadas dos escoamentos para cada tipo de fluido de injeção nos diferentes volumes porosos. Neste capítulo foi identificado a relação os fatores de recuperação em cada sistema com as medições de molhabilidade obtidas.

A conclusão da pesquisa e as sugestões para trabalhos futuros está explicitado no capítulo 5.

O Capítulo 6 destaca os trabalhos mais importantes que foram de suma importância na elaboração e orientação da presente pesquisa. Nele pôde ser visto que o estudo com micromodelos de sistemas porosos iniciou na década de 40 e hoje está difundido como uma excelente alternativa para observação de escoamento em escala de poros.

## **2. REVISÃO DA LITERATURA**

Neste capítulo são citados alguns trabalhos disponíveis na literatura que serviram como referência na elaboração da presente pesquisa. A complexidade na fabricação desses dispositivos e a variedade de pesquisas que podem ser realizadas para o melhor entendimento do escoamento em meios porosos demonstram que os micromodelos têm aplicação para todas as técnicas de recuperação avançada de petróleo.

### **2.1 Injeção de Água de Baixa Salinidade**

A injeção de água do mar no reservatório para manutenção da pressão é a técnica de recuperação secundária mais difundida na indústria do petróleo. Entretanto, essa técnica apresenta algumas restrições de acordo com características das relações fluido-fluido e rocha-fluido do reservatório (ANDRADE, 2017).

Sendo assim, a injeção de água de baixa salinidade apresenta uma alta eficiência em rochas molháveis ao óleo, pois a variação da carga iônica da água de injeção, pode resultar em mudança no padrão de molhabilidade da rocha, aumentando a mobilidade da fase óleo.

Em operações offshore, a água de baixa salinidade é produzida a partir da diluição da água do mar. Em experimentos laboratoriais, a água de baixa salinidade é produzida a partir de uma base de água deionizada, mais a adição dos sais na concentração desejada.

O desenvolvimento de pesquisa relativa a injeção de água de baixa salinidade com o intuito de incrementar a recuperação de óleo é relativamente recente, e teve sua primeira publicação por TANG e MORROW (1997), que realizaram testes de injeção em amostras padrões de arenito Berea com diferentes salinidades e calcularam a porcentagem de óleo recuperado, conforme Tabela 2-1.

Tabela 2-1. Avaliação da recuperação de óleo de um arenito Berea com diferentes configurações iônicas da água conata e da salmoura injetada (Fonte: adaptado de TANG & MORROW, 1997).

Óleo recuperado (%)			
Conata	Alta Salinidade	Média Salinidade	Baixa salinidade
Injetado			
Alta salinidade	50	65	80
Média salinidade	50	71	
Baixa salinidade	56		80

Desde então, diversos pesquisadores estudaram o efeito da redução da salinidade da água de injeção para melhorar o fator de recuperação de óleo.

A elevada complexidade do entendimento da interação entre os minerais da rocha, da fase oleosa e da fase aquosa, resultaram em distorções sobre a causa do efeito da redução da salinidade no sistema.

A atuação positiva da redução da salinidade do fluido de injeção, resulta principalmente sobre dois efeitos: o mecanismo de troca iônica (Austad, 2012) e o efeito de dissolução da rocha (Yousef et al., 2012 e Hiorth et al., 2010). Os testes em microdispositivos de PDMS não apresentam dissolução da matriz polimérica, sendo assim, será estudado apenas o mecanismo de troca iônica nessa pesquisa.

A injeção de água de baixa salinidade, ou seja, fluidos com diferentes composições iônicas, podem afetar o mecanismo de troca iônica e resultar em uma alteração da molhabilidade da rocha para mais voltado a água e pode apresentar grandes impactos na eficiência de deslocamento (Austad, 2012b). Sendo a molhabilidade a preferência de atração de um fluido a uma determinada rocha e será melhor detalhado no item 3.8.

Em reservatórios de origem carbonática, além da heterogeneidade da rocha, uma das razões pela qual a utilização da injeção de água como método de recuperação não é muito eficaz é a molhabilidade da rocha. Em condições de reservatório, normalmente a rocha carbonática se apresenta molhável preferencialmente ao óleo ou com molhabilidade neutra. Portanto, quando há injeção de água nestas condições, ela irá passar diretamente pelo canal poroso, não produzindo o efeito de arraste do óleo desejável (ANDRADE, 2017).

O estudo realizado por CHANDRASEKHAR E MOHANTY (2013), demonstrou que a injeção de água do mar diluída 50 vezes em plugues de amostras carbonáticas, resultou em um aumento adicional de 32% na injeção terciária e 85% na recuperação final de OOIP (*Original Oil in Place*).

Nesse sentido, a injeção de água de baixa salinidade pode ser uma alternativa, visto que o fluido injetado reagirá iônicamente com a superfície da rocha, diminuindo a atração entre o óleo e a rocha e resultando em uma recuperação de óleo mais efetiva. (ZAHID et al., 2012).

STRAND et al (2005), estudaram o papel íon sulfato na recuperação de óleo em calcários, evidenciando que a adsorção do íon  $\text{SO}_4^{2-}$  interferiu nas cargas da rocha e facilitando a dessorção do grupo carboxílico. HOGNESEN et al (2005), pesquisaram a influência da concentração de sulfato em temperaturas elevadas, a mudança de água do mar dessulfatada para água do mar, resultou em um aumento de 13% -15%, e aumento de 18 % para água com 3 vezes mais sulfato.

ZHANG et al. (2006a), STRAND et al (2005), desenvolveram pesquisas sobre o papel do íon cálcio em calcários dos afloramentos da formação Stevns Klint. ZHANG et al. (2006<sup>a</sup>), estudaram a variação da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  em diferentes temperaturas (70°C, 100°C e 130°C), resultando que a água com maior concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  obteve o menor fator de recuperação. STRAND et al (2005) trabalhou na temperatura de 130° C, com águas com diferentes concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e identificou uma tendência maior de molhabilidade à água após a injeção dos fluidos com diferentes concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ .

FATHI et al. (2010), investigaram o efeito da salinidade e concentração dos íons,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  com intuito de mensurar a efetividade da injeção desse tipo de salmoura. Os testes foram realizados em amostras de calcário da formação Stevns Klint. A pesquisa testou água do mar, água do mar com diferentes diluições e água do mar com distintas concentrações de NaCl (0, 1 e 4 vezes a concentração original) e identificou que a retirada dos íons,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  é vantajosa para o aumento da recuperação de óleo. Nessa pesquisa, os pesquisadores observaram que apenas a redução da salinidade da água do mar, diminuindo por igual a concentração de todos os íons, não é a melhor alternativa, uma vez que as salmouras depletadas apenas dos íons,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , obtiveram um incremento da recuperação de óleo se comparado com as águas do mar diluídas.

## 2.2 Microdispositivos de Meios Porosos

Devido à elevada complexidade de interpretar o comportamento do fluxo no interior dos canais de rochas reais, no final da década de 1940, iniciaram as pesquisas para reprodução de estruturas porosas, com a possibilidade de visualizar o escoamento. NUSS & WHITING (1947) reproduziram o sistema poroso de uma rocha com a impregnação da mesma por um plástico líquido, que sobre temperatura se polimerizava e ao final, o material rochoso era dissolvido com ácido.

Nas décadas seguintes, muitos pesquisadores prosseguiram no desenvolvimento da reprodução de estruturas porosas. CHATENEVER & CALHOUN (1952) fabricaram sistemas porosos com esferas de aproximadamente 180 micrômetros de diâmetro, em vidro e acrílico, suportadas por dois pratos fabricados no mesmo material das esferas, vidro (molhável a água) ou acrílico (molhável ao óleo). Nessa pesquisa, os autores conseguiram visualizar dois regimes de fluxo, canalizado e golfadas, além de observarem que o fluxo dependia diretamente do fluido injetado e a característica de molhabilidade das superfícies.

A análise de microdispositivos com estruturas porosas voltados para recuperação avançada de petróleo foi intensificada na década de 1980. OWETE, S e BRIGHAM, W (1987), desenvolveram micromodelos em estruturas porosas de silicone para estudar o carreamento de óleo a partir da injeção de ar/água e ar/surfactante.

As aplicações dos lab-on-a-chips (denominação para micromodelos) para a indústria petrolífera foi detalhada por KISHORE, K, e LUIGI, A. (2001) e destacado que “ a ideia do micro reservatório inteligente pode ser uma alternativa para diversas operações de campo, minimizando custo e otimizando recursos”. Neste estudo foram citados temas como os padrões de escoamento das fases, precipitação de sólidos, injeção de produtos químicos, injeção de vapor, técnica detalhada por LELE et al (2014), raio de drenagem no poço, entre outros.

SALAH (2009), estudou através da visualização do escoamento em micromodelos de vidro com topologia de malha quadrada, a necessidade de as forças viscosas excederem as forças capilares para a mobilização do óleo residual nos poros. A partir da visualização da imagem, ele conseguiu demonstrar que “ em escoamento de surfactante com alto número capilar, o óleo residual é retido nos canais em forma de pequenas gotas e normalmente apresentam tamanhos inferiores ao tamanho dos canais”, conforme, Figura 2-1.



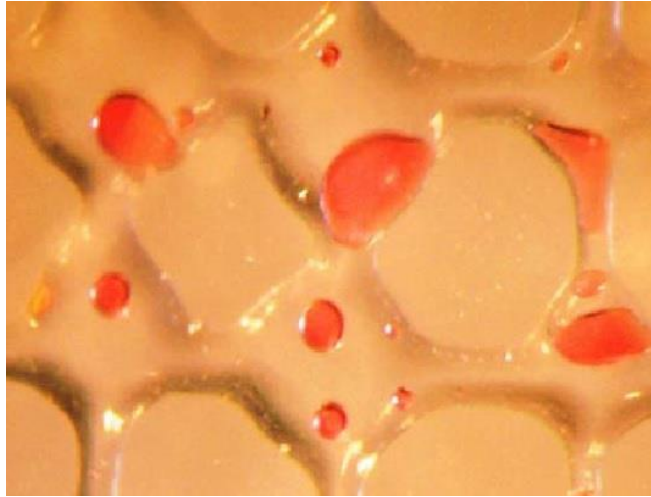


Figura 2-1. Imagem das gotas de óleo visualizadas em micromodelo após deslocamento de surfactante, demonstrando que mesmo gotas com diâmetros inferiores aos diâmetros das gargantas de poros, não são mobilizadas durante o escoamento por estarem aderidas às paredes dos poros (Fonte: SALAH, 2009).

A aplicação mais difundida para os micromodelos de sistemas porosos voltados para recuperação avançada de petróleo, é a mobilização do óleo residual do reservatório através da injeção de produtos químicos. BUCHGRABER et al (2011) produziram um micromodelo de silício com características similares a um arenito, saturaram o dispositivo com óleo de alta viscosidade (450 cp) e testaram a mobilização do óleo no interior da estrutura porosa com a injeção de fluidos com diferentes concentrações de polímeros.

BUCHGRABER et al (2011) observaram que com “o aumento da concentração de polímero na solução injetada, melhora a frente de avanço e aumenta o fator de recuperação de óleo” e que existe uma concentração ótima, que a partir desse ponto, o incremento no fator de recuperação de óleo não é substancial. A Figura 2-2, demonstra os meios porosos após a injeção dos fluidos com duas concentrações de polímeros (1500 ppm e 500 ppm), onde as regiões mais escuras representam o volume de óleo residual, e a parte clara os grãos e os canais com a solução de polímero.

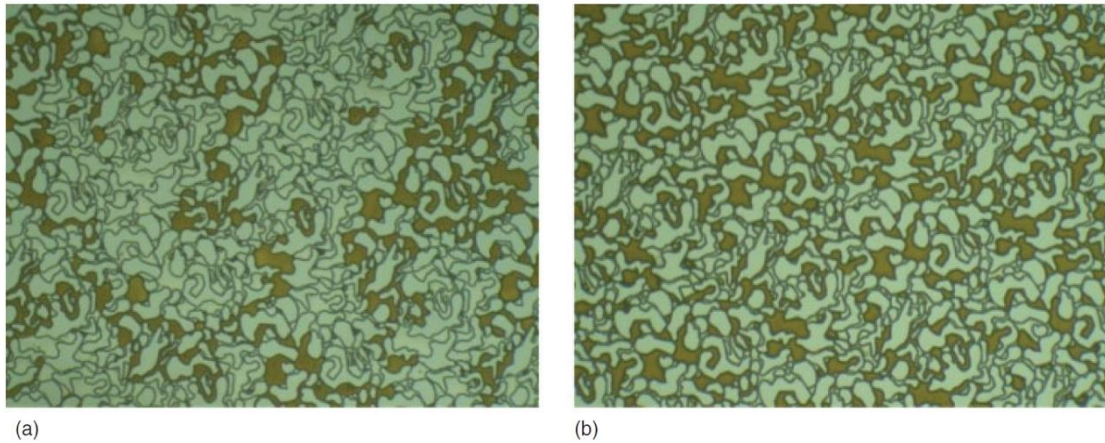


Figura 2-2. Imagens do óleo residual remanescente nos poros após a injeção de 10 PV em duas concentrações de polímeros: (a) concentração de 1500 ppm e (b) concentração de 500ppm. (Fonte: BUCHGRABER et al, 2011)

WEGNER et al, (2015), HINCAPIE et al (2017) e ROCK et al (2017) realizaram estudos sobre a recuperação de óleo residual através da visualização escoamento em micromodelos com a injeção de polímeros.

XU, K et al (2017), fabricaram uma estrutura de micro canais com espessuras diferentes, variando de 617  $\mu\text{m}$  (alta permeabilidade) e entre 24 até 67  $\mu\text{m}$  (baixa permeabilidade), simulando um meio poroso heterogêneo. O dispositivo foi saturado com decano, representando a fase oleosa e injetado soluções de água deionizada com aditivos químicos como surfactantes e nano partículas. Os autores concluíram que a interação das nano partículas com o surfactante, estabilizaram melhor as emulsões em comparação com a injeção apenas da fase aquosa com surfactantes, além de diminuir a concentração ótima de surfactante (de 2 wt% para 0,05 wt%). Essa melhor estabilização, gerou o bloqueio dos canais preferenciais de alta permeabilidade, forçando o fluido a passar nas regiões de menor permeabilidade, aumentando a recuperação total de óleo.

WEGNER *et al.* (2017) apresentaram uma nova geração de micromodelos visando permitir o desenvolvimento das análises de micromodelos de sistemas porosos. O microdispositivo utilizado por eles é chamado de GSG (traduzido para vidro-silício-vidro), pois é formado por duas camadas externas em vidro e uma camada interna de silício, onde é construída a estrutura de poros, conforme exemplo da Figura 2-3.

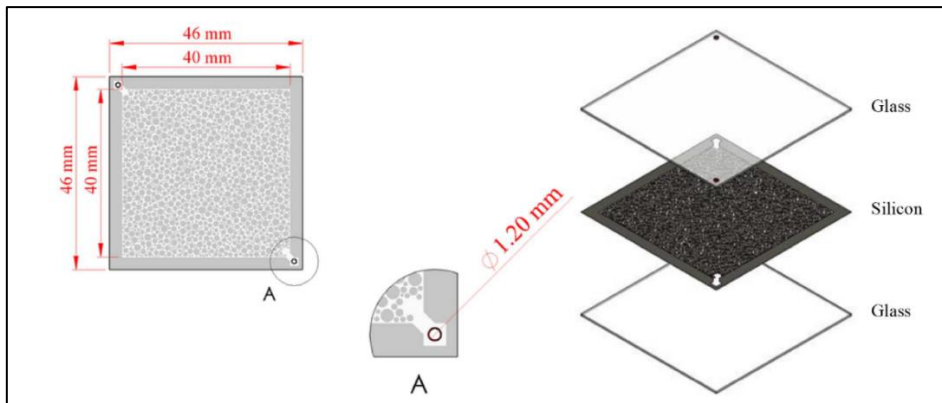


Figura 2-3. Esquema técnico do micromodelo, Rock-on-a-chip (Fonte WENGER et al, 2017).

A estrutura porosa foi construída através de uma composição heterogênea de círculos com diferentes raios. O dispositivo apresentava dimensões de 40 mm x 40 mm e espessura de 50  $\mu\text{m}$  (micrômetros).

Para esse experimento, foi construído um aparato com mesa óptica, iluminação ajustável, suporte do micromodelo, bombas seringas de alta pressão, câmera para acompanhar o escoamento e garrafas de estocagem e para coletar o fluido na saída, conforme, Figura 2-4:

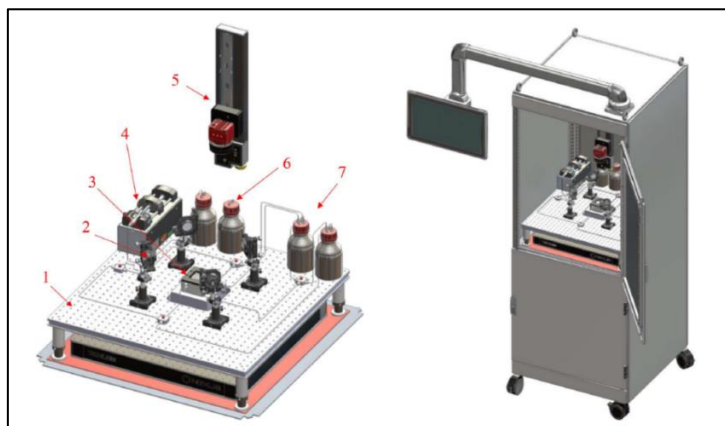


Figura 2-4. Esquema do aparato experimental projetado para os testes no Rock-on-a-chip (Fonte: WEGNER et al, 2017).

Após a montagem do aparato experimental, WEGNER *et al.* (2017) escoaram com diferentes fluidos para testar o microdispositivo e obtiveram êxito na visualização e interpretação das variações no escoamento. Houve a injeção de soluções de surfactantes com diferentes concentrações, salinidades e temperaturas. A pesquisa em questão resultou

em um grande avanço na descrição do aparato experimental desenvolvido, das dimensões dos moldes utilizados e no processo de limpeza para reutilização dos microdispositivos.

### 2.3 Injeção de Água de Baixa Salinidade em Micromodelos

EMADI & SOHRABI (2013), realizaram experimentos de injeção de água de baixa salinidade com alta pressão e alta temperatura em micromodelos de vidro com estrutura randômica de canais, utilizando um equipamento desenvolvido previamente para pesquisa em microfluidica. Detalhes do equipamento desenvolvido para experimentos em condições de reservatório estão descritos em SOHRABI et al (2000).

Nesse estudo, os pesquisadores realizaram 5 testes, 3 com salmouras de NaCl em nas concentrações de 30.000 ppm (*high salinity*), 5.000 ppm (*low salinity*) e um terceiro em que a injeção de salmoura com salinidade reduzida ocorreu como recuperação terciária. E dois testes com salmoura de NaCl e CaCl<sub>2</sub> misturados, nas concentrações de 30.000 ppm (*high salinity*) e 2.000 ppm (*low salinity*).

