

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

KÉSSYA JAYNE GONÇALVES DE ARAÚJO

ELABORAÇÃO DE MICROFLUIDOS DE CaO A PARTIR DA CONCHA DO
SURURU (*Mytella Charruana*) ENCONTRADO EM ALAGOAS, PARA APLICAÇÃO
EM RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO (EOR)

MACEIÓ-AL

2023

KÉSSYA JAYNE GONÇALVES DE ARAÚJO

ELABORAÇÃO DE MICROFLUIDOS DE CaO A PARTIR DA CONCHA DO
SURURU (*Mytella Charruana*) ENCONTRADO EM ALAGOAS, PARA APLICAÇÃO
EM RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO (EOR)

Dissertação apresentada ao programa de
pós-graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Alagoas, como
requisito para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Mendonça Tenório de
Magalhães Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. José Leandro da Silva Duarte

MACEIÓ-AL

2023

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Girlaine da Silva Santos – CRB-4 – 1127

A663e Araújo, Késsya Jayne Gonçalves de.
Elaboração de microfluidos de CaO a partir da concha do sururu (Mytella Charruana) encontrado em Alagoas, para aplicação em recuperação avançada de petróleo (EOR) / Késsya Jayne Gonçalves de Araújo. – 2024.
81 f. : il.

Orientador: Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira.
Coorientador: José Leandro da Silva Duarte.

Dissertação (em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas.
Centro de Tecnologia. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química.
Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 73- 81.

1. Recuperação avançada de petróleo. 2. Microfluidos. 3. Inundação por micropartículas. 4. Produção de CaO. 5. Mytella Charruana. I. Título.

CDU: 66.0 : 594.124 (813.5)

RESUMO

Duas preocupações permeiam o futuro próximo, meio ambiente e energia. Estima-se que a demanda global por energia deverá aumentar em 50% dentro dos próximos anos, assim como a demanda de produtos derivados do petróleo. No entanto, a disponibilidade de petróleo encontra-se em declínio, e as técnicas atuais conseguem recuperar entre 20 e 40% apenas, deste óleo nos reservatórios, atraindo grande interesse para tecnologias que possam melhorar o fator de recuperação. O processo de recuperação avançada de petróleo (Enhanced oil recovery - EOR), tem como objetivo aumentar a eficiência de deslocamento em níveis microscópico e macroscópico, utilizando métodos especiais que podem ser, químicos, térmicos ou biológicos, quando os convencionais demonstram um baixo fator de recuperação. Este trabalho tem como objetivo analisar a produção de microfluidos para utilização em EOR, aumentando o fator de recuperação em reservatórios maduros. Foram produzidos microfluidos utilizando micropartículas de óxido de cálcio oriundas de conchas de sururu, *Mytella Charruana*, provenientes de descarte irregular no estado de Alagoas, as quais foram dispostas nas concentrações de 0,5%, 0,1%, 0,05% m/v, em água destilada e água do mar, aplicada a técnica de dois passos para a produção, onde primeiro é produzido a nanopartícula em forma de pó e só após são dispersa no fluido base, nas concentrações necessárias. Os microfluidos produzidos foram avaliados em termos de composição superficial, avaliação de ângulo de contato, alteração de condutividade e eficiência de recuperação em um ensaio de inundação de meio poroso simulado. Os resultados indicaram principalmente alteração na molhabilidade do sistema na análise de ângulo de contato, por meio da avaliação da gota de microfluido em contato com a amostra de rocha saturada em óleo, foi observando também uma alteração da condutividade do fluido base. Para os resultados do teste de inundação do meio poroso, os microfluidos à base de água destilada apresentaram uma taxa de recuperação adicional de 8,34% e 14,59% nos melhores resultados para a concentração de 0,1 e 0,5% (m/v). Já para a água do mar, os melhores resultados foram de 7,12% e 15,85% nas concentrações de 0,05 e 0,1% (m/v).

Palavras-Chave: Recuperação avançada de petróleo, Microfluidos, inundação por micropartículas, Produção de CaO, *Mytella Charruana*.

ABSTRACT

Two concerns permeate the near future, environment and energy. It is estimated that the global demand for energy will increase by 50% within the next few years, as well as the demand for petroleum-derived products. However, the availability of oil is in decline, and current techniques can recover only between 20 and 40% of this oil in reservoirs, attracting great interest for technologies that can improve the recovery factor. The process of enhanced oil recovery (EOR) aims to increase displacement efficiency at microscopic and macroscopic levels, using special methods that can be chemical, thermal or biological, when conventional ones demonstrate a low recovery factor. This work aims to analyze the production of microfluids for use in EOR, increasing the recovery factor in mature reservoirs. Microfluids were produced using calcium oxide microparticles derived from sururu shells, *Mytella Charruana*, from irregular disposal in the state of Alagoas, which were arranged in concentrations of 0.5%, 0.1%, 0.05% m/v, in distilled water and seawater, applied a two-step technique for production, where the nanoparticle is first produced in powder form and only then dispersed in the base fluid, at the necessary concentrations. The produced microfluids were evaluated in terms of surface composition, contact angle evaluation, conductivity change and recovery efficiency in a simulated porous medium flooding test. The results mainly indicated a change in the wettability of the system in the contact angle analysis, through the evaluation of the microfluid droplet in contact with the oil-saturated rock sample, a change in the conductivity of the base fluid was also observed. For the results of the porous medium flooding test, the distilled water-based microfluids presented an additional recovery rate of 8.34% and 14.59% in the best results for the concentration of 0.1 and 0.5% (m/v). As for seawater, the best results were 7.12% and 15.85% at concentrations of 0.05 and 0.1% (m/v).

Keywords: Advanced oil recovery, Microfluidics, microparticle flooding, CaO production, *Mytella Charruana*

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a estrelinha mais brilhante lá no céu, **LARA**, uma breve passagem por esta terra, cheia de amor e alegria. Partindo durante a finalização deste trabalho, achei que não teria forças para continuar, mas **DEUS** me deu forças e hoje dedico ele a você. Madrinha Te Amarará para sempre!*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, o autor de toda a minha trajetória, pelo seu infinito amor e misericórdia.

Aos professores, Dr. Leonardo Oliveira e Dr. Leandro Duarte, pela orientação deste trabalho, sempre com muita atenção e empatia com todos.

Em especial a Prof. Dra. Carmem Lucia Zanta e prof. Dr. Josealdo Tonholo, por nos acolher em seu espaço de braços abertos, LEAP, possibilitando a realização desta pesquisa e de tantas outras.

Ao Prof. Dr. Vanderson Bernado por todos os conselhos, dicas e ajuda durante essa jornada.

A minha família, principalmente meus pais, Jair e Margarida, que sempre acreditaram na mudança por meio do estudo e da educação. Que me apoiam e torcem por mim.

Ao meu querido Noivo Glauciano, por todo suporte, ajuda e companheirismo, sempre acreditando em mim e me impulsionando.

As queridas amigas do LABMARE, Kaline, Alice, Claudiana, e todos que fazem parte do laboratório, que tornaram os momentos de pesquisa mais alegres e divertidos, e por toda força transmitida. Vocês ficaram guardadas no coração.

Aos laboratórios parceiros, pelo apoio através da realização das análises necessárias. São eles; Laboratório de microtecnologia aplicadas, instituto de física pela realização do ângulo de contato, ao Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais Grupo de Óptica e Nanoscopia, pela realização da análise de microscopia eletrônica de varredura. E em especial aos técnicos Alysson Nogueira e Ana Rúbia pela prestatividade.

A CAPES pela ajuda financeira por meio da bolsa que me ajudou a manter moradia em Maceió e a realização da pesquisa.

Ao PPGEQ – UFAL.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: REPRESENTAÇÃO DE UM RESERVATÓRIO CONVENCIONAL E FORMA DE ARMAZENAMENTO DO PETRÓLEO NO ESPAÇO POROSO DA ROCHA.	21
FIGURA 2: MÉTODOS DE RETENÇÃO(FALHAS) DE HIDROCARBONETOS NO SOLO	22
FIGURA 3: SEÇÃO TRANSVERSAL DE UMA AMOSTRA DE ROCHA.	23
FIGURA 4: FASES DE VIDA DE UM CAMPO DE PETRÓLEO.....	24
FIGURA 5: SISTEMA DE EXTRAÇÃO DE PETRÓLEO COM POÇOS PRODUTORES.	26
FIGURA 6: SISTEMA DE EXTRAÇÃO DE PETRÓLEO COM POÇOS PRODUTORES E INJETORES.....	28
FIGURA 7: ESTATÍSTICAS DE PUBLICAÇÕES SOBRE ÁREAS DE APLICAÇÕES DE NANOMATERIAIS.	35
FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO DA ATUAÇÃO DE FORÇAS EM UMA GOTA, FORMANDO A TENSÃO SUPERFICIAL. ...	42
FIGURA 9: MECANISMO DE ALTERAÇÃO DA MOLHABILIDADE NO SISTEMA COM NANOFLUIDOS.....	43
FIGURA 10: MECANISMO DE INTERAÇÃO NANOPARTÍCULAS E SUPERFÍCIE OLEOSA.	44
FIGURA 11: IMAGEM CAPTURADA PARA ANÁLISE DE ÂNGULO DE CONTATO.....	45
FIGURA 12: CONCHAS DE SURURU IN-NATURA, APÓS LAVAGEM.	47
FIGURA 13: (A) CONCHAS APÓS TRITURAÇÃO; (B) CONCHAS APÓS MOAGEM MANUAL E CALCINAÇÃO 400°C; (C) PÓ DE CONCHAS APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 850°C, COM ÓXIDO DE CÁLCIO FORMADO.....	48
FIGURA 14: ANÁLISE DE ÂNGULO DE CONTATO EM CURSO NO TENSÍMETRO ÓPTICO.	51
FIGURA 15: ESQUEMA DE INUNDAÇÃO NO MEIO POROSO.	52
FIGURA 16: FOTO DO SISTEMA EM OPERAÇÃO.	53
FIGURA 17: PROVETAS COM O FLUIDO RECUPERADO DA COLUNA.....	53
FIGURA 18: DIFRATOGRAMA DRX DAS PARTÍCULAS EM PÓ DE CAO.....	56
FIGURA 19: ESPECTRO FTIR DA AMOSTRA DE CAO CALCINADA A 850°C.....	57
FIGURA 20: IMAGENS MEV DE CAO CALCINADO A 850° COM APROXIMAÇÃO DE (A)45x; (B)500x; (C)2000x; (D)5000x.	58
FIGURA 21: IMAGENS MEV PARTÍCULAS DISPERSAS APÓS PROCESSO DE AGITAÇÃO ULTRASSÔNICA. APROXIMAÇÕES DE (A) 2000x; (B)6000x; (C)7000x; (D)7000X; (E)12000x	59
FIGURA 22: MICROSCOPIA ÓTICA PARA AVALIAÇÃO DA DISPERSÃO DE PARTÍCULAS EM UMA GOTA DE MICROFLUIDO.....	60
FIGURA 23: ÂNGULO DE CONTATO DA GOTA DE MICROFLUIDOS A BASE DE ÁGUA DESTILADA NAS PROPORÇÕES. (A)0,05% (B)0,1% (C)0,5% (M/V), DE MICROFLUIDOS DE CAO. NA SUPERFÍCIE DE UMA ROCHA SATURADA DE ÓLEO.....	61
FIGURA 24: ÂNGULO DE CONTATO DA GOTA DE MICROFLUIDOS A BASE DE ÁGUA DO MAR, NA SUPERFÍCIE DE UMA AMOSTRA DE ROCHA SATURADA COM ÓLEO. NAS SEGUINTE PROPORÇÕES: (D)0,05%. (E)0,1%. (F)0,5% EM PESO.	62
FIGURA 25: ÂNGULO DE CONTATO ÓLEO-ROCHA-ÁGUA. (G) ÁGUA DESTILADA; (H) ÁGUA DO MAR.	62
FIGURA 26: GRÁFICOS DE ÂNGULO DE CONTATO X TEMPO, PARA MICROFLUIDOS A BASE DE ÁGUA DESTILADA. (A)0,05%; (B)0,1%; (C)0,5%.....	63

FIGURA 27: GRÁFICOS DE ÂNGULO DE CONTATO X TEMPO, PARA MICROFLUIDOS A BASE DE ÁGUA DO MAR. (D)0,05%; (E)0,1%; (F) 0,5%.....	63
FIGURA 28: OBSERVAÇÃO DA ESTABILIDADE DOS MICROFLUIDOS A BASE DE ÁGUA DESTILADA. (A)CONCENTRAÇÕES 0,05; 0,1;0,5% (M/M); (B) LOGO PÓS AGITAÇÃO; (C) APÓS 2H EM REPOUSO.	65
FIGURA 29: MICROFLUIDOS A BASE DE ÁGUA DO MAR LOGO APÓS AGITAÇÃO.....	65

LISTAS DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1: PANORAMA ENERGÉTICO MUNDIAL	25
GRÁFICO 2: GRÁFICO DA ESTATÍSTICA DE PUBLICAÇÕES REFERENTES A NANOPARTICULAS NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO.....	37
GRÁFICO 3: GRÁFICO DE TURBIDEZ X TEMPO PARA AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE DOS MICROFLUIDOS A BASE DE ÁGUA DESTILADA.	66
GRÁFICO 4: GRÁFICO TURBIDEZ X TEMPO, PARA AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE MICROFLUIDOS A BASE DE ÁGUA DO MAR	66
GRÁFICO 5: – RESULTADOS DA ANÁLISE DE CONDUTIVIDADE.	67

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CLASSIFICAÇÃO DA ROCHA DE ACORDO COM SEU VALOR DE PERMEABILIDADE...	23
TABELA 2: PROPRIEDADES DO PETRÓLEO UTILIZADO	52
TABELA 3: TAXA DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO COM FLUIDOS A BASE DE ÁGUA DESTILADA	69
TABELA 4: TAXA DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO COM FLUIDOS A BASE DE ÁGUA DO MAR.	69
TABELA 5: COMPARAÇÃO ENTRE TRABALHOS ANTERIORES DISPONÍVEIS NA LITERATURA E TRABALHOS ATUAIS.....	70

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS	16
3.	ASPECTOS TEÓRICOS	17
3.1.	RESÍDUOS DAS ATIVIDADES PESQUEIRA DE MEXILHÕES (<i>MYTELLA CHARRUANA</i>).....	17
3.2.	MICROFLUIDOS E SUSPENSÕES COLOIDAIS.....	19
3.3.	RESERVATÓRIO DE PETRÓLEO	20
3.3.1.	PROPRIEDADES DA ROCHA RESERVATÓRIO	22
3.4.	EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO	24
3.5.	RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO	25
3.6.	MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO	26
3.6.1.	RECUPERAÇÃO PRIMÁRIA	26
3.6.2.	RECUPERAÇÃO SECUNDÁRIA	27
3.7.	RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO (ENHANCED OIL RECOVERY - EOR)	28
3.7.1.	MÉTODOS MISCÍVEIS	30
3.7.2.	MÉTODOS TÉRMICOS	31
3.7.3.	MÉTODOS QUÍMICOS.....	31
3.7.4.	MÉTODOS MICROBIANOS	32
3.8.	FATOR DE RECUPERAÇÃO	33
3.9.	NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA.....	34
3.10.	NANOTECNOLOGIA NA RECUPERAÇÃO APRIMORADA DE PETRÓLEO	36
3.11.	PROPRIEDADES DOS NANOFLUIDOS	38
3.11.1.	MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE NANOFLUIDO.....	38
3.11.2.	ESTABILIDADE DOS NANOFLUIDOS	40
3.11.3.	TENSÃO SUPERFICIAL.....	41
3.11.4.	MOLHABILIDADE	42
3.11.5.	ÂNGULO DE CONTATO	44
3.12.	PERSPECTIVAS	45

4. METODOLOGIA	47
4.1 PRODUÇÃO DE MICROPARTICULAS À PARTIR DA CONCHA DE SURURU	47
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MICROPARTICULAS DE ÓXIDO DE CÁLCIO	48
4.3 PRODUÇÃO DE MICROFLUIDOS	49
4.4 ANÁLISE DE ESTABILIDADE DOS MICROFLUIDOS	50
4.5 TESTE DE ÂNGULO DE CONTATO.....	50
4.6. AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE	51
4.7 ENSAIO DE INUNDAÇÃO DO MEIO POROSO E AVALIAÇÃO DA TAXA DE RECUPERAÇÃO.....	51
4.8. CALCULO DE POROSIDADE DO MEIO	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA NANOPARTÍCULA	55
5.1.1 CALCINAÇÃO	55
5.1.2 ANÁLISE DE DRX.....	55
5.1.3 ANÁLISE DE FTIR	56
5.1.4 ANÁLISE DE MEV E MICROSCOPIA ÓTICA	57
5.2 ÂNGULO DE CONTATO	60
5.3 ESTABILIDADE	64
5.4 CONDUTIVIDADE	66
5.5 TAXA DE RECUPERAÇÃO NO ENSAIO DE INUNDAÇÃO DO MEIO POROSO	67
5.5.1. CARACTERIZAÇÃO DO LEITO	67
5.5.2. ENSAIO DE INUNDAÇÃO DO MEIO POROSO	68
6. CONCLUSÕES	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1. INTRODUÇÃO

Estima-se que a demanda global por energia deverá aumentar ao decorrer dos próximos anos, assim como a demanda de produtos derivados do petróleo. No entanto, a disponibilidade de petróleo encontra-se em declínio, e as técnicas atuais conseguem recuperar apenas entre 20 e 40% deste óleo nos reservatórios, deixando para trás mais de 60% do petróleo disponível. Com isto, tecnologias que possam melhorar o fator de recuperação destes reservatórios têm atraído grande interesse (HAYAVI, KAZEMZADEHF e RIAZI, 2022). O que resultou no desenvolvimento de novos métodos, conhecidos como recuperação avançada de petróleo ou EOR – do inglês Enhanced Oil Recovery, e são utilizados quando os mecanismos convencionais já não são mais suficientes (SUN, YANG e SHI, 2020) (LASHARI e GANAT, 2020).

A baixa recuperação de petróleo se dá pelo aprisionamento do óleo residual existente nos reservatórios, retido decorrente da ação de forças capilares que são determinadas pelas atividades interfaciais entre a rocha o óleo e o fluido injetado (DENG, TARIQ, *et al.*, 2021). Os mecanismos primários de produção em reservatórios, baseiam-se no esgotamento natural de energia da reserva, devido as diferenças de pressões existentes e a dissipação da mesma durante o processo de extração (ROSA, CARVALHO e XAVIER, 2006). Já os secundários utilizam meios de suplementação da energia primária, que incluem injeção de água, injeção de gás, e etc. (AGI, JUNIN, *et al.*, 2022). Os processos de EOR são diferentes e se caracterizam pelo uso da alteração da molhabilidade, redução da tensão interfacial (IFT) fluido/fluido, redução da viscosidade e mecanismos relacionados as interações entre a rocha e os fluidos (RASHID, KALANTARIASL, *et al.*, 2021).

A nanotecnologia tem avançado significativamente e atraído interesse de uma gama de indústrias, uma delas é a de petróleo. Possuindo o efeito de alterar a molhabilidade e reduzir a tensão interfacial, as nanopartículas apresentam grande potencial de aumentar a recuperação de petróleo. (AFOLABI e YUSUF, 2019) (MITTAL, 2022). O termo nanotecnologia é a aplicação da nanociência que refere-se ao estudo de sistemas manipuláveis em escala nanométrica, ou seja, de tamanho que não exceda 100 nm em pelo menos uma das dimensões (SUN, YANG e SHI, 2020).

Os nanofluidos são produzidos com nanopartículas dispersas em um meio líquido que pode ser, água, etanol, diesel e salmoura (GBADAMOSI, JUNIN, *et al.*, 2019).

Suspensões de partículas nanodimensionais têm a vantagem de aumento da estabilidade na sedimentação, melhoria das propriedades térmica, óptica, de tensão-deformação, elétrica, reológicas e magnéticas. Assim, as propriedades dos nanofluidos podem exceder as propriedades dos fluidos convencionais (MITTAL, 2022). Estudos publicados recentemente referentes a utilização de nanofluidos, têm demonstrado que é possível utilizar nanopartículas no processo de EOR. Os resultados mostram um aumento da taxa de recuperação de cerca de 11% após a inundação (TALEB, SAGALA e ET.AL, 2021) (AFOLABI e YUSUF, 2019). Algumas nanopartículas são econômicas e ecológicas e as nanopartículas a base de carbono e nanopartículas a base de lipídios, e óxidos, como nanotubos de carbono, grafeno, TiO_2 , SiO_2 , etc. ajudam a reduzir a tensão interfacial e melhorar a recuperação do petróleo (SICAR, RAYAVARAPU e ET.AL, 2022) .

O uso de nanofluidos na EOR, influencia em propriedades significativas como diminuição da viscosidade do óleo, aumento da densidade do fluido injetado, alteração da molhabilidade, redução da tensão interfacial e tensão superficial entre os dois líquidos (OLAYIWOLA e DEJAM, 2019). As partículas presentes nestes fluidos agem formando um filme de cunha a baixo das gotas de óleo, gerando uma pressão de disjunção o que causa a separação do filme de óleo da superfície da rocha. Essa pressão de disjunção é influenciada pelo tamanho e concentração das partículas, assim como pela salinidade da solução. (WANG, YOU, *et al.*, 2023) (LIM e WASAN, 2017).

A alternativa apresentada neste trabalho, para produção de óxido de cálcio (CaO) por meio de fontes ecológicas, se deu por meio da observação das necessidades ambientais da região e o potencial apresentado pelas conchas de sururu (*Mytella Charruana*), que possuem uma alta concentração de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) que pode ser convertido em óxido de cálcio (KHOSHRAFTAR e GHAEMI, 2023), e suprem o atual interesse industrial por materiais de fontes renováveis, possibilitando a mitigação de problemas sociais e econômicos.

