

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo
Pós-Graduação em Engenharia de Reservatório e de Exploração

Tese de Doutorado

**AVALIAÇÃO QUÍMICA ABRANGENTE DE PETRÓLEOS RECUPERADOS POR
INJEÇÃO DE SALMOURA E AMIDO CATIÔNICO**

LUCIANA GICOVATE PAES SODRÉ

Orientadora: Prof^a Dr^a Georgiana Feitosa da Cruz

Macaé- RJ

Maio/2024

AVALIAÇÃO QUÍMICA ABRANGENTE DE PETRÓLEOS RECUPERADOS POR INJEÇÃO DE SALMOURA E AMIDO CATIÔNICO

LUCIANA GICOVATE PAES SODRÉ

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutora em Engenharia de Reservatório e Exploração.

Orientadora: Prof^a Dr^a Georgiana Feitosa da Cruz

Macaé- RJ

Maior/2024

**AVALIAÇÃO QUÍMICA ABRANGENTE DE PETRÓLEOS RECUPERADOS POR
INJEÇÃO DE SALMOURA E AMIDO CATIÔNICO**

LUCIANA GICOVATE PAES SODRÉ

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, para como parte das exigências para obtenção do título de Doutora em Engenharia de Reservatório e Exploração.

Aprovada em 06 de maio de 2024.

Comissão Examinadora:

Bruno Quirino Araújo (D.Sc., Química) – UFES

Jandyson Machado Santos (D.Sc., Ciências) – UFRPE

Nickson Perini (D.Sc., Físico - Química) – UENF

Eliane Soares de Souza (D.Sc., Engenharia de Reservatório e de Exploração) – UENF

Georgiana Feitosa da Cruz (D.Sc., Ciências) (Orientadora) – UENF

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me permitir trilhar esse caminho, me dando força de vontade para realizar esse trabalho. Além de me proteger na estrada (Campos x Macaé) durante o período necessário para realização do meu Doutorado.

À minha família, marido Rodrigo Sodré, mãe Maria Lúcia Gicovate, irmãos Gabriela e Rodrigo Gicovate, e avó Vera Gicovate pelo amor, suporte, palavras de carinho e constante incentivo na vida, e especialmente durante esse período. Ao meu pai Gelson Paes (*in memoriam*), que enquanto vivo era um grande incentivador dos meus estudos (todo o meu amor).

À professora Georgiana Feitosa da Cruz, pela orientação e confiança. Seu amor e entusiasmo pela profissão contagiam. O modo como conduz o trabalho acadêmico com ética, bom humor, leveza, positividade e, sobretudo, seriedade, é uma inspiração, além de tornar prazeroso o dever. Seguir esse caminho ao seu lado, foi pessoalmente enriquecedor, feliz e de grandes aprendizados.

À amiga Lorraine Greco de Araújo, pela pareceria nos experimentos realizados no *Core Holder*, suporte e orientação, além de contribuições fundamentais na minha tese. Ainda à Lorraine Greco de Araújo pelo trabalho prévio de caracterização das amostras de rocha e dos amidos catiônicos modificados, e de preparo das soluções de amido para injeção, que serviram de insumo para o meu trabalho acadêmico.

Aos membros da banca Prof^a Dr^a Eliane Soares de Sousa, Prof. Dr. Nickson Perini, Prof. Dr. Bruno Quirino de Araújo e Prof. Dr. Jandyson Machado Santos, pelas contribuições dadas a esta tese. Ao Prof. Dr. Boniek Gontijo Vaz, e sua equipe do Laboratório de Cromatografia e Espectrometria de Massas (LaCEM) da Universidade Federal de Goiás (UFG), pela disponibilidade do equipamento ESI (\pm) FT-ICR MS, e auxílio no tratamento dos dados obtidos.

Aos professores e funcionários do Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

À FAPERJ, CAPES e CNPq, pelo suporte financeiro necessário para o desenvolvimento desta pesquisa.

À Petrobras, empresa na qual trabalho, pelo incentivo aos meus estudos acadêmicos, e por ter me concedido liberação das atividades laborais para apresentação do meu trabalho oral no *International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG)*, que aconteceu em Montpellier na França, em setembro de 2023.

Ao Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP) e a Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), pela oportunidade de realização deste trabalho, e por todo conhecimento adquirido ao longo desses quase 11 anos de estudos (entre Especialização, Mestrado e Doutorado).