Baseados nas observações dos micromodelos, dois mecanismos foram destacados como possíveis contribuições para o incremento da recuperação de óleo: (1) liberação na superfície de componentes ativos da interface óleo/água, resultando em alteração da molhabilidade, Figura 2-5 e (2) formação de micro dispersão de água na fase de óleo, fenômeno não identificado na injeção de água com alta salinidade, Figura 2-6;

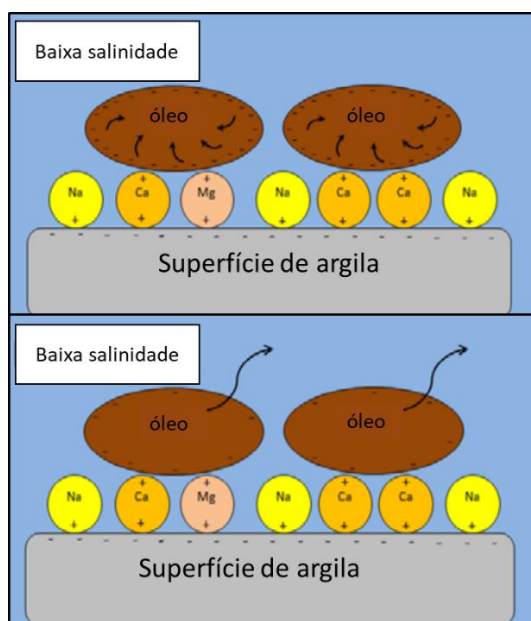


Figura 2-5. Esquemático do rompimento das ligações de adsorção de água/óleo devido à depleção da interface óleo/salmoura de agentes ativos de superfície (a) eliminação de

compostos orgânicos carregados negativamente na interface óleo/água e (b) remobilização de óleo aprisionado (Fonte: EMADI & SOHRABI -2013 adaptado).

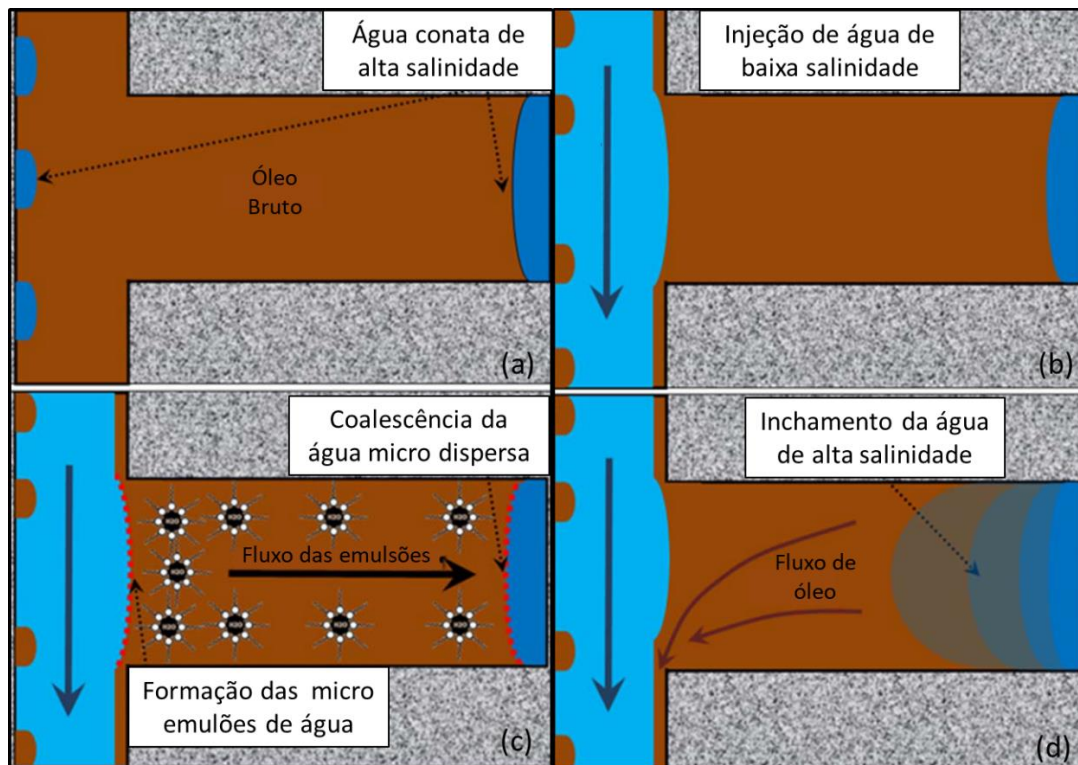


Figura 2-6. Esquema do processo de recuperação de óleo como resultado do inchamento das gotas de água conata. (a) representa um poro molhável a óleo depois da injeção de óleo; (b) O mesmo poro após o brekthrough da água de baixa salinidade; (c) injeção de água de baixa salinidade forma micro dispersão de água na interface com o óleo. (d) A coalescência água micro dispersada gera o inchamento da gota de água e remobiliza a fase de óleo antes trapeada (Fonte: EMADI & SOHRABI -2013 adaptado).

AMIRIAN (2017) realizou experimentos de injeção de água de baixa salinidade em micromodelos de vidro. Os testes foram realizados com salmouras de NaCl com alta salinidade (30.000 ppm) e baixa salinidade (6.000 ppm) e utilizados micromodelos com revestimento de argila e outros em vidro apenas, Figura 2-7. A argila foi depositada para criar uma superfície de contato mais representativa em relação as interações entre os fluidos e a rocha. Para recobrir com argila os poros, os pesquisadores injetaram uma mistura de salmoura com argila na concentração de 20 wt%, sendo injetados vários volumes porosos. Após a injeção, o dispositivo foi aquecido com 80°C por 72h, resultando na evaporação da água e a argila seca aderiu aos poros. A Figura 2-8, representa o aparato experimental utilizado na pesquisa.

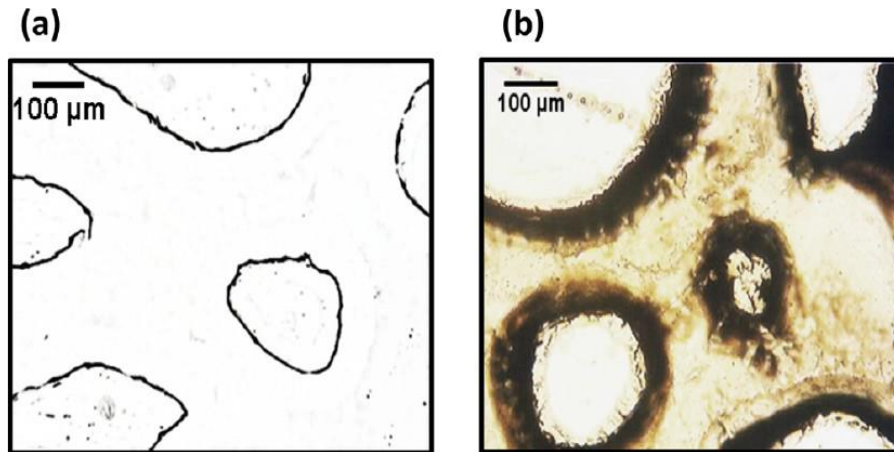


Figura 2-7. (a) Micromodelo de vidro limpo (b) Micromodelo com argila depositada (Fonte: AMIRIAN, 2017).

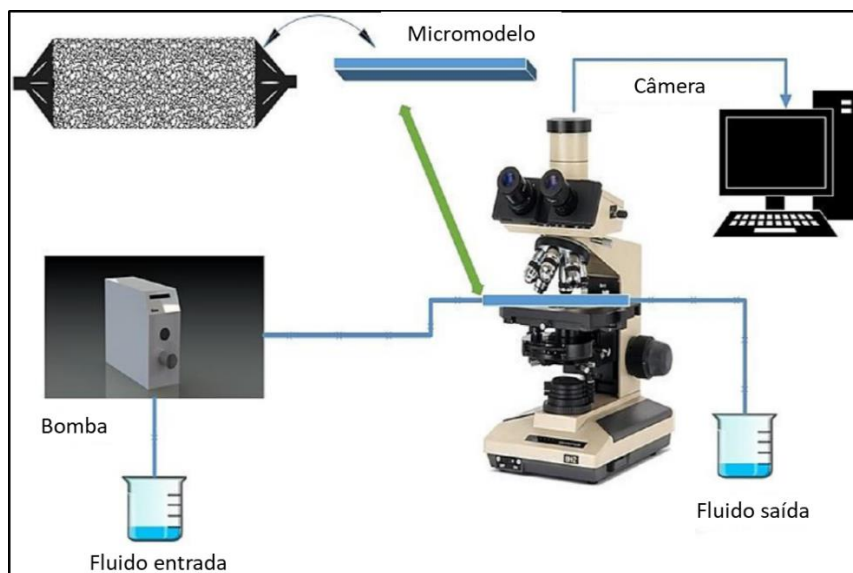


Figura 2-8. Esquema do aparato experimental utilizado para a realização dos experimentos microfluídicos. (Fonte: AMIRIAN, 2017 - adaptado)

AMIRIAN (2017) identificou a alteração de molhabilidade na superfície dos micromodelos molháveis a óleo, resultando no aumento do volume de óleo recuperado, representado na Figura 2-9. A molhabilidade da superfície alterou para mais molhável a água, e essa alteração foi explicada por uma variação das cargas na interface de contato entre o fluido e a superfície, Figura 2-10.

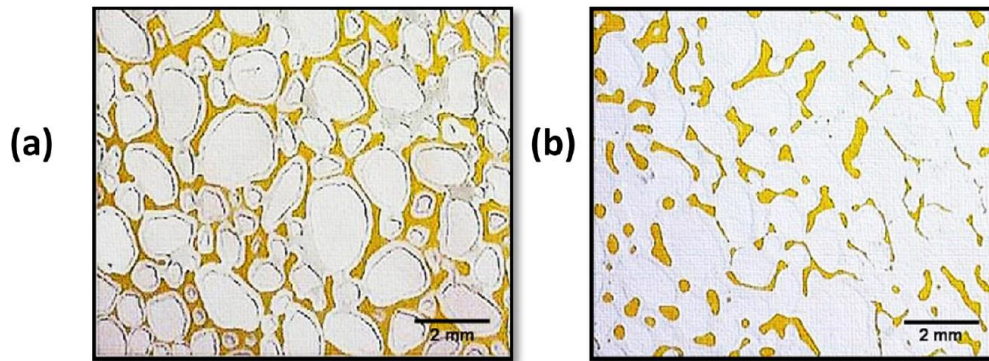


Figura 2-9. Imagens do micromodelo em vidro com recobrimento de argila, após a injeção de (a) salmoura de alta salinidade, 30.000 ppm e (b) salmoura de baixa salinidade, 6.000 ppm.

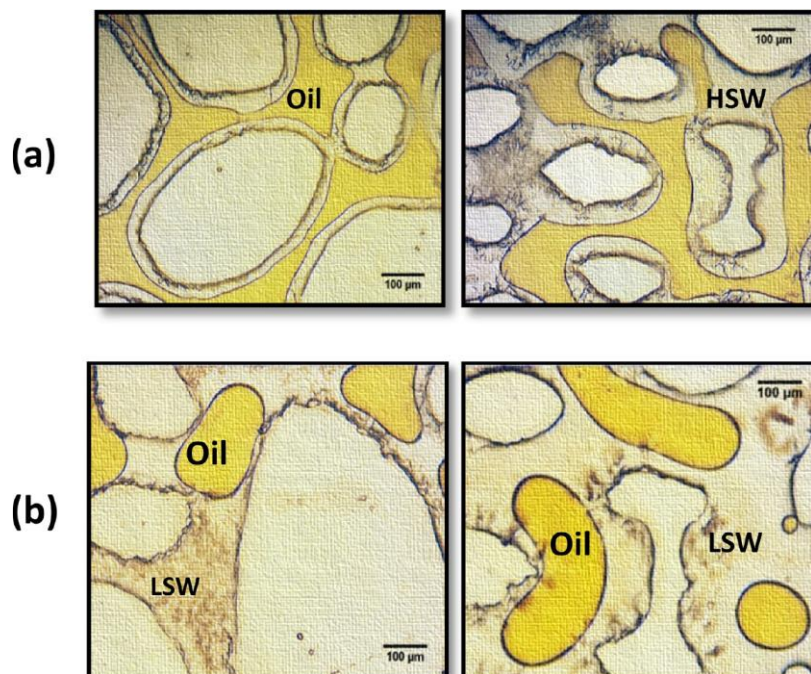


Figura 2-10. Imagem de microscópio após a injeção no micromodelo de vidro com argila de (a) água de alta salinidade (High salinity waterflood - HSW e (b) água de baixa salinidade (Low salinity waterflood – LSW).

BARTELS et al. (2017) também recobriram os micromodelos de canal singular de vidro com argila. Eles desenvolveram um método de recobrimento dos canais misturando argila (montmorilonita) com álcool isopropílico e essa mistura injetada no dispositivo. Nesse estudo foi investigado a dependência do efeito da água de baixa salinidade e o tipo de óleo: óleo morto e n-decano.

A principal observação do estudo foi a mobilização do óleo antes residual após a injeção de água de baixa salinidade, o canal foi fechado e após 4 dias observou-se a mobilização do óleo na extremidade do canal e a formação de um filme de água ao redor da gota de óleo, conforme representado na Figura 2-11.

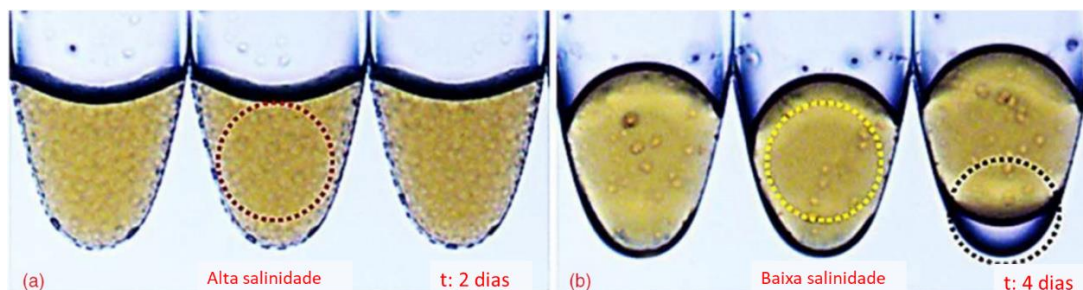


Figura 2-11. Processo de alteração da molhabilidade, (a) final da injeção de água de alta salinidade e tempo de espera de 2 dias com o experimento isolado (b) final da injeção de água com baixa salinidade e espera de 4 dias com o experimento isolado (Fonte: Bartels et al., 2017 – adaptado)

No presente trabalho, será avaliada a eficiência da injeção de água de baixa salinidade na variação da molhabilidade do óleo a superfície do microdispositivo. Para isso, serão injetadas salmouras de íons isolados em diferentes concentrações.

Adicionalmente, inúmeros testes complementares para caracterização do fluido como teste de tensão interfacial e caracterização da superfície, como o teste de molhabilidade da superfície do PDMS ao óleo mineral padrão no meio composto pelas diferentes salmouras.

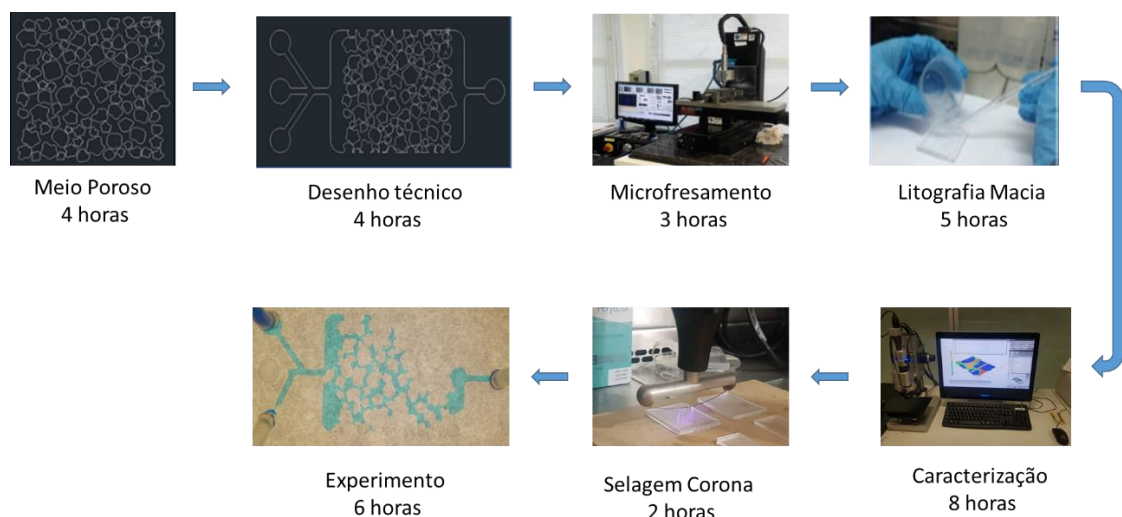
O desenvolvimento do aparato experimental, a fabricação do microdispositivo, a preparação dos fluidos e do PDMS, os conceitos de alteração da molhabilidade com injeção de água de baixa salinidade são os mais importantes conhecimentos adquiridos durante essa pesquisa.



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os diversos processos para a fabricação e análise do micromodelo, desde a geração da estrutura porosa até a caracterização do molde após a fabricação. Além disso, serão detalhadas a preparação das salmouras, o óleo mineral, bem como a caracterização da molhabilidade dos dispositivos em PDMS após a fabricação do micromodelo.

No fluxograma abaixo, estão dispostas as etapas que são sequenciais e os tempos estimados de cada passo. Ademais, outros processos que podem ser realizados em paralelo com as etapas sequenciais e estão descritos no capítulo 3 são: a preparação das salmouras e os testes de molhabilidade do PDMS.



#### 3.1 Geração da Imagem do Meio Poroso

A geração da imagem da estrutura porosa foi realizada através da modificação de um código em *MatLab 2017*<sup>®</sup>, escrito e fornecido pelo pesquisador Enno de Vries, doutorando da Universidade de Utrecht, no departamento de ciências da Terra. O código é dividido em três passos principais: parâmetros de entrada; geração da distribuição do tamanho dos grãos; e preenchimento do domínio.

Os parâmetros de entrada são: dimensão do domínio, distribuição do tamanho dos grãos e desvio padrão da distribuição. Os grãos são gerados inicialmente como círculos e deformados por uma função *polyshape* do *MatLab*. Essa função requer três dados de entrada: grau de deformação dos círculos, o número de linhas usadas no processo de

deformação e um parâmetro de similaridade entre as formas, definido no código como *blob width*.

Após a definição do novo formato dos grãos, é preciso definir a distância mínima entre os grãos, esse valor representa o menor canal que será formado, assegurando total conexão entre os canais. Além de todos os parâmetros citados anteriormente, a porosidade é outro dado que precisa ser informado para a geração do sistema de grãos. A Tabela 3-1, apresenta todos os dados de entrada necessários para geração do sistema poroso.

Tabela 3-1. Lista de dados de entrada para geração do sistema poroso

<u>Entradas</u>	<u>Descrição</u>
xMax	Dimensão do domínio no eixo X
yMax	Dimensão do domínio no eixo Y
rMin	Raio mínimo dos grãos
rMax	Raio máximo dos grãos
rMean	Raio médio dos grãos
rStd	Desvio padrão da distribuição do tamanho de grãos
degree	Grau de deformidade das formas geradas
numPoints	Número de pontos para geração da forma dos grãos
blobWidth	Similaridade da gerada das formas dos grãos
minDist	Distância mínima entre os grãos
porEst	Porosidade do sistema gerado
domPoints	Número de pontos para inserção de grãos

O segundo passo consiste na geração da distribuição de grãos. Essa geração foi baseada na distribuição de tamanho de poros proposta por FOLK & WARD (1957). Esse processo é realizado com a conversão diâmetros de grãos gerados em uma escala de logaritmo phi (**F**), organizando-os em uma distribuição de frequência e calculando as porcentagens como mostrados pela Equação (4).

$$\sigma = \frac{\phi_{84} - \phi_{16}}{4} + \frac{\phi_{95} - \phi_5}{6.6} \quad (4)$$

Onde phi (**F**) é a transformação logarítmica:  $\mathbf{F}_i = -\log_2 d_i$ ;  $d_i$  é o diâmetro do grão em milímetros e os subscritos 5, 16, 84 e 95, representam as porcentagens da curva da distribuição do tamanho de grãos acumulados.