As conchas de sururu são um problema social e ambiental do estado de Alagoas, principalmente na cidade de Maceió na orla lagunar, onde há grande concentração de pescadores desses mariscos. Muitas vezes, após a separação do

marisco da casca desses moluscos, as cascas são jogadas em meio a rua na orla lagunar de forma irregular, ou em contêiner que vão para aterros sanitários. Gerando impactos ambientais e sanitários.

Desse modo, este trabalho busca viabilizar a produção de fluidos com micropartículas em suspensão, intitulados de microfluidos, onde há partículas de tamanhos variando entre nanômetros a micrometros, produzidos a partir do óxido de cálcio (CaO) oriundos das conchas de mariscos em função do beneficiamento da estrutura social de Alagoas e da indústria petrolífera emergente local. Para a avaliação do potencial de recuperação de petróleo, deste modo, foram realizadas caracterizações das partículas, testes de ângulo de contato em rochas carbonáticas, avaliação de estabilidade, e ensaios preliminares de inundação de um meio poroso simulado.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir e testar a viabilidade técnica de microfluidos de CaO oriundos de conchas de sururu (*Mytella Charruana*), para o uso no processo de recuperação avançada de petróleo.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Produzir micropartículas de CaO derivada de conchas de sururu;
- Caracterizar as micropartículas por meio de Difração de Raio-x (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Produzir microfluidos de Óxido de Cálcio (CaO);
- Caracterizar os microfluidos avaliando estabilidade e ângulo de contato.
- Avaliar efeito da concentração de micropartículas no fluido;
- Avaliar o potencial de recuperação em um sistema poroso simulado;
- Realizar uma análise comparativa dos parâmetros obtidos de microfluidos relacionados a nanofluidos presentes na literatura.

3. ASPECTOS TEÓRICOS

3.1. RESÍDUOS DAS ATIVIDADES PESQUEIRA DE MEXILHÕES (*Mytella Charruana*)

A pesca de moluscos é uma atividade cotidiana no litoral alagoano, sendo uma das principais fontes de renda e de subsistência para muitas famílias que vivem na região pesqueira em volta do complexo estuário lagunar Mundaú e Manguaba (SANTOS e SAMPAIO, 2013).

Segundo os últimos dados divulgados sobre a pesca de moluscos em Alagoas, divulgados no ano de 2008, a pesquisa foi realizada por uma parceria do governo do estado de alagoas e a agência espanhola de cooperação internacional para o desenvolvimento (AECID), o maçonim foi a espécie mais capturada com 317,4 toneladas, seguida pela de sururu 217,9 toneladas e pela ostra 95,8 toneladas (NASCIMENTO e ARAUJO, 2021)

Durante a separação do marisco das conchas, é onde surge a problemática desta atividade, pois essas conchas são geralmente descartadas em containers de lixo comum ou deixados de maneira irregular no entorno do complexo lagunar, resultando em impactos sanitários e ambientais (MOTTOLA, SCHORK e AL, 2020).

Essas conchas são resíduos provenientes do consumo de moluscos e o cultivo desses organismos é a maricultura. De toda a quantidade de marisco produzida, apenas 20% é consumida na forma alimentar, sendo 80% constituída de casca onde 95% é composta de carbonato de cálcio (HAMESTER, BECKER, 2010).

Esses resíduos são um problema ambiental para as regiões produtoras, pois o depósito inadequado deles pode acarretar diversos problemas como o assoreamento de bacias, já que muitas vezes as conchas são descartadas no mar. Quando as conchas são descartadas em terrenos baldios, ocorre a infestação de roedores e insetos, facilitando a disseminação de doenças (boicko,achar, 2004).

A primeira etapa da cadeia produtiva do sururu, consiste na extração do molusco da lagoa, onde por dia são recolhidos em média 18 latas de 20 litros contendo sururu inteiros, os sururus são então pré-lavados no mesmo local da extração, para isso os pescadores colocam água da lagoa dentro das canoas e fazem movimentos que

empurram toda a massa de lama que envolvem os mariscos, removendo assim a lama aderida as conchas. Ao chegar a costa os sururus são retirados dos barcos e lavados novamente para então serem encaminhados para as mulheres marisqueiras que realizam o processo de despincagem que é onde retiram o órgão de fixação do sururu, e devolvem os mariscos para os pescadores que dão continuidade ao processo de limpeza. A última etapa da limpeza é a separação do marisco da sua concha, para isso o sururu passa por um processo de pré-cozimento, onde as conchas se abrem por conta do vapor e se desprendem do file do molusco. Por último os sururus são peneirados para melhor separar o file que será comercializado, da concha que será descartada (NASCIMENTO e ARAUJO, 2021) (TAMANO, LIMA, *et al.*, 2015).

De acordo com Tamano et al. (2020) durante os anos de 2000 a 2009 em Alagoas foram explorados 2.026.270 kg de sururu, que resultaram em 1.136.737 kg de carne e 889.532 kg de resíduos (conchas). Em nível nacional, no período de 2007 a 2011, foram explorados 9.814.000 kg de sururus, resultando em 5.505.654 kg de carne, 4.308.346 kg de conchas (resíduos).

Na literatura, não há relatos das conchas de mariscos serem usadas como nanopartículas em fluido de injeção para recuperação avançada de petróleo. Porém, existem alguns estudos que já evidenciavam que sua composição é rica em carbonato de cálcio que já é uma substância conhecida na utilização em Nanofluidos para EOR. As conchas dos mexilhões também foram utilizadas em outras áreas de estudo como os compósitos para a construção civil, cerâmicas e até mesmo suplemento alimentar. (BOICKO, ACHAR, 2004; VIANA, 2021; NASCIMENTO, 2021)

A extração do carbonato de cálcio na natureza causa diversos problemas ambientais, como o desmatamento, visto que a vegetação é retirada de acordo com o andamento da exploração, assoreamento nos leitos dos rios, lançamento de resíduos nas encostas, entre outros (OLIVEIRA et al., 2018b). Com isso, alguns segmentos industriais têm se esforçado para formular produtos ambientalmente amigáveis. Sendo a conchas dos mariscos uma ótima alternativa para a obtenção de carbonato de cálcio, uma vez que o uso de aditivos com importante significado ecológico é bem visto.

3.2. MICROFLUIDOS E SUSPENSÕES COLOIDAIS.

Em química, coloides (ou sistemas coloidais ou ainda suspensões coloidais) são sistemas nos quais um ou mais componentes apresentam pelo menos uma das suas dimensões dentro do intervalo de 1nm a 1 μ m (SHAW, 1975), ou seja, refere-se a sistemas contendo tanto moléculas grandes como partículas pequenas. Os fluidos com partículas em suspensão também são conhecidos como microfluidos e são constantemente estudados na área de microfluídica.

Os microfluidos, fluidos com partículas maiores que 100nm, são frequentemente estudados para utilização em fluidos de perfuração, e nanofluidos, fluidos com partículas entre 1 a 100nm, estudados como método de recuperação avançada. No entanto, YUE, ZHU, 2018, estudou o comportamento experimental da injeção microfluidos, que são fluidos com tamanhos de partículas variados entre alguns micrometros e nanômetros, para recuperação avançada, obtendo uma visualização do mecanismo de ação das micropartículas dentro dos poros, onde foi possível observar que durante a injeção as partículas fluem lentamente e se reúnem nos canais de poros relativamente grandes, enquanto há a migração rápida de partículas de polímero com deformação em canais de poros relativamente pequenos, o que resultou no subsequente desvio do fluido de injeção e aumento do volume varrido.

ZHU, MA e HAN, 2021, estudou o comportamento teórico de um sistema de dispersão microparticulado, para o aumento da recuperação de óleo em processos de EOR de reservatórios de baixa permeabilidade. As nano-micropartículas injetadas bloquearam poros grandes, mas não os poros pequenos e sob certas condições, o sistema de dispersão de nano-micropartículas expande o volume varrido através do mecanismo de entupimento temporário, desvio de fluxo de líquido e convergência de gotículas de óleo em reservatórios de baixa permeabilidade de matriz fraturada e pós a injeção, os poços de petróleo afetados alcançaram resultados notáveis, e os testes subsequentes de área de multi-poços revelaram uma regularidade. Isso implica que a técnica pode ser aplicada também, em reservatórios de baixa permeabilidade de matriz de fraturada. Também foi possível observar uma redução a permeabilidade do reservatório, aumenando a pressão de injeção, diminuiu o volume de injeção de água, tornou o perfil longitudinal de absorção de água mais uniforme e diminuiu o teor de água.

ZHAO, PU, *et al.*, 2019, estudou a migração de microesferas poliméricas em meio poroso para utilização em EOR; obtendo resultados favoráveis para o aumento da recuperação de óleo e compatíveis com os encontrados por ZHU(2021) e YUE (2018).

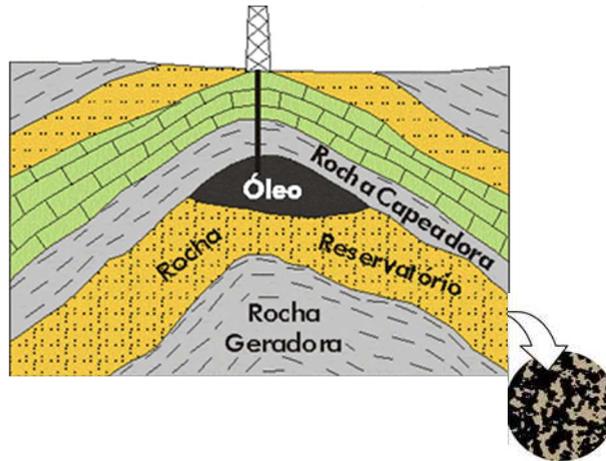
3.3. RESERVATÓRIO DE PETRÓLEO

O que diferencia um reservatório de petróleo dos demais tipos de reservatório é sua forma física. Enquanto reservatórios comuns possuem um espaço interno amplo e livre no qual se deposita os líquidos, o reservatório de petróleo é um bloco aparentemente maciço de rocha, com pequenos espaços porosos onde se armazena o petróleo, seguido por uma série de rochas de diferentes tipos que complementam o sistema do reservatório.

Os reservatórios são constituídos por camadas de rochas diferentes, cada uma tendo uma função dentro da estrutura como ilustra a Figura 1. Existindo assim, as *Rochas geradoras* onde a matéria orgânica se depositará e assim se transformará em petróleo. Esses hidrocarbonetos ao serem formados, ascendem para a *Rocha Reservatório*, no entanto, até serem armazenados passam por uma série de armadilhas petrolíferas que podem gerar seu encarceramento, dependendo do tipo de rocha (permeáveis e impermeáveis) e das estruturas existentes (falhas, domas salinos, dobras). As armadilhas petrolíferas são, geralmente, constituídas por uma rocha porosa coberta por uma rocha impermeável. Sempre que uma armadilha fica preenchida por hidrocarbonetos passa-se a chamar um jazigo petrolífero ou jazida petrolífera. (AHMED, 2001)

A não contenção do petróleo em sua migração permitirá seu percurso continuado em busca de zonas de menor pressão até se perder através de oxidação e degradação bacteriana na superfície. Para que isto não ocorra, existe uma barreira na parte superior do reservatório que é conhecida como *Rocha Selante*, cuja característica é sua baixa permeabilidade, há dois tipos de rochas selantes por excelência: os folhetos e os evaporitos (THOMAS, 2001).

Figura 1: Representação de um reservatório convencional e forma de armazenamento do petróleo no espaço poroso da rocha.

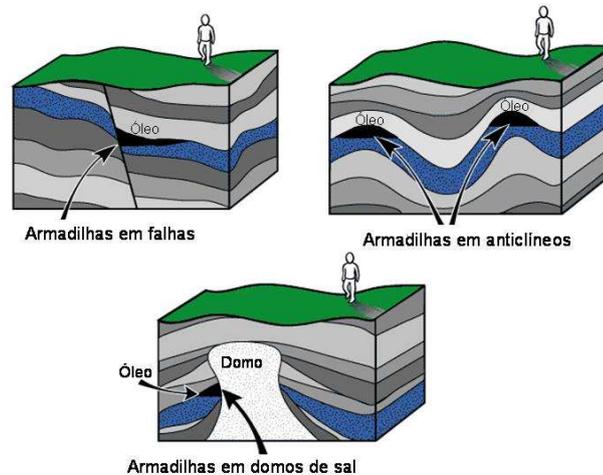


Fonte: Adaptada de Petrogás News, W. Texeira et.al. 2000.

Estes reservatórios são compostos por milhares de metros cúbicos de rocha e podem ser encontrados desde algumas centenas até alguns milhares de metros abaixo da superfície. As Rocha-reservatório são todas as rochas sedimentares essencialmente dotadas de porosidade intergranular (entre os grãos), geralmente sendo arenitos e calcarenitos, e algumas rochas como os folhetos e carbonatos, porosos, porém impermeáveis, podem se tornar reservatórios quando se apresentam naturalmente fraturados (THOMAS, 2001).

A Figura 2, retrata algumas diferentes formas de retenção dos hidrocarbonetos no reservatório devido as falhas no percurso de migração e sua configuração. As falhas ou armadilhas, detêm os maiores volumes de petróleo de uma bacia e são formadas naturalmente em resposta aos esforços e deformação da crosta terrestre.

Figura 2: Métodos de retenção(falhas) de hidrocarbonetos no solo



Fonte: Adaptada de (EDISCIPLINAS.USP).

As falhas podem ter um papel importante na formação das armadilhas, seja fornecendo um fecho ou servindo como via de escoamento para os hidrocarbonetos. Elas também atuam como barreiras de topo, laterais ou de base, ao aproximar rochas impermeáveis com rochas reservatório (FU, SU, *et al.*, 2023).

3.3.1. Propriedades da Rocha reservatório

Os principais conceitos relacionados a rocha reservatório são os de poros, porosidade e permeabilidade.

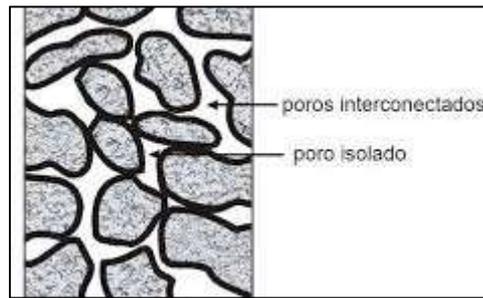
- **Poros:** É definido como sendo os espaços vazios de uma rocha, tendo tamanhos que variam entre 1 e 200 μm .
- **Porosidade:** (ϕ), é a fração da rocha composta por espaços vazios, denominamos espaços ou volume poroso, que assume valores entre, $0 < \phi < 1$. Pode ser calculado utilizando a equação 1.

$$\phi = V_p/V_t \quad (1)$$

Onde, V_p , é o volume poroso e V_t , é o volume total, composto pela soma do volume da rocha e o volume poroso.

O espaço poroso é geralmente dividido em duas partes, uma consistindo do espaço poroso isolado, não acessível ao fluxo e o espaço poroso interconectado, acessível ao fluxo, denominado de porosidade efetiva (Figura 3).

Figura 3: Seção transversal de uma amostra de rocha.



Fonte: (ROSA, CARVALHO e XAVIER, 2006)

A porosidade é uma propriedade importante, pois o volume de óleo no reservatório é diretamente proporcional a ela. Sendo somente a porosidade efetiva de interesse para a simulação de reservatórios, pois mede a capacidade do reservatório de armazenar e transferir fluidos.

- **Permeabilidade:** É a medida da facilidade de escoamento do fluido pelos poros da rocha. Ou seja, maiores valores de permeabilidade indicam maior facilidade de deslocamento no meio, visto que, um mesmo fluido em um meio de mesma porosidade, sofrerá um atrito maior quando passar por um meio empacotado com grânulos finos, do que com grãos maiores. A permeabilidade também depende do sentido do fluxo de escoamento e os tamanhos dos grãos são parâmetros importantes para o efeito da permeabilidade.

A rocha pode ser classificada de acordo com os seus valores de permeabilidade, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Classificação da Rocha de acordo com seu valor de permeabilidade.

Classificação	Intervalo de Permeabilidade (md)
Pobre	1 - 15
Moderado	15 - 20
Bom	50 - 250
Muito Bom	250 - 1000
Excelente	acima de 1000

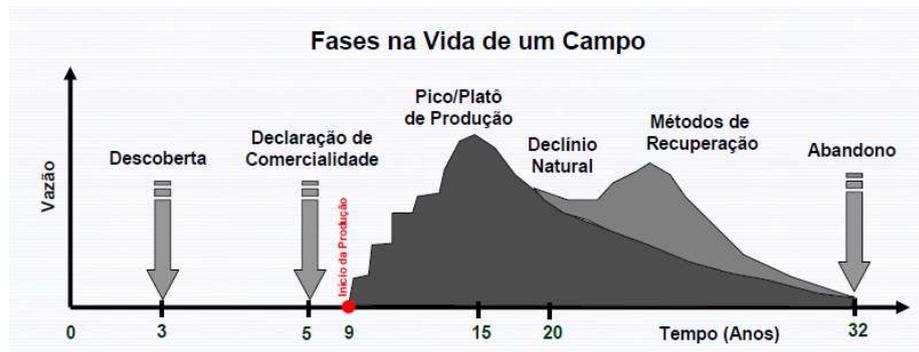
Fonte: Adaptado de (CHEN, 2007).

3.4. EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO

A exploração e produção de petróleo é um processo complexo e extenso, envolve diferentes etapas, muito estudo, tecnologia e investimento, que estão diretamente relacionados com o ciclo de vida de um reservatório.

A figura 4, a seguir, ilustra as fases de vida de um campo de petróleo, em relação ao tempo.

Figura 4: Fases de vida de um campo de Petróleo



Fonte: (BORGES, 2009)

As etapas podem ser descritas como:

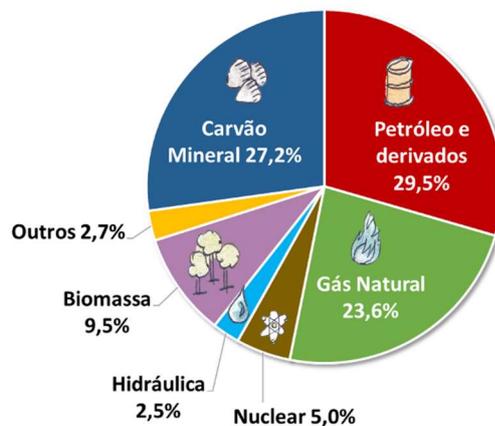
- Exploração: processo de descoberta de jazidas de petróleo, análise e estudos sobre as características do local e avaliação de sua viabilidade econômica.
- Perfuração: Na etapa de perfuração, é realizado a perfuração de um poço exploratório para estudo e avaliação da presença de hidrocarbonetos;
- Avaliação de reservatório: Avaliação do tamanho do reservatório e das características da rocha e dos fluidos presentes, assim como pressão do reservatório e parâmetros de produção.
- Desenvolvimento: formalização e execução de um plano de desenvolvimento. Inicia-se com as instalações de superfície e sub superfície, sendo traçados os princípios operacionais e procedimentos de manutenção necessários para viabilizar a produção;
- Produção: produção de hidrocarbonetos utilizando sua energia natural para sua recuperação;

- Produção complementar: produção envolvendo processos adicionais para suplementar a energia do reservatório. Geralmente ocorre um leve aumento no fator de recuperação;
- Abandono: fechamento dos poços quando a produção do reservatório já não é suficiente para cobrir os custos de operação

3.5. RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

O petróleo ainda corresponde a maior fonte de energia do mundo, fornecendo, aproximadamente 29% do consumo global de energia primária, como mostra o gráfico 1. E sem dúvida também a mais importante devido ao seu domínio nos transportes, onde representa 94% da energia utilizada. A longo prazo, os desenvolvimentos petrolíferos afetam a segurança das nações, bem como o ambiente global, devido à sua natureza não renovável e fóssil (WACHTMEISTER, HENKE e HOOK, 2018) (HUGHES e RUDOLPH, 2011)

Gráfico 1: Panorama Energético Mundial



Fonte: (IEA, 2023)

Um dos principais desafios das indústrias petrolíferas é a expansão da recuperação de petróleo em reservas maduras. Devido à grande demanda energética mundial, e a necessidade de expansão, novas técnicas de recuperação e o aprimoramento das já existentes, tem tomado notório interesse para a comunidade acadêmica (HAYAVI, KAZEMZADEHF, RIAZI, 2022).

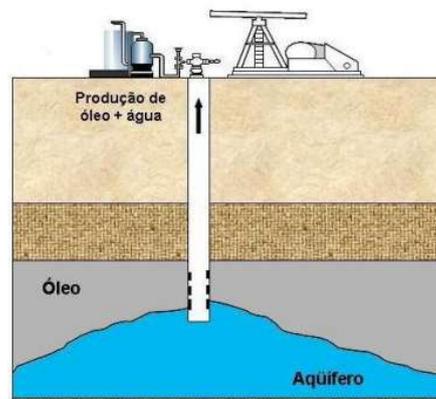
As técnicas de recuperação convencionais, primária e secundária, só são capazes de produzir cerca de um terço do petróleo do reservatório e as taxas de produção das reservas de petróleo e gás está em um estado de declínio constante, tornando muito dos campos petrolíferos produtores, maduros, ou seja, campos que se encontram em estágio avançado de exploração (WILLIAM, PONMANI, *et al.*, 2014). Uma vez que, descobrir novos reservatórios de petróleo é difícil e cerca de 60% do petróleo presente permanece preso ao reservatório maduro, é mais economicamente justificado melhorar a produção dos campos existentes e conhecidos, este objetivo é geralmente alcançados através dos métodos de EOR (GBADAMOSI, KIWALABYE, *et al.*, 2018; ALI, KALHURY, *et al.*, 2020).