Fui muito feliz nesta Instituição de Ensino, e encerro aqui minha parceria com a UENF/LENEP com a sensação de dever cumprido, e eterna gratidão por ter me formado a profissional que sou hoje.

RESUMO

Este trabalho visa investigar mudanças na composição química de petróleo produzido após injeção de amidos catiônicos modificados em comparação com o método de injeção de água (*waterflooding*) salina em meio poroso carbonático com o intuito de fornecer conhecimentos práticos que possam dar suporte a estratégias de exploração, avaliação, desenvolvimento e produção para indústria de petróleo e gás. Para isso, três experimentos de deslocamento em meio poroso, em escala laboratorial, foram realizados utilizando *plugs* de carbonatos e soluções de amidos diferentes (CAT 1, CAT 2 e CAT 3). O óleo original e os óleos recuperados após os experimentos de injeção foram analisados por cromatografia gasosa, e por espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de *Fourier*, utilizando *electrospray* como fonte de ionização (ESI (\pm) FT-ICR MS). Os resultados obtidos mostraram que as injeções de água salina e de polímeros afetam apenas sutilmente os compostos presentes na fração de saturados. Portanto, os parâmetros com base nos biomarcadores podem ser aplicados de forma confiável para interpretação geoquímica. Por outro lado, os compostos aromáticos foram mais efetivamente afetados pela injeção de polímeros, assim como pelos efeitos de solubilização conhecidos devido à injeção de água. A análise dos compostos polares ácidos e básicos mostrou que os compostos nitrogenados e seus análogos podem ser preferencialmente transportados pela água injetada, com perda favorável de compostos com menor aromaticidade, principalmente após a injeção dos polímeros. Em relação aos compostos oxigenados, notou-se que todos os óleos recuperados apresentaram tendência a formar emulsão estável com a injeção de salmoura e/ou com a injeção dos polímeros catiônicos. Assim, a avaliação química abrangente de petróleos recuperados por injeção de salmoura e amido catiônico mostrou que tais processos de recuperação podem influenciar a composição química do óleo a nível molecular e interferir nas etapas de tratamento e separação após a produção e/ou na sua qualidade, destacando as implicações práticas destas descobertas para a indústria de petróleo e gás.

Palavras-Chave: Recuperação Avançada de Óleo; Análise Composicional; Amido Catiônico Modificado; ESI (\pm) FT-ICR MS.

ABSTRACT

This work aims to investigate changes in the chemical composition of oil produced after injection of modified cationic starches in comparison with the saline waterflooding method in carbonate porous media in order to provide practical insights that can support exploration, evaluation, development, and production strategies for the oil and gas industry. For this purpose, three laboratory-scale displacement experiments in porous media were performed using carbonate plugs and different starch solutions (CAT 1, CAT 2, and CAT 3). The original oil and the oils recovered after the injection experiments were analyzed by gas chromatography and by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, using electrospray as the ionization source (ESI (\pm) FT-ICR MS). The results showed that saline water and polymer injections only subtly affected the compounds present in the saturated fraction. Therefore, parameters based on biomarkers can be reliably applied for geochemical interpretation. On the other hand, aromatic compounds were more effectively affected by polymer injection and the known solubilization effects due to water injection. The analysis of acidic and basic polar compounds showed that nitrogenous compounds and their analogs can be preferentially transported by the injected water, with a favorable loss of compounds with lower aromaticity, mainly after the polymer injection. Regarding oxygenated compounds, it was noted that all recovered oils showed a tendency to form stable emulsions with brine injection and with cationic polymer injection. Thus, the comprehensive chemical evaluation of oils recovered by brine injection and cationic starch showed that such recovery processes can influence the chemical composition of the oil at the molecular level and interfere with the post-production treatment and separation steps and with its quality, highlighting the practical implications of these findings for the oil and gas industry.

Keywords: EOR; Oil Recovery; Compositional Analysis; Modified Cationic Starch; ESI (\pm) FT-ICR MS.