O terceiro passo do código consiste no preenchimento do domínio com os grãos gerados. O primeiro grão gerado é inserido no domínio e deformado de acordo com a

função de deformação. Sequencialmente, o segundo grão é gerado e inserido no domínio. Entretanto, antes de finalizar o passo 2, duas checagens são efetuadas: se ocorreu sobreposição entre os grãos e se obedeceu a distância mínima entre os grãos. Após cada inserção de um novo grão, a porosidade da área livre do domínio é calculada, até que se aproxime da porosidade inserida na entrada do código.

A Figura 3-1 apresenta o esquema que descreve a geração dos poros de forma resumida.

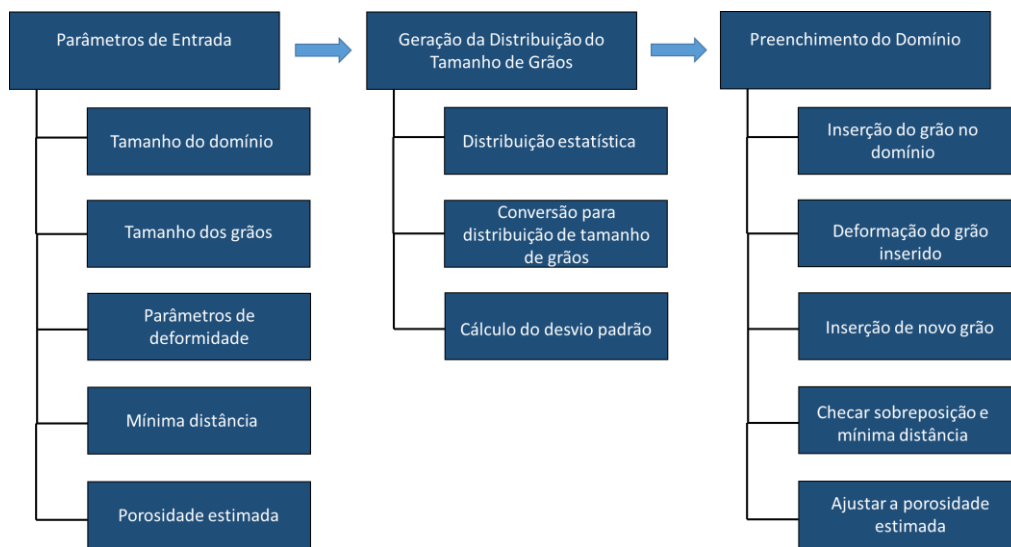


Figura 3-1. Fluxograma das operações realizadas para geração do sistema poroso (Fonte: baseado em CRUZ, 2019).

O meio poroso gerado pelo código em *MatLab 2017*<sup>®</sup>, seguindo os passos descritos acima, está representado na Figura 3-2. Imagem gerada pelo código em *MatLab 2017*<sup>®</sup> e processada no *AutoCAD 2017*<sup>®</sup>. Essa estrutura de poros foi a mesma utilizada no projeto de CRUZ, 2019.

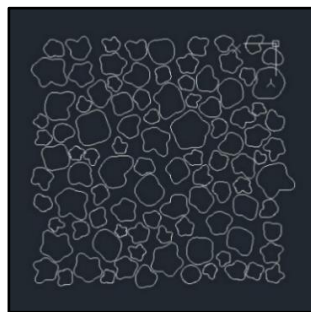


Figura 3-2. Imagem gerada pelo código em *MatLab 2017*<sup>®</sup> e processada no *AutoCAD 2017*<sup>®</sup>.

Após a geração da estrutura porosa, foram inseridos os poços de entrada e saída para a fabricação do molde. Esse desenho técnico servirá de modelo para o processo de microfresamento. A geometria de entrada e saída do microdispositivo foi projetado para equalizar a entrada do fluido e facilitar o escoamento quando ocorrer as trocas dos fluidos injetados, mobilizando de forma mais eficaz o fluido a ser deslocado.

O modelo com três vias de entrada foi necessário para minimizar a presença de ar no interior do micromodelo durante o experimento, eliminando a troca de mangueiras para a troca dos fluidos de injeção. A Figura 3-3 apresenta as denominações das diferentes regiões do micromodelo.

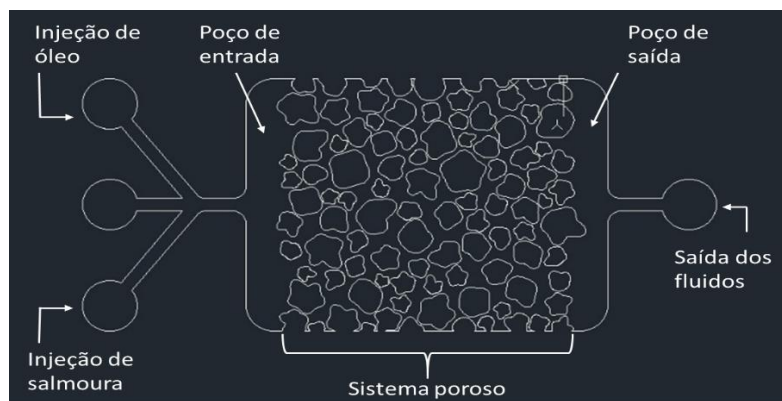


Figura 3-3. Desenho técnico do micromodelo com a denominação das regiões de interesse.

A peça final para o microfresamento apresentou dimensões aproximadas de 40 milímetros de comprimento por 20 milímetros de altura, sendo o meio poroso limitado a 10 milímetros por 10 milímetros.

### 3.2 Usinagem dos moldes em microfresadora CNC

A partir da finalização do desenho técnico do micromodelo no *SolidWorks*®, este é importado para o programa *VisualCad*®, onde é feita a programação da fabricação do molde, que consiste em informar a quantidade de etapas, as fresas, velocidade, avanço, rotação e alturas. Após a programação da fabricação, é gerado o código G. O código G é o código/linguagem utilizado no programa *Mach3*® da microfresadora CNC *Minitech Machinery*® do LabMEMS, (Figura 3-4).

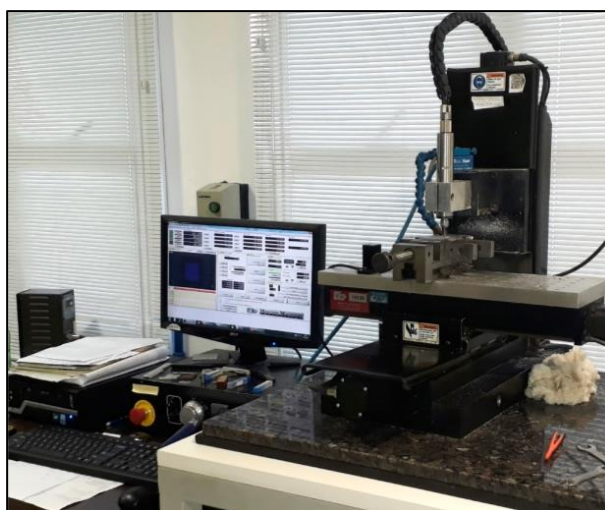


Figura 3-4. Sistema de microfresamento CNC - Minitch Machinery®

Durante a fabricação, embora os grãos aparentem formas arredondadas, na realidade são pequenas retas que formam as estruturas similares aos grãos constituintes das rochas. Assim, a fabricação de meios porosos com muitos elementos se torna muito complexa, o que por muitas vezes, resultou em má formação nas estruturas porosas. O molde fabricado apresenta estrutura porosa de 10 mm por 10 mm.

A Tabela 3-2. Detalhamento das etapas envolvidas no processo de microfresamento dos microdispositivos. **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, apresenta as etapas de fabricação do microfresamento do molde em acrílico. As etapas são sequenciais e o tempo de fabricação consiste no somatório do tempo de cada etapa. Além desse tempo, para a fabricação completa, será acrescido o tempo para troca das fresas e ajuste da base de corte.

Tabela 3-2. Detalhamento das etapas envolvidas no processo de microfresamento dos microdispositivos.

ETAPA	FRESA (mm)	PROF. de CORTE (mm)	AVANÇO (mm/min)	ROTAÇÃO (rpm)	Tempo (min)
Faceamento	3	0,1	320	8000	3,25
Poço Grosso	3	0,5	320	8000	3,71
Poço Liso	3	0,5	320	8000	2,5
Entorno do Canal	1,55	0,11	480	24000	2,83
Faceamento Interno	0,2	0,01	584	54000	5,63
Poços Menores	0,2	0,025	584	54000	110,2

### 3.3 Fabricação do Micromodelo em PDMS

A fabricação em litografia “macia” faz referência aos métodos que utilizam estruturas macias, e pode compreender diferentes técnicas para a reprodução rápida de dispositivos em escalas micro e nano. Existem diferentes técnicas de litografia macia, tais como: impressão de microcontato ( $\mu$ CP), réplica de moldagem (REM), micromoldagem assistida por solventes (SAMIM), dentre outras.

Um dos materiais mais utilizados nas fabricações em litografia macia é o dimetil polissiloxano, mais conhecido pelo termo em inglês, poly dimethylsiloxane (PDMS). O PDMS é um material elastomérico que é manipulado em estado líquido e polimeriza ao ser misturado com um agente de cura. Procedimentos de fabricação de dispositivos em PDMS foram pesquisados por QUAKE & SCHERER (2000), AUSET & KELLER (2004), MARKOV et al. (2010) e COLMAN (2017).

Inicialmente o PDMS é um pouco hidrofóbico, entretanto para fabricar o microdispositivo, as superfícies do PDMS necessitam de algum tratamento para a selagem. Os tratamentos mais conhecidos na comunidade acadêmica são o plasma de oxigênio e o tratamento corona, ambos os tratamentos alteram a carga da superfície e por consequência a molhabilidade do material. A alteração da molhabilidade do PDMS após os tratamentos de selagem não é constante e se degrada com o tempo, KARADIMITRIOU (2013). MURAKAMI et al. (1998) e FRITZ & OWEN (1995) pesquisaram esse efeito e identificaram que essa alteração inicia após o tratamento da superfície e continua por alguns dias, até o material voltar ao estado original.

A fabricação do micromodelo foi efetuada pela técnica de litografia macia utilizando PDMS (Polidimetilsiloxano). O polímero utilizado foi o Sylgard® 184, fabricado pela empresa Dow Corning.

O procedimento de fabricação do microdispositivo em PDMS detalhado abaixo e representado na Figura 3-5, foi adaptado do procedimento de fabricação apresentado por COLMAN, 2017:

- a) Pesa-se 4,5 gramas de base do polímero (Sylgard® 184, Dow Corning Corporation) necessária para fabricação do micromodelo; adiciona 0,45 gramas

- do agente de cura (Sylgard® 184, Dow Corning Corporation) à base, na proporção de 1:10, posteriormente, esses foram misturados com uma espátula limpa;
- b) O recipiente com a mistura da base com catalisador é colocado em um dessecador e submetido a vácuo para retirada das bolhas de ar e será mantido sobre vácuo até o desaparecimento de todas as bolhas.
  - c) O PDMS (base polimérica mais agente de cura) será depositado nos moldes da estrutura porosa e no molde da tampa, e os dois serão colocados novamente no dessecador para ser submetido a vácuo até que não seja mais observada nenhuma bolha nas superfícies;
  - d) Depois de retiradas as microbolhas do PDMS contidos nos moldes, estes serão colocados em processo de cura do PDMS em estufa a 68 °C durante pelo menos 4 horas.
  - e) Concluída a cura do PDMS, o mesmo será resfriado em temperatura ambiente. Após o resfriamento, o PDMS será removido cuidadosamente dos moldes de acrílico para a selagem do microdispositivo.

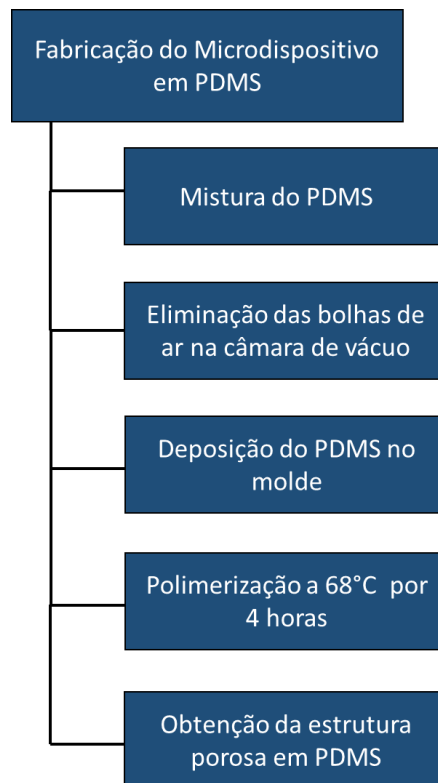


Figura 3-5. Etapas de fabricação do dispositivo em PDMS: a) Mistura da base polimérica com o agente de cura; b) Inserção da mistura em um dessecador utilizado para armazenar o dispositivo durante o vácuo para remoção das microbolhas do PDMS; c) deposição do PDMS no molde de acrílico para a litografia; d) Cura do PDMS em

estufa com temperatura controlada em 68°C por pelo menos 4 horas; e) retirada do PDMS com a estrutura porosa impressa do molde em acrílico. ( Fonte: própria)

### 3.4 Selagem do Micromodelo

Concluída a cura do PDMS, é necessário realizar o procedimento de selagem do micromodelo com a outra parte fabricada em PDMS. A tampa em PDMS foi utilizada para simplificar os efeitos de interação do fluido com as superfícies do micromodelo e a interpretação do escoamento no interior dos canais.

A superfície de PDMS é submetida ao tratamento por descarga corona, onde espécies ativas, tais como íons, elétrons e moléculas excitadas de oxigênio (por exemplo, corona em ar: O<sub>2</sub>, O<sup>+</sup>, etc), bem como outras formas de radiação são geradas, as quais podem reagir com a superfície do polímero ocasionando quebra das cadeias e formação de radicais, criando assim grupos polares na superfície e conseqüentemente, aumentando a sua energia livre superficial e propriedades de adesão, (SELLIN, 2002).

A teoria mais aceita, diz que o tratamento corona oxida a superfície fazendo com que gases presentes entre o eletrodo e o filme se ionizam através de uma descarga elétrica, permitindo que ocorram alguns tipos de reações que promovem a formação de grupos polares (BRONZE, 2010).

O procedimento de tratamento consiste da colocação das superfícies de PDMS sobre uma placa isolante para concentrar a descarga de alta voltagem na superfície a ser tratada. Com o equipamento ligado, a ponteira é aproximada da superfície e movimentada por toda a área a ser tratada, de modo que as cargas interajam diretamente com o PDMS de forma mais uniforme. O tempo de tratamento das superfícies foi padronizado em 30 segundos.

A Figura 3-6, demonstra a interação das cargas do equipamento com as superfícies de PDMS sobre a placa isolante.



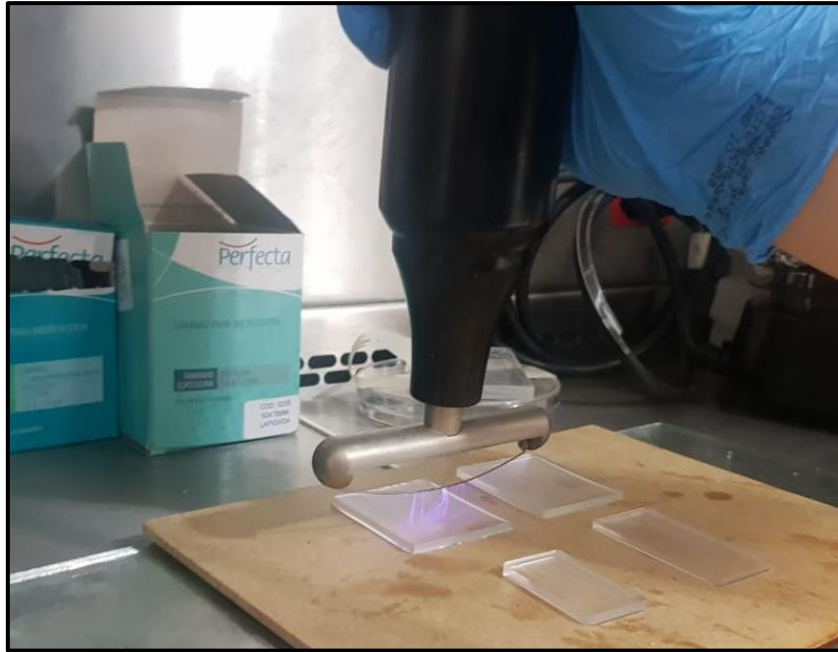


Figura 3-6. Tratamento do plasma corona nas superfícies de PDMS, procedimento realizado sobre uma placa isolante de madeira para melhorar a performance do processo.

Após o tratamento, as duas superfícies são encostadas e aplicada uma pressão, com as mãos, de forma a forçar o contato de toda a área tratada. Em seguida, o microdispositivo é colocado na estufa a 68°C por 2 horas, para melhorar a interação entre as superfícies e por consequência, a selagem.

Finalizado o micromodelo, será realizada então a verificação de estanqueidade do sistema, Figura 3-7. O sistema consistirá no micromodelo, dois canais de entrada conectados nas bombas seringas, sendo um para o óleo e outro para a salmoura, e um canal de saída.

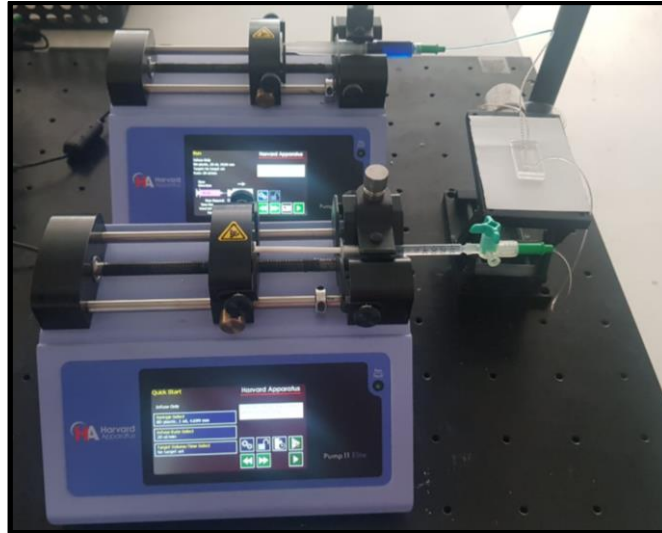


Figura 3-7. Foto retirada de um teste de verificação de vazamentos com bombas seringas, canais de entrada e saída e micromodelo.

### 3.5 Salmouras

A água do mar (SW) apresenta concentrações diferentes de acordo com o local de interesse. Na costa brasileira, a salinidade da água do mar é de 35.000 ppm e 86% dessa salinidade é formada por NaCl, de acordo com o site portal educação, no artigo denominado, a salinidade da água do mar (DECICINO, 2013). Baseado no padrão de salinidade da SW no cenário nacional, utilizou-se o valor de 35.000 ppm (partes por milhão) para a injeção normal e as salmouras de baixa salinidade foram preparadas com salinidade de 5.000 ppm. A salinidade do fluido de baixa salinidade foi baseada nos trabalhos de AMIRIAN (2017), EMADI & SOHRABI (2013), SUNNIVA et. al. (2017). Entretanto, para um trabalho de avaliação de tendência da molhabilidade com a variação da salinidade dos fluidos de injeção, foram preparadas salmouras com salinidade intermediária, 15.000 ppm.