3.6. MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

3.6.1. Recuperação primária

O método de produção primária, é baseado apenas no esgotamento natural da energia do reservatório. Quando um reservatório é descoberto possui uma quantidade de energia, determinada pelo volume e pela natureza dos fluidos, assim como pela pressão e temperatura do reservatório. Quando se inicia o processo de produção há uma dissipação dessa energia, causada pela descompressão dos fluidos, que se deslocam e fluem pelos poços de produção (ROSA, CARVALHO e XAVIER, 2006; HAYAVI, KAZEMZADEHF e RIAZI, 2022), como mostra o sistema representado na Figura 5.

Figura 5: Sistema de extração de petróleo com poços produtores.



Fonte: (VILLALOBOS, 2010).

O sistema a cima representa a extração de óleo por meio da recuperação primária, onde se utiliza apenas a energia já existente no reservatório para fazer o fluido fluir pelos poços produtores, e não há poços injetores ou qualquer outra fonte externa de compensação desta energia. O processo acontece naturalmente, contudo, para que haja a produção é necessário que outro material venha a substituir o espaço poroso ocupado pelos fluidos produzidos, esse mecanismo funciona por meio de dois efeitos principais, a descompressão, que gera a expansão dos fluidos e a contração do volume poroso, e o deslocamento de um fluido por outro fluido como a invasão de água proveniente de um aquífero na zona de óleo (AHMED, 2001).

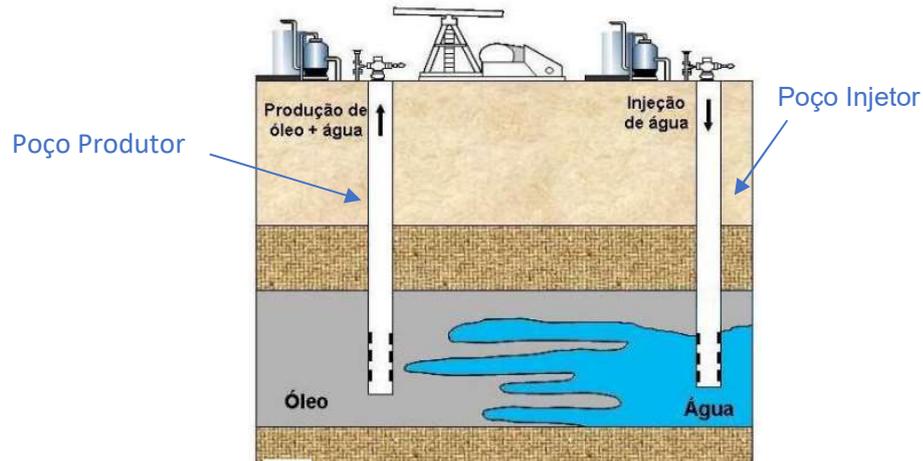
A pressão do reservatório cai lentamente e continuamente, contudo em um certo momento a pressão cai rapidamente até atingir a pressão de bolha do óleo, o que provoca a vaporização das frações leves e a produção de bolhas de gás que começam a fluir pelos poços junto com o óleo, e rapidamente passa a fluir de forma constante mais facilmente, deixando o reservatório sem energia, o que dificulta a movimentação do óleo pela rocha (ROSA, CARVALHO e XAVIER, 2006).

3.6.2. Recuperação secundária

Esse processo ocorre para aumentar a produção de petróleo quando há um declínio da pressão e conseqüente declínio de produção. Deste modo, a partir de poços injetores, inicia-se a injeção de água ou gás de forma imiscível, podendo este método aumentar o fator de recuperação em cerca de 30% (HAYAVI, KAZEMZADEHF e RIAZI, 2022). No entanto, considerando boas práticas de engenharia, recomenda que a injeção desses fluidos seja feita no início da vida útil do reservatório para sua manutenção de pressão, não sendo necessário esperar o declínio acentuado da produção para começar as ações de recuperação secundárias (CURBELO, 2006; ROSA, CARVALHO e XAVIER, 2006).

A injeção de fluidos no reservatório tem a finalidade de deslocar o óleo para fora dos poros da rocha, de forma mecânica, não tendo nenhuma interação de natureza química ou termodinâmica entre os fluidos ou fluidos e a rocha. Como mostra a Figura 6 esse fluido irá se deslocar no reservatório ocupando espaços vazios, e assim aumentando a pressão que faz com que o óleo seja expulso dos poros da rocha que agora serão ocupados pelo fluido injetado e se desloque pelos poços de produção (THOMAS, 2001).

Figura 6: Sistema de extração de petróleo com poços produtores e injetores.



Fonte: (VILLALOBOS, 2010) .

Para o processo de injeção de fluido no reservatório é necessário um esquema de poços injetores e poços produtores, assim como o da figura acima. onde os poços injetores serão aqueles por onde o fluido será injetado para suprir a energia do reservatório e auxiliar na expulsão do óleo do reservatório que será retirado pelos poços produtores.

3.7. RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO (Enhanced Oil Recovery - EOR)

A demanda por produtos à base de petróleo aumentou ao longo dos anos com a industrialização global e a população. Infelizmente, os campos de petróleo e gás existentes estão amadurecidos com a produção em fase de declínio (NAJEEBULLAH e TEREK, 2020). Muitos campos mais antigos estão enfrentando abandono, cerca de 50% ou mais de hidrocarbonetos no local não são recuperados (SHINGALA, SHAH e DUDHAT, 2020) Assim, surge a necessidade de aplicar outras técnicas para recuperação do óleo residual. As Principais técnicas de EOR são desenvolvidas para aumentar a recuperação de óleo após a recuperação secundária (PANCHAL, PATEL, *et al.*, 2021).

No passado todos os métodos aplicados logo após a recuperação primária eram denominados métodos de recuperação secundária, e após essa fase, eram classificados como métodos de recuperação terciária, sendo colocados em ordem cronológica de aplicação dentro do reservatório. Nas últimas décadas, esses métodos foram classificados como métodos convencionais de recuperação e métodos

especiais de recuperação secundária, ou métodos avançados de recuperação (ROSA, CARVALHO e XAVIER, 2006).

O óleo residual existente nos reservatórios é retido devido ao aprisionamento de óleo decorrente de forças capilares que é determinada pelas atividades interfaciais entre a rocha o óleo e o fluido injetado (DENG, TARIQ, *et al.*, 2021). Zhang, 2008, indica quatro formas de aprisionamento de óleo residual, são elas o aprisionamento em becos sem saída, gotículas de óleo nas gargantas dos poros, óleo no canto dos poros e filme de óleo aderido às paredes dos poros.

O objetivo dos processos de EOR é aumentar a eficiência do deslocamento microscópico e macroscópico. Diferente da recuperação secundária que envolve apenas perturbação do reservatório com métodos físicos, como injeção de vapor ou água, na recuperação avançada o petróleo é recuperado de maneira assistida por meio de outras fontes de energia, que utilizam efeitos químicos, térmicos ou biológicos para a melhoria das atividades de extração (OLAJIERE, 2014; DORDZIE, DEJAM, 2021).

A injeção de fluidos de recuperação avançada, além de suplementar a energia natural presente no reservatório, permite interação com o sistema rocha/óleo do reservatório, criando condições favoráveis para o escoamento do óleo até os poços produtores. Estas interações podem, por exemplo, reduzir a viscosidade do óleo, diminuir a tensão interfacial óleo/rocha e/ou óleo/fluido, modificar a molhabilidade da rocha ao óleo, entre outras, estando relacionadas com a natureza dos fluidos injetados (AHMED, 2001).

O uso de água de baixa salinidade, nanopartículas, e surfactantes como soluções individuais ou combinadas para fins de EOR tem sido interesse da maioria dos pesquisadores devido aos baixos custos envolvidos e sua eficácia (ALI *et.al.* 2018; AFOLABI, YUSUF, 2019; DORDZIE, DEJAM, 2021; BEHERA, SANGWAI, 2021).

É importante destacar que as propriedades do reservatório tais como, permeabilidade relativa da rocha, tipo de reservatório, viscosidade e salinidade dos fluidos presentes, pressão e temperatura do reservatório, influenciam os mecanismos de recuperação de petróleo, sendo assim, a escolha do método apropriado para

utilizar na etapa EOR é específico para cada reservatório (GBADAMOSI, KIWALABYE, *et al.*, 2018; CHANDIO, MANAN, *et al.*, 2021).

Dos métodos mais comumente utilizados pela indústria petrolífera como métodos de recuperação avançada, cita-se:

3.7.1. Métodos miscíveis

São os métodos que consistem em injetar fluidos nos reservatórios com o objetivo de diminuir as forças capilares e tensão interfacial entre o fluido injetado (deslocante) e o fluido presente no reservatório (deslocado), evitando problemas que causariam a retenção do óleo no reservatório e permitindo que os fluidos se misturem e formem um sistema homogêneo composto por uma única fase, formando assim, um pseudo-fluido com zero tensão interfacial teórica, e assim, ampliando o deslocamento do petróleo no reservatório (THOMAS, 2001).

Nos últimos anos os métodos miscíveis mais utilizados foram, gás alternado de água (WAG), injeção de gás miscível (MGI), gás alternado de água assistido por espuma (FAWAG), água e gás simultâneos (SWAG), utilizados principalmente em campos com predominância de óleos leves (SUN, LIU, *et al.*, 2021).

Uma técnica recente que vem ganhando notório interesse dentro dos métodos miscíveis é a utilização de sequestro de CO₂ no método WAG, o CO₂ é introduzido no reservatório para criar miscibilidade. Em seguida uma injeção de água é adicionada para complementar a energia do reservatório (MOHAMADY, YANG, *et al.*, 2022). Assim, pesquisas vem sendo feita para que o CO₂ utilizado para a recuperação avançada de petróleo seja retirado da atmosfera e armazenado nos reservatórios, visto que, toneladas de CO₂ são injetadas em reservatórios de petróleo e grande parte desse volume fica aprisionado nos reservatórios (YOU, AMPOMAH, *et al.*, 2020) este é um mecanismo que pode ser utilizado como alternativa a diminuição do crescimento da concentração de CO₂ na atmosfera (LI, SU, *et al.*, 2022).

O sequestro de CO₂ para posterior utilização no processo de recuperação é realizado por meio de tecnologias atuais que realizam o sequestro de carbono por adsorção química, separação por membrana polimérica, adsorção de material poroso e separação em looping químico. (WU e LI, 2020).

3.7.2. Métodos térmicos

A recuperação térmica foi um dos primeiros métodos a serem desenvolvidos para viabilizar a produção de petróleo pesado e extremamente viscosos em campos considerados comerciais. Sendo considerado o método mais eficiente para recuperação destes tipos de óleo. No entanto, é um método de alto custo devido seus procedimentos especiais comparados aos métodos convencionais (KOVSEK, 2012) (BUENO e MEJÍA, 2022).

Os métodos térmicos baseiam-se na adição de energia térmica ao reservatório, gerando aquecimento e diminuição da viscosidade do petróleo, bem como, a vaporização de frações mais leves, tornando o petróleo pesado mais móvel (NIAN e CHENG, 2017), atuando também na manutenção da pressão do reservatório, decorrente da expansão do óleo após aquecido (KOVSEK, 2012).

Os métodos de aquecimento incluem, inundação de vapor ou movimentação de vapor, estimulação a vapor, drenagem por gravidade assistida por vapor, combustão in situ, injeção de ar ponta a ponta, processo de conversão in situ com aquecimento elétrico (SHAH, FISHWICK, *et al.*, 2010).

3.7.3. Métodos Químicos

São aqueles em que se tem certa interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório; Exemplos, polímeros e solução alcalina. O principal mecanismo de ação da EOR química é a alteração das características críticas do reservatório, como o controle de mobilidade, a interação entre fluido/fluido e fluido/superfície da rocha (LASHARI e GANAT, 2020), por meio da adição dos agentes químicos como surfactante e álcalis, para diminuição da tensão interfacial entre óleo e água, ou nanopartículas que alteram a interação óleo/superfície, permitindo que o óleo flua através do meio poroso (HAYAVI, KAZEMZADEHF e RIAZI, 2022) (POTHULA, VIJ e BERA, 2023).

Os métodos químicos mais convencionalmente usados na EOR são, polímeros, álcalis, surfactantes, espuma e injeção combinada (GBADAMOSI, JUNIN, *et al.*, 2019). O uso de produtos químicos gera a diminuição da tensão interfacial para aumentar a recuperação do óleo, no entanto, nem sempre é possível manter essa característica quando usado apenas um tipo de produto, devido a redução da viscosidade de polímeros em alta salinidade e altas temperaturas, e a adsorção de

surfactantes e álcalis em superfícies rochosas durante o fluxo (KAMAL, HUSSAIN e SULTAN, 2017). Para sobressair a este problema a inundação química deve ser realizada de forma combinada como, surfactante/ polímero, alcalino/ surfactante, alcalino/polímero, alcalino/ surfactante/polímero (POTHULA, VIJ e BERA, 2023).

Dentro da EOR química um tópico que tem gerado grande interesse é a utilização de nanotecnologia, para o desenvolvimento de novas técnicas de recuperação de petróleo. As nanopartículas podem ser utilizadas de forma isolada ou combinada com os surfactantes ou polímeros de modo híbrido, agindo no aumento da estabilidade térmica do surfactante, reduzindo adsorção do surfactante no meio poroso, bem como o uso de surfactantes poliméricos auxiliam na estabilidade das nanopartículas dentro do nanofluido, tornando-o mais estável o que é desejado dentro da EOR (LASHARI e GANAT, 2020; SIRCAR, RAYAVARAPU, *et al.*, 2021; PANCHAL, PATEL, *et al.*, 2021). Mais a frente será apresentado mais claramente o uso de nanofluidos na recuperação avançada de petróleo.

3.7.4. Métodos microbianos

Os mecanismos de Recuperação Microbiana Aprimorada de Petróleo (microbial enhanced oil recovery method - MEOR), é caracterizado pela introdução de microrganismos no reservatório ou a estimulação do crescimento de microrganismos já existentes dentro do reservatório. Sendo conhecido como método in-situ, quando há a estimulação do crescimento de microrganismos específicos já existentes ou ex-situ, quando microrganismos selecionados que foram produzidos na superfície em condições de laboratório são injetados nos reservatórios, de maneira semelhante aos injetores químicos (ALKAN, MUKHERJEE e JELINEK, 2022). Os microrganismos podem ser usados para reduzir o acúmulo de parafina, para produzirem solventes ou polímeros para serem injetados na formação de óleo, ou para degradar alguns grupos de hidrocarbonetos presentes produzindo biossurfactantes e emulsionantes, alterando a molhabilidade e melhorando as taxas de mobilidade dos fluidos da reserva, além de proporcionar o aumento da permeabilidade através da dissolução de rochas induzida por ácido orgânico produzidos pelos microrganismos (Brown, 2010; KOGLER, DOPFFEL, *et al.*, 2021).

Há décadas é de conhecimento que os microrganismos selecionados são capazes de metabolizar hidrocarbonetos que produzem solventes orgânicos, como álcoois, aldeídos, ácidos graxos tensoativos e outros metabólitos que podem interagir

com o petróleo bruto, melhorando sua fluidez. Auxiliam também na redução de problemas na produção do óleo, como a produção de parafina, emulsões e problemas de corrosão (YERNAZAROVA, KAYIRMANOVA, *et al.*, 2006).

Para a aplicação de MEOR, é necessário na fase preliminar, coletar amostras do fluido do reservatório para sujeita-las a análises para identificação de suas compatibilidades com os sistemas biológicos. Assim são identificadas as bactérias consumidoras de hidrocarbonetos nativas, que já estão adaptadas às condições do sistema *in situ*, sendo possível desenvolver a melhor estratégia de ação para cada projeto (ALKAN, MUKHERJEE e KOGLER, 2020)

Alguns dos desafios encontrados na MEOR é a obstrução de poços, os problemas de corrosão, e o possível desenvolvimento de bactérias indesejadas e a possibilidade do azedume da reserva (BROWN, 2010; ALKAN, MUKHERJEE e JELINEK, 2022).

3.8. FATOR DE RECUPERAÇÃO

O fator de recuperação é um número que representa o que se espera produzir do reservatório em estudo. É o quociente entre o volume recuperável (volume de óleo que se espera produzir de uma acumulação de petróleo) e o volume original (quantidade de óleo existente no reservatório na época de sua descoberta) e depende fortemente do mecanismo de produção da jazida. O fator de recuperação de um reservatório pode variar ao longo do processo produtivo podendo variar de zero, no início da produção do reservatório, até um valor máximo. Isso acontece porque a relação entre a produção acumulada e o volume original vai variando a cada instante durante a vida produtiva do reservatório.

Com base no balanço geral de materiais do reservatório, a eficiência geral de recuperação de petróleo (E_{r0}), pode ser definida conforme a equação (2) a seguir:

$$E_r = \frac{N_p}{N} \quad (2)$$

Onde, N é o volume original de óleo no lugar, e N_p é o volume de óleo acumulado recuperado após o processo de recuperação.

A eficiência microscópica ou de deslocamento (E_{do}), refere-se ao deslocamento ou mobilização de óleo na escala dos poros e mede a eficácia do fluido de

deslocamento, em mover o óleo nos locais da rocha quando este entrar em contato com o óleo. Tal índice é definido como a razão entre a quantidade de óleo recuperado e o óleo inicialmente presente no volume varrido, e pode ser expressa em termos de saturação como mostra a equação (2.1) a seguir:

$$E_{do} = \frac{S_{oi} - S_{ou}}{S_{oi}} \quad (2.1)$$

Onde, S_{oi} é a saturação inicial do óleo, S_{ou} é a saturação de óleo residual após o processo de recuperação de óleo (OLAJIERE, 2014).

3.9. NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

A história dos fundamentos conceituais da nanotecnologia é marcada pela famosa palestra proferida por Richard Feynman, intitulada '*There's Plenty of Room at the Bottom*' (1959) onde antecipou a possibilidade de se fazer máquinas e dispositivos em escala molecular e atômica. Ele propôs que, "Há muito mais espaço lá embaixo", indicando uma nova relação entre o homem e a matéria, idealizando a possibilidade de usar átomos e moléculas como tijolos para construção de máquinas moleculares. e pelo primeiro uso do termo 'nanotecnologia' por Norio Taniguchi, um pesquisador da Universidade de Tóquio, que usou o termo para descrever a habilidade de se criar materiais na escala nanométrica. (ZHOU, 2020).

A nanociência e a nanotecnologia tornaram-se uma área de investigação muito ativa, que está se desenvolvendo e se espalhando rapidamente por quase todos os domínios da tecnologia, bem como pelas disciplinas de ciência e engenharia. Ambas introduziram uma nova dimensão nas ciências básicas e numa série de novas ferramentas (SORIANO, ZOUGAGH, *et al.*, 2018). A nanotecnologia está sendo amplamente considerada como sendo uma tecnologia de uso geral o que a torna comum para quase todos os setores da área, devido à sua capacidade de criar propriedades superfuncionais de materiais em nanoescala (NAZRUL ISLAM, 2009).

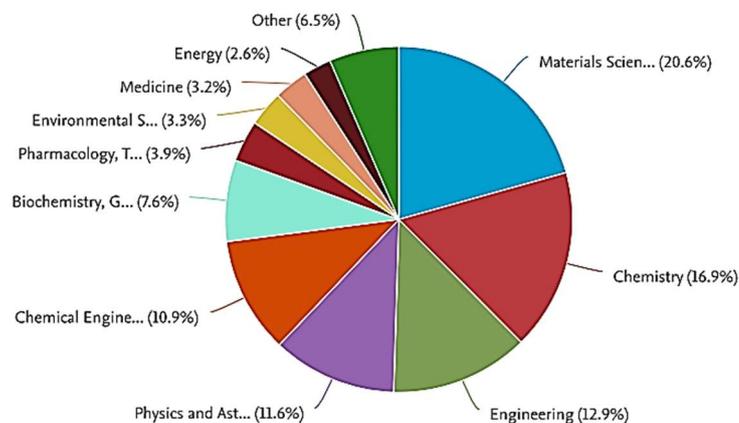
O termo nanotecnologia é a aplicação da nanociência que se refere ao estudo de sistemas manipuláveis em escala nanométrica, ou seja, de tamanho que não exceda 100 nm em pelo menos uma das dimensões, de acordo com a Organização Internacional de Padronização (ISO) (ISO 2008). O prefixo nano, tem origem no grego *nanos*, e significa anão, sendo um nanômetro (1 nm), equivale à bilionésima parte de

um metro (1×10^{-9} m). Provavelmente de forma única, a nanotecnologia é classificada pelo tamanho dos materiais que estão sendo desenvolvidos e usados, não pelos processos que estão sendo usados ou produtos que estão sendo produzidos. (SUN, YANG e SHI, 2020)

Nanopartículas de diferentes tamanhos, formas e funcionalidades podem ser sintetizadas para atender aos requisitos específicos do sistema de entrega. Esses benefícios são explorados nos domínios da medicina, agricultura, indústrias alimentícias, biotecnologia, eletrônica, fármacos, controle de poluição ambiental, tratamento de água, entre outras (BAIG, 2023). A nanotecnologia está presente no dia a dia da população moderna, desde a tinta da parede de casa (TAVARES, 2014), cosméticos (DUBEY, DEY, *et al.*, 2022), Eletrônicos (GANGULY e GOSWAMI, 2023) até mesmo em biomarcadores para detecção de câncer (XIANG, HU, *et al.*, 2023).

Fazendo uma busca na base de dados scopus, utilizando as palavras chaves nanomaterials e application, para verificar as áreas em que mais estão sendo publicados artigos a respeito do tema, temos a indicação de trabalhos relacionados a áreas de: ciência dos materiais, Química, Engenharia Química, Física e astronomia, engenharia, ciência ambiental, Bioquímica, genética e biologia molecular, energia, farmacologia, ciências agrárias e biológicas. Como mostra a Figura 7. É possível também, perceber o grande aumento no número de publicações desde o ano de 2009 até o momento atual.