SUMÁRIO

RESUMO	I
1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	17
2.1. OBJETIVO GERAL	17
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. GEOQUÍMICA DE RESERVATÓRIO	18
3.1.1. Aplicações.....	18
3.2. MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO	20
3.2.1. Métodos de Recuperação Avançada de Petróleo (EOR)	21
3.2.2. Método de Recuperação Avançada utilizando Amido Catiônico Modificado	24
3.3. PARÂMETROS AVALIADOS EM ESTUDOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO	27
3.3.1. Salmoura.....	27
3.3.2. Mineralogia da Rocha Carbonática	29
3.3.3. Molhabilidade do Reservatório Carbonático	31
3.3.4. Óleo Cru: Fração Polar	35
3.3.4.1 Adsorção dos Componentes do Óleo Cru nos Minerais Carbonáticos	39
3.4. ALTERAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PETRÓLEO	41
3.4.1. Óleos Recuperados com Soluções Aquosas e os Efeitos nos Parâmetros Biomarcadores para Interpretação Geoquímica	45
3.4.2. Caracterização Química do Petróleo à Nível Molecular: ESI (\pm) FT-ICR MS	50
4. MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1. TESTES DE DESLOCAMENTO PARA RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO	54
4.2. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES SALINAS E DE AMIDOS CATIÔNICOS MODIFICADOS	56
4.3. SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ROCHA.....	57
4.3.1. Fluorescência de Raios-X (FRX)	57
4.3.2. Difração de Raios-X (DRX).....	58

4.3.3. Determinação da Permeabilidade	58
4.4. SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO	59
4.4.1. Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chama (CG-DIC)	60
4.4.2. Obtenção das Frações de Hidrocarbonetos Saturados e Aromáticos... 61	
4.4.3. Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM).....	61
4.4.4. Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons com Transformada de Fourier acoplada à Fonte de Ionização Electrospray nos Modos Positivo e Negativo de Íons (ESI (±) FT-ICR MS)	62
4.4.4.1 Processamento de Dados.....	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO: SAP, N-ALCANOS E ISOPRENÓIDES POR GC-FID	63
5.2. COMPOSTOS SATURADOS E AROMÁTICOS OBTIDOS POR GC-MS.. 66	
5.3. PETROLEÔMICA POR ESI (+) FT-ICR MS: CARACTERIZAÇÃO DE ESPÉCIES POLARES BÁSICAS NO PETRÓLEO.....	76
5.4. PETROLEÔMICA POR ESI (-) FT-ICR MS: CARACTERIZAÇÃO DE ESPÉCIES POLARES ÁCIDAS NO PETRÓLEO.....	88
6. CONCLUSÕES	105
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Monitoramento de variações composicionais de amostras de óleo ao longo do tempo (adaptado de Lopes et al., 2023).....	22
Figura 2: Diferentes métodos de recuperação avançada de petróleo (EOR) (adaptado de Massarweh & Abushaikha, 2020).....	24
Figura 3: Ilustração mostrando os alvos de aplicação de métodos EOR para recuperação de diferentes hidrocarbonetos (adaptado de Shah et al., 2010b).....	25
Figura 4: Aplicação de métodos EOR considerando a litologia (adaptado de Kamal et al., 2017).....	26
Figura 5: Esquema de evidência usada para sintetizar 2-hidroxi-3 (trimetil amônio) propilamido (HTPS) sob diferentes meios e condições (adaptado de Heinze et al., 2004).....	28
Figura 6: Configuração cristalográfica hexagonal da calcita e dolomita (adaptado de Fernandes, 2022).....	32
Figura 7: Calcita em diferentes composições mineralógicas (USP, 2022).....	33
Figura 8: Dolomita em diferentes composições mineralógicas (USP, 2022).....	33
Figura 9: Ângulo de contato de gotas de óleo em calcário sob alta salinidade na água de formação (FW, Formation Water), e menor salidade na água do mar (SW). L denota o diâmetro da linha de contato carbonato/óleo (Mahani et al., 2015).....	35
Figura 10: Ângulo de contato entre salmoura (com vários níveis de salinidade) e óleo, na amostra envelhecida de carbonato. L significa o diâmetro da gota de óleo na superfície da calcita (Mahani et al., 2015).....	36
Figura 11: Ilustração dos produtos de ligação causados por interações eletrostáticas calcita/salmoura e óleo/salmoura (adaptado de Erzuah et al., 2019).....	37
Figura 12: Representação esquemática da interação entre componentes saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos do óleo cru, e exemplos de suas estruturas hipotéticas (adaptado de Ashoori et al., 2017).....	39
Figura 13: Representação esquemática dos principais fatores e processos que influenciam a composição do óleo. As setas inclinadas para cima indicam um aumento, enquanto as setas inclinadas para baixo indicam uma diminuição (adaptado de Blanc & Connan, 1994).....	45
Figura 14: Esquema ilustrativo mostrando as diferentes fases e suas respectivas espécies	