A preparação das salmouras foi realizada nas três concentrações citadas acima, 5.000 ppm, 15.000 ppm e 35.000 ppm, e com três sais, cloreto de sódio (NaCl), cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) e sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta as nove salmouras que foram preparadas para realização dos experimentos.

Tabela 3-3. Salmouras produzidas para os testes de molhabilidade do PDMS, realizados no DSA do Laboratório de recuperação avançada de Petróleo (LRAP).

Salmouras	
#1	NaCl - 5.000 ppm
#2	NaCl - 15.000 ppm
#3	NaCl - 35.000 ppm
#4	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 5.000 ppm
#5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 15.000 ppm
#6	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 35.000 ppm
#7	CaCl <sub>2</sub> - 5.000 ppm
#8	CaCl <sub>2</sub> - 15.000 ppm
#9	CaCl <sub>2</sub> - 35.000 ppm

O procedimento de preparo da salmoura teve início com a pesagem da quantidade de sal para ser adicionado, conforme Tabela 3-4, para a fabricação de 500 ml de cada salmoura. A partir disso, o sal foi misturado com 500 ml de água deionizada, medida em um balão volumétrico específico e levado a agitação por 30 minutos para homogeneização, como apresentado na Figura 3-8. Após ser homogeneizada, a salmoura foi submetida a vácuo por 1 hora para remoção dos gases dissolvidos.

Tabela 3-4. Cálculo da quantidade de sal adicionado na preparação das salmouras nas três concentrações definidas.

Concentração (ppm)	Volume (ml)	Quantidade de Sal (gr)
35000	500	17,5
15000	500	7,5
5000	500	2,5



Figura 3-8. Pesagem do sal para preparação da salmoura na concentração desejada (esquerda); Amostra no agitador para homogeneização (centro); Bomba de vácuo para remoção do gás dissolvido na água deionizada (direita).

A seguir está demonstrado de maneira resumida o procedimento de fabricação de salmouras utilizado nessa presente pesquisa, Figura 3-9.

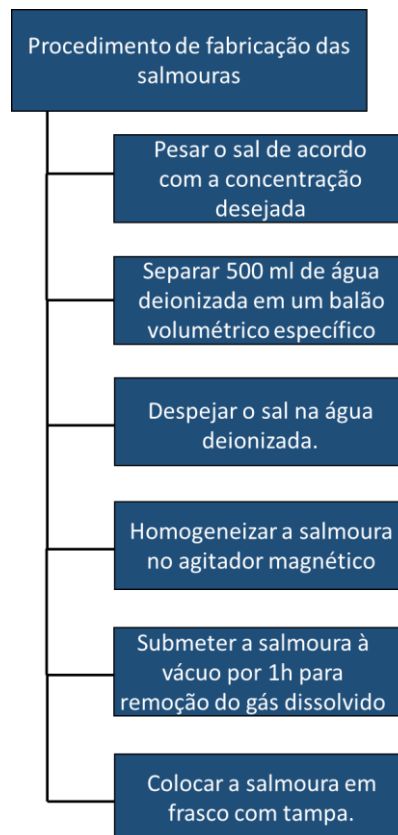


Figura 3-9. Procedimento de fabricação das salmouras.

### 3.6 Óleo Mineral

Para o desenvolvimento da pesquisa, foi utilizado um óleo mineral padrão, fornecido pela empresa Sigma Aldrich. O óleo é denominado heavy mineral oil, sem coloração. As especificações técnicas estão descritas a seguir na Tabela 3-5.

Tabela 3-5. Especificações técnicas do óleo mineral pesado utilizado para saturação do sistema poroso.

<b>Especificação do óleo mineral padrão</b>	
Nome do produto	Óleo Mineral pesado
Fornecedor	Sigma aldrich
Coloração	Transparente
Estado	Líquido
Gravidade específica a 25 °C	0.845 - 0.905
Viscosidade a 40 °C (cp)	63.6 - 70.4

### 3.7 Testes de Molhabilidade

Molhabilidade é a atração relativa de dois fluidos à uma superfície sólida e relativo a dois fluidos imiscíveis em meios porosos, é a tendência preferencial de um dos fluidos molhar/aderir a superfície dos poros na presença do outro fluido. Para um sistema água/óleo/rocha, o termo molhabilidade refere-se a média, relativo a preferência de atração (BROWN & FATT, 1956), SALATHIEL, 1973 e DONALDSON & ALAM 2008).

A medida de molhabilidade pode ser realizada por métodos quantitativos como ângulo de contato, Amott, índice USBM, assim como métodos qualitativos como embebição, exame microscópio, e método da permeabilidade relativa (ANDERSON, 1986).

Em 1855, foi desenvolvida uma equação das forças atuantes em uma gota, Figura 3-10. Essa equação é função da diferença das tensões interfaciais dos fluidos e do angulo de contato, Equação (Young, 1855).

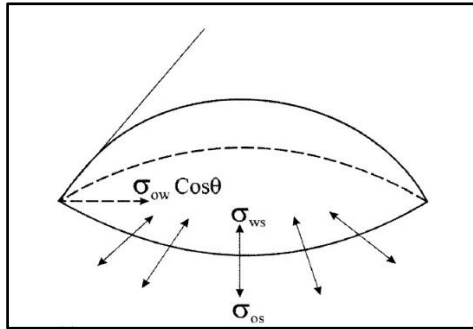


Figura 3-10. Gota de líquido espalhada em uma superfície sólida. As forças de tensão interfacial moldam a gota em formato esférico.

$$\gamma_{so} - \gamma_{sw} = \gamma_{ow} \cos(\theta) \quad (5)$$

Na equação acima,  $\gamma$  representa a tensão interfacial,  $\theta$  é o ângulo de contato e os subscritos o, s e w, identificam respectivamente óleo, sólido e água (*water*).

Em reservatórios de petróleo, em que o sistema óleo-água está em contato com a rocha, o ângulo de contato do equilíbrio entre a água e a rocha ( $\theta$ ) pode ser relacionado as tensões pela equação de Young, conforma Figura 3-11.

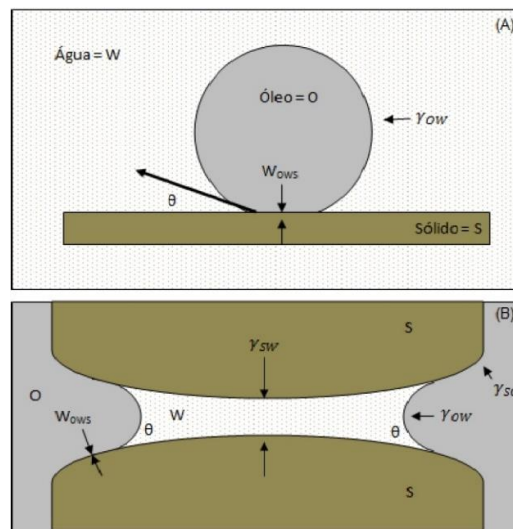


Figura 3-11. (A) Esquema representativo da gota de óleo (O) em água (W) em uma superfície sólida (S). (B) óleo em água no poro de um mineral (ISRAELACHVILI, 1991).

A molhabilidade pode ser quantificada de acordo com o balanço de força entre os dois fluidos imiscíveis e a superfície sólida, Figura 3-12. Na Figura 3-12(a), o fluido molhante apresenta uma maior superfície de contato com a rocha, evidenciando a preferência da rocha pela mesmo em comparação com o fluido não molhante. A Figura

3-12(b) representa dois sistemas, sendo um molhável à água e o outro em que a rocha é molhável ao óleo.

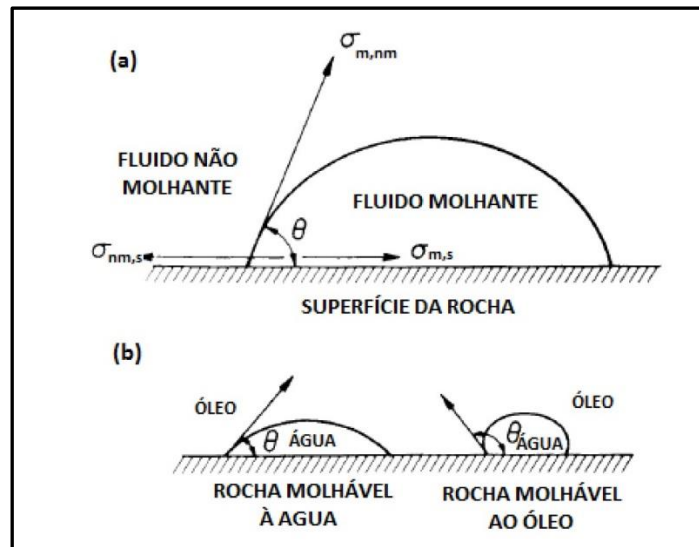


Figura 3-12. Representação do equilíbrio de forças do sistema água/óleo/rocha. (a) Forças de tensão interfacial em um sistema com dois fluidos imiscíveis em contato com a superfície sólida. (b) ilustração de dois sistemas, o primeiro com rocha molhável a água e o segundo molhável ao óleo. (Fonte: Modificada de Willhite, 1986).

Conforme pesquisado por KARADIMITRIOU et al. (2013) e MATA et al. (2005), o PDMS é naturalmente hidrofóbico, com o ângulo de contato da água acima de  $100^\circ$ . RAAIJMAKERS (2018), identificou que com o uso do tratamento para selagem das superfícies, o PDMS se torna mais hidrofóbico do que o seu estado natural.

Sendo assim, o teste de molhabilidade do sistema óleo, salmoura e PDMS, resultou na melhor caracterização da atração dos diferentes fluidos com a superfície do PDMS. O teste consiste no preenchimento completo de uma cubeta de acrílico translúcida com uma das amostras de salmouras, possibilitando o contato da salmoura com o PDMS sólido colocado sobre a cubeta.

Após a montagem inicial, uma agulha em formato de “J” com diâmetro interno de 0,52 mm, acessa a parte abaixo do PDMS e libera uma gota de óleo mineral. Assim, a gota de óleo mineral ficou submetida as interações com a superfície do PDMS e no meio preenchido de salmoura, Figura 3-13.

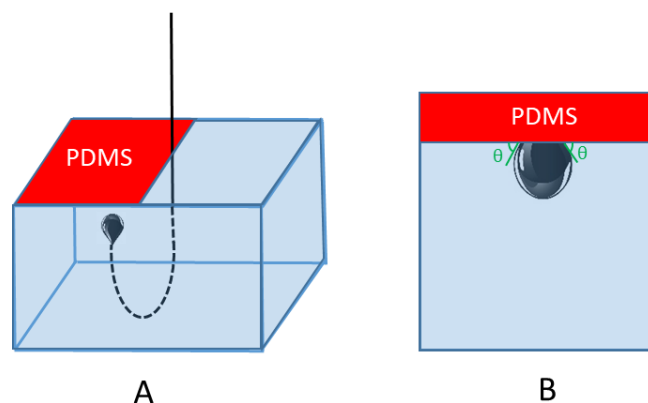


Figura 3-13. Esquema ilustrativo do teste de molhabilidade. A) imagem da agulha submersa na salmoura e posicionada abaixo da superfície do PDMS tratada com corona antes da liberação da gota de óleo e B) representação da gota de óleo liberada e aderida a superfície do PDMS envolta em salmoura.

Esse procedimento foi realizado em triplicata para as nove salmouras produzidas e o PDMS teve a superfície tratada por corona com 30 segundos e foi testado na janela entre 24 e 36 horas após o tratamento da superfície. Durante o período de espera até a janela de teste, o PDMS foi deixado em um recipiente de vidro para evitar a contaminação da superfície. Abaixo segue uma imagem do goniômetro atmosférico da marca Kruss, utilizado para as medições de ângulo de contato, Figura 3-14.

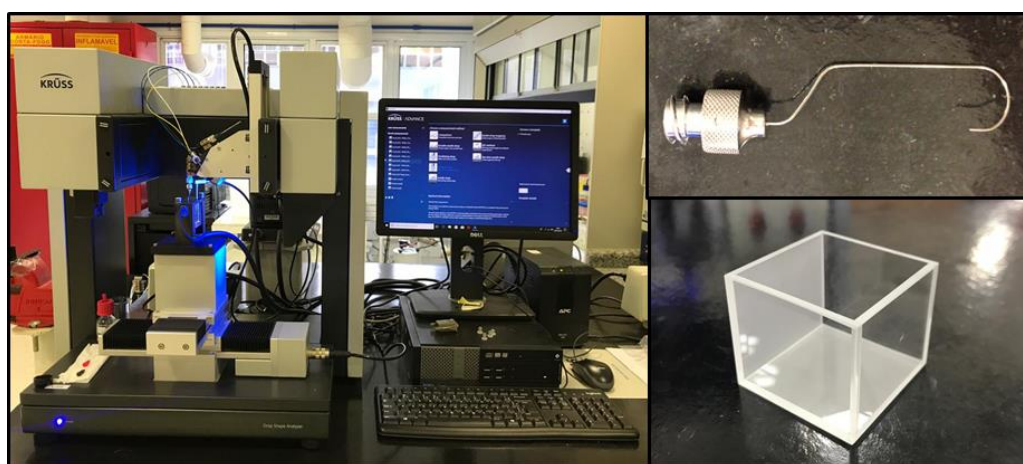


Figura 3-14. *Drop Shape Analyser*, modelo 100E da Kruss, do laboratório de recuperação avançada de petróleo (LRAP), utilizado para medição de ângulo de contato (esquerda) e foto da Seringa em formato “J” e a cubeta (direita).



### 3.8 Aparato Experimental

O desenvolvimento dessa pesquisa demandou a montagem de um aparato experimental específico para a realização dos fluxos no interior dos sistemas porosos dos midromodelos de PDMS. A visualização da evolução do experimento foi efetuada com a câmera digital Lumix DMC-GH4, com lentes 12-25 mm e uma lâmpada de led para melhorar o brilho e contraste da imagem. Essa câmera possibilitou capturar o sistema poroso por completo, facilitando o processamento das imagens geradas. O sistema de injeção era composto de duas bombas seringas, elite 11 da marca harvard instruments, seringas de plástico BD de 1ml e 5 ml, e mangueiras de conexão. Uma válvula de 3 vias foi utilizada para bloquear a linha de óleo durante a injeção da água de baixa salinidade, evitando a entrada da salmoura na linha de óleo. Todos os equipamentos foram dispostos em uma mesa óptica para resultar na configuração mais adequada do aparato experimental. Abaixo seguem fotos do aparato experimental desenvolvido, Figura 3-15.

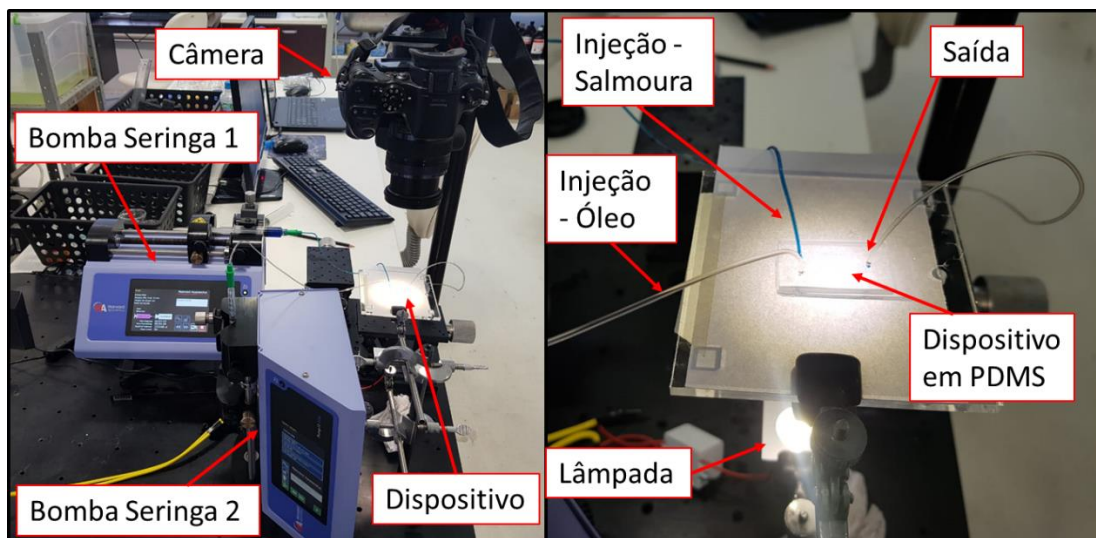


Figura 3-15. Foto do aparato experimental desenvolvido e montado na bancada óptica do LabMEMS, durante o experimento de injeção de água de baixa salinidade.

### 3.9 Procedimento Experimental

Para iniciar o procedimento experimental, alguns parâmetros experimentais precisam ser definidos, como a vazão de injeção e a janela operacional da superfície, relacionada aos testes de molhabilidade do PDMS aos fluidos injetados no sistema.

A vazão de injeção do fluido de recuperação avançada no micromodelo é baseada na velocidade mínima de fluxo convencional em reservatórios de óleo, 1pé/dia, em virtude de fluxos e áreas transversais usuais de escoamento em meios porosos. A vazão calculada para o caso do micromodelo seria de 0,05  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Entretanto, por ser uma vazão muito baixa, foi decidido trabalhar com a vazão de 0,2  $\mu\text{L}/\text{min}$ , mais usual se comparado com os trabalhos publicados sobre injeção em micromodelos de sistemas porosos, facilitando assim a correlação dos resultados obtidos.

Além da vazão de injeção, a molhabilidade do PDMS aos fluidos presentes no sistema é um parâmetro fundamental para a repetibilidade dos testes. Visando correlacionar as medições de ângulo de contato efetuados no DSA, os micromodelos foram testados dentro da janela de 24h – 36h após o tratamento corona, mesma janela operacional das superfícies tratadas para os testes de molhabilidade do PDMS.

O procedimento experimental começa na limpeza do micromodelo com etanol para a retirada de possíveis impurezas no interior dos canais. Conseqüentemente, o óleo mineral pesado foi injetado em diferentes vazões (1  $\mu\text{L}/\text{min}$ , 2  $\mu\text{L}/\text{min}$ , 5  $\mu\text{L}/\text{min}$  e 10  $\mu\text{L}/\text{min}$ ), de forma a efetuar a saturação total do sistema poroso.

Após a saturação completa do micromodelo, a válvula de 3 vias, instalada na linha de óleo foi posicionada de forma a fechar a conexão com o micromodelo. Assim, a injeção de salmoura seria direcionada apenas para o interior do sistema poroso, sem perda do fluido injetado para a linha de óleo. A injeção das salmouras foi efetuada a uma vazão inicial de 0,5  $\mu\text{L}/\text{min}$ , até o preenchimento do poço anterior a estrutura porosa. Com o poço completo, a vazão foi reduzida para 0,2  $\mu\text{L}/\text{min}$ , vazão operacional calculada para o fluxo em meio poroso. A partir da vazão de injeção, a cada 20 minutos, um volume poroso (PV) foi injetado e realizada uma imagem desse momento para o processamento final. Após a injeção de três volumes porosos, o experimento era interrompido e o micromodelo limpo novamente com etanol.