Figura 7: Estatísticas de publicações sobre áreas de aplicações de nanomateriais.



Fonte: Autor (2023).

A nanotecnologia também é aplicada a vários métodos de produção de petróleo, com a utilização de nanomateriais que assumem diversas formas, como, compósitos sólidos, líquidos complexos e ou componentes de fluídos, que podem ser utilizados como Lamas de perfuração, Fluidos de perfuração e de faturamento hidráulico, e amplamente utilizado para a recuperação avançada de petróleo (DAVOODI, SHARGABI, *et al.*, 2022).

As empresas petrolíferas estão dedicando cada vez mais recursos à investigação e desenvolvimento em nanotecnologia, tanto em instalações internas de investigação e desenvolvimento como em parceria com universidades. Em 2008, o Advanced Energy Consortium (AEC) foi lançado em conjunto pela Schlumberger, TOTAL, Shell, BP, entre outras empresas, com o objetivo de colaborar com institutos de pesquisa para desenvolver e aplicar a nanotecnologia na indústria de petróleo e gás. A ExxonMobil, a Chevron e a Halliburton também são ativas na exploração de nanotecnologia em nível de laboratório e em testes de aplicação em campos petrolíferos (SALINAS, XU e AGRAWAL, 2012).

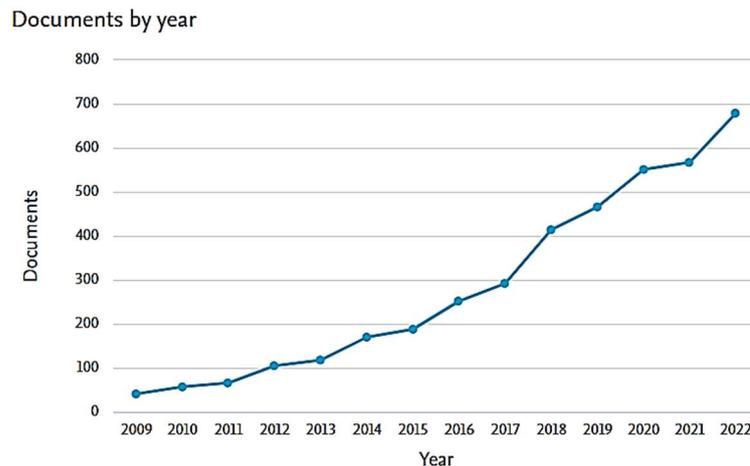
Devido às suas diversas aplicações e potencial de agregação de valor, a nanotecnologia é considerada uma tecnologia estratégica e chave para o desenvolvimento social e econômico das maiores nações e bloco econômicos (Estados Unidos, Coreia do Sul, Japão, União Europeia, Suíça, Rússia, Inglaterra, China e outros), incluindo para o Brasil, contando, para diversos destes países/blocos, com iniciativas nacionais especificamente dedicadas à nanotecnologia. (GOV.BR, 2022).

3.10. NANOTECNOLOGIA NA RECUPERAÇÃO APRIMORADA DE PETRÓLEO

O surgimento da nanotecnologia como uma força na pesquisa multidisciplinar levou ao desenvolvimento de nanomateriais, onde a indústria de petróleo e gás pode adotar os princípios da nanotecnologia para resolver problemas práticos encontrados no desenvolvimento de campos petrolíferos, especialmente na melhoria da eficiência de recuperação do campo petrolífero. Uma tendência crescente na adoção da nanotecnologia na indústria de petróleo e gás é observada nos últimos 5 anos, como é possível observar na Gráfico 2. Vários estudos e revisões documentaram a teoria

para a prática na recuperação aprimorada de petróleo, onde a nanotecnologia foi aplicada. (PENG, *et al.*, 2018; GBADAMOSI, KIWALABYE, *et al.*, 2018; YAKASAI, JAAFAR, *et al.*, 2021; DAVOODI, SHARGABI, *et al.*, 2022).

Gráfico 2: Gráfico da estatística de publicações referentes a nanopartículas na recuperação avançada de petróleo.



Fonte: Autor (2023).

O gráfico apresenta o crescimento do número de publicações referentes ao uso de nanopartículas na recuperação avançada de petróleo nos últimos 10 anos.

Ao complementar as técnicas de recuperação de petróleo existentes, a investigação sobre a utilização da nanotecnologia surgiu como uma alternativa potencial para o esquema de recuperação de petróleo terciário. "Nano-EOR" é um termo usado para descrever o uso de nanopartículas para o processo de recuperação aprimorada de petróleo (EOR) (NAJEEBULLAH e TEREK, 2020).

As nanopartículas mostram um grande potencial para melhorar a recuperação de petróleo (ELTOUM, YANG e HOU, 2021), pois possuem propriedades que modificam características como, viscosidade, densidade, capacidade térmica e condutividade térmica do fluido em que é dispersa (INTURI e ET.AL, 2019), além dos tamanhos manométricos que permitem com que as nanopartículas se movam através do meio poroso atingindo lugares não acessíveis por materiais de tamanho de partícula maiores (YAKASAI, JAAFAR, *et al.*, 2021).

Nem sempre a utilização de nanopartículas, e a produção de nanofluidos foi utilizada na indústria petroquímica, devido seu alto custo e complexidade de produção,

não se mostrando uma alternativa viável. No entanto, atualmente, com o crescente desenvolvimento tecnológico, alguns obstáculos de produção foram superados e este método tem se mostrado uma alternativa de alta eficiência para a EOR (Nowrouzi, 2019; Zhou, 2020, Wang, 2021).

3.11. PROPRIEDADES DOS NANOFLUIDOS

Os Nanofluidos, são sistemas em que nanopartículas de materiais sólidos de tamanhos entre 10 a 100 nm, são emulsionados a um líquido base (ANIRBID, KAMAKSHI, *et al.*, 2022), o qual pode ser, etilenoglicol, óleo, água, soluções salinas, soluções contendo surfactantes, entre outros (SCHNEIDER, MOREIRA e JOSÉ, 2021). Assim, quando o nanofluido é injetado nos reservatórios as nanopartículas melhoram a recuperação do óleo residual através da alteração da molhabilidade da rocha do reservatório, em direção da água mais úmida, e redução da tensão interfacial entre o óleo e a água (AFOLABI e YUSUF, 2019) (NOWROUZI, MANSHAD e AMIR, 2019).

Os nanofluidos são emulsões que requerem condições especiais principalmente de preparação para que suas propriedades como estabilidade física e química, homogeneidade, durabilidade, e dispensabilidade sejam mantidas. Assim, suas características termofísicas e tendência a aglomeração podem variar mesmo para nanofluidos similares, porém com métodos de preparações diferentes (ALI, TEIXEIRA e ADDALI, 2018).

3.11.1. Métodos de produção de Nanofluido

Os Nanofluidos são produzidos através de dois métodos mais comuns, que são chamados de método de um passo e método de dois passos. O primeiro consiste na síntese de nanopartículas e dispersão no fluido base em um único passo. Já o método de dois passos consiste na síntese de nanopartículas em pó seco e posterior dispersão no fluido base, por meio de processos físicos.

O método de um passo, é caracterizado quando a dispersão de nanopartículas em fluido base é realizada juntamente da sua síntese, sendo utilizado um único processo para tal. A dispersão pode ser realizada através do processo de, condensação de gás inerte, onde o material é vaporizado em uma câmara de vácuo e então o vapor é condensado em nanopartículas através da colisão com um fluxo de gás inerte, Método sol-gel, quando a solução forma um sistema bifásico e permite

controlar os processos de síntese, método de co-precipitação, onde a síntese é realizada através da mistura de sais inorgânicos em meio aquoso e então é feita a precipitação com hidróxidos alcalinos, evaporação a vácuo de solvente, método que foi desenvolvido por Akoh et al. (1978) e consiste na solidificação de nanopartículas que estão originalmente em fase gasosa dentro do próprio fluido base. Entre outros. (SCHNEIDER, et.al, 2021; ALI, TEIXEIRA, et.al. 2018).

Este método foi usado por alguns outros autores como por Koblinski et al. (2002) que utilizou a condensação direta de vapor de cobre em contato com etilenoglicol escoando a baixa pressão, dentro de uma câmara de vácuo.

Kao et al. (2007) produziram nanofluidos de óxido de cobre em fluido de freio em um único passo, através do método de arco submerso, que consiste na utilização de uma barra de cobre pura, utilizada como eletrodo, foi derretida e vaporizada em um fluido dielétrico. Após a haste atingir um estado vaporizado e coagular para o fluido, o nanofluido pronto foi extraído.

Thinagar et al.(2020) produziu nanopartículas de ZnS por meio da técnica de precipitação química, utilizando o álcool polivinílico como agente de encapsulamento para modificar a superfície das nanopartículas e impedir o crescimento da partícula para tamanho maior.

Ali, et. Al. 2018, retratam que as desvantagens deste método consistem na dificuldade de produção em grande escala, alto custo, dificuldade em controlar parâmetros importantes como, tamanho das partículas.

O Método de dois passos, é aquele mais utilizado na preparação de nanofluidos (YU, XIE, 2012). É realizado quando a síntese da nanopartícula é feita separadamente do fluido base. A nanopartícula é produzida ou adquirida em forma de pó seco, e logo após é dispersa no fluido base utilizando outra técnica apropriada (JIN, QINGCHAO, et al., 2023)

As técnicas que podem ser utilizadas na segunda etapa desse método são: Banho ultrassônico, onde uma vibração ultrassônica será transmitida pela água ou fluido em banho durante algumas horas para garantir a dispersão estável sem a necessidade de surfactante ou outro método químico (NOWROUZI, MANSHAD e AMIR, 2019). Outra maneira é a partir da homogeneização a alta pressão, onde a

amostra é submetida a pressurização a fim de quebrar as aglomerações e assim, dispersando as nanopartículas no fluido base. Por fim, utiliza-se também agitadores magnéticos como método auxiliar, combinado com outra técnica (ALI, TEIXEIRA e ADDALI, 2018). Estas técnicas são utilizadas a fim de garantir a estabilidade e a dispersão das nanopartículas no fluido.

O método de dois passos foi utilizado nas produções de KUMAR et al, (2020) para produção de nanofluido com nanopartículas de CuO e TiO₂ como fluido lubrificante.

AHMADI *et al.*(2019) também utilizou o método de dois passos para a produção de nanofluido de CaCO₃ natural, para alteração de molhabilidade em reservatório de gás.

O método de dois passos tem em sua desvantagem o alto nível de agregação de partículas e a dificuldade em deixá-las suspensas por um longo período, no entanto, ainda assim é o método mais comumente utilizado e suas vantagens estão no seu menor custo operacional, facilidade em produção em grande escala, e a maior variedade através das diferentes possibilidades de fluido base, nanopartículas e métodos de preparação (SCHNEIDER, MOREIRA e JOSÉ, 2021).

3.11.2. Estabilidade dos Nanofluidos

A estabilidade dos Nanofluidos depende de diferentes aspectos, como a técnica de preparação empregada, tamanho, concentração e forma das nanopartículas, o tipo do fluido base, aditivos e métodos de mistura física utilizados (ELTOUM, et al. 2021; GHADIMI, et al. 2011).

As nanopartículas possuem uma grande relação superfície-volume e em virtude de seus pequenos tamanhos possuem uma alta energia superficial. Assim, com o tempo e em certas temperaturas, as nanopartículas tendem a se aglomerarem para minimizar a energia superficial. Sendo um ponto de observação durante a produção dos nanofluidos (ALI, TEIXEIRA et al. 2018; HENDRANINGRAT e TORSÆTER, 2015).

Vários pesquisadores descrevem técnicas para avaliar a estabilidade de Nanofluidos, sendo elas: análise de Potencial Zeta, Espectrofotometria de Transmissão UV-VIS, Métodos de sedimentação como o Turbidímetro, Microscopia

Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e métodos de Espalhamento Dinâmico de luz (ALI, TEIXEIRA e ADDALI, 2018; CHOUDHARY, KHURANA, *et al.*, 2017; ELTOUM, YANG e HOU, 2021).

Para manter a dispersão das nanopartículas no fluido base, garantindo uma estabilidade prolongada, também é possível utilizar surfactantes para minimizar a agregação das nanopartículas, aumentando a suspensão no meio e um maior tempo. (CHOUDHARY, KHURANA, *et al.*, 2017). O controle de pH do fluido também é importante para uma melhor dispersão das nanopartículas no fluido base pois ele pode afetar a dispersão devido as forças repulsivas extremas (SUN, YANG e SHI, 2020)

3.11.3. Tensão superficial

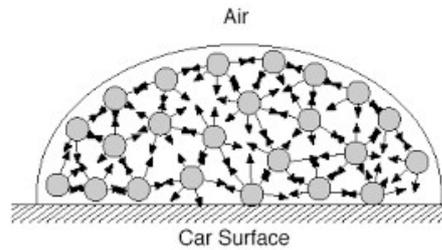
Define-se a tensão superficial como a razão entre o trabalho externo necessário para aumentar de área da interface do líquido. É um efeito que ocorre na superfície de um líquido que leva a sua superfície a se comportar como uma membrana elástica.

Enquanto as moléculas do interior no líquido são atraídas em todas as direções pelas moléculas vizinhas, o que resulta em uma força nula de atuação sobre cada molécula, as moléculas da superfície, entretanto, sofrem apenas atração lateral e inferior, criando uma tensão na superfície.

A tensão superficial independe da área da superfície do líquido, quando a área dessa película é modificada, o número de moléculas na superfície permanece constante, no entanto, as forças e as distâncias entre as moléculas se alteram. Por outro lado, uma alteração na área de uma interface ocorre por meio da variação do número de moléculas, mas a distância média entre elas e a força permanecem praticamente constantes. (ROSA, CARVALHO e XAVIER, 2006).

Por exemplo, uma gota de orvalho sobre uma superfície encerada (pode ser a de um automóvel). As moléculas da água aderem fracamente à cera e fortemente entre si, então a água se junta. A tensão superficial faz com que estas “aglomerações” assumam a forma aproximadamente esférica, pois a esfera apresenta a menor razão entre a área superficial e volume (Figura 8).

Figura 8: Representação da atuação de forças em uma gota, formando a tensão superficial.



Fonte: EDISCIPLINAS - USP.

3.11.4. Molhabilidade

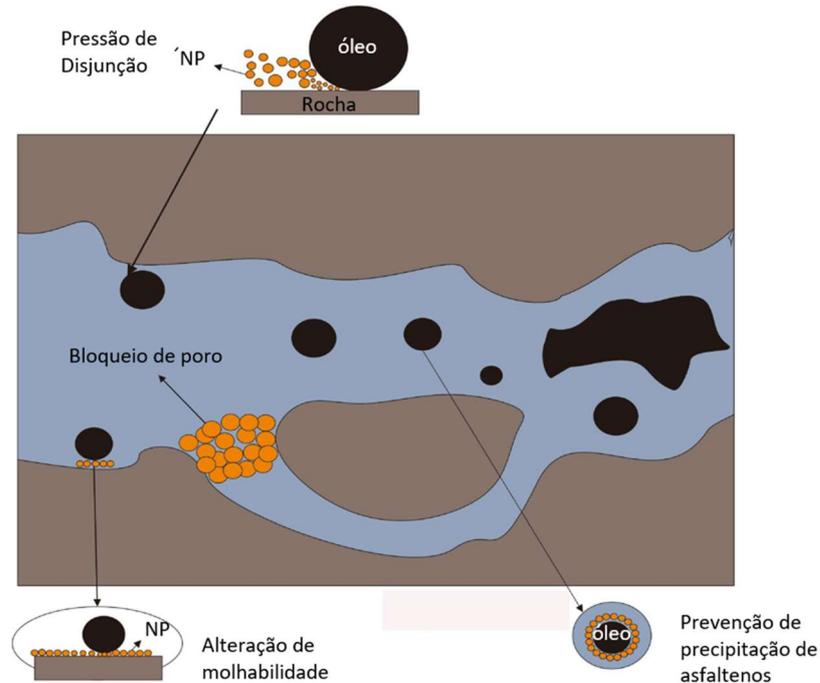
A molhabilidade é um fator significativo que influencia a eficiência do deslocamento de fluidos em meios porosos e, conseqüentemente, aumenta a recuperação de óleo. Modificar a molhabilidade da rocha de fortemente molhado a óleo para molhado à água é o método mais eficiente para aplicações de EOR. A molhabilidade pode ser expressa como a tendência de um fluido se espalhar ou aderir a uma superfície sólida na disponibilidade de outros líquidos imiscíveis (BERA e MANDAL, 2014).

A disseminação de líquidos e a umectação da superfície influenciam o mecanismo de recuperação de óleo. Os agentes de superfície podem alterar a molhabilidade da superfície da rocha, e esta afeta a pressão capilar e a curva de permeabilidade relativa. Está provado que as nanopartículas têm grandes impactos na alteração da molhabilidade. O uso de nanopartículas pode formar uma camada bidimensional na presença de uma região de contato trifásica formada entre o solo oleoso e o substrato sólido (AGI, JUNIN e ET.AL, 2018).

O movimento browniano causa uma estrutura bidimensional em camadas de nanopartículas. Eles produzem um revestimento de cunha quando entram em contato com uma superfície sólida saturada de óleo, como é representado na Figura 9. Assim, em um reservatório de petróleo, o filme de cunha resultante é devido à nanopartícula que organiza na zona de interface sólido-óleo-água, isto é, uma zona de interface trifásica (KUMAR, TIWARI e ET.AL, 2020) que gera um aumento na pressão de disjunção, fazendo com que a fase nanofluida se espalhe no vértice de cunha e altere a molhabilidade da superfície (SIRCAR, RAYAVARAPU, *et al.*, 2021).

Segundo (JIANG e LI, 2017), A pressão de disjunção é definida como a pressão necessária para a remoção de fluidos que estão em contato com as rochas do reservatório devido à força de adesão dos fluidos/superfície sólida.

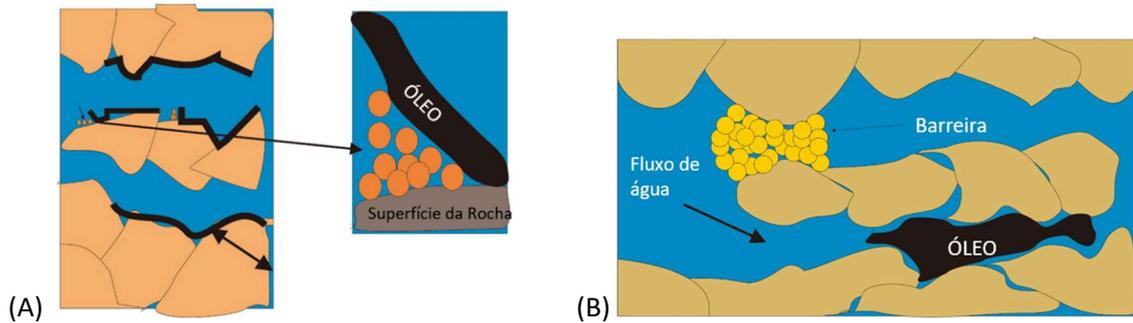
Figura 9: mecanismo de alteração da molhabilidade no sistema com Nanofluidos.



Fonte: Adaptado de (ELTOUM, YANG e HOU, 2021)

A figura 10 (A; B), mostra o mecanismo de ação dos nanofluidos quando entram em contato com o óleo que está em contato com a superfície da rocha. Formando o filme de cunha que gera uma pressão de disjunção e assim alterando a molhabilidade e facilitando a remoção do óleo antes aprisionado aos poros da rocha. Bem como outros mecanismos que atuam interagindo com o sistema para melhorar a recuperação do óleo, como o tamponamento de poros preferenciais, que ajudam a redirecionar o fluxo para outras áreas.

Figura 10: Mecanismo de interação nanopartículas e superfície oleosa.



Fonte: Adaptado de (ELTOUM, YANG e HOU, 2021)

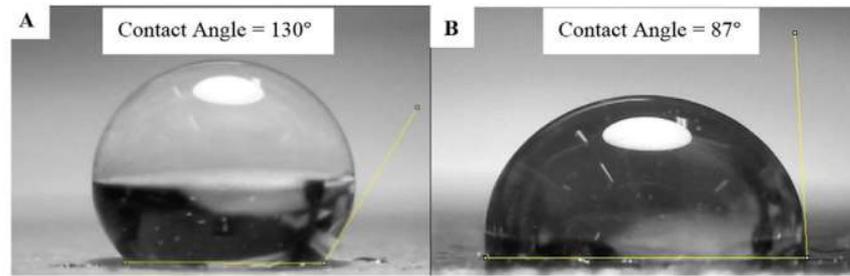
3.11.5. Ângulo de contato

O ângulo de contato (CA), refere-se à alteração da molhabilidade no sistema trifásico, que pode ser descrito como o equilíbrio de força entre o coeficiente de espalhamento da água em uma superfície sólida em contato com óleo e água (ELTOUM, YANG e HOU, 2021)..

As nanopartículas podem ser adsorvidas na interface por forças hidrofóbicas, Van der Waals e eletrostáticas. Para sistemas óleo-água, o desempenho de adsorção de partículas está relacionado com suas hidrofobicidades, que podem ser julgadas pela magnitude do ângulo de contato trifásico. Diz-se que a superfície é molhada em água se o ângulo de contato com a água for $< 90^\circ$ e molhada a óleo se o ângulo de contato com a água for $>$ de 90° . Um ângulo de contato zero indica que o fluido mais denso molha completamente o sólido. Assim como os surfactantes, as nanopartículas presentes na interface podem afetar a tensão superficial/interfacial (γ). Até agora, vários modelos foram estabelecidos para calcular a tensão superficial líquido/gás ou a tensão interfacial líquido/líquido. (SUN, YANG e SHI, 2020)

O ângulo de contato é medido de forma visual por meio de equipamentos em laboratório que permitam a captação da imagem da superfície em que a gota está. Como mostra a Figura 10.

Figura 11: Imagem capturada para análise de ângulo de contato.



Fonte: (GAHROOEI e GHAZANFARI, 2016)

A forma de gota medida pode ser ajustada pela equação de Young-Laplace:

$$\theta_{wo} = \cos^{-1} \left(\frac{\sigma_{so} - \sigma_{sw}}{\sigma_{wo}} \right) \quad (3)$$

onde σ descreve os componentes de tensão interfacial da fase, os índices s, o e w representam as fases sólida, oleica e hídrica, e θ é o ângulo de contato (HENDRANINGRAT e OLE, 2014).

Alteração da molhabilidade por nanopartículas é devido à sua adsorção na superfície da rocha, que forma uma camada molhada de água sobre ela. A adsorção acontece quando o equilíbrio entre a força capilar e as forças viscosas muda. A força viscosa é diminuída, enquanto a força capilar aumenta. Portanto, a força viscosa necessária para superar as forças capilares é reduzida. (AGI, JUNIN e ET.AL, 2018)

Dois fluidos vizinhos imiscíveis criam uma interface curva devido à tensão na interface, e o diferencial de pressão através desta interface de contato é a pressão capilar. A pressão capilar pode ser definida como a subtração da pressão na fase não umectante de fluidos adjacentes à fase de umectação. Como não pode ser medida diretamente em um reservatório, a pressão capilar está relacionada ao ângulo de contato, IFT e raio dos poros. (BERA e MANDAL, 2014)

3.12. PERSPECTIVAS

O uso de Nanofluidos para a EOR é um campo bastante promissor, no entanto ainda conta com alguns desafios para que sejam realmente utilizados a nível

industrial. Um desafio chave, segundo Afolabi, 2018 e Negin et al, 2016 é o alto custo de produção em larga escala dos nanomateriais. O alto custo dessas nanopartículas pode estar relacionado a despadronização de produção.

Outro desafio a ser superado seria o desconhecimento das propriedades e as modificações que estes nanofluidos causariam ao óleo recuperado dos reservatórios, como por exemplo, sua influência na coalescência de gotas e na estabilidade da emulsão óleo-água. Podendo dificultar os processos posteriores. (SUN, YANG e SHI, 2020)

No entanto, mesmo diante destes desafios, algumas empresas estão dedicando cada vez mais recursos para o fomento de pesquisas na área da nanotecnologia, tanto em instalações internas quanto em parcerias com universidades. Algumas empresas como, Exxonmobil, Halliburton e Chevron atuam em desenvolvimento de nanotecnologias de exploração, tanto em laboratórios como em seus campos terrestres (PENG, TANG, *et al.*, 2018), colocando iniciativas voltadas a este campo de estudo como suporte imediato às demandas da atualidade.

4. METODOLOGIA

4.1 PRODUÇÃO DE MICROPARTÍCULAS À PARTIR DA CONCHA DE SURURU

Para produção das micropartículas de CaO, as conchas foram coletadas as margens da lagoa do mundaú, no município de Maceió - AL. O primeiro passo, após a coleta foi a realização da limpeza das conchas, e para isso, realizou-se uma lavagem em água corrente, removendo o excesso de sujidades, como matéria orgânica do filé, resíduos e contaminações do local em que estavam. Posteriormente as conchas foram submetidas ao processo de secagem sob 105°C em estufa durante 24h, a Figura 12 mostra as conchas após este processo de limpeza. Após esse período as conchas passaram pelo procedimento de moagem, para redução da sua granulometria através de um liquidificador industrial. Em seguida, foi realizada uma peneiração para a seleção e padronização dos grãos em uma malha de 60 mash.

Figura 12: Conchas de Sururu in-natura, após lavagem.

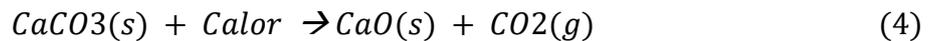


Fonte: Autor, 2023.

Com os grãos selecionados, foi separado uma amostra para passar por um novo tratamento térmico, para remoção de matéria orgânica residual presentes. Pois, as conchas possuem uma camada orgânica externa para proteção contra dissolução em água, sendo necessário a degradação dessa camada para obtenção de um carbonato de cálcio (CaCO₃) mais puro (BOICKO, A.L. 2004). Assim, a amostra foi levada ao forno mufla a uma temperatura de 400°C permanecendo por 2h, seguindo a metodologia utilizada por HAMESTER (2010). Com a amostra já resfriada foi realizada a moagem manual, com auxílio de um almofariz e um pistilo as partículas foram moídas durante 1h, reduzindo ainda mais seus tamanhos, formando um pó fino de CaCO₃ para otimizar o processo de calcinação posterior, devido a exposição de uma maior área de contato das partículas com o calor.

A amostra com pó de carbonato de cálcio foi então submetida ao processo de calcinação, utilizando o forno mufla, a uma temperatura de 850°C por um período de 40 min. A quebra de ligações químicas entre as moléculas durante o processo de calcinação possibilita uma redução maior do tamanho de partículas, onde foi possível obter as micropartículas de CaO que foram utilizadas para produção dos fluidos.

Para a realizar a calcinação utilizou os princípios da Equação estequiométrica de conversação de carbonato de cálcio para óxido de cálcio.



A cada 100g de CaCO₃ → 56g de CaO.

A Figura 13, mostra como as conchas se apresentam após cada processo de moagem e calcinação.

Figura 13: (A) Conchas após trituração; (B) Conchas após moagem manual e calcinação 400°C; (C) Pó de conchas após tratamento térmico a 850°C, com Óxido de Cálcio formado.



Fonte: Autor, 2023.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MICROPARTICULAS DE ÓXIDO DE CÁLCIO

Foi utilizada análise de Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia ótica de Varredura (MEV), para caracterizar as nanopartículas.

A análise de DRX foi realizada para confirmar as características do material sintetizado produzido. A amostra foi analisada através de um Difratorômetro de raios-X XRD 6000, Shimadzu, utilizando uma tensão de 40kV e uma corrente de 30mA. Os padrões de difração foram efetuados variando de 5 a 70°, com um passo de 0,02° e velocidade angular de 2 graus/mim. As fendas utilizadas de divergência e espalhamento foram de 1° e a de recepção de 0,30mm, sendo a radiação utilizada

CuKa. Após a realização da análise, os dados foram tratados com o auxílio do software Macth! 3, utilizado para identificação de fases a partir de dados de difração de pó. Ele compara o padrão de difração da amostra com um banco de dados contendo padrões de referência, a fim de identificar as fases que estão presentes.

A análise de FTIR foi realizada para validação das substâncias produzidas por determinação de suas estruturas superficiais. Utilizou-se um espectrofotômetro FTIR IR PRESTIGE 21, SHIMADZU, com acessórios de reflectância difusa. A amostra foi preparada em pastilhas de KBr, aproximadamente 5% de amostra para 95% de KBr, Utilizando a Faixa espectral $4000-400\text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} , no modo de transmitância de 120 scans.

As imagens de MEV, foram coletadas em diferentes aproximações. O equipamento utilizado foi o modelo SSX-550 Superscan, Shimadzu. As amostras foram metalizadas durante 5 minutos com alvo de ouro em corrente de 10mA, em um metalizador Sanyu Electron, Quick coater SC-701.

4.3 PRODUÇÃO DE MICROFLUIDOS

Para produção dos microfluidos foi utilizado o método de dois passos, técnica amplamente utilizada e que consiste na preparação das partículas em etapa à parte da produção do fluido. Essas partículas foram preparadas segundo o item 4.1 e em seguida, foram dispersas em fluido base, sendo eles, água destilada e água do mar.

Para a dispersão das micropartículas no fluido base, inicialmente em três Erlenmeyer de 200 mL, foi inserida água destilada, e adicionado uma quantidade de micropartículas de CaO, em proporções de 0,5%, 0,1%, 0,05% (m/v). A mistura foi então mantida em agitador magnético por 2h a 900 rpm para uma homogeneização preliminar. Posteriormente a amostra foi levada para o banho ultrassônico por 3 horas, para que os aglomerados de partículas fossem quebrados e assim obtendo micropartículas em suspensão no fluido. Este mesmo processo foi realizado para produção de microfluidos tendo como fluido base água do mar, onde, nos Erlenmeyer, agora foi disposto 200 ml de água do mar em cada, e adicionado as micropartículas de CaO nas mesmas proporções que a anterior.

4.4 ANALISE DE ESTABILIDADE DOS MICROFLUIDOS

Os testes de estabilidade foram realizados por meio da avaliação do parâmetro de turbidez, onde, uma medição ótica indica a presença de partículas suspensas através de um feixe de luz que sofre atenuação ao atravessar uma amostra com material particulado em suspensão, essa luz sofre um espalhamento e quanto maior o nível de partículas, maior será o espalhamento e assim maior será o nível de turbidez. Desta forma quantificando a concentração de partículas suspensas.

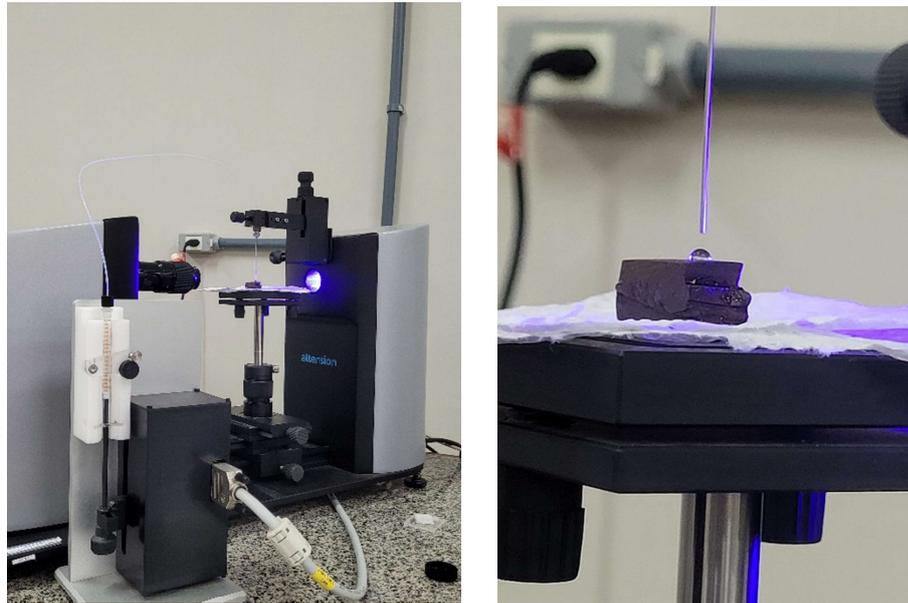
A análise foi realizada utilizando um turbidímetro portátil, policontrol modelo AP 200, onde uma quantidade de nanofluido é adicionada a cubeta do equipamento e em seguida, posta para medição do nível e turbidez presente. A turbidez foi medida a cada 30 min, durante 3h. Também foi realizado o registro visual por imagem para observação da estabilidade, por meio do nível de aglomerados que se decantavam no fundo da cubeta.

4.5 TESTE DE ÂNGULO DE CONTATO

A avaliação do ângulo de contato foi realizada uma adaptação das metodologias de Ahmadi, Farmani et al, 2019; Zhong et al 2022. Primeiramente, pedaços da amostra de rocha carbonática foram submersos em óleo cru, durante 7h, para possibilitar a absorção do óleo pelo meio. Este passo foi feito para simular a tendência de umidade de óleo da superfície rochosa em reservatórios de petróleo. Posteriormente estas amostras de meio poroso foram colocadas em contato com os microfluidos e realizado a análise do ângulo de contato nas seguintes condições, rocha-microfluido nas diferentes concentrações 0,05, 0,1 e 0,5% (m/v), rocha-água destilada e rocha-água do mar. A medida do ângulo de contato foi acompanhada por 30 min.

O teste de ângulo de contato foi realizado utilizando o tensiômetro óptico, Biolin Scientific, modelo Theta T200 com câmera T200-60, como mostra a Figura 14. Onde, uma câmera de alto contraste e zoom é posta para observar a formação da gota quando em contato com a superfície utilizada, e assim também é feita a leitura do ângulo de contato que é formado.

Figura 14: Análise de ângulo de contato em curso no tensiômetro óptico.



Fonte: Autor, 2023.

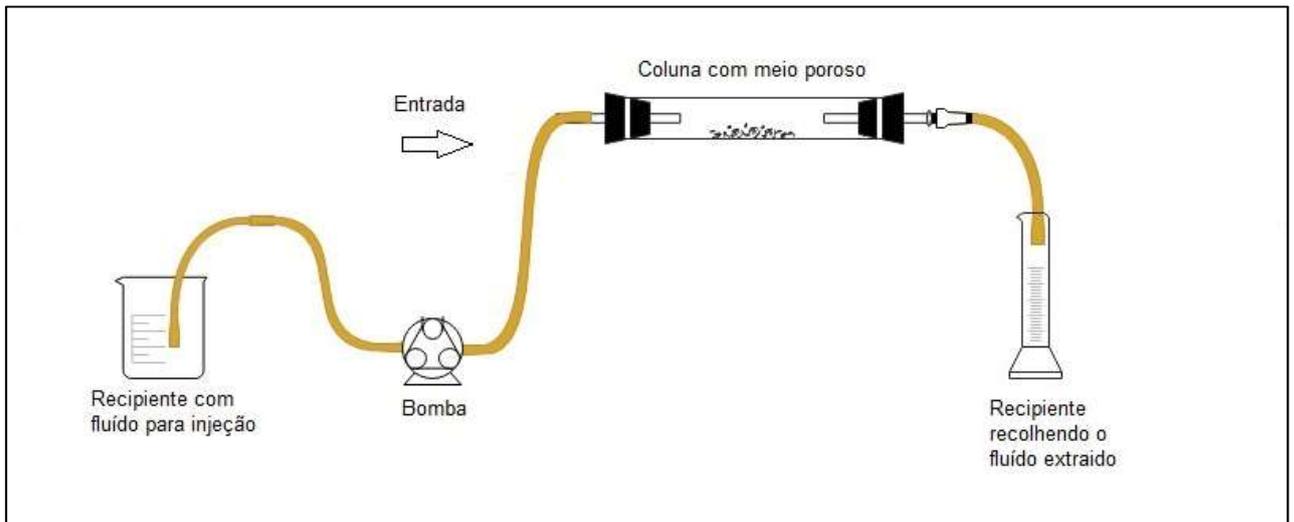
4.6. AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE

As medidas de condutividade elétrica foram determinadas utilizando um condutivímetro digital portátil, com medidas de temperatura com um termômetro digital, Dassu, no mesmo instante. As medidas de condutividade e temperatura foram tomadas a cada 10 min, durante 30min.

4.7 ENSAIO DE INUNDAÇÃO DO MEIO POROSO E AVALIAÇÃO DA TAXA DE RECUPERAÇÃO

Utilizando o esquema exemplificado na Figura 15, foi realizado um teste de deslocamento para avaliação da taxa de recuperação de óleo, para um sistema poroso horizontal idealizado, o qual simula o meio poroso de uma rocha reservatório.

Figura 15: Esquema de inundação no meio poroso.



Fonte: Autor (2023)

O sistema, representado na Figura 15, foi composto por uma coluna recheada com microesferas de vidro de 2 mm de diâmetro, bem empacotadas, simulando os poros de um reservatório. Uma bomba peristáltica com função de poço injetor, e uma proveta na saída do sistema, onde será armazenado o fluido recolhido. Para realização do teste a coluna foi saturada com petróleo, com as seguintes características (Tabela 2). O sistema real é mostrado nas Figuras 16 e 17.

Tabela 2: Propriedades do Petróleo utilizado

PROPRIEDADE	VALOR
Densidade a 20 (°C)	0,8125
Ponto de Fluidez (°C)	20
Água e sedimentos (%)	0,050
Sal (mg/kg)	48

Fonte: Transpetro-AL, 2023.

Após a preparação da coluna, foram injetados 400 mL de água, destilada ou do mar de acordo com a utilizada no microfluído que foi avaliado, como fonte de recuperação primária, sendo esse volume e o do óleo recuperado recolhidos e medidos por meio de provetas na saída do sistema, e logo em seguida a coluna foi inundada com 400 mL de microfluidos, também tendo sido recolhido no final em uma proveta junto com o óleo proveniente de sua ação. Essa ação se repetiu para cada proporção dos microfluidos, 0,05%; 0,1%; 0,5% (m/v), realizando todos os experimentos em duplicatas.

Como base para a análise do volume recuperado, também foi feito testes com a injeção de 800 mL de água destilada em duplicata e o mesmo para a água do mar. Nesta etapa foram injetados os 400mL iniciais de água e posteriormente como recuperação secundária continuou a injeção com mais 400 mL de água.

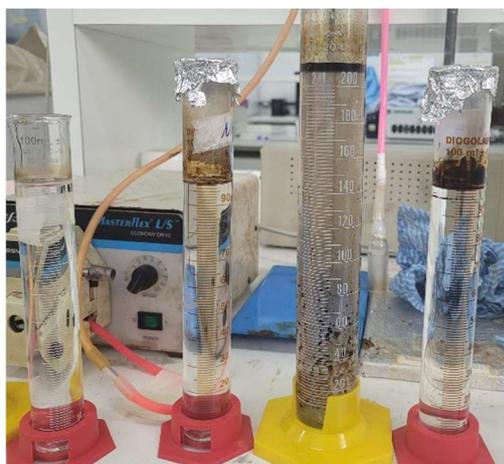
As provetas da primeira e segunda etapa da recuperação continham água, petróleo e petróleo emulsionado, a qual foi submetido ao processo de banho maria a 50°C, por 5 mim, para favorecimento da separação e para que a emulsão pudesse se desprender das paredes da proveta, em seguida passaram por um processo de descanso para diminuição da temperatura, e então foi medido o volume de óleo e emulsão residual contidos na superfície.

Figura 16: Foto do sistema em operação.



Fonte: Autor (2023).

Figura 17: Provetas com o fluido recuperado da coluna.



Fonte: Autor (2023).

Para realizar o cálculo da taxa de recuperação utilizou-se a seguinte equação. Onde, N_p volume de óleo acumulado pós recuperação e N volume total original no local.

$$E_{ro} = \frac{N_p}{N} \times 100 \quad (5)$$

Para o referencial óleo original no local, OOIP (original oil-in-place), foi considerado o volume de óleo inserido inicialmente no local. Para o Referencial, estimativa de óleo no local, OIP (oil-in-place), estimativa do volume residual de óleo no sistema após a recuperação primária.

Deste modo, foi calculado a porcentagem recuperada pela inicialmente pela água, a taxa de recuperação residual calculada com base na estimativa de óleo no local após a 1ª etapa (injeção de água) e a recuperação total, sendo o volume recuperado após as 2 etapas, com base no volume original de óleo no local. Também foi calculado a diferença entre a recuperação total e a recuperação inicial para se obter os valores de recuperação adicional.

4.8. CALCULO DE POROSIDADE DO MEIO

Para a determinação do volume de espaços vazios, a coluna foi preenchida com as micropérolas de vidro, na altura usual, e em seguida uma proveta de 100mL foi preenchida com água. Com a coluna fechada na saída, a água foi despejada no recheio até atingir a sua altura, e então foi verificada na proveta o volume atual. Com o volume atual da proveta subtraído as 100mL iniciais, foi possível obter o volume ocupado pela água no meio poroso.

A determinação do valor da porosidade (ϕ) é definida na razão entre o volume de vazios (V_p) pelo volume total ocupado do leito (V_t), conforme foi mostrado na equação 1, relembra abaixo.

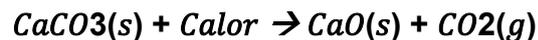
$$\phi = V_p/V_t$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA NANOPARTÍCULA.

5.1.1 Calcinação

Para a calcinação foram utilizados 50g de conchas trituradas e após o processo de calcinação o peso foi de 26,82g. Seguindo os parâmetros da equação e o cálculo abaixo.



Proporção em mol: 1 1 3 → 1 1 + 1 2

Massa: 40 12 16 → 40 16 + 12 24

Total: 40 12 48 → 56 + 36

Deste modo, a cada 100g de CaCO₃ → 56g de CaO e 36g de CO₂

Com isto, as conchas naturais apresentaram uma taxa de conversão de 99%, de acordo com os valores obtidos após a calcinação. O que indica uma ótima taxa de conversão e uma conversão eficiente utilizando os métodos abordados.

5.1.2 Análise de DRX

O padrão de difração de Raio-x para o pó das conchas de sururu calcinado, encontra-se ilustrado na Figura 18, na qual é possível observar que há a presença das fases CaO e Ca(OH)₂. A predominância de CaO se apresenta com o pico intenso e acentuado em 2θ=34,23 e aqueles observados em menor intensidade em 2θ=29,73°; 36,33°; 43,42°; 48,79°. Os picos característicos para o hidróxido de cálcio são apresentados em 18,33°; 29,01°; 47,47°; 51,18°; 54,65°, seguindo os valores referência do PDF#96-100-0046.

Verifica-se a presença de Ca(OH)₂ na amostra, visto que, na decomposição térmica do carbonato de cálcio ocorre a formação de óxido de cálcio e gás carbônico (eq. 4). No entanto, o CaO converte-se em hidróxido de cálcio em contato com a umidade do ar (eq. 6), explicando, assim, a presença dos picos de hidróxido de cálcio nos difratogramas.

Seguindo a reação a seguir.