Os experimentos de escoamento foram realizados com quatro salmouras, NaCl 5.000 ppm, NaCl 35.000 ppm,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  5.000 ppm e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  35.000 ppm. Para cada experimento foi fabricado e preparado um micromodelo de PDMS com a mesma estrutura porosa e respeitando a janela de teste relacionada aos testes de molhabilidade entre 24h - 36h após o tratamento corona.

A Figura 3-16, descreve o procedimento experimental em todas as suas etapas.

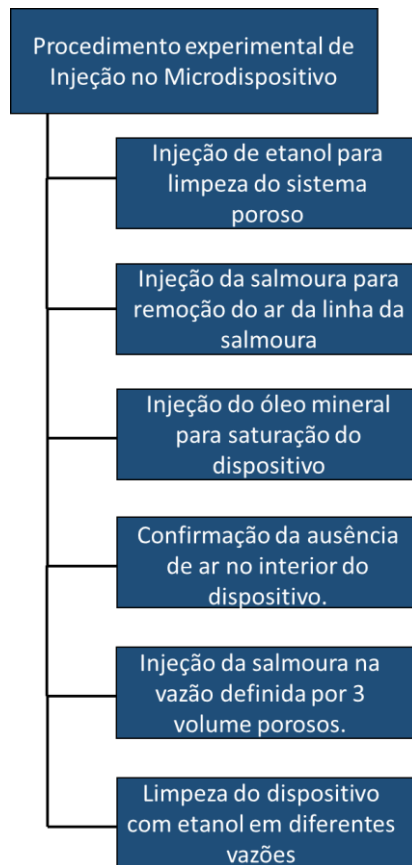


Figura 3-16. Procedimento experimental de injeção nos micromodelos para medição de volume de óleo produzido.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização dimensional dos micromodelos, dos testes de molhabilidade do PDMS nas diferentes salmouras e dos ensaios realizados para recuperação de óleo com a injeção de fluidos de baixa salinidade.

### 4.1 Caracterização dimensional dos micromodelos

A caracterização dimensional do molde e do micromodelo fabricado é fundamental para identificação de possíveis erros ocorridos na microusinagem ou durante a cura do PDMS no molde de acrílico.

A Figura 4-1, demonstra a reconstrução da estrutura porosa do dispositivo, a partir de quatro imagens obtidas com o microscópio Hyrox, pertencente ao LABMEMS. As imagens geradas auxiliam na visualização da estrutura fresada e se existe alguma obstrução nos canais de entrada e saída.

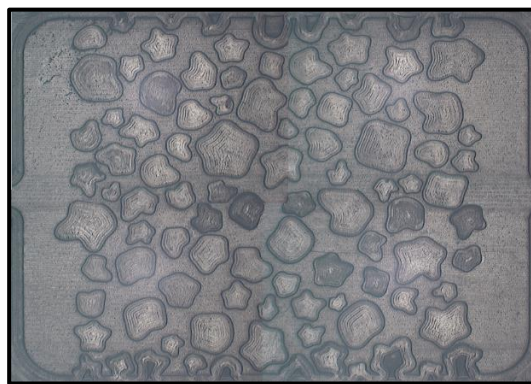


Figura 4-1. Reconstrução da estrutura porosa a partir de quatro imagens obtidas pelo microscópio Hyrox para caracterização dimensional do sistema poroso.

As medidas dimensionais dos micros canais em PDMS são importantes na caracterização do sistema poroso com a largura e altura dos canais, porosidade do sistema poroso, qualidade dos canais de entrada e saída e possíveis obstruções após a usinagem.

A seguir serão apresentadas 3 regiões de interesse (grão 1, grão 2 e entrada da salmoura), onde foram detalhadas as medidas nas 3 etapas de fabricação, desenho técnico em AutoCAD 2017®, molde fresado em acrílico e o dispositivo em PDMS. As três medidas e um desvio calculado com a medida do desenho técnico como referência.

A Figura 4-2, representa a imagem do Grão 1 que foi escolhido e as cinco distâncias para os grãos adjacentes, as medições foram efetuadas no molde em acrílico e também no dispositivo em PDMS. A Tabela 4-1, apresenta a médias do total de 3 medidas que foram efetuadas para cada distância e o desvio padrão em comparação com a dimensão projetada no desenho em AutoCAD 2017®.

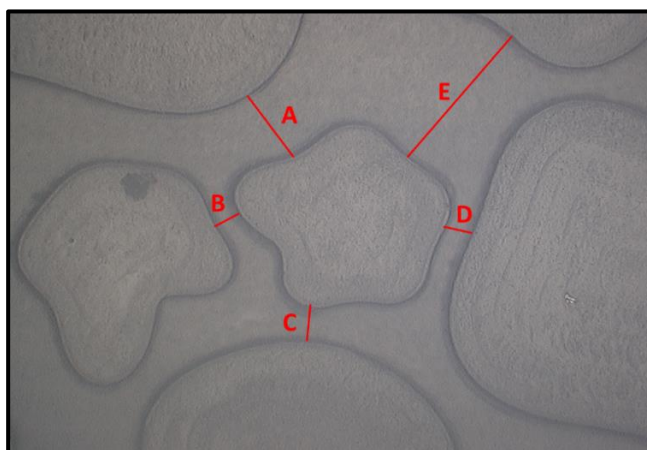


Figura 4-2. Imagem da região Grão 1, obtida no molde em acrílico através do microscópio Hyrox, com a identificação de cada um dos canais e código de letras para correlação na respectiva tabela.

Tabela 4-1. Medidas referentes a região do grão 1 nas 3 diferentes etapas de fabricação e os respectivos desvios.

Distância	Grão 1				
	AutoCAD ( $\mu\text{m}$ )	Molde ( $\mu\text{m}$ )	PDMS ( $\mu\text{m}$ )	Desvio do Molde (%)	Desvio do PDMS (%)
A	219,2	236,9	237,5	8,1	8,3
B	72,5	80,7	87,5	11,3	20,7
C	94,1	111,2	109,2	18,2	16,0
D	73,5	82,6	86	12,4	17,0
E	467,5	484,5	485,5	3,6	3,9

A Figura 4-3, representa a região do Grão 2 e as duas distâncias para os grãos adjacentes, as medições foram efetuadas no molde em acrílico e também no dispositivo em PDMS. A Tabela 4-2, apresenta a médias do total de 3 medidas que foram efetuadas para cada distância e o desvio padrão em comparação com a dimensão projetada no desenho em AutoCAD 2017®.

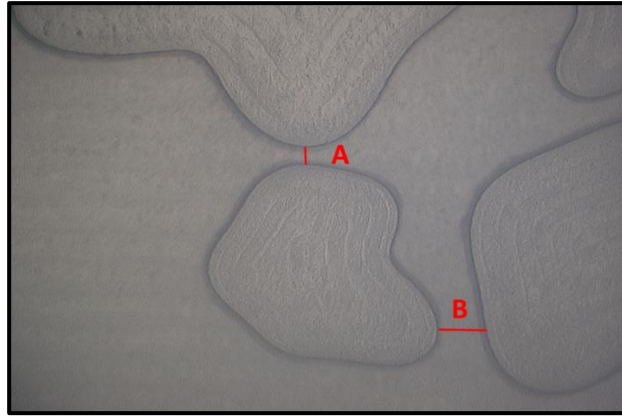


Figura 4-3. Imagem da região Grão 2, obtida no molde em acrílico através do microscópio Hyrox, com a identificação de cada um dos canais e código de letras para correlação na respectiva tabela.

Tabela 4-2. Medidas referentes a região do grão 2 nas 3 diferentes etapas de fabricação e os respectivos desvios.

Distância	Grão 2				
	AutoCAD ( $\mu\text{m}$ )	Molde ( $\mu\text{m}$ )	PDMS ( $\mu\text{m}$ )	Desvio do Molde (%)	Desvio do PDMS (%)
A	60,6	65,7	70,4	8,4	16,2
B	155,4	161,7	162,6	4,1	4,6

A Figura 4-4, representa a entrada da injeção de salmoura, nessa figura, foi possível medir e comparar o diâmetro do canal em relação ao que foi projetado. A Tabela 4-3, compara as medidas obtidas no molde e no dispositivo em PDMS, com o projetado em AutoCAD 2017®.



Figura 4-4. Imagem da região entrada da salmoura, obtida no molde em acrílico através do microscópio Hyrox, com a identificação de cada um dos canais e código de letras para correlação na respectiva tabela.

Tabela 4-3. Medidas referentes a região entrada da salmoura nas 3 diferentes etapas de fabricação e os respectivos desvios.

Entrada da Salmoura					
Distância	AutoCAD ( $\mu\text{m}$ )	Molde ( $\mu\text{m}$ )	PDMS ( $\mu\text{m}$ )	Desvio do Molde (%)	Desvio do PDMS (%)
F	2000	2161,2	2161,3	8,1	8,1
G	500	528,7	530,5	5,7	6,1

$$DV (\%) = \left( \frac{\text{Valor Medido} - \text{Valor de Referência}}{\text{Valor de Referência}} \right) \times 100$$

A medida de altura dos canais foi medida também com o auxílio do microscópio Hirox, através da diferença de foco das regiões dos grãos e dos poros, conforme representado Figura 4-5. A altura de projeto foi de 100 micrômetros e a altura média, medida em 4 pontos distintos tanto para o molde em acrílico e o dispositivo em PDMS. A Tabela 4-4 apresenta as medidas médias de altura obtidas nas regiões dos grãos 1 e 2.

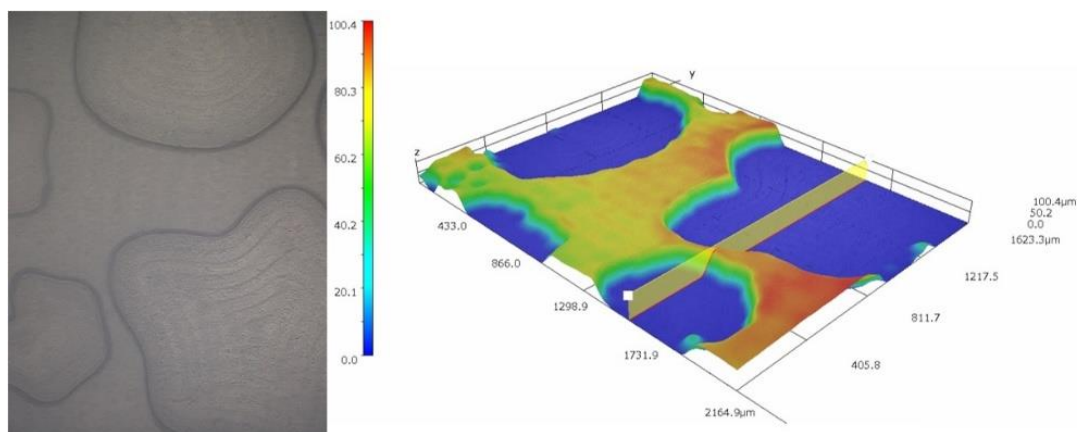


Figura 4-5. Imagens de uma região no meio poroso, do lado esquerdo a imagem em 2D e do lado direito, criação da imagem 3D para obtenção da altura dos canais.

Tabela 4-4. Medidas de altura referentes a região do grão 1 e grão 2, nas 3 diferentes etapas de fabricação e os respectivos desvios.

Grão 1					
Altura	Autocad ( $\mu\text{m}$ )	Molde ( $\mu\text{m}$ )	PDMS ( $\mu\text{m}$ )	Desvio do molde (%)	Desvio do PDMS (%)
1	100	97	97,5	-3,0	-2,5
Grão 2					
Altura	Autocad ( $\mu\text{m}$ )	Molde ( $\mu\text{m}$ )	PDMS ( $\mu\text{m}$ )	Desvio do molde (%)	Desvio do PDMS (%)
1	100	97	83	-3,0	-17,0

A porosidade do micromodelo inicialmente definida foi de 40%, valor base inserido no código para geração da estrutura porosa. Esse é um valor referência, pois a porosidade final das imagens processadas será um pouco diferente, mas muito próxima da porosidade definida no código. A partir da porosidade e a altura do micromodelo, é possível calcular o volume no interior da estrutura porosa. O volume calculado para o micromodelo em questão foi de 4  $\mu\text{L}$ , contabilizando apenas a estrutura porosa com 100 micrômetros de altura, comprimento de 10mm, largura de 10 mm e 40% de porosidade.

## 4.2 Testes de Molhabilidade

As medições foram efetuadas em três concentrações distintas cinco mil ppm, simulando os fluidos de injeção com baixa salinidade, trinta e cinco mil ppm, concentração próxima a concentração da água do mar e quinze mil ppm, salinidade intermediária para construir uma curva de tendência entre as duas concentrações de interesse. Portanto, foram efetuadas 27 medições, considerando que as medidas foram triplicatas, com três diferentes íons, NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{CaCl}_2$ , conforme observado no Gráfico 4-1.



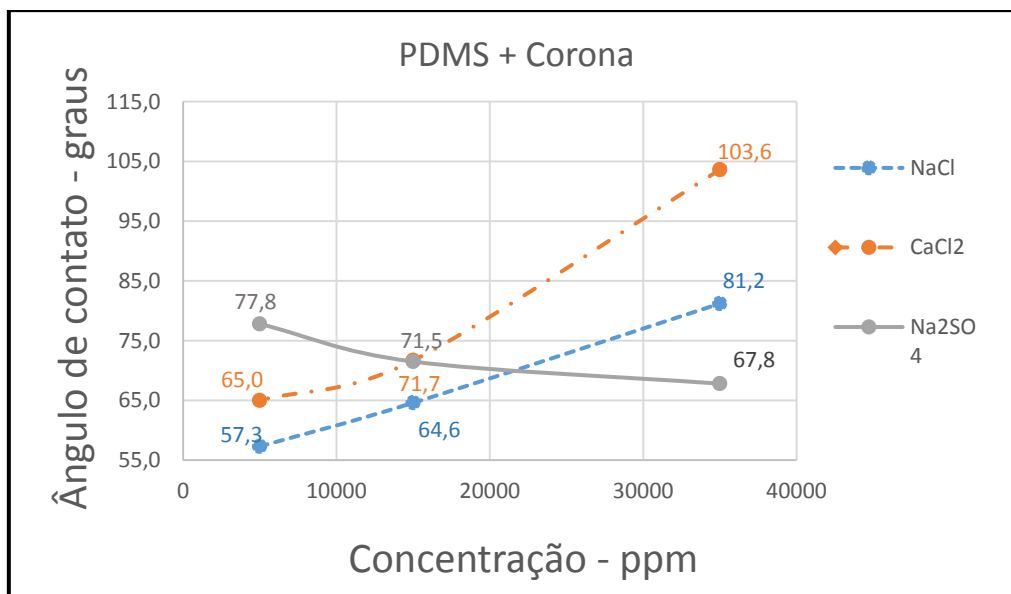


Gráfico 4-1. Medidas de molhabilidade do óleo mineral padrão no PDMS na presença das salmouras de NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e CaCl<sub>2</sub> nas concentrações de sais de 5.000 ppm, 15.000 ppm e 35.000 ppm.

No Gráfico 4-1, podemos observar que a molhabilidade do óleo nas salmouras de NaCl e CaCl<sub>2</sub> diminuiu com a redução da salinidade, enquanto a salmoura de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentou padrão oposto, com o aumento da molhabilidade com a redução da salinidade.

Portanto, foram selecionadas duas salmouras para os testes de injeção, a salmoura de NaCl por ser o sal mais abundante na água do mar com 85% (DECICINO, 2013) e o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, por apresentar o padrão oposto de molhabilidade.

### 4.3 Ensaios de Injeção de Fluido de Baixa Salinidade

A seguir serão apresentadas as imagens de cada experimento, onde a área em vermelho representa o volume de óleo que foi produzido a partir da injeção das salmouras. Partindo do volume poroso total de 41%, o volume produzido em cada experimento, corresponde ao fator de recuperação relacionado a esse volume poroso. Em cada imagem estão destacados os volumes porosos injetados (PV) e o fatores de recuperação de óleo (FR).

$$FR = (\text{área em vermelho}) / (\text{porosidade base da área em questão, 41\%}).$$

### Experimento 1 – NaCl 35.000 ppm

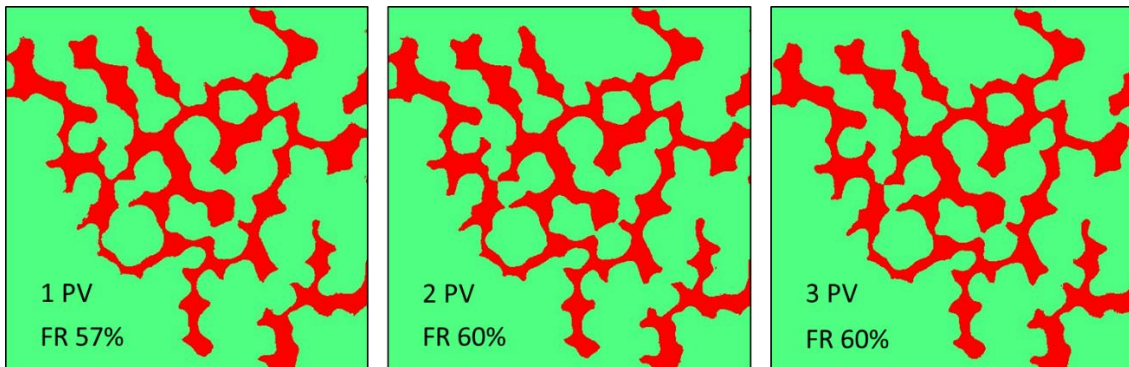


Figura 4-6. Imagens processadas da evolução do fator de recuperação de óleo (FR), mediante a injeção de 3 volumes porosos da salmoura de NaCl com salinidade de 35.000 ppm.

### Experimento 2 – NaCl 5.000 ppm

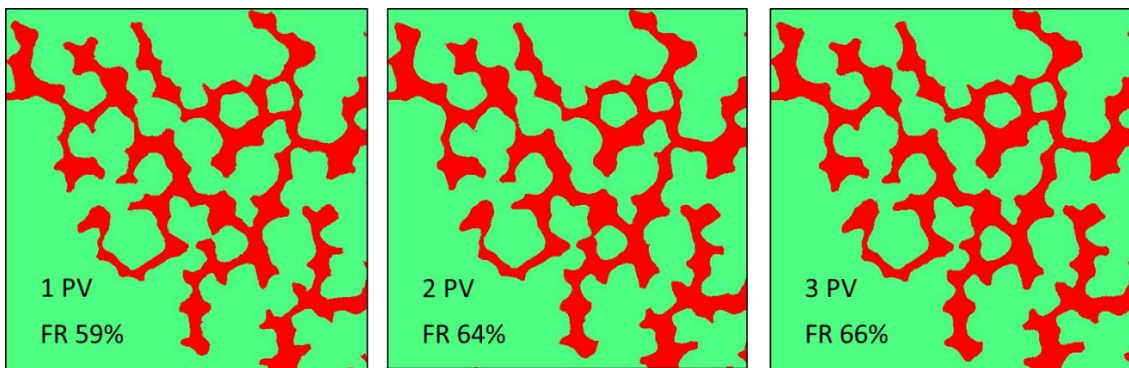


Figura 4-7. Imagens processadas da evolução do fator de recuperação de óleo (FR), mediante a injeção de 3 volumes porosos da salmoura de NaCl com salinidade de 5.000 ppm.