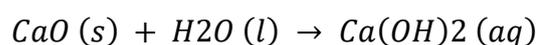
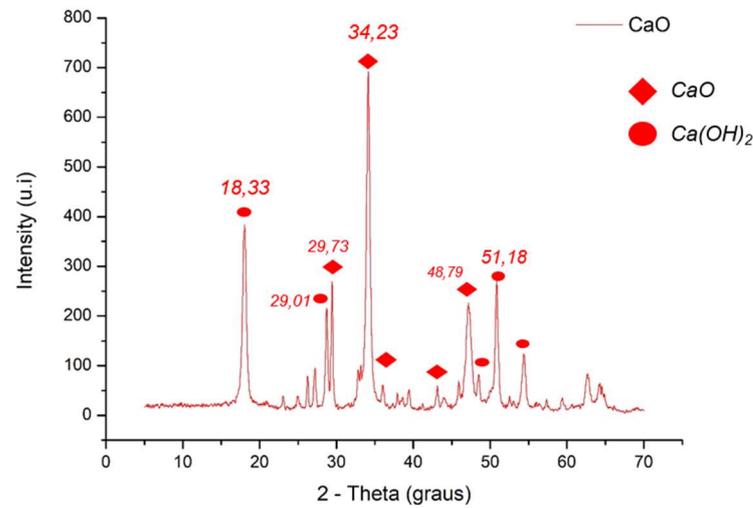


Figura 18: Difratoograma DRX das partículas em pó de CaO.

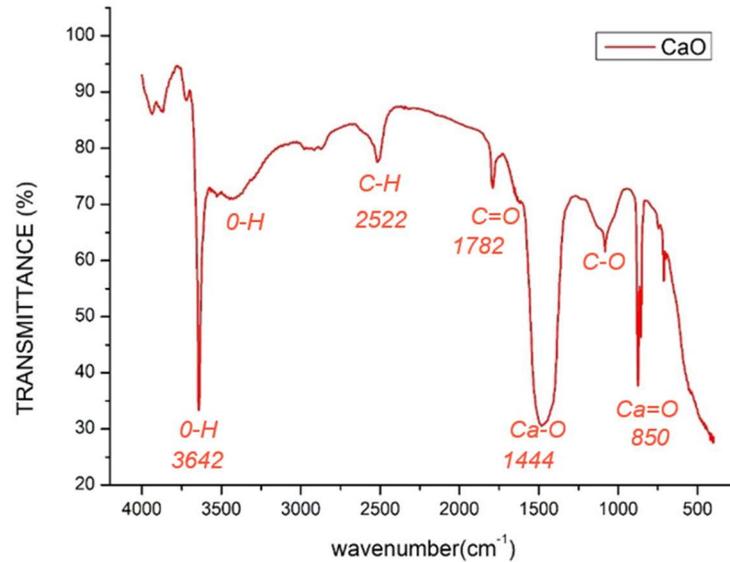


Fonte: Autor (2023)

5.1.3 Análise de FTIR

O espectro FTIR do pó da casca do mexilhão revela várias bandas, como mostra a Figura 19, que podem ser identificados da seguinte forma: O pico intenso situado em 3642 cm^{-1} corresponde ao modo de alongamento OH, indicando a presença do grupo hidroxila, formada pela hidratação do CaO, que forma o Ca(OH)_2 , onde foi confirmada a sua presença também na análise de DRX. Os picos 2522 e 1782 indicam os grupos C-H e C=O respectivamente e as bandas em 1444, 1072 cm^{-1} são devidos ao modo de alongamento (C-C), (C-O), podendo apresentar também uma flexão de OH em 1084 cm^{-1} . O pico 705, correspondem ao vínculo Ca-O, já o 874 cm^{-1} é atribuídos à ligação C-O. Esses padrões também foram encontrados por JITJAMNONG, 2019 e SANA GOHAR KHAN, 2022 em seus trabalhos.

Figura 19: Espectro FTIR da amostra de CaO calcinada a 850°C.

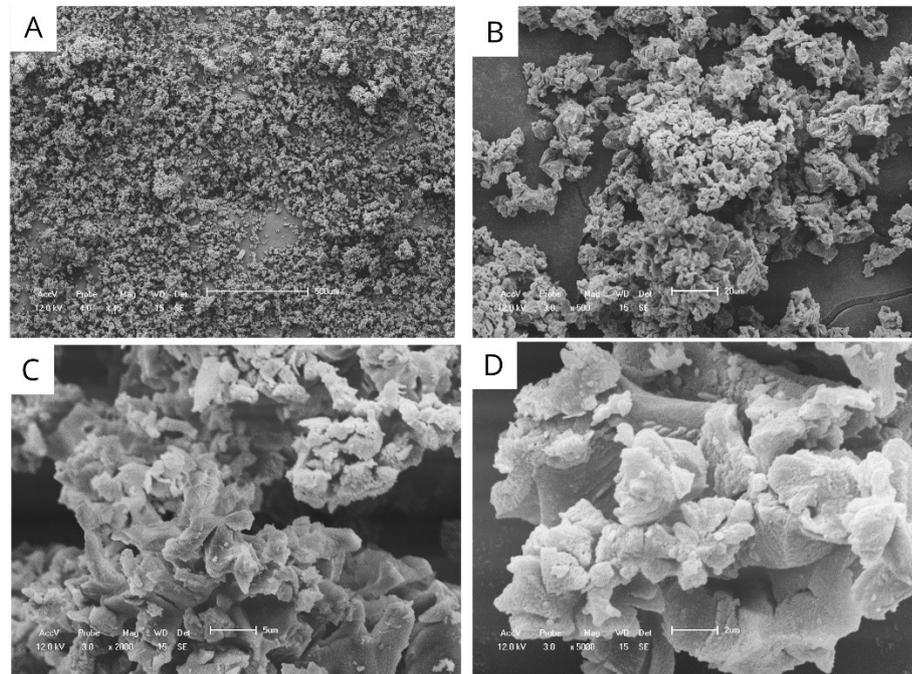


Fonte: Autor (2023).

5.1.4 ANÁLISE DE MEV E MICROSCOPIA ÓTICA

Para observar as mudanças na estrutura e morfologia da superfície das partículas do óxido de cálcio obtido das conchas, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada em diferentes aumentos, conforme representado na Figuras 20, A; B; C; D. As partículas soltas, apresentaram grandes aglomerados de micropartículas, são relativamente lisas com morfologia irregular em forma de floco e são aglomeradas devido à alta energia de superfície.

Figura 20: Imagens MEV de CaO calcinado a 850° com aproximação de (A)45x; (B)500x; (C)2000x; (D)5000x.



Fonte: Autor, 2023.

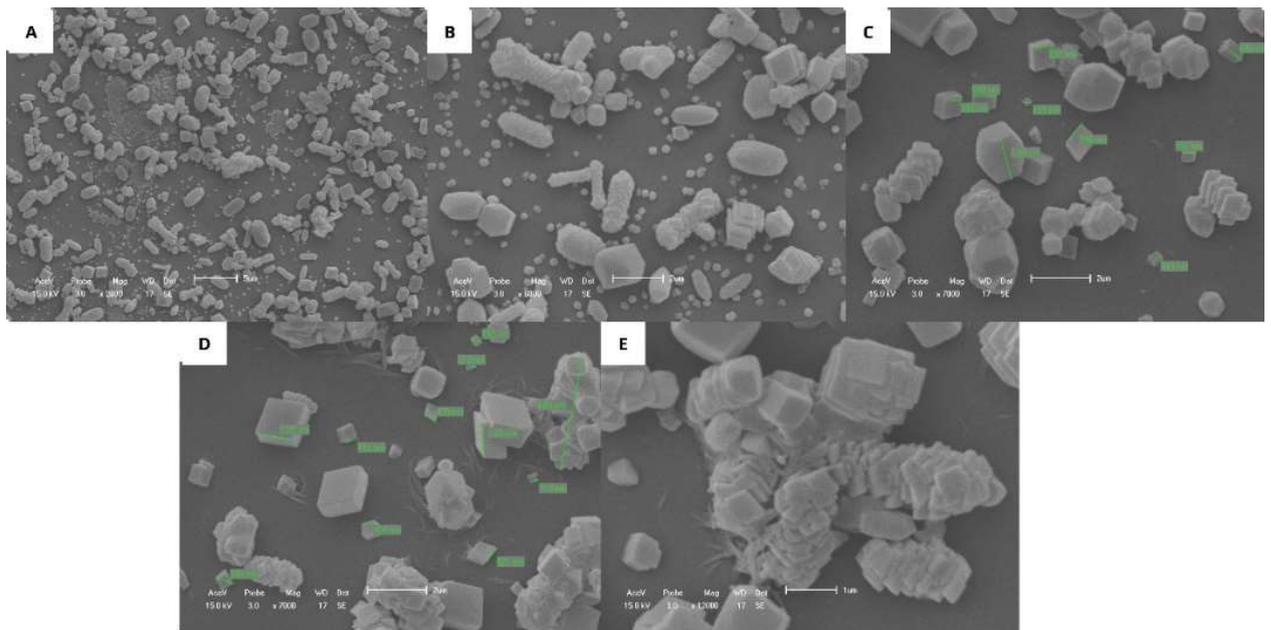
Após as partículas serem dispersas no fluido, foi separada uma gota em uma lâmina e posta para secar por 3 minutos, para a água evaporar e ficar apenas as partículas da forma como estavam dispersas na gota. A Figura 21, mostra as imagens do MEV realizado após esse procedimento. É possível observar que as partículas estão mais dispersas e os aglomerados foram reduzidos em comparação com as imagens obtidas do pó de óxido de cálcio, na Figura 20. A partir destas imagens foi estimado o tamanho de algumas partículas que estavam soltas e observar sua forma cristalina, quadradas e hexagonais.

Constatou-se então que, a agitação ultrassônica utilizada para realizar a dispersão das partículas no fluido foi eficiente, quebrando os aglomerados de partículas e deixando-as em suspensão de forma espaçada, no entanto, ainda é possível observar aglomerados na imagem, como mostra a Figura (21.E). Uma explicação possível para a formação destes aglomerados, mesmo com a utilização da agitação ultrassônica é a de que eles se formaram durante o processo de decantação, enquanto ocorria a evaporação do líquido em que estavam dispersas, devido a sua alta energia superficial, uma vez que a organização dos aglomerados apresentados na Figura 21 é diferente das observadas na Figura 20.

Dado que, uma partícula sólida imersa em meio líquido pode desenvolver cargas superficiais por diversos meios. Uma das formas é a adsorção preferencial de um íon a partir da solução em uma superfície inicialmente sem carga. Outra possibilidade é a dissociação de um grupo da superfície sólida levando ao desenvolvimento de cargas superficiais. Além desses mecanismos, pode também ocorrer reação entre a superfície e o meio líquido levando à mudança na composição da superfície, e a ação das forças existentes a favor da aglomeração.

A partir do MEV também foi possível calcular o tamanho médio das partículas, como mostra da Figura 21 (C;D), em que apresentam algumas com tamanhos manométricos e outras com tamanhos entre 1,2 e 1,5 micrometros. Sendo essas, majoritárias.

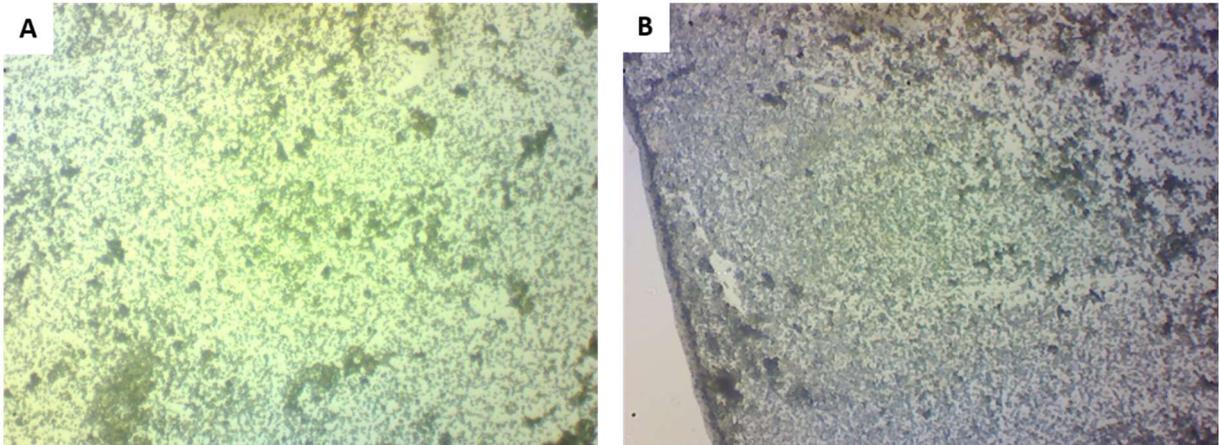
Figura 21: Imagens MEV partículas dispersas após processo de agitação ultrassônica. Aproximações de (A) 2000x; (B)6000x; (C)7000x; (D)7000X; (E)12000x



Fonte: Autor, 2023.

Também foi realizado análise de Microscopia ótica nos fluidos segundo esta mesma metodologia. Onde o fluido foi gotejado sob uma placa de vidro e submetido a secagem e então observado o comportamento das partículas e sua dispersão na gota por meio do microscópio e obteve-se as imagens ilustrada na Figura 22.

Figura 22: Microscopia ótica para avaliação da dispersão de partículas em uma gota de microfluído.



Fonte: Autor, 2023.

Foi possível observar por meio da microscopia que as partículas se encontravam dispersas no fluido, recobrendo toda a área em que a gota foi alocada, apresentando alguns pontos de aglomerados maiores, também foi observado uma concentração maior de partículas nas extremidades da gota. Sendo assim, observado a eficiência na agitação ultrassônica para a dispersão das partículas no fluido.

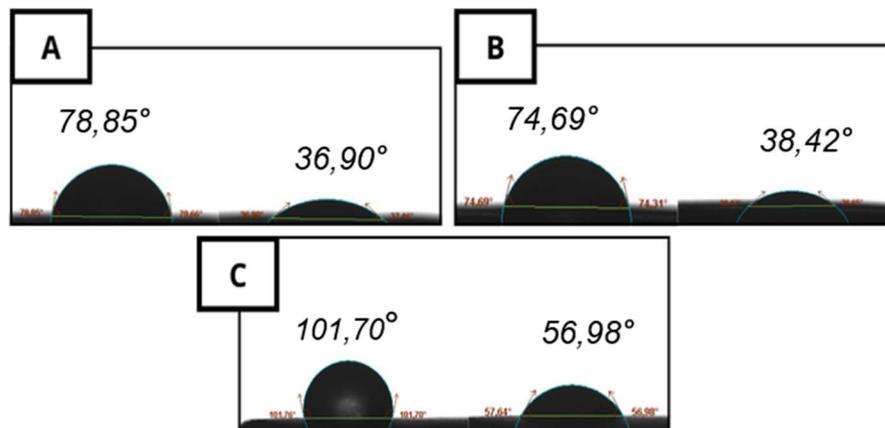
5.2 ÂNGULO DE CONTATO

O ângulo de contato define a molhabilidade e a tensão interfacial do sistema. As Figuras 23 e 24, mostram o efeito da variação da concentração dos microfluidos no ângulo de contato medido na amostra de rocha saturada de óleo. Os estudos de IFT e molhabilidade são essenciais para entender a eficácia do fluido de injeção em reduzir a tensão interfacial e alterar a molhabilidade do sistema rocha-fluido antes de experimentos de recuperação de óleo. O petróleo pode ser extraído mais facilmente da rocha úmida com água do que da rocha úmida com óleo, e uma abordagem para melhorar a recuperação do óleo é através da mudança da molhabilidade da rocha reservatório de úmida de óleo para úmida em água. Uma superfície é chamada de molhada de água se o ângulo de contato com a água for $<90^\circ$ e de molhada a óleo se o ângulo de contato com a água for $>90^\circ$.

É possível observar nas gotas formadas pelos microfluidos a base de água destilada na superfície da rocha embebida de óleo, que na concentração de 0,05% o ângulo da gota teve uma queda de $41,95^\circ$, a 0,1% o ângulo caiu $36,57^\circ$; e a 0,5% uma queda de $44,12^\circ$, como mostra a Figura 23(A,B,C). Já quando foi utilizado apenas a

água destilada (Figura 25A), em contato com a superfície saturada da rocha, a queda no ângulo de contato ficou em torno de 34° , o que mostra que a rocha inicialmente estava úmida a óleo, apresentando ângulo de contato para a água maior que 90° principalmente para a água pura e para o microfluido em concentração de 0,5%. Após os 30 minutos em contato, os microfluidos apresentaram valores maiores de redução do ângulo de contato em comparação com a análise feita apenas com água do mar. Assim, os microfluidos que apresentaram melhor redução da molhabilidade tornando a superfície úmida a água foram os de concentração 0,05% e 0,5%, pois obtiveram uma maior diferença entre os ângulos inicial e final.

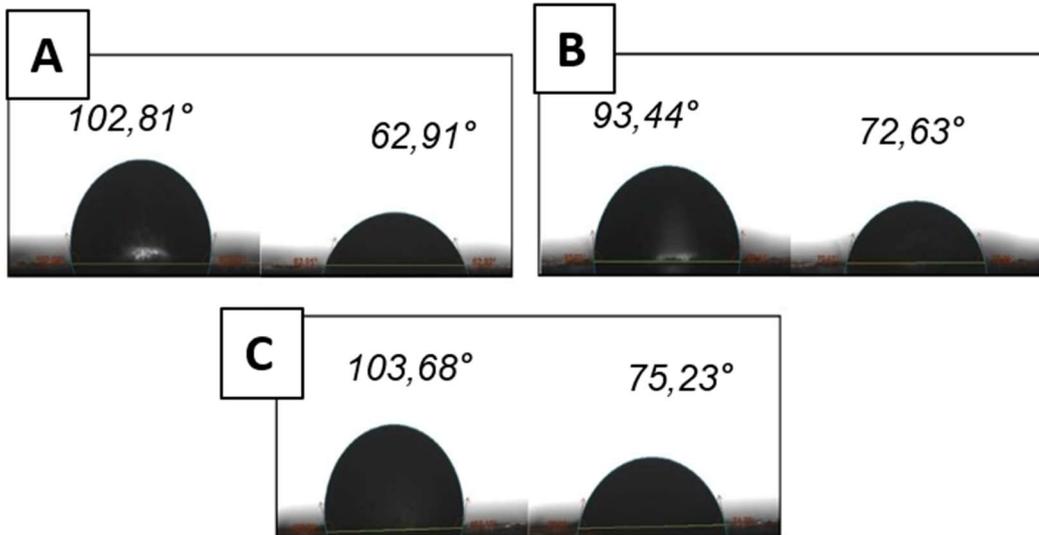
Figura 23: Ângulo de contato da gota de microfluidos a base de água destilada nas proporções. (A)0,05% (B)0,1% (C)0,5% (m/v), de microfluidos de CaO. Na superfície de uma rocha saturada de óleo.



Fonte: Autor, 2023.

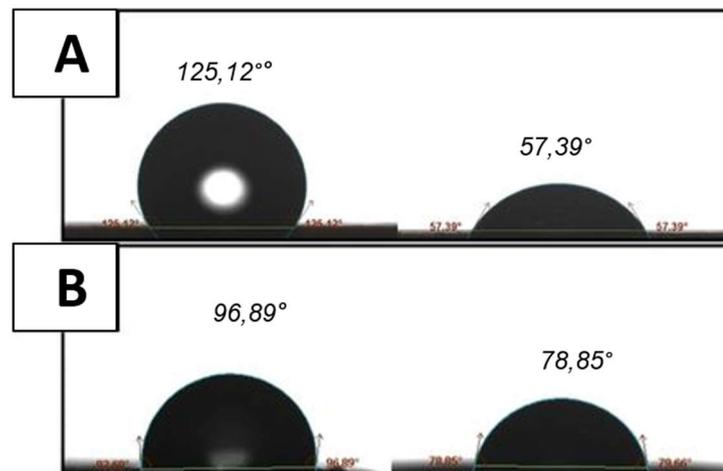
Para os microfluido a base de água do mar (Figura 24 A,B,C), foi observado que a uma concentração de 0,05% teve uma queda de $39,89^\circ$ a 0,1% o ângulo caiu $31,30^\circ$ e a 0,5% (m/v) teve uma queda de $27,77^\circ$, em comparação com o ângulo de contato medido da água do mar pura (Figura 25 B), que apresenta uma queda de $35,69^\circ$, apenas o nanofluido com concentração de 0,05% m/v, teve uma diferença de ângulo superior a água do mar pura. No entanto, é possível observar que ainda assim, houve alteração da molhabilidade do sistema, para todas as concentrações, de úmido a óleo para úmido a água pela queda do ângulo inicial maior que 90° , para valores inferiores a 90° após os 30 mim.

Figura 24: Ângulo de contato da Gota de microfluidos a base de água do mar, na superfície de uma amostra de rocha saturada com óleo. Nas seguintes proporções: (D)0,05%. (E)0,1%. (F)0,5% em peso.



Fonte: Autor,2023.