### Experimento 3 – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 35.000 ppm

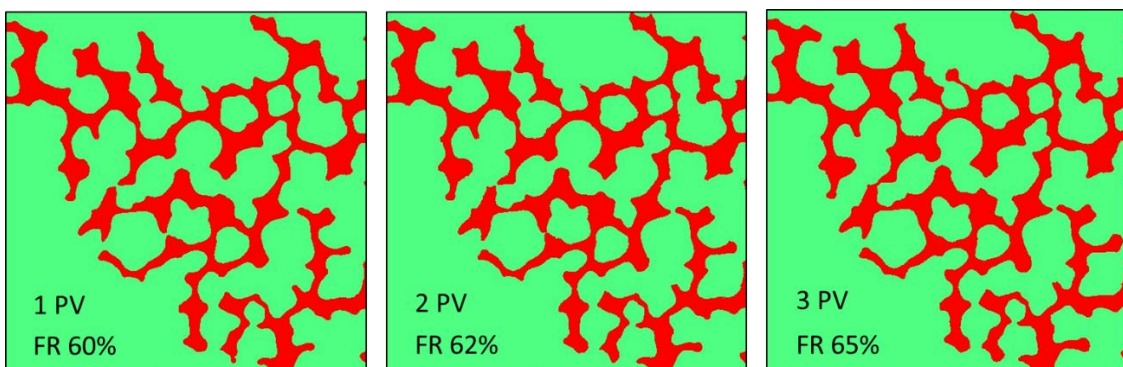


Figura 4-8. Imagens processadas da evolução do fator de recuperação de óleo (FR), mediante a injeção de 3 volumes porosos da salmoura de NaSO<sub>4</sub> com salinidade de 35.000 ppm.

#### Experimento 4 – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5.000 ppm

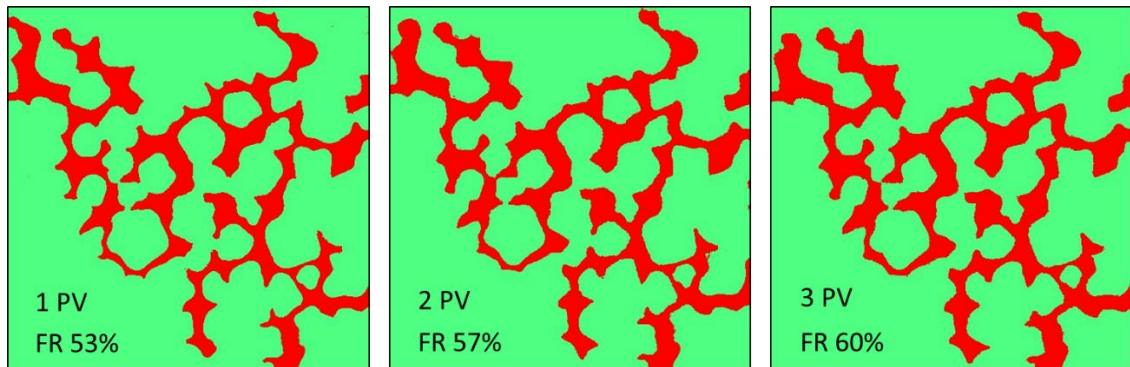


Figura 4-9. Imagens processadas da evolução do fator de recuperação de óleo (FR), mediante a injeção de 3 volumes porosos da salmoura de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com salinidade de 5.000 ppm.

O processamento das imagens possibilitou relacionar o fator de recuperação de óleo com o volume injetado e comparar o efeito da redução da salinidade do fluido injetado na molhabilidade do óleo ao PDMS, ou seja, a atração do óleo mineral utilizado a superfície do PDMS do micromodelo. Abaixo a performance comparativa de cada um dos íons testados (NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) nas duas salinidades fabricadas. O Gráfico 4-2, corresponde aos dois experimentos realizados com as salmouras de NaCl nas concentrações de 5.000 ppm e 35.000 ppm e o Gráfico 4-3 está relacionado aos experimentos com as salmouras de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas concentrações de 5.000 ppm e 35.000 ppm.

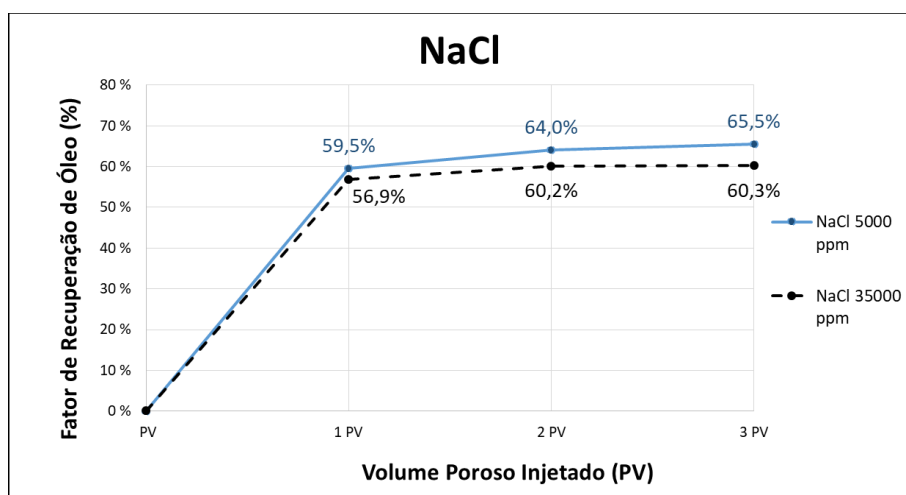


Gráfico 4-2. Evolução do fator de óleo recuperado das salmouras NaCl 5000 ppm e NaCl 35.000 ppm, corroborando os testes de molhabilidade realizados com essas salmouras.

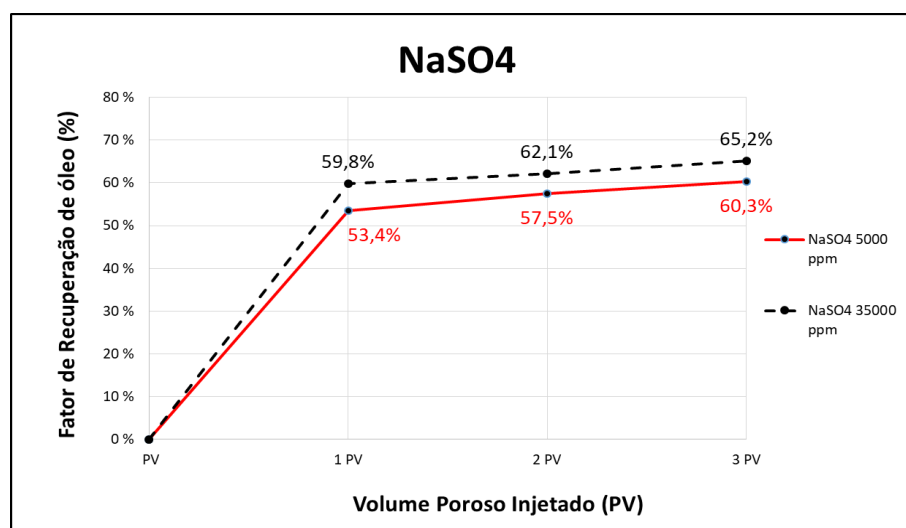


Gráfico 4-3. Evolução do fator de óleo recuperado das salmouras Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5.000 ppm e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 35.000 ppm, corroborando os testes de molhabilidade realizados com essas salmouras.

Os testes de injeção comprovaram os resultados obtidos nos testes de molhabilidade do óleo mineral na superfície do PDMS na presença das salmouras de NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Correlacionando que quanto maior a aderência do óleo a superfície, menor a mobilidade do mesmo no interior dos canais.

A injeção da salmoura de NaCl, em baixa concentração (5.000 ppm) apresentou baixa molhabilidade ao óleo mineral, com ângulo de contato médio de 57,3° e fator de recuperação de óleo de 65,5% após a injeção de 3 volumes porosos, enquanto a salmoura

de alta salinidade (35.000 ppm) obteve 81,3° de ângulo de contato e o fator de recuperação obtido foi de 60,3% do volume total de óleo.

Por sua vez, a injeção da salmoura de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de baixa salinidade (5.000 ppm) que apresentou medição de molhabilidade de 77,8° com fator de recuperação de 60,3% após a injeção de 3 volumes porosos e a injeção de salmoura de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de alta salinidade (35.000 ppm), apresentou molhabilidade de 67,8° e o fator de recuperação de óleo obtido de 65,2% do volume total de óleo no sistema poroso.

Posto isso, e considerando a alta relevância do cloreto de sódio na água de injeção por representar 85% dos sais constituintes da água do mar (DECICINO, 2013), a pesquisa relacionada diretamente a atuação dos íons, Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>, apresenta uma enorme aplicação no futuro da recuperação avançada de petróleo no cenário mundial e principalmente no cenário nacional, visto que nosso fator de recuperação é de apenas 24% (KURY, 2019).

## 5. CONCLUSÃO

A microfluidica se destacou nas últimas décadas como uma excelente ferramenta para melhor caracterização dos experimentos em sistemas porosos, permitindo a visualização do escoamento e a reprodução das estruturas porosas para comparação dos testes. Nesse sentido, o PDMS apresenta ser um material importante, sem custo elevado e de fácil manipulação para fabricação dos dispositivos, entretanto apresenta algumas limitações como requerimento de alta pressão e temperatura.

O método de fabricação do molde com a microfresadora mostrou ser capaz de fabricar sistemas porosos de alta complexidade, com baixa porosidade e uma possibilidade maior de variação da profundidade dos canais, se comparado com outras tecnologias.

A fabricação do micromodelo permitiu a realização de inúmeros testes de recuperação avançada de petróleo, evidenciando a técnica de microfluidica como uma excelente ferramenta para futuras pesquisas relacionadas a escoamento de químicos em sistemas porosos, sendo um complemento para os testes de coreflooding que requisitam de muito tempo de experimento e materiais de maior custo.

A técnica de injeção de fluido de baixa salinidade se torna mais interessante em reservatórios carbonáticos, maior parte dos reservatórios de Préal, visto que a injeção de água comum como método de recuperação secundária não é tão eficaz devido ao carbonato apresentar molhabilidade preferencial ao óleo ou neutra em condições de reservatório.

A aplicação da técnica de redução de salinidade dos íons,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , apresentou o melhor resultado para as cargas das superfícies de PDMS após o tratamento corona ser aplicado para ativar as superfícies durante o processo de selagem dos micromodelos. Isso está relacionado as cargas atuantes nas superfícies, que embora seja difundido que a molhabilidade é alterada após o tratamento corona, ainda é necessária uma melhor caracterização de como essas cargas iônicas atuam.

As principais contribuições e conclusões da presente pesquisa foram as seguintes:

1. A partir do código cedido pelo doutorando Enno de Vries da universidade de Utrecht, foram desenvolvidos sistemas porosos, com variação dos tamanhos de grãos, porosidade, configurações de entradas e saídas;

2. A operação de microfresamento foi desenvolvida com a complexidade das estruturas projetadas e a diminuição do tempo de fabricação demonstrou a extrema evolução dos pesquisadores envolvidos;
3. A montagem do aparato experimental requisitou um pouco mais de tempo devido a especificidade dos experimentos. A aquisição de uma imagem de qualidade para posterior processamento e a eliminação das bolhas no interior do micromodelo foram os dois principais desafios enfrentados e solucionados;
4. As salmouras foram produzidas com sais separados com diferentes forças iônicas. E a injeção da salmoura de NaCl de baixa salinidade, apresentou uma redução da atração do óleo na superfície de PDMS, observado pelo teste de ângulo de contato;
5. O fator de recuperação de óleo nos experimentos de injeção corroborou com as medições de molhabilidade obtidas nos testes de ângulo de contato;
6. O processamento da imagem precisou ser aprimorado, para melhor segmentação e qualidade dos resultados obtidos. O programa Image J apresenta diversas ferramentas de importação de imagem, possibilitando o melhor contraste dos fluidos, resultando em uma segmentação adequada;
7. O estudo desse tema resultou em um desenvolvimento da equipe de microfluidica relacionada com EOR nos laboratórios envolvidos, que compartilhou avanços e permitiu identificar as vantagens e desvantagens desse tipo de experimento, além das alternativas para futuros trabalhos.

## **5.1 Futuros Trabalhos**

Analisando todo o estudo realizado, pode-se afirmar que esse é apenas o início de um ramo de pesquisa em microfluidica voltada para recuperação avançada de petróleo no Laboratório de Recuperação Avançada de Petróleo da UFRJ. E nesse sentido, alguns temas importantes serão destacados para otimização das análises e a melhor aplicação dos experimentos, tais como:

- O PDMS após o tratamento de selagem com plasma de oxigênio ou tratamento corona, apresenta uma mudança nas cargas na superfície e por consequência a molhabilidade da superfície é alterada. Alguns estudos já testaram um tratamento dos canais do sistema poroso com um produto químico chamado Tricloro (1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctil) silano, que atua na superfície do PDMS, tornando o comportamento das cargas mais estável, facilitando a compreensão dos resultados;
- Os micromodelos em PDMS apresentam restrições com temperatura, pressão, tolueno, sendo assim, ao imaginar o futuro dos experimentos e aplicação de técnicas de recuperação avançada que necessite desses componentes, a utilização de micromodelos fabricados em vidro é essencial. Logo, o desenvolvimento da fabricação dos micromodelos em vidro, aparenta ser o futuro dos experimentos microfluidicos;
- Algumas pesquisas de microfluidica em sistema porosos, estão desenvolvendo sensores de pressão e temperatura para serem inseridos nos micromodelos, aumentando a aquisição de dados durante o escoamento.
- A aplicação de geração de sistemas porosos a partir das imagens de microtomografias de rochas reservatórios reais, permitirá uma aproximação e comparação dos resultados em diferentes escalas e sistemas, como microfluidica, core flooding e modelagem.



## 6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AMIRIAN, T.; HAGHIGHI, M.; MOSTAGHIMI, P. **Pore Scale Visualization of Low Salinity Water Flooding as an Enhanced Oil Recovery Method.** *Energy & Fuels*, v. 31, 31 Oct. 2017.

ANDERSON, W. **Wettability Literature Survey- Part 2: Wettability Measurement.** *Journal of Petroleum Technology*, v. 38, n. 11, p. 1246–1262, 1986.

ANDRADE, A. **Recuperação de Petróleo por Água de Baixa Salinidade em Carbonatos.** 2017. 132 f. dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 2017.

AUSET, M., A. A. KELLER (2004), **Pore-scale processes that control dispersion of colloids in saturated porous media**, *Water Resour. Res.*,40, W03503, DOI:10.1029/2003WR002800

AUSTAD, T., et al. **Seawater in Chalk: An EOR and Compaction Fluid.** In: INTERNATIONAL PETROLEUM TECHNOLOGY CONFERENCE, 2008, Dubai. **Proceedings...** EAU: Society of Petroleum Engineers, 4 v., 2.802 p., 2008.

AUSTAD, T., et al. **Conditions for a Low-Salinity Enhanced Oil Recovery (EOR) effect in Carbonate Reservoirs.** *Energy & Fuels*, EUA, v. 26, p. 569-575, 2012a.

AUSTAD, T. **Water Based EOR in Carbonates and Sandstones: New Chemical Understanding of the EOR-Potential Using Smart Water.** In: Enhanced Oil Recovery Field Case Studies. 1. ed. **Texas Tech University:** Elsevier, Cap. 13, p. 301-332. 2012b.

BARTELS, W.-B.; MAHANI, H.; Berg, S.; MENEZES, R.; VAN DER HOEVEN, J. A.; FADILI, A. **Oil Configuration Under High-Salinity and Low-**

**Salinity Conditions at Pore Scale: A Parametric Investigation by Use of a Single-Channel Micromodel.** SPE J. 2017, 22 (05), 1362

BAZAZI, P, GATES, I, NEZHAD, A, HEJAZI, S, **Silica-Based Nanofluidic Heavy Oil Recovery A Microfluidic Approach**, SPE 185008-MS, 2017

BP. **BP Statistical Review of World Energy 2016.** London: **BP Statistical Review of World Energy**, 2016. Disponível em <<http://www.bp.com/statisticalreview>>. Acesso em 20 de agosto de 2019

BRONZE, Bruno, **Tratamento corona em filmes e peças plásticas.** CORONA BRASIL, 2010.

BROWN, R. J. S.; FATT, I. **Measurements of Fractional Wettability of Oil Fields' Rocks by the Nuclear Magnetic Relaxation Method.** Fall Meeting of the Petroleum Branch of AIME. **Anais...**Los Angeles, CA, USA: Society of Petroleum Engineers, 1956

BUCHGRABER, M, CLEMENS, T, CASTANIER, L.M, KOVSCEK,A.R, **A Microvisual Study of the Displacement of Viscous Oil by Polymer Solutions**, SPE 122400-PA, 2011

CHANDRASEKHAR, S. MOHANTY, K. K. **Wettability Alteration with Brine Composition in High Temperature Carbonate Reservoirs.** In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 2013, New Orleans. EUA: Society of Petroleum Engineers, n.1, 2013.

CHATENEVER, A.; CALHOUN JR., J. C. **Visual Examinations of Fluid Behavior in Porous Media - Part I.** Journal of Petroleum Technology, v. 4, n. 06, p. 149–156, 1952.

CISSOKHO, M., BOUSSOUR, S., CORDIER, PH., BERTIN, H., HAMON, G. **Low salinity oil recovery on clayey sandstone: experimental study.** Paper SCA 2009-05 presented at the 23rd International Symposium of the Society of Core Analysts, 2009.

COLMAN, J. **Projeto, fabricação e ensaio de dispositivo microfluídico para separação de células sanguíneas baseado no efeito zweifach-fung**. 176 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - COPPE/UFRJ, 2017.

CRUZ, F.A. **Flow visualization of silica nanofluid injection for Enhanced Oil Recovery in a micromodel based on well-sorted grain-size porous media**. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Nanotecnologia) - COPPE/UFRJ. 2019.

DECICINO, R, **Salinidade das águas - Sais dissolvidos tornam mares e oceanos salgados**. Publicado em 08 de abril de 2013, disponível em uol: <https://educacao.uol.com.br/disciplinas/geografia/salinidade-das-aguas-sais-dissolvidos-tornam-mares-e-oceanos-salgados.html>, última visualização, 19/08/2019.

DONALDSON, E. C.; ALAM, W. **Wettability**. Houston, TX, USA: Gulf Publishing Company, 2008.

EMADI, A.; SOHRABI, M. **Visual Investigation of Oil Recovery by Low Salinity Water Injection: Formation of Water Micro-Dispersions and Wettability Alteration**. In SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, LA; Society of Petroleum Engineers: 2013. DOI: 10.2118/166435-MS.

FATHI, S. J., AUSTAD, T., STRAND, S. **Smart Water as a Wettability Modifier in Chalk: The Effect of Salinity and Ionic Composition**. *Energy & Fuels*, EUA, v. 24, p. 2514-1529, mar. 2010.

FOLK, R.L., WARD, W.C. Brazos River bar [Texas]; **a study in the significance of grain size parameters**. *Journal of Sedimentary Research*, v. 27, n. 3, p. 3–26, 1957.

FRITZ, J. L., OWEN, M. **Hydrophobic Recovery of Plasma-Treated Polydimethylsiloxane**. *The Journal of Adhesion*, 54:1-4, 33-45, DOI: 10.1080/00218469508014379, 1995.

GUNDA, N. S. K. et al. **Reservoir-on-a-Chip (ROC): A new paradigm in reservoir engineering. Lab on a chip**, v. 11, p. 3785–3792, 21 Nov. 2011.

HINCAPIE, R, ROCK, A, WEGNER, J, GANZER, L, **Oil Mobilization by Viscoelastic Flow Instabilities Effects during Polymer EOR: A Pore-Scale Visualization Approach**, SPE 185489-MS, 2017

HIORTH, A., CAHTLES, L. M., MADLAND, M. V. **The Impact of Pore Water Chemistry on Carbonate Surface Charge and Oil Wettability. Transp Porous Med**, EUA, v. 85, p. 1–21. 2010.

HØGNESEN, E. J., STRAND, S., AUSTAD, T. **Waterflooding of Preferential Oil-Wet carbonates: Oil Recovery Related to Reservoir Temperature and Brine Composition**. In: SPE EUROPE/EAGE ANNUAL CONFERENCE, 2005, Madrid. **Proceedings...** Espanha: Society of Petroleum Engineers, n.1, 2005.

ISRAELACHVILI, J., 1991, **Intermolecular and Surface Forces**. 2 ed. New York, Academic Press.

KARADIMITRIOU, N. K.; HASSANIZADEH, S. **A Review of Micromodels and Their Use in Two-Phase Flow Studies. Vadose Zone Journal**, v. 11, p. 0, 1 Aug. 2012.

KISHORE, K, LUIGI, A, **Application of “Lab-on-a-chip” Technology to The Upstream Petroleum Industry**, SPE 71451, 2001

KURY, F, **Unlocking the opportunities in the Brazilian Oil Industry**, apresentação realizada em 25 de junho de 2019 no Workshop Exploiting the Recovery Factor. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/arquivos/palestras/unlocking-opportunities-brazilian-oil-industry.pdf>, última visualização, 13/08/2019.

LELE, P, FADAEI, H, GUERRERO, U, SINTON, D, **Development of a Microfluidic Device for Rapid Assessment of EOR Additives**, SPE-170156-MS, 2014

LI, H, ALFARISI, O, VOORT, B, DIMAS, C, ZHANG, T, **Pore-Scale Experimental and Numerical Study on Permeability Characterization of Abu Dhabi Offshore Carbonate Micromodel**, SPE 183215-Ms, 2016

MORROW, N., AND BUCKLEY, J. **Improved oil recovery by low-salinity waterflooding**. Journal of Petroleum Technology Vol 63 (5), 2011.

MURAKAMI, T, KURODA, S E OSAWA, Z, **Dynamics of Polimeric Solid Surfaces Treated with Oxygen Plasma: Effect of Aging Media after Plasma Treatment**. Journal of Colloid and interface Science 202, 37-44, 1998

MARKOV, D. A., LILLIE, E. M., GARBETT, S. P., MCCAWLEY, L. J. **Variation in diffusion of gases through PDMS due to plasma surface treatment and storage conditions**. Biomed Microdevices. 2014 Feb; 16(1): 91–96. DOI: 10.1007/s10544-013-9808-2.

NUSS, W. F. E WHITING, R.L. **Technique for reproducing rock pore space [in oil sands]**. American Association Petroleum Geology Bulletin, v.31, no. 11, p. 2044-2049, 1947.

ODONE, D, **A retomada do setor petrolífero brasileiro e as mudanças regulatórias necessárias**, apresentação realizada em 30 de outubro de 2017 no Fórum Nacional de Energia, disponível em: [http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/palestras/Decio-Oddone\\_30-102017\\_FGV.pdf](http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/palestras/Decio-Oddone_30-102017_FGV.pdf), última visualização, 21/02/2018

OWETE, S, BRIGHAM, E, **Flow Behavior of Foam: A porous Micromodel Study**, SPE 11349-PA, 1987

QUAKE, S. R.; SCHERER, A. **From Micro- to Nanofabrication with Soft Materials**. Science, v. 290, n. 5496, p. 1536 LP – 1540, 24 Nov. 2000.

RAAJIMAKERS, B. **Solute transport in porous media; An experimental pore-scale study using physical micromodels.** 2018. 32 f. Utrecht University, the Netherlands. 2018.

ROCK, A, HINCAPIE, R.E, WEGNER, J, GANZER, L, **Advanced Flow Behavior Characterization of Enhanced Oil Recovery Polymers using Glas-silicon-Glass Micromodels that Resemble Porous Media,** SPE 185814-MS, 2017

SALAH, A, **Investigation of the Mobilization of Residual Oil Using Micromodels,** SPE 129515-STU, 2009

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

SELLIN, Noeli, **Análise da superfície de polímeros pós-tratamento corona,** Campinas – São Paulo, 2002.

SOHRABI, M., HENDERSON, G. D., TEHRANI, D. H., DANESH, A. **Visualisation of oil recovery by water alternating gas injection using high pressure micromodels - water-wet system.** Paper SPE 63000, 2000.

STRAND, S., HONESEN, E. J., AUSTAD, T. **Wettability alteration of carbonates - Effects of potential determining ions ( $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ ) and temperature.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, EUA, v. 275, p. 1-10, 2005.

TANG, G.Q., MORROW, N.R. **Salinity, temperature, oil composition, and oil recovery by waterflooding.** *spe res eng* 12 (4): 269–276, 1997.

WEGNER, J, GANZER, L, **Rock-on-a-chip Devices for High p,T conditions and Wettability control for Screening of EOR Chemicals,** SPE-185820-MS, 2017

WEGNER, J, HINCAPIE, E, FÖDISCH, H, GANZER, L, **Novel Visualisation of Chemical EOR Flooding Using a Lab-on-a-Chip, Setup supported by an Extensive Rheological Characterisation**, SPE 174642-MS, 2015

WILLHITE, G. P. **Waterflooding**. SPE Textbook Series Vol. 3, 1986.

XU, K, XHU, P, COLON, T, HUH, C, BALHOFF, M A **Microfluidic Investigation of the Synergistic Effect of Nanoparticles and surfactants in Macroemulsion-Based Enhanced Oil Recovery**, SPE 179691-PA, 2017

YOUNG, T. **Miscellaneous works of the late Thomas Young ...** [s.l.] J. Murray, 1855.

YOUSEF, A. A., AL-SALEH, S., AL-JAWFI, M. **Improved/Enhanced Oil Recovery from carbonate Reservoirs by Tuning Injection Water Salinity and Ionic Content**. In: SPE EOR CONFERENCE AT OIL AND GAS WEST ASIA, 2012, Muscat. **Proceedings...** Oman: Society of Petroleum Engineers, n.1, 2012.

ZAHID, A., SHAPIRO, A., SKAUGE, A. **Experimental Studies of Low Salinity Water Flooding in Carbonate Reservoirs: A New Promising Approach**. In: SPE EOR CONFERENCE AT OIL AND GAS WEST ASIA, 2012, Muscat. **Proceedings...** Oman: Society of Petroleum Engineers, n.1, 2012.

ZHANG, P. e AUSTAD, T.; **Wettability and Oil Recovery from Carbonates: Effects of Temperature and Potential Determining Ions**. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 279, p. 179-187, 2006a.

# APÊNDICE A - PROCESSAMENTO DAS IMAGENS

Após a aquisição das imagens com a câmera do aparato experimental, foi preciso processar essas imagens para que fosse realizada a segmentação e assim a quantificação do volume de óleo recuperado e o comportamento das diferentes salmouras injetadas. A seguir serão relatados de maneira bem didática os passos efetuados para a obtenção do resultado final apresentado. Esse processo foi elaborado em conjunto com a pesquisa desenvolvida por CRUZ, 2019.

## **Passo 1:**

O processamento das imagens começa com a identificação da relação pixels e mm, pois a foto é dimensionada em pixels e o micromodelo em mm, assim sendo, foi realizada uma foto escala com uma régua de precisão física, para relacionar pixels em mm, e foi identificada a equivalência de 488 pixels e 10 mm.

Portanto, a imagem foi cortada e definida a área de interesse para tratamento, em 10 mm x 10 mm, para geração do corte exatamente na estrutura porosa, sendo essa área delimitada em todas as imagens tratadas com intuito de comparação e avaliação do experimento.

O processamento da imagem teve início com a aquisição da foto do modelo completamente saturado de líquido com corante preto para permitir a diferenciação dos grãos e os canais. Esse processo inicial é indispensável para a segmentação do modelo e definição da porosidade da região definida para tratamento. A porosidade da área cortada foi medida em 41% pela segmentação do software Image J, através da segmentação, *Trainable Weka Segmentation*. O micromodelo preenchido de ar diferenciação entre grãos e canais pode ser feita visualmente, entretanto o contraste não era suficiente para a correta segmentação da imagem. O procedimento de processamento das imagens está descrito detalhadamente no apêndice A. A Figura A - 1, demonstra a segmentação correta após a saturação do meio poroso com corante preto e a Figura A - 2, evidencia a má segmentação, efetuada a partir da estrutura preenchida apenas com ar.



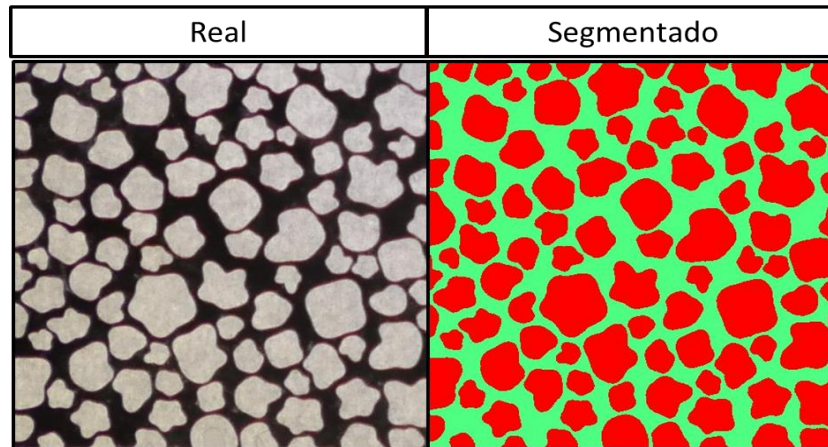


Figura A - 1. Imagem do corte da estrutura porosa real em um micromodelo preenchido por fluido com corante preto (esquerda) e imagem da segmentação efetiva, realizada para medição da porosidade real do meio poroso em questão (direita).

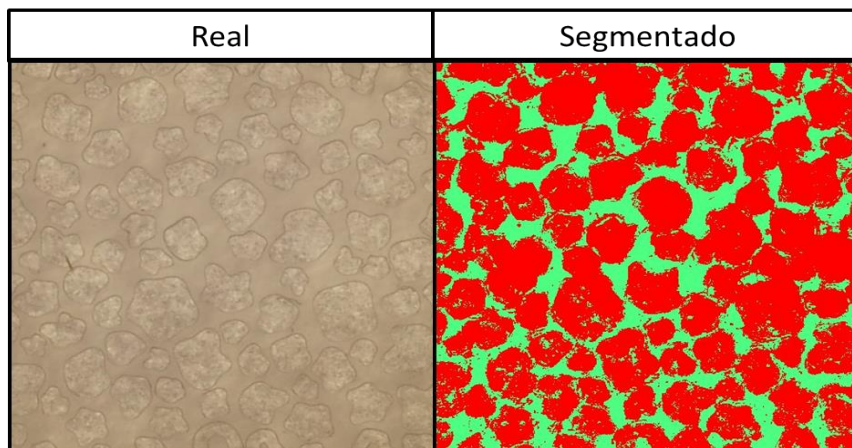


Figura A - 2. Imagem do corte da estrutura porosa real em um micromodelo preenchido apenas por ar (esquerda) e imagem da segmentação não efetiva (direita).

O cálculo da porosidade da área delimitada, possibilita que com o processamento da imagem, seja calculado o volume total de óleo recuperado em cada um dos experimentos.

**Passo 2:**

Separação das imagens obtidas após a injeção de cada um dos volumes porosos. Essa imagem apresentava todo o dispositivo, incluindo as entradas, saída, poços e sistema poroso. Sendo assim, foi preciso realizar um corte na região de interesse, ou seja, a área de 10 mm x 10 mm que estava no meio do sistema poroso. Para que esse corte representasse a mesma área em todas as imagens, um ponto de referência foi arbitrado e possibilitou a comparação entre as imagens.

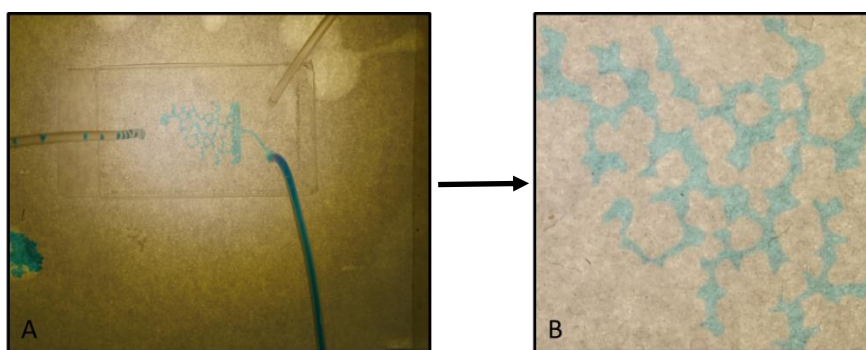


Figura A - 3. A) Imagem sem tratamento, retirada após a injeção de 1 PV da salmoura de NaCl com 5000 ppm. B) Corte da região de interesse a partir do ponto de referência arbitrado.

### Passo 3:

Com a definição da imagem cortada, o arquivo precisa ser aberto em um programa de segmentação, para definir a porcentagem do volume de óleo de foi mobilizado com a injeção de uma determinada salmoura. Através do programa Image J e seus *plugins*, foi possível importar a imagem de forma a otimizar o contraste e o brilho, o que resultou em uma segmentação realista do processo. O *plugin* de importação foi o *Bio Format* e o filtro automático de brilho e contraste foi aplicado na imagem.

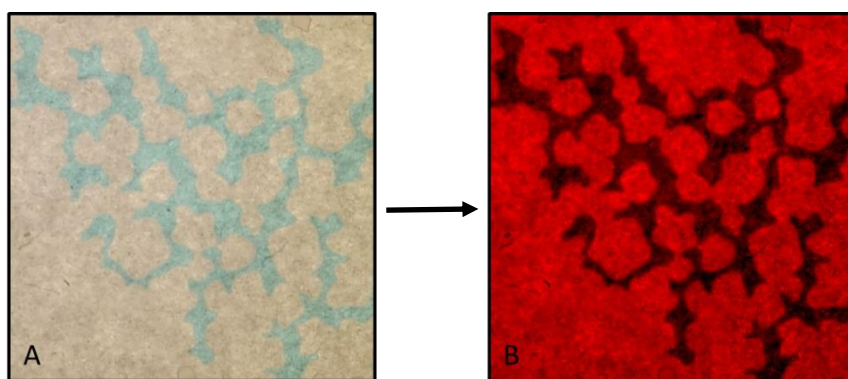


Figura A - 4. A) Imagem cortada com identificação da salmoura com corante azul. B) Imagem importada para o programa Image J, utilizando o *plugin* de importação Bio Format.

### Passo 4:

Concluída a importação, a imagem foi aberta no *plugin* de segmentação, *Trainable Weka Segmentation*. Essa segmentação é realizada através do treinamento do programa com a definição das duas áreas com cores distintas. De todos os recursos de segmentação

avaliados dentro do programa *Image J*, essa segmentação foi indubitavelmente a que apresentou o melhor resultado.

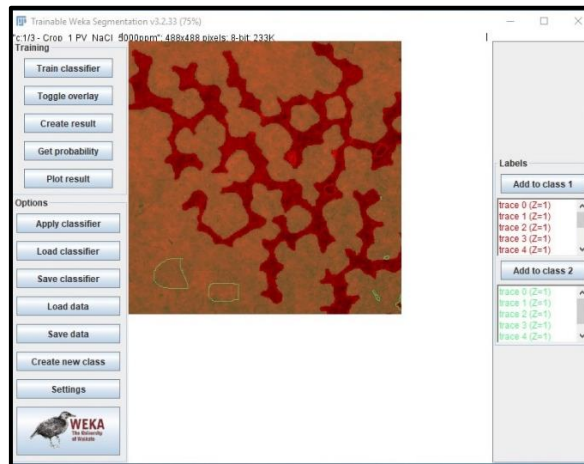


Figura A - 5. Treinamento do programa e definição das áreas com cores distintas, permitindo a segmentação correta do experimento, antes da geração do resultado final da segmentação.

#### **Passo 5:**

Após a definição das áreas de interesse a serem segmentadas, é preciso gerar a imagem final, clicando em “*Create Result*”. Assim, após o processamento, a imagem final é exposta e a partir dela, você pode calcular a importância das áreas dentro da imagem, calculando assim o volume de óleo recuperado em cada um dos volumes porosos injetados.

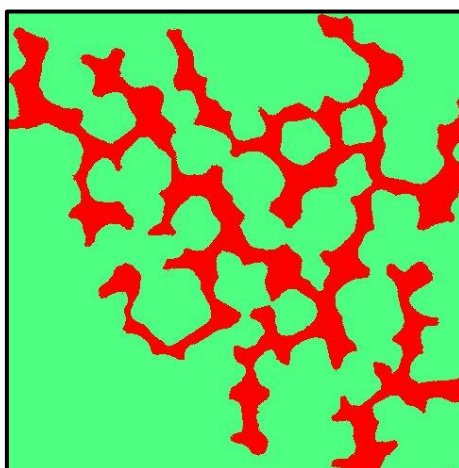
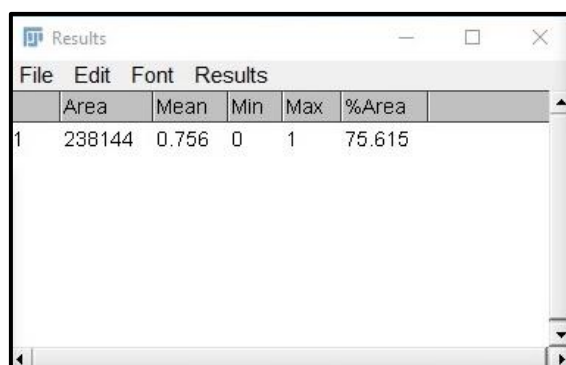


Figura A - 6. Resultado da segmentação efetuado pelo plugin de segmentação Trainable Weka Segmentation. a partir dessa imagem, é possível calcular a porcentagem de cada área de interesse e seus respectivos volumes.

**Passo 6:**

O passo final é a geração do resultado após a etapa de segmentação. Para isso, é preciso clicar na imagem, na aba *Analyze*, depois em *Measure* e assim a janela com os resultados será aberta. Onde a célula *%Area*, representa a área sem o fluido de injeção. Assim, o fator de recuperação de óleo pode ser calculado conforme descrito no capítulo 5.



The image shows a screenshot of a software window titled "Results". The window has a menu bar with "File", "Edit", "Font", and "Results". Below the menu bar is a table with the following data:

	Area	Mean	Min	Max	%Area
1	238144	0.756	0	1	75.615

Figura A - 7. Representação da aba com os resultados da segmentação.

# APÊNDICE B - TESTES DE TENSÃO INTERFACIAL DAS SALMOURAS

Para a realização dos experimentos, houve a necessidade de adicionar um corante na salmoura para criar o contraste de cores entre a fase óleo (transparente) e a fase da salmoura (corante azul). Foi utilizado um corante de base água da marca *ecoline*, referência azul celeste, conforme Figura B- 1. Entretanto, a adição desse componente poderia resultar em uma variação da tensão interfacial entre as fases, óleo e salmoura com corante. Sendo assim, foram realizados testes de tensão interfacial (IFT) através do goniômetro do laboratório de recuperação avançada de petróleo (LRAP).