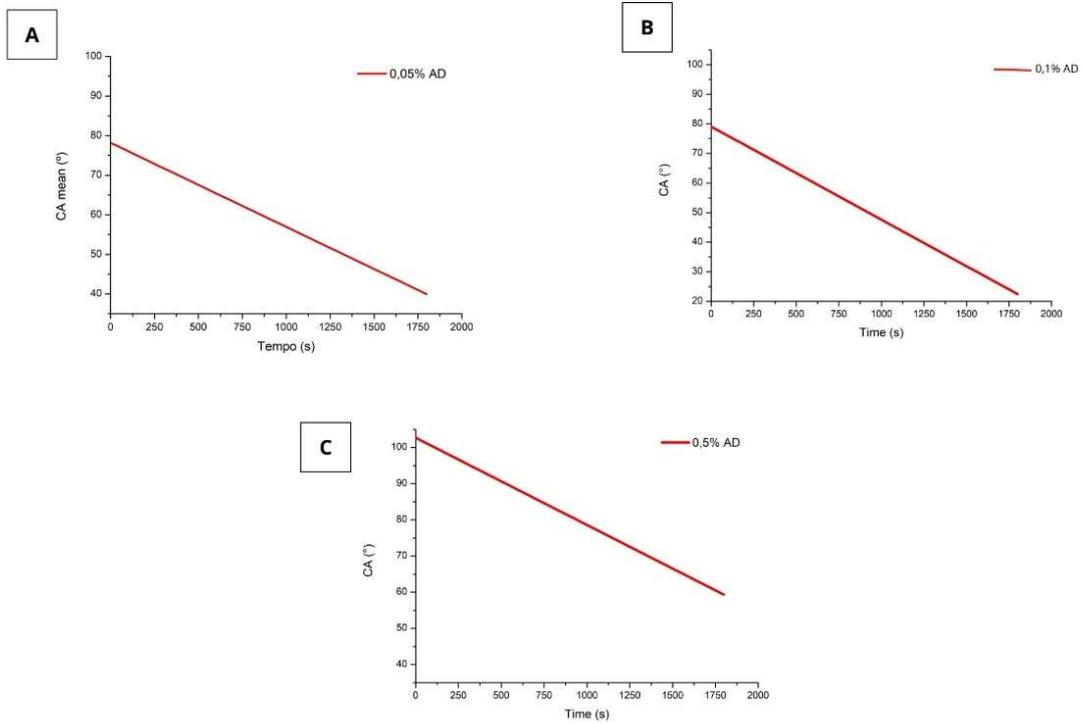
Figura 25: Ângulo de contato óleo-rocha-água. (G) água destilada; (H) água do mar.



Fonte: Autor,2023.

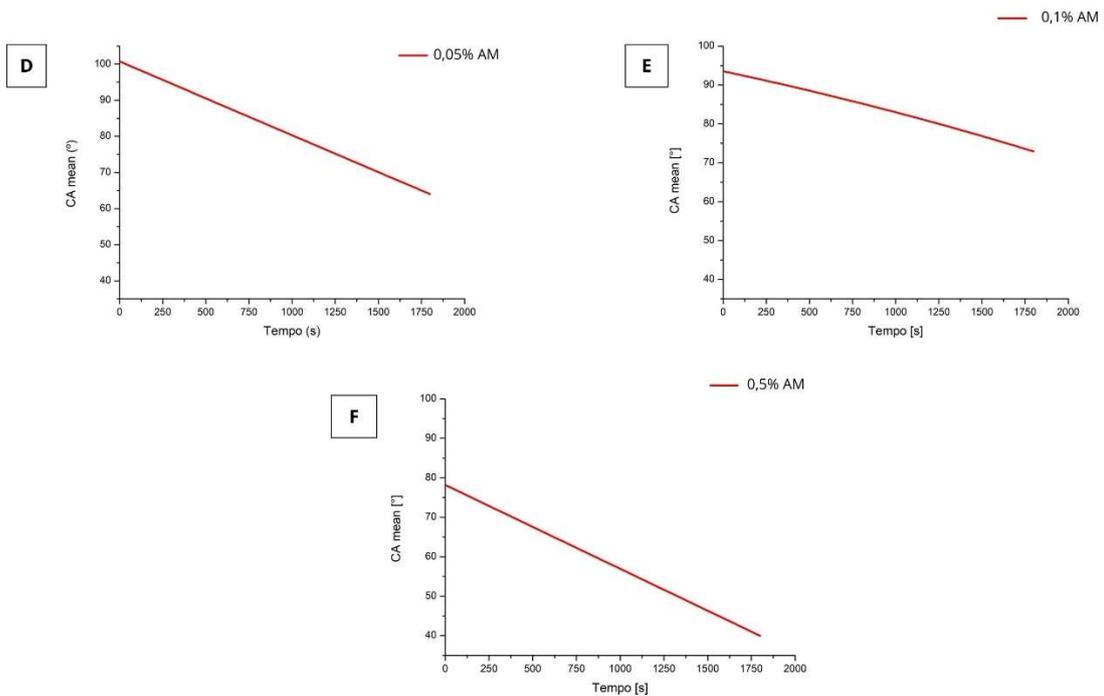
As figuras 26 e 27, mostram os gráficos de decaimento do ângulo de contato para cada uma das concentrações, em água destilada (Figura 26) e Água do mar (Figura 27), relacionadas com as imagens apresentadas nas Figuras 23 e 24. Ilustrando o comportamento das gotas durante os 30 minutos de observação.

Figura 26: Gráficos de ângulo de contato x tempo, para microfluidos a base de água destilada. (A)0,05%; (B)0,1%; (C)0,5%.



Fonte: Autor, 2023.

Figura 27: Gráficos de ângulo de contato x tempo, para microfluidos a base de água do mar. (D)0,05%; (E)0,1%; (F) 0,5%.



Fonte: Autor,2023.

5.3 ESTABILIDADE

A estabilidade foi avaliada por meio da medição do índice de turbidez por meio do turbidímetro.

Os resultados mostraram que os microfluidos que foram produzidos com água destilada apresentaram uma turbidez maior que 1000 NTU, assim que eram retirados do banho ultrassônico, e valores de 372, 107 e 242 NTU, para as concentrações de 0,05; 0,1; 0,5 respectivamente, após o período de 3h em repouso, como registrado na Figura 28. O que caracteriza uma curta estabilidade, sendo recomendado o uso nas primeiras 2h ou a permanência sob agitação para uso mais prolongado.

A produção de microfluidos pode ser afetada por diversos fatores entre eles estão a qualidade das partículas, e o tempo de permanência sob agitação. Os resultados dos microfluidos produzidos com água do mar como base, apresentaram uma baixa estabilidade, como na proporção de 0,5% m/v não foi possível deixar as partículas em completa suspensão, sendo observado uma solução com partículas em suspensão apenas na parte inferior do Erlenmeyer e partículas decantadas ao fundo como é possível observar na Figura 29.

Foi possível medir a turbidez dos microfluidos nas concentrações de 0,05% m/m e 0,1% que mostraram valores de <1000 NTU e 340 NTU no instante inicial e 283 NTU e 152 NTU após 2h. Mostrando que para água de alta salinidade a menor concentração de micropartículas favorece uma maior estabilidade.

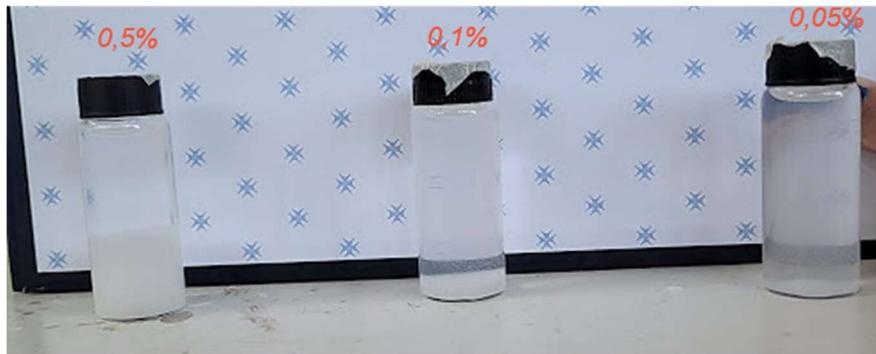
Dordize 2021, indica que a água do mar é uma boa alternativa para o sistema de EOR em reservatórios de rochas carbonáticas. No entanto estes sistemas normalmente são combinados de nanopartículas e surfactantes. Os surfactantes irão ajudar na suspensão das partículas, que tem uma tendência a serem instáveis em meio salino. Também é possível realizar a adição de ácido a solução para melhorar a estabilidade coloidal dos NPs de sílica na água do mar (ELTOUM, YANG e HOU, 2021). No entanto, a utilização de surfactantes pode trazer prejuízos ao meio ambiente e alteração nas condições ambientais do reservatório, além de seu alto custo.

Figura 28: Observação da estabilidade dos microfluidos a base de água destilada. (A) concentrações 0,05; 0,1;0,5% (m/m); (B) Logo pós agitação; (C) Após 2h em repouso.



Fonte: Autor, 2023.

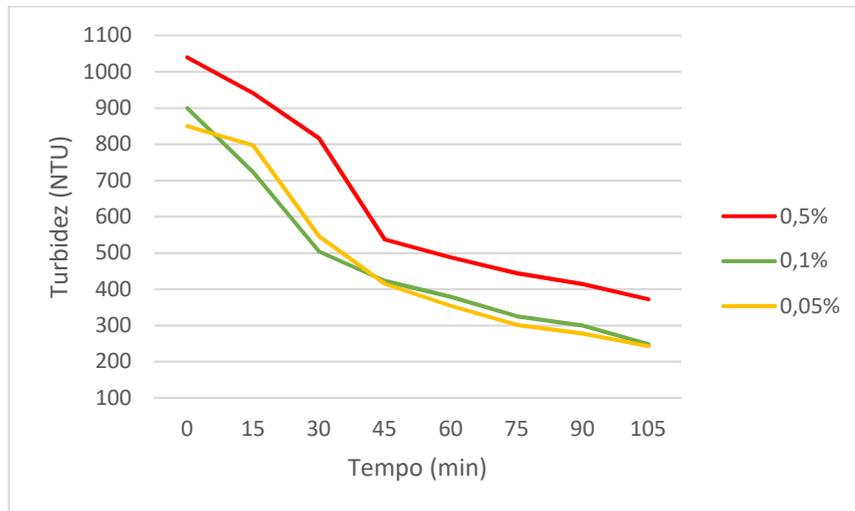
Figura 29: Microfluidos a base de água do mar logo após agitação.



Fonte: Autor, 2023.

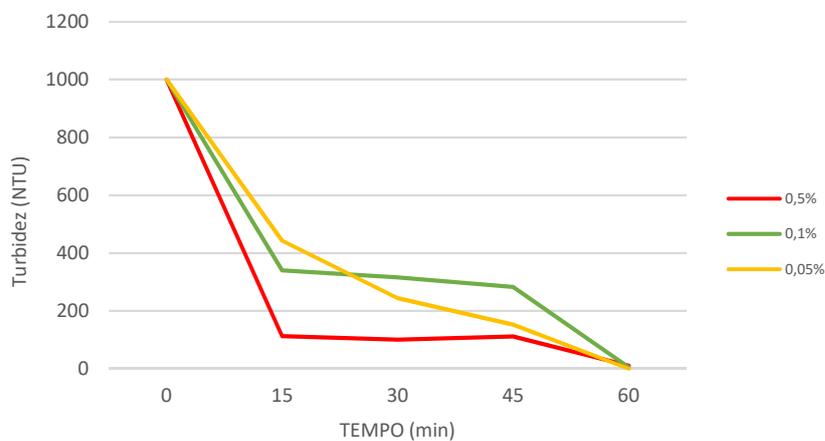
Os graficos 3 e 4, ilustram o comportamento da turbidez em função do tempo, durante 1h. Para o fluidos a base de água destilada o que apresentou um comportamento mais estável foi o microfluido na concentração de 0,05% e 0,1%. Já para os microfluidos a base de água do mar o fluido á 0,05% apresentou um melhor comportamento de estabilidade.

Gráfico 3: Gráfico de turbidez x tempo para avaliação de estabilidade dos microfluidos a base de água destilada.



Fonte: Autor, 2023.

Gráfico 4: Gráfico turbidez x tempo, para avaliação da estabilidade de microfluidos a base de água do mar



Fonte: Autor, 2023.

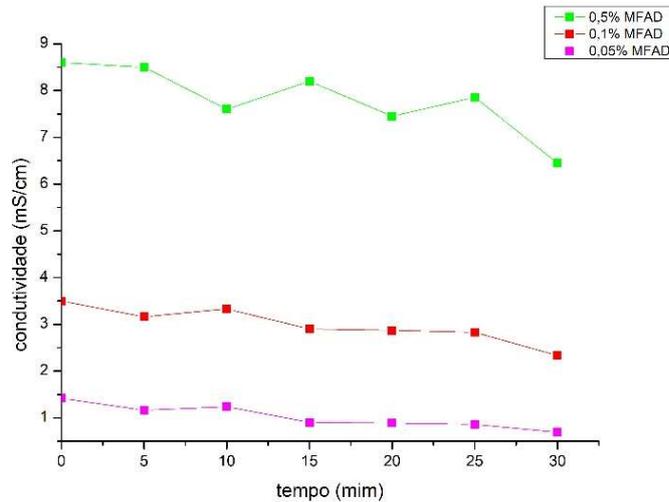
5.4 CONDUTIVIDADE

É possível perceber que o valor de condutividade elétrica dos fluidos aumentou com a adição das nanopartículas, tendo como fluido base a água destilada com condutividade 0 uS/cm. Nota-se que quanto maior a concentração maior a condutividade, assim como, com o tempo de estabilização, em que as microparticulas

vão se aglomerando e o fluido perdendo sua estabilidade o valor da condutividade também diminui, como mostra o Gráfico 5.

O aumento da condutividade é positivo para os microfluidos dentro da EOR, visto que favorece os movimentos browniano e a interação nanofluido /Óleo.

Gráfico 5: – Resultados da análise de condutividade.



Fonte: Autor,2023.

5.5 TAXA DE RECUPERAÇÃO NO ENSAIO DE INUNDAÇÃO DO MEIO POROSO

5.5.1. Caracterização do leito

A coluna onde foi realizado os ensaios, possui as dimensões a seguir: Diâmetro interno: 2,32 cm / Altura do leito: 25 cm / volume vazios = 38 ml

A esfericidade:1 ; e o fator de forma: 6, são obtidos assumindo as micropérolas como esferas perfeitas.

O volume do leito foi calculado utilizando a equação básica da geometria espacial para cilindros, Equação 7, obtendo o valor de 105,68 ml.

$$V = \pi \times \left(\frac{2,32}{2}\right)^2 \times 25 = 105,68 \quad (7)$$

Utilizando a Equação 6, substituindo os valores, determinou a porosidade do leito.

$$\varepsilon = \frac{38}{105,68} = 0,36 \quad (8)$$

Por fim, foi determinado a permeabilidade do leito (K), através da equação de Kozeny-Carman. Apesar do cálculo teórico, esta equação utiliza-se de parâmetros internos do leito e das partículas, como o diâmetro das partículas (0,002m), a esfericidade (1), a porosidade (0,36) e o fator de forma (6), cujos valores foram apresentados anteriormente. Aplicando os valores na Equação 09, tem-se na Equação 10.

$$K = \frac{\varepsilon \times (dp \times \varphi)^2}{36 \times \beta \times (1 - \varepsilon)^2} \quad (9)$$

$$K = \frac{0,36^3 \times (0,002 \times 1)^2}{36 \times 6 \times (1 - 0,36)^2} = 2,11 \times 10^{-9} m^2 \quad (10)$$

5.5.2. ENSAIO DE INUNDAÇÃO DO MEIO POROSO

Os resultados da inundação do núcleo implicam que o maior potencial de recuperação foi alcançado por inundação com a concentração de 0,5% m/v, entretanto a concentração 0,1% também apresentou bom resultado próximo dos valores obtidos pela concentração 0,5%. já que a eficiência de deslocamento e recuperação incremental por microfluidos foi maior nestes casos. Com base na recuperação incremental, está implícito que a tendência de recuperação foi observada aumentando quando a concentração de nanopartículas foi aumentada de 0,05% em peso para 0,5% em peso, como mostrado na Tabela 2. A maior eficiência de recuperação incremental e deslocamento foi alcançada quando micropartículas em peso foram implicadas, observando uma baixa recuperação quando utilizado apenas água.

Para os microfluidos utilizando água do mar foi observado que o potencial de recuperação aumentou com o aumento da concentração de 0,05% para 0,1% em peso, no entanto teve um impacto negativo quando a concentração foi aumentada para 0,5% em peso, o que relata uma concentração ótima em 0,1%, como mostra a Tabela 3.

Todas as concentrações promoveram recuperação; no entanto, em comparação aos dois fluidos bases, água do mar e água destilada, a água do mar se sobressaiu, apresentando melhores resultados exceto quando utilizado a concentração de 0,5%.

Como já foi exposto, usou o termo OOIP (original oil-in-place) para o referencial óleo original no local, onde foi considerado o volume de óleo inserido inicialmente no sistema. Para o referencial, OIP (oil-in-place), estimativa de óleo no local, utilizou-se do volume residual de óleo no sistema após a recuperação primária.

Tabela 3: Taxa de recuperação de petróleo com fluidos a base de Água destilada

Concentração (m/m) %	Recuperação de óleo (água destilada) % OOIP	Recuperação residual %OIP	Recuperação total %OOIP	Recuperação adicional %OOIP
0	20,83	1,32	21,87	1,043
0,05	20,83	3,44	23,42	2,59
0,1	22,91	10,81	31,25	8,34
0,5	22,91	18,92	37,5	14,59

Fonte: Autor, 2023.

Tabela 4: Taxa de recuperação de petróleo com fluidos a base de água do mar.

Concentração (m/m) %	Recuperação de óleo (água do mar) % OOIP	Recuperação residual %OIP	Recuperação total %OOIP	Recuperação adicional %OOIP
0	48,76	5,95	51,81	3,05
0,05	47,37	13,51	54,49	7,12
0,1	50,79	32,20	66,64	15,85
0,5	48,76	3,97	50,79	2,03

Fonte: Autor, 2023

A Tabela 4, ilustra alguns resultados de taxa de recuperação obtidos por nanofluidos na literatura, e seus fluidos bases. É possível notar que os valores apresentados pelos microfluidos utilizados neste trabalho implicam taxas de recuperação adicional compatíveis com os obtidos na literatura por meio dos nanofluidos. Refletindo o potencial de utilização dos microfluidos em recuperação avançada.

Tabela 5: Comparação entre trabalhos anteriores disponíveis na literatura e trabalhos atuais.

Referência	NP utilizada	Surfactante ou polímero utilizado.	Fluido base	Aumento no FR.	Concentração ótima
Youssif, Maghraby, et.al. (2018).	Sílica SiO ₂	-	Salmoura	13,28%	0,1% m/m
Behera, Sangwai (2021).	SiO ₂	Surfactante aniônico (CAS 577-11) e polímero pvp-k30	Água do mar	19,18%	2000 ppm
Chandio, Manan (2021).	SiO ₂	-	Salmoura	10.99%	0,05% m/m
Rashidi, Kalantariasl (2021).	CaCO ₃	-	Água deionizada	20%	0,025% m/m
Jafarbeigi, Salimi (2022).	Óxido de grafeno (GO).	(HMDS) e (DS)	Água Deionizada	19 -20%	500 ppm m/m
Zhang, Ramakrishnam (2018).	Polietilenoglicol,8000.	-	Salmoura	23,8%	0,277% m/m
Ahmadi, Farmani (2019).	CaCO ₃	-	Heptano	-	0,05% m/m
Rashidi, Kalantariasl (2021).	CaCO ₃	-	Água	20%	0,025% m/m

Tarek and El-Banbi (2015).	Fe ₂ O ₃ , AlO ₃ , SiO ₂	-	Salmoura	9-9.49%	-
Hendraningrat et al. (2015).	SiO ₂ ;AlO ₃ , TiO ₃	PVP	Salmoura	7-11%	0,05%
Keykhosravi, Vanani (2021).	TiO ₂	GOMA XANTANA	Salmoura com água deionizada	12%	0,5% m/m
Paryoto, romdomi (2023).	Fe ₃ O ₄	Surfactante S11, S20	Salmoura	17,80%	0,01% m/m
Tang, Zou, et.al.	SiO ₂ , CaO, GO- COOH e CNT-NH ₂	HPAM	Água Deionizada	21%	-

Fonte: Autor,2023.

Conforme observado, os microfluidos à base de água destilada apresentaram uma taxa de recuperação adicional de 8,34% e 14,59% nos melhores resultados. Para a água do mar, os melhores resultados foram de 7,12% e 15,85%. Notavelmente, esses valores não são apenas compatíveis, mas também excedem significativamente os resultados dos nanofluidos estudados por Hendraningrat et al. 2015, Keykhosravi, Vanani 2021, dentre outros. Mesmo considerando que eles utilizaram surfactantes para melhorar o desempenho.

6. CONCLUSÕES

Em uma faixa de concentrações de micropartículas, 0,1; 0,5% em peso para água destilada e 0,05% e 0,1% em peso para água do mar, a inundação de microfluidos melhorou a recuperação de óleo. No entanto, a concentração assistiu a recuperação até um ponto, possuindo faixa de recuperação ótima diferentes para cada tipo de fluido. Para a água destilada a menor concentração possuiu uma baixa recuperação já para a água do mar, a maior concentração teve a menor influência na recuperação.

Nota-se que estes fenômenos estão conectados com os resultados obtidos pela avaliação da estabilidade e do ângulo de contato, confirmando sua importância para a avaliação do potencial de recuperação. Os microfluidos que apresentaram melhores valores de recuperação, foram aqueles que apresentaram melhor estabilidade e Variação do ângulo de contato maior.

A taxa de recuperação encontrada no ensaio de inundação foi compatível e até mesmo superior aos valores encontrados na literatura, a estabilidade apresentou baixa, durando apenas algumas horas, sendo passível de melhorias. Contudo, os microfluidos de óxido de cálcio são potenciais agente de aumento de recuperação de óleo para a utilização em EOR, visto sua eficiência e características sustentáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFOLABI, O. R.; YUSUF, O. E. Nanotechnology and global energy demand: Challenges and prospects for a paradigm shift in the oil and gas industry. **Journal of petroleum exploration and production technology**, p. 1423-1441, 2019.

AFOLABI, R. O.; YUSUF, E. O. Nanotechnology and global energy demand: challenges and prospects for a paradigm shift in the oil and gas industry. **Journal petrol explor prod technol**, p. 1423-1441, 2019.