Figura B- 1. Imagem da tinta base água da marca ECOLINE, referência azul celeste.

O teste consistiu na formação de uma gota do óleo mineral padrão, utilizado em todos os experimentos, dentro do meio de salmoura com corante e outro na salmoura pura, conforme representado nas Figuras: Figura B- 2, Figura B- 3 e Figura B- 4. Os resultados apontaram que não houve interferência do corante na interação entre as fases, e o valor de IFT pode ser considerado igual, conforme observado nas Figura B- 5 e Figura B- 6.

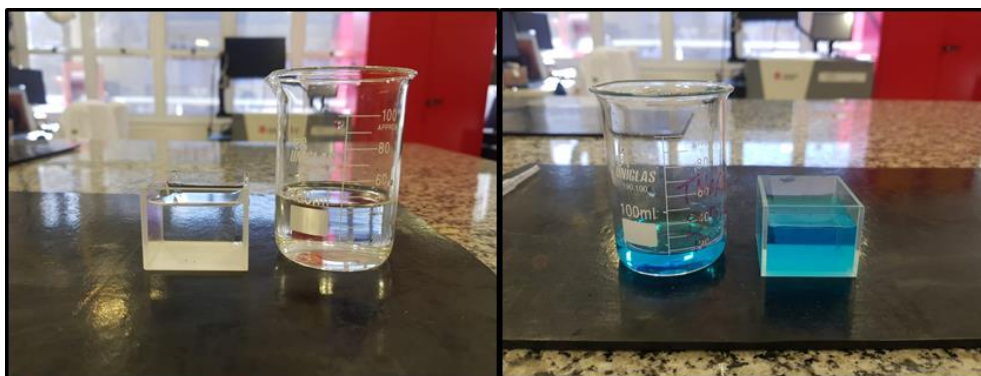


Figura B- 2. Imagem das salmouras testadas, a esquerda está a salmoura pura, sem corante e à direita está a salmoura com a adição do corante azul base água.

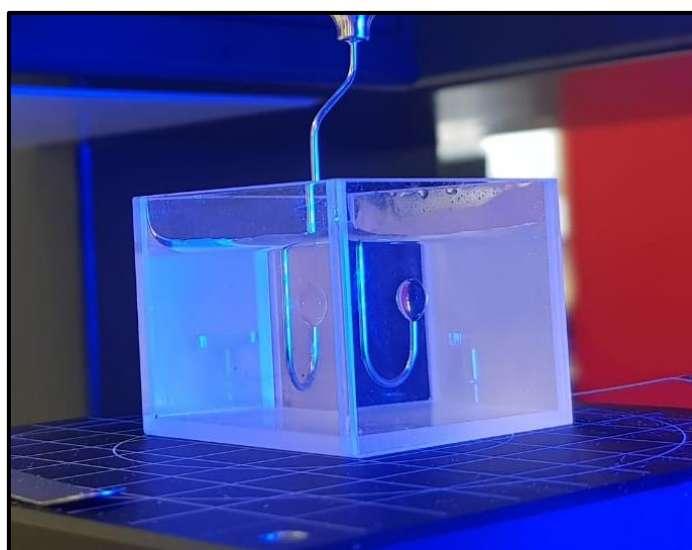


Figura B- 3. Imagem da gota de óleo no meio preenchido de salmoura pura, sem corante, durante o teste de IFT. Nota-se que a coloração da salmoura está azulada, mas isso se deve ao fato da luz utilizada no goniômetro ser azulada.

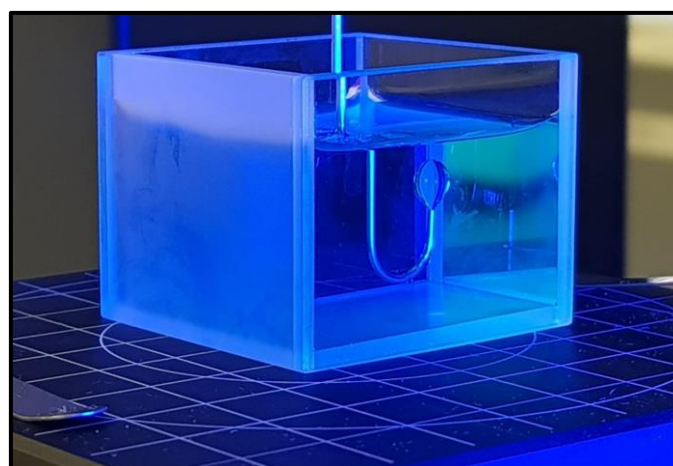


Figura B- 4. Imagem da gota de óleo no meio preenchido de salmoura com corante, durante o teste de IFT.

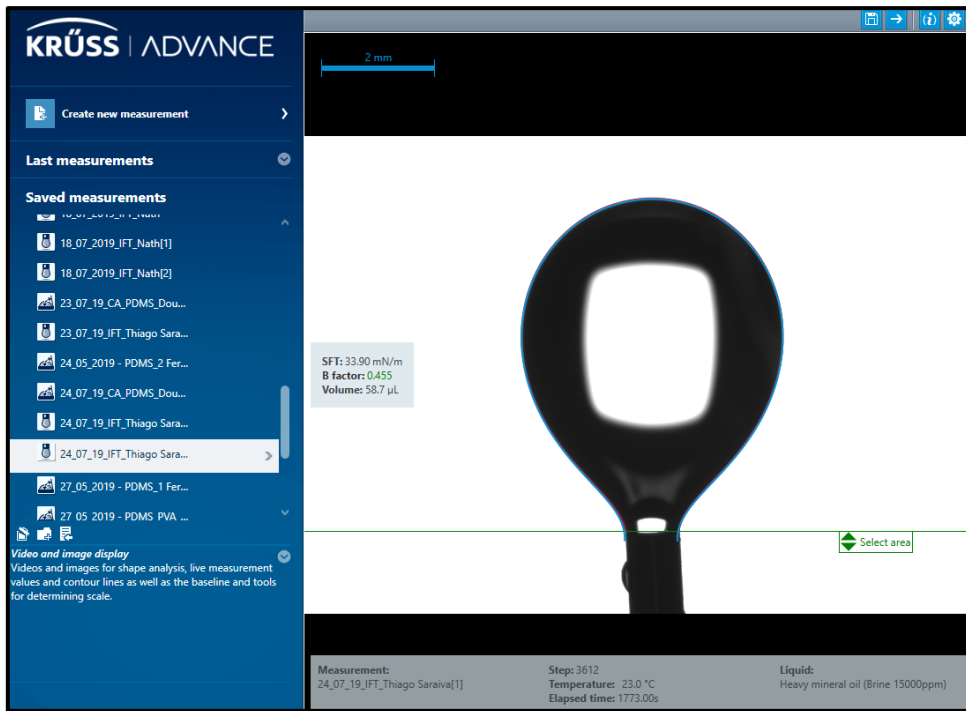


Figura B- 5. Teste de tensão interfacial da gota de óleo na salmoura com corante.

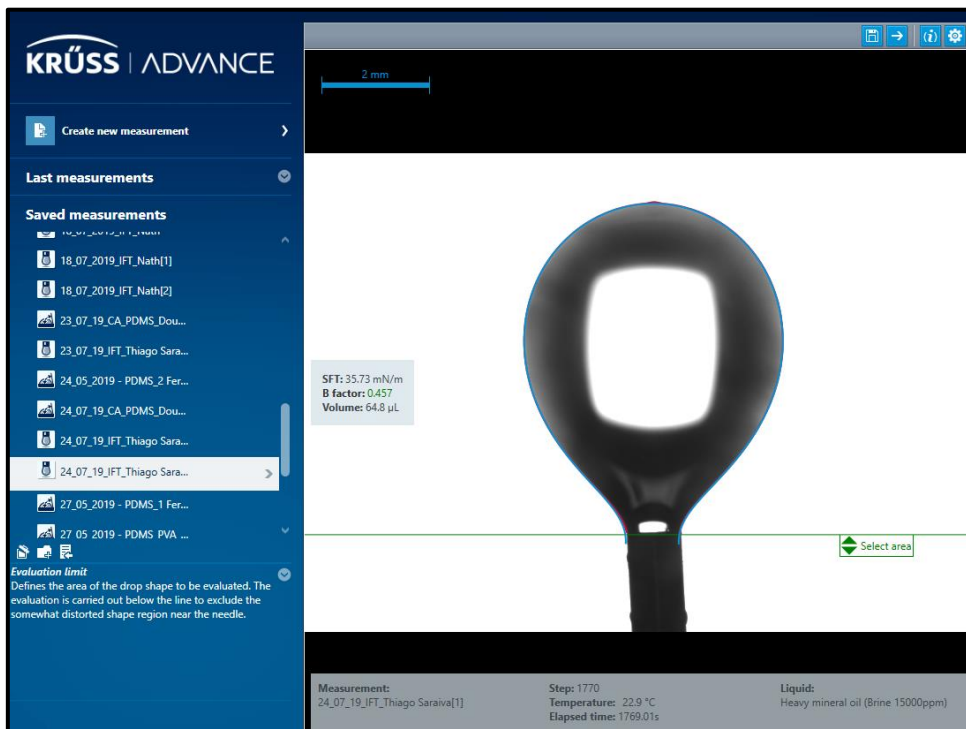


Figura B- 6. Teste de tensão interfacial da gota de óleo na salmoura sem corante.

# APÊNDICE C - TESTES DE MOLHABILIDADE

Os testes de molhabilidade foram descritos no ítem 3.8, e as imagens das medições estão demonstradas abaixo:

## 1- Salmouras de NaCl:

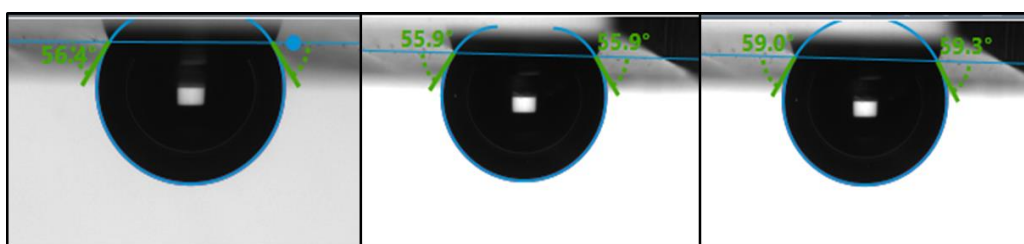


Figura C- 1. Medição em triplicata do ângulo de contato do óleo mineral padrão na superfície do PDMS, no meio preenchido de salmoura de NaCl, na concentração de 5.000 ppm.

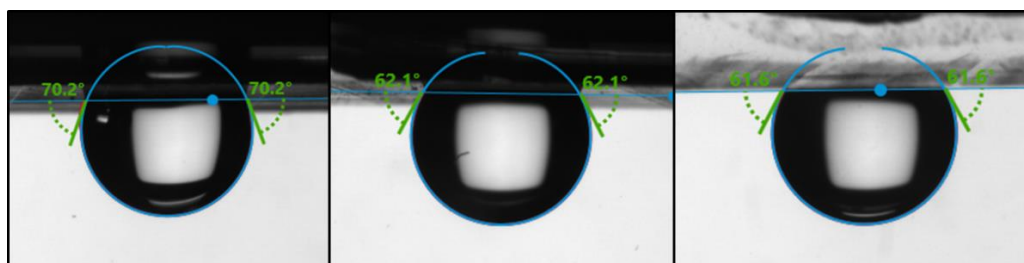


Figura C- 2. Medição em triplicata do ângulo de contato do óleo mineral padrão na superfície do PDMS, no meio preenchido de salmoura de NaCl, na concentração de 15.000 ppm.



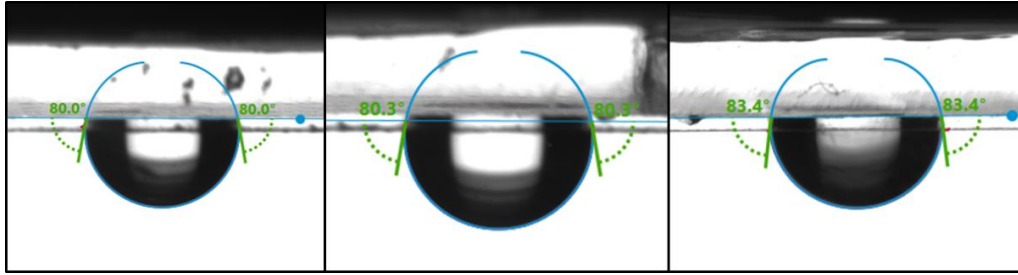


Figura C- 3. Medição em triplicata do ângulo de contato do óleo mineral padrão na superfície do PDMS, no meio preenchido de salmoura de NaCl, na concentração de 35.000 ppm.

## 2- Salmouras de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

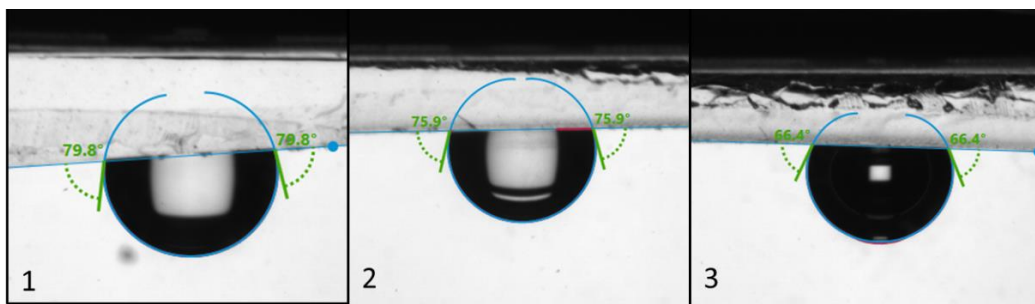


Figura C- 4. Medição em triplicata do ângulo de contato do óleo mineral padrão na superfície do PDMS, no meio preenchido de salmoura de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, na concentração de 5.000 ppm.

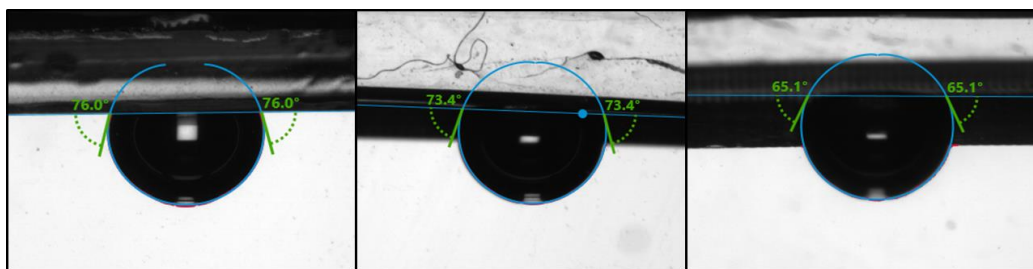


Figura C- 5. Medição em triplicata do ângulo de contato do óleo mineral padrão na superfície do PDMS, no meio preenchido de salmoura de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, na concentração de 15.000 ppm.

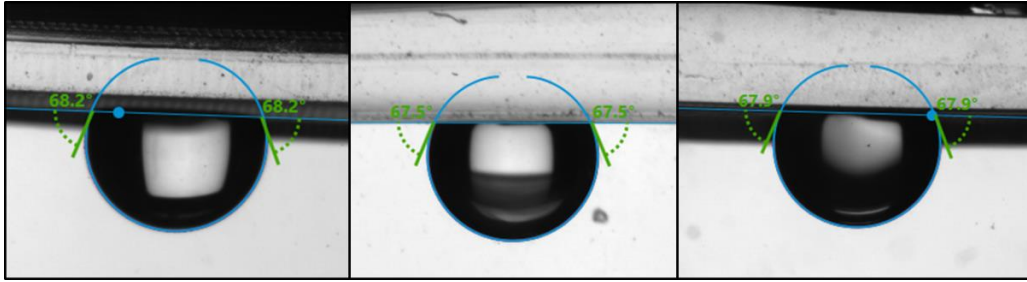


Figura C- 6. Medição em triplicata do ângulo de contato do óleo mineral padrão na superfície do PDMS, no meio preenchido de salmoura de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , na concentração de 35.000 ppm.

### 3- Salmouras de $\text{CaCl}_2$

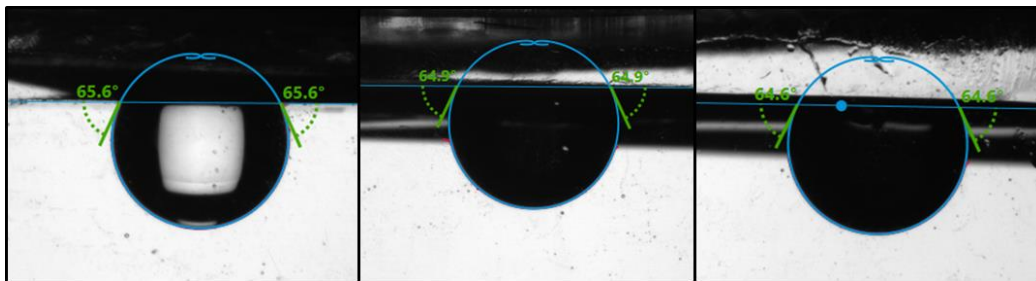


Figura C- 7. Medição em triplicata do ângulo de contato do óleo mineral padrão na superfície do PDMS, no meio preenchido de salmoura de  $\text{CaCl}_2$ , na concentração de 5.000 ppm.

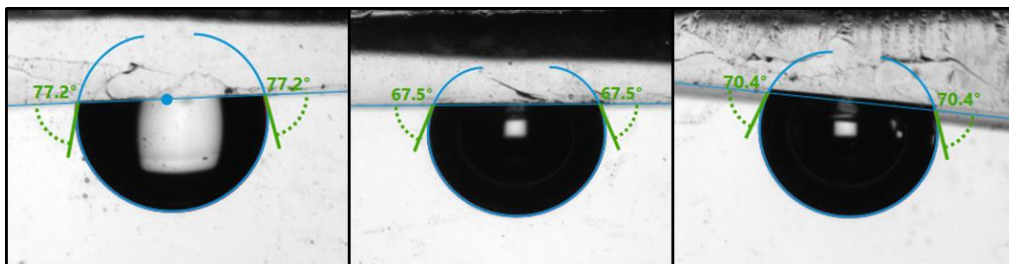


Figura C- 8. Medição em triplicata do ângulo de contato do óleo mineral padrão na superfície do PDMS, no meio preenchido de salmoura de  $\text{CaCl}_2$ , na concentração de 15.000 ppm.

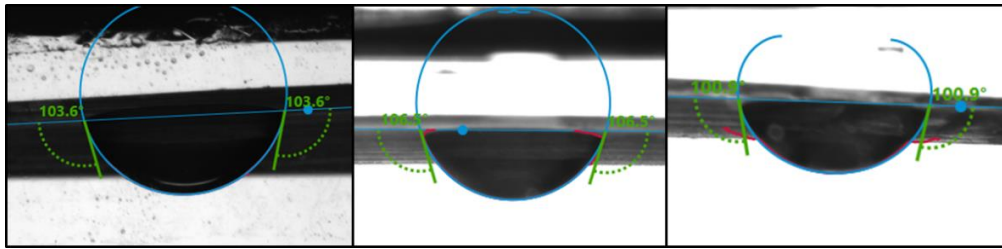


Figura C- 9. Medição em triplicata do ângulo de contato do óleo mineral padrão na superfície do PDMS, no meio preenchido de salmoura de  $\text{CaCl}_2$ , na concentração de 35.000 ppm.