AGI, A. et al. Ultrasound-assisted nanofluid flooding to enhance heavy oil recovery in a simulated porous media. **Arabian Journal of Chemistry**, p. 103784, 2022.

AGI, A.; JUNIN, R.; ET.AL. Mechanism Governin nanoparticles flow behaviour in porous media: insight for enhanced oil recovery applications. **international nano letters**, p. 49-77, 2018.

AHMADI, R. et al. Condensate blockage remediation in a gas reservoir through wettability alteration using natural CaCO₃ nanoparticles. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects**, v. 579, p. 123702, outubro 2019.

AHMED, T. H. **Reservoir Engineering Handbook**. 2^o. ed. texas: GPP, v. un., 2001.

AKON, H. et al. Magnetic properties of ferromagnetic ultrafine particles prepared by vacuum evaporation on running oil substrate. **Journal of Crystal Growth**, v. 45, p. 495- 500, 1978.

ALI, J. A. et al. A state-of-the-art review of the application of nanotechnology in the oil and gas industry with a focus on drilling engineering. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, iraq, v. 191, p. 107118, agosto 2020.

ALI, N.; TEIXEIRA, J. A.; ADDALI, A. A Review on nanofluids: Fabrication, stability and thermophysical properties. **journal of nanomaterials**, vol. 2018, p. 33, 2018.

ALKAN, H.; MUKHERJEE, S.; JELINEK, W. Front-end engineering practice of in-situ MEOR applications. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 216, p. 110407, setembro 2022.

ALKAN, H.; MUKHERJEE, S.; KOGLER, F. Reservoir engineering of in-situ MEOR; impact of microbial community. **Journal of petroleum Science and Engineering**, v. 195, p. 107928, dezembro 2020.

ALMEIDA, A. S. D. Petróleo e Gás: Recuperação Secundária em Campos de Produção. **Seminário recursos energéticos do Brasil: petróleo, gás, urânio e carvão**, p. 1- 49, 2004. Disponível em: <http://ecen.com/seminario_clube_de_engenharia/30092004/recuperac_sec_petrol.pdf>.

ANIRBID, S. et al. Applications of nanoparticles in enhanced oil recovery. **petroleum research**, **v.7, ed.1**, p. 77-90, 2022.

BAIG, N. Two-dimensional nanomaterials: A critical review of recent progress, properties, applications, and future directions. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 169, p. 107362, fevereiro 2023.

BEHERA, U. S.; SANGWAI, J. S. Nanofluids of silica nanoparticles in low salinity water with surfactant and polymer (SMART LowSal) for enhanced oil recovery. **Journal of Molecular Liquids**, p. 117388, 2021.

BERA, A.; MANDAL, A. Microemulsions: a novel approach to enhanced oil recovery: a review. **journal of petroleum exploration and production technology**, p. 255-268, 2014.

BORGES, S. M. S. ; Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) com a. **Dissertação de Mestrado, universidade federal da Bahia**, Bahia, 2009.

BROWN, L. R. Microbial enhanced oil recovery (MEOR). **Current opinion in microbiology**, united states, v. 13, n. 3, p. 316-320, junho 2010.

BUENO, N.; MEJÍA, J. M. Numerical verification of in-situ heavy oil upgrading experiments and thermal processes enhanced recovery. **fuel**, p. 122730, 2022.

CALADO, H. **Geologia do Petróleo**. [S.l.]: PGT - Petroleum Geoscience Technology.

CHANDIO, T. A. et al. Enhanced Oil Recovery by Hydrophilic Silica Nanofluid: experimental evaluation of the impact of parameters and mechanisms on recovery potential. **energies**, pakistan, v. 14, n. 18, p. 5767, agosto 2021.

CHEN, Z. Reservoir Simulation Mathematical Techniques in oil Recovery. **SIAM**, Calgary, Alberta, Canadá, 2007.

CHOUDHARY, R. et al. Stability Analysis of Al₂O₃/water nanofluids. **Journal of experimental Nanoscience**, p. 140-151, 2017.

CURBELO, F. D. S. **Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos**. Universidade Federal do Rio grande do Norte. RN. 2006.

DAVOODI, S. et al. Experimental and field applications of nanotechnology for enhanced oil recovery purposes: A review. **fuel**, v. 324, n. b, p. 124669, setembro 2022.

DENG, X. et al. Contribuição relativa da molhabilidade Alteração e redução da tensão interfacial na EOR: Uma revisão crítica. **Jornal de Líquidos Moleculares**, v. 325, p. 115175, março 2021.

DORDZIE, G.; DEJAM, M. Enhanced oil recovery from fractured carbonate reservoirs using nanoparticles with low salinity water and surfactant: A review on experimental and simulation studies. **Advances in colloid and interface science**, p. 102449, 2021.

DUBEY, S. K. et al. Emerging trends of nanotechnology in advanced cosmetics. **colloids and surfaces B: Biointerfaces**, v. 214, p. 112440, junho 2022.

EDISCIPLINAS.USP, S. E. C. **edisciplinas.usp**. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/318111/mod_resource/content/1/Aula%2012%20Prof.%20Sansone.pdf>. Acesso em: 2023.

ELTOUM, H.; YANG, Y.-L.; HOU, J.-R. the effect of nanoparticles on reservoir wettability alteration: a critical. **petroleum science**, p. 136-153, 2021.

FU, X. et al. Control of faults and fractures on shale oil enrichment. **Geoenergy Science and Engineering**, september 2023. ISSN 212080.

FUSATI, F. E. T. D. Á. FUSATI. **Blog, filtro e equipamentos para o tratamento de água**, 17 junho 2021. Disponível em: <<https://www.fusati.com.br/o-que-e-turbidez/>>.

GAHROOEI, H. R. E.; GHAZANFARI, H. M. Application of a water based nanofluid for wettability alteration of. **journal of Molecular Liquids**, p. 351-360, 2016.

GANGULY, A.; GOSWAMI, R. Low dimensional materials in nanoelectronics. In: SARKAR, A., et al. **Nanoelectronics: physics, materials and devices**. [S.l.]: elsevier, 2023. Cap. 8, p. 173-192.

GBADAMOSI, A. O. et al. A review of gas enhanced oil recovery schemes used in the North Sea. **J Petrol Explor Prod Technol**, p. 1373–1387, 2018.

GBADAMOSI, A. O. et al. An overview of chemical enhanced oil recovery: Recent advances and prospects. **international nano letters**, p. 171-202, 2019.

GHADIMI, A.; SAIDUR, R.; METSELAAR, H. S. C. A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions. **Internacional journal of heat and mass transfer**, p. 4051-4068, 2011.

GOV.BR, N. P. D. A. E. C. P. T. C. E. H.-V. I. Ministerio da ciência, tecnologia e inovação. **gov.br**, 16 dez. 2022. Disponível em: <https://antigo.mctic.gov.br/mctic/opencms/tecnologia/tecnologias_convergentes/paginas/nanotecnologia/NANOTECCNOLOGIA.html#:~:text=Nanotecnologia%20%C3%A9%20um%20campo%20cient%C3%ADfico,a%201%20bilion%C3%A9simo%20do%20metro>.

HAYAVI, M. T.; KAZEMZADEHF, Y.; RIAZI, M. Application of Surfactant-based enhanced oil recovery in carbonate Reservoirs: A critical review of the opportunities and challenges. **Chemical Physics Letters**, Iran, v. 806, p. 139975, setembro 2022.

HENDRANINGRAT, L.; OLE, T. **energy e fuels**, p. 6228–6241, 2014.

HENDRANINGRAT, L.; TORSÆTER, O. A Stabilizer that enhances the oil recovery process using silica-based nanofluids. **Transp Porous Med**, p. 676-696, 2015.

HUGHES, L.; RUDOLPH, J. Future world oil production: growth, plateau, or peak? **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 3, n. 4, p. 225-234, 2011.

IEA. **Energy statistics data browser**, 2023. Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=TESbySource>>. Acesso em: nov. 2023.

INTURI, S. K.; ET.AL. Role of silica Nano particles in altering rheological properties of drilling fluid in Enhanced Oil Recovery. **Materials today: Proceedings**, v.17, p. 354-361, 2019.

J. ARAVIND KUMAR, T. K. S. S.; ET.AL. Kinetics and regression analysis of phenanthrene adsorption on the nanocomposite of CaO and activated carbon: Characterization, regeneration, and mechanistic approach. **Journal of Molecular Liquids**, p. 116080, 2021.

J.SUNIL; J.VIGNESH; ET, A. The thermal properties of CaO-Nanofluids. **vacuum**, p. 383-388, 2019.

JIANG, R.; LI, K. E. A. A mechanism study of wettability and interfacial tension for EOR using silica nanoparticles. **SPE- annual technical conference and exhibition**, 2017.

JIN, W. et al. The enhanced photothermal characteristics of plasmonic ZrC/TiN composite nanofluids for direct absorption solar collectors. **Renewable Energy**, p. 676-685, 2023.

JITJAMNONG, J. &. L. A. &. S. N. &. C. N. Biodiesel production from canola oil and methanol using Ba impregnated calcium oxide with microwave irradiation assistance.. **Chiang Mai Journal of Science**, v. 46, p. 987-1000, 2019.

KAMAL, M. S.; HUSSAIN, I. A.; SULTAN, A. S. Review on Surfactant Flooding: Phase Behavior, Retention, IFT, and Field Applications. **energy fuels**, v. 31, n. 8, p. 7701-7720, julho 2017.

KANJ, M.; SAKTHIVEL, S.; GIANNELIS, E. Wettability Alteration in Carbonate Reservoirs by Carbon Nanofluids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, p. 124819, 2020.

KHOSHRAFTAR, Z.; GHAEMI, A. Evaluation of CaO derived from *Cerastoderma glaucum* of Caspian beach as a. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, p. 100360, 2023.

KOGLER, F. et al. Influence of surface mineralogy on the activity of *Halanaerobium* sp. during microbial enhanced oil recovery (MEOR). **fuel**, v. 290, p. 119973, abril 2021.

KOPANICHUK, I. V.; VANIN, A. A.; ET.AL. Disjoining pressure and structure of a fluid confined between nanoscale surfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, p. 42-48, 2017.

KOVSCHEK, A. R. Emerging challenges and potential futures for thermally enhanced oil recovery. **journal of petroleum science and engineering**, p. 130-143, 2012.

KUMAR, S.; TIWARI, R.; ET.AL. Enhancing the Performance of HPAM Polymer Flooding Using Nano CuO/Nanoclay Blend. **processes**, p. 907, 2020.

LASHARI, N.; GANAT, T. Emerging applications of nanomaterials in chemical enhanced oil recovery: Progress and Perspective. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, p. 1995-2009, 2020.

LI, Z. et al. Evaluation of CO₂ storage of water alternating gas flooding using experimental and numerical simulation methods. **fuel**, Qingdao, china, v. 311, p. 122489, março 2022.

LIM, S.; WASAN, D. Structural disjoining pressure induced solid particle removal from solid substrates using nanofluids. **Journal of Colloid and Interface Science**, p. 96-104, 2017.

LIM, S.; WASAN, D. Structural disjoining pressure induced solid particle removal from solid substrates using nanofluids. **Journal of Colloid and Interface Science**, p. 96-104, 2017.

MITTAL, A. Recent advances in using a silica nanofluid for enhanced oil recovery. **Materialstoday:proceedings**, p. 12601266, 2022.

MOHAMADY, T. et al. Investigation on the performance between water alternating gas and water huff n puff techniques in the tight oil reservoir by three-dimensional model simulation: A case study of Jilin tight oil field. **Journal of King Saud University - Engineering sciences**, wuhan, china, v. 34, n. 7, p. 359-367, novembro 2022.

MOHAMED, F.; SHABAN, M.; ET.AL. Synthesis of novel eco-friendly CaO/C photocatalyst from coffee and eggshell wastes for dye degradation. **Journal of Materials Research and Technology**, p. 3140-3149, 2021.

MOTTOLA, L. S. M.; SCHORK, G. F.; AL, E. Conhecimento local e pesca de maçunim (Anomalocardia flexuosa) no sistema estuarino-lagunar do Roteiro, Alagoas - Brasil. **gaia scientia**, v. 14, n. 3, p. 1981-1268, setembro 2020.

NAJEEBULLAH, L.; TEREK, G. Emerging Applications of nanomaterials in chemical enhanced oil recovery: progress and perspective. **chinese journal of chemical engineering**, p. 1995-2009, 2020.

NASCIMENTO, C. W. S. D.; ARAUJO, D. D. M. PRODUÇÃO DE FARINHA DE CONCHAS: PROPOSTA PARA O FORTALECIMENTO DA CADEIA PRODUTIVA DO SURURU. **manual técnico**, marechal deodoro-al, 2021. 22.

NAZRUL ISLAM, K. M. nanotechnology innovation system: understanding hidden dynamics of nanoscience fusion trajectories. **technological forecasting e social change**, p. 128-140, 2009.

NIAN, Y. L.; CHENG, W. L. Insights into heat transport for thermal oil recovery. **Journal of petroleum science and engineering**, v. 151, p. 507-521, março 2017.

NOWROUZI, I.; MANSHAD, A. K.; AMIR, H. Effects of TiO₂, MgO, and γ -Al₂O₃ nano-particles in carbonated water on water-oil interfacial tension (IFT) reduction in chemical enhanced oil recovery (CEOR) process.. **journal of molecular liquids**, v292, p. 111348, 2019.

OLAJIERE, A. A. Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges. **Energy**, p. 963-982, 2014.

OLAYIWOLA, S. O.; DEJAM, M. A comprehensive review on interaction of nanoparticles with low salinity water and surfactant for enhanced oil recovery in sandstone and carbonate reservoirs. **fuel**, p. 1045-1057, 2019.

PANCHAL, H. et al. A systematic review on nanotechnology in enhanced oil recovery. **petroleum research**, p. 204-212, 2021.

PENG, B. et al. applications of nanotechnology in oil and gas industry: Progress an Perspective. **the canadian journal of chemical engineering**, p. 96, 2018.

POTHULA, G. K.; VIJ, R. K.; BERA, A. An Overview of chemical enhanced oil recovery and its status in india. **Petroleum Science**, 2023.

RABELLO, L. R. B.; NICOLINI, J. V.; FERRAZ, H. C. Nanofluid formulation based on the combined effect of silica nanoparticles and low salinity water for Enhanced Oil Recovery in sandstones. **Geoenergy Science and Engineering**, p. 211570, 2023.

RASHID, M. et al. Performance of environmental friendly water-based calcium carbonate nanofluid as enhanced recovery agent for sandstone oil reservoirs. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, p. 107644, 2021.

REZVANI, H. et al. Experimental investigation of interfacial properties in the EOR mechanisms by the novel synthesized Fe₃O₄@Chitosan nanocomposites. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 544, p. 15-27, 5 may 2018.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de reservatório de reservatório**. Rio de Janeiro: editora Interciência: Petrobrás, 2006.

SALINAS, B. J.; XU, Z.; AGRAWAL, G. R. B. controlled electrolytic metallics-an Interventionless nanostructured platform. **internotional oilfield nanotechnology conference and exhibition**, 2012.

SANA GOHAR KHAN, M. H. . M. A. . Z. . U. M. K. A. C. Z. Mussel shell based CaO nano-catalyst doped with praseodymium to enhance biodiesel production from castor oil. **fuel**, v. 330, december 2022. ISSN 125480.

SANTOS, E. C. D.; SAMPAIO, C. L. S. A Pesca Artesanal na Comunidade de Fernão Velho, Maceió (Alagoas, Brasil). **Journal of integrated coast zone management**, v. 13, n. 4, p. 513-524, 2013.

SCHNEIDER, M.; MOREIRA, R.; JOSÉ, H. J. Aplicação de nanofluidos na recuperação avançada de petróleo: Uma revisão. **Revista Química: Ciência, tecnologia e sociedade**, p. 19-38, 2021.

SHAH, A. et al. A review of novel techniques for heavy oil and bitumen extraction. **Energy e environmental science**, v. 3, p. 700-714, maio 2010.

SHAW, D. J. Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies. **Ed. Edgard Blucher Ltd**, 1975.

SHINGALA, J.; SHAH, V.; DUDHAT, K. evolution of nanomaterials in petroleum industries: application and the challenges. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, p. 3993-4006, 2020.

SICAR, A.; RAYAVARAPU, K.; ET.AL. Applications of nanoparticles in enhanced oil recovery. **Petroleum Research**, p. 77-90, 2022.

SIRCAR, A. et al. applications of nanoparticles in enhanced oil recovery. **petroleum research**, p. 77-90, 2021.

SORIANO, M. L. et al. Analytical nanoscience and nanotechnology: where we are and where we are heading. **talanta**, p. 104-121, 2018.

SPLABOR. SPLabor blog. **Equipamento para laboratórios**, 6 outubro 2018. Disponível em: <<https://www.splabor.com.br/blog/turbidimetro/aprendendo-mais-turbidez-definicao-metodos-e-boas-praticas-de-laboratorio/>>. Acesso em: 08 mar. 2023.

SUN, X. et al. On the application of surfactant and water alternating gas (SAG/WAG) injection to improve oil recovery in tight reservoirs. **Energy Reports**, china, v. 7, p. 2452-2459, novembro 2021.

SUN, Y.; YANG, D.; SHI, L. E. A. Properties of nanofluids and their applications in enhanced oil recovery: A comprehensive review. **Energy e fuels**, p. 1202-1218, 2020.

TALEB, M.; SAGALA, F.; ET.AL. Enhanced Oil Recovery from Austin Chalk Carbonate Reservoirs Using Faujasite-Based Nanoparticles Combined with Low-Salinity Water Flooding. **Energy Fuels**, p. 213-225, 2021.

TAMANO, L. T. O. et al. Socioeconomia e saúde dos pescadores de *Mytella falcata* da Lagoa Mundaú. **Boletim do Museu Paranaense Emilio Goeldi**, Maceió-AL, v. 10, n. 03, p. 699-710, 2015.

TAMANO, L. T. O. et al. Fishing, processing, commercialization and a propose to fishery waste reuse of sururu *Mytella falcata* in the Mundaú lagoon, Maceió AL, Brazil. **Revista Caminhos de Geografia**, v. 21, n. 76, p. 306-320, 2020.

TAVARES, V. E. Aplicação da nanotecnologia na construção civil: uma visão geral de suas aplicações, os nanotubos de carbono e as novas tecnologias em estudo. **monografia de especialização**, 11 abril 2014. Disponível em: <<https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUOS-9NRG4F>>.

THINAGAR, A.; ANISH, W.; SUNIL, J. Synthesis and characterization of ZnS nanoparticles for nanofluid applications. **Materials today: proceedings**, v. 21, n. 1, p. 793-794, 2020.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 1°. ed. rio de janeiro: Interciência, Petrobras, 2001.

VILLALOBOS, E. M. C. FORMAÇÃO DE EMULSÃO NO ESCOAMENTO BIFÁSICO DE ÓLEO E ÁGUA ATRAVÉS DE ORIFÍCIOS. **Dissertação de Mestrado**, Rio de Janeiro, 26 novembro 2010. 20. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/16583/16583_2.PDF>. Acesso em: 20 março 2023.

WACHTMEISTER, H.; HENKE, P.; HOOK, M. Oil projections in retrospect: Revisions, accuracy and current uncertainty. **Applied Energy**, v. 220, p. 138-153, 2018.

WANG, K. et al. Experimental study of the mechanism of nanofluid in enhancing the oil recovery in low permeability reservoirs using microfluidics. **Petroleum science**, p. 382-395, 2023.

WILLIAM, J. K. M. et al. Effect of CuO and ZnO nanofluids in xanthan gum on thermal, electrical and high pressure rheology of water-based drilling fluids. **Journal of petroleum science and Engineering**, india, v. 117, p. 15-27, MAIO 2014.

WU, Y.; LI, P. The potential of coupled carbon storage and geothermal extraction in a CO₂-enhanced geothermal system: a review. **geothermal Energy**, v. 8, p. 19, junho 2020.

XIANG, Y. et al. Nanomaterial-based microfluidic systems for cancer biomarker detection: Recent applications and future perspectives. **trac trends in analytical chemistry**, v. 158, p. 116835, janeiro 2023.

YAKASAI, F. et al. Current developments and future outlook in nanofluid flooding: A comprehensive review of various parameters influencing oil recovery mechanisms. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 93, p. 138-162, janeiro 2021.

YERNAZAROVA, A. et al. Microbial Enhanced oil recovery. **intec**, 2006.

YOU, J. et al. Machine learning based co-optimization of carbon dioxide sequestration and oil recovery in CO₂-EOR project. **Journal of Cleaner Production**, v. 260, p. 120866, julho 2020.

YU, W.; XIE, H. A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications. **journal of nanomaterials**, v. 2012, n. 1, p. 1-17, janeiro 2012.

YUE, M. et al. Experimental research on remaining oil distribution and recovery performances after nano-micron polymer particles injection by direct visualization. **FUEL**, v. 212, p. 506-514, 2018.

ZHANG, L.; YUE, X. A.; GUO, F. Micro-mechanisms of residual oil mobilization by viscoelastic fluids. **petroleum science**, v. 5, p. 56-61, 2008.

ZHAO, S. et al. A comprehensive investigation of polymer microspheres (PMs) migration in porous media: EOR implication. **FUEL**, v. 235, p. 249-259, JANUARY 2019.

ZHOU, W. Z. Polymer nanoparticles based nano-fluid for enhanced oil recovery at harsh formation conditions. **fuel**, p. 117-251, 2020.

ZHU, W.; MA, Q.; HAN, H. Theoretical study on profile control of a nano-microparticle dispersion system based on fracture–matrix dual media by a low-permeability reservoir. **ENERGY REPORTS**, v. 7, p. 1488-1500, NOVEMBER 2021.