presentes em um reservatório de petróleo (os tipos de sólidos dependem do tipo específico de rocha reservatório) (adaptado de Sharma, 2016).....	48
Figura 15: Componentes polares mais comumente analisados nos modos de ionização positivo e negativo por <i>electrospray</i> (ESI) (adaptado de Vaz, 2011).....	53
Figura 16: Histograma de classes e DBE versus intensidade (Pereira, 2013).....	54
Figura 17: Exemplo de Gráfico de DBE versus Número de Carbono (Pereira, 2013).....	55
Figura 18: Fluxograma dos procedimentos experimentais realizados para a caracterização química das amostras dos óleos utilizados nos testes de deslocamento.....	56
Figura 19: Esquema do sistema de injeção de fluidos utilizado nos experimentos de deslocamento, com um core holder do tipo hidrostático, faixa de medida de pressão de 0 a 1000 psi e bomba inteligente operada com vazão constante (sendo a vazão máxima de trabalho deste equipamento de 50 mL/min).....	57
Figura 20: Processo de injeção dos óleos (monitoramento da produção).....	58
Figura 21: Modificação de amido com cloreto de glicidiltrimetilamônio (GTAC) (Araujo et al., 2024).....	58
Figura 22: Localização da Bacia de Santos na margem leste brasileira (Fernandez & Santos, 2017).....	61
Figura 23: Comparação das composições químicas do óleo original, a partir do fracionamento SAP, para os óleos recuperados com injeção de água (a) e com injeção de polímeros catiônicos (b). Sat = saturados; Aro = aromáticos; NSO = compostos contendo N, S e O.....	66
Figura 24: Comparação de razões obtidas a partir da análise da composição química do óleo controle e dos óleos recuperados com injeção de água (a) e com injeção de polímeros catiônicos (b). Sat = saturados; Aro = aromáticos; NSO = compostos contendo N, S e O; HC/NHC = razão entre compostos hidrocarbonetos e não hidrocarbonetos.....	68
Figura 25: Razões de biomarcadores saturados calculadas para os petróleos produzidos considerando as injeções de água e polímero ao longo do tempo, T0 (amostra controle, pré-produção), T1 (injeção de água salina) e T2 (injeção de polímero catiônico) (<i>Time-lapse geochemistry</i>).....	72
Figura 26: Razões de biomarcadores aromáticos calculadas para os petróleos produzidos considerando as injeções de água e polímero ao longo do tempo, T0 (amostra controle, pré-produção), T1 (injeção de água salina) e T2 (injeção de polímero catiônico) (<i>Time-lapse geochemistry</i>).....	76

Figura 27: Os testes CAT 1, CAT 2 e CAT 3 representam abundâncias cumulativas representativas para as principais espécies detectadas pelo modo de íon positivo em FTICR MS, para o óleo original (OA) e para os óleos após testes de inundação do núcleo (OI e OII).....	80
Figura 28: Gráficos de distribuições DBE de a) Classe N do CAT 1, b) Classe N do CAT 2, c) Classe N do CAT 3, d) Classe N2 do CAT 1, e) Classe N2 do CAT 2, f) Classe N2 do CAT 3.....	84
Figura 29: Relação DBE 9 e DBE 12 das abundâncias relativas de óleos recuperados com salmoura (OI) e óleos recuperados com amidos catiônicos modificados (OII) de todos os testes, em comparação com o óleo original (OA).....	86
Figura 30: Diagramas em estrela mostrando as razões DBE para as classes N (DBE 413/14-23), N2 (DBE 8-16/17-25) e NO (DBE 7-14/15-22) no óleo original (OA) e nos óleos recuperados (OI e OII) em CAT 1, CAT 2 e CAT 3.....	87
Figura 31: Gráficos de isoabundância de DBE versus número de carbono da classe N[H], para os óleos OA, OI e OII, dos três testes realizados (CAT 1, CAT 2 e CAT 3).....	89
Figura 32: Os testes CAT 1, CAT 2 e CAT 3 representam abundâncias cumulativas representativas para as principais espécies detectadas pelo modo de íon negativo em FTICR MS, para o óleo original (OA), e para as amostras de óleo coletadas após testes de inundação do núcleo (OI e OII).....	91
Figura 33: Gráficos de distribuições DBE em um modo de íon negativo de classe N do CAT 1 a), classe N do CAT 2 b), classe N do CAT 3 c).....	93
Figura 34: Diagrama ternário mostrando a distribuição dos carbazóis com DBE 9, 12 e 15, comumente utilizados para avaliar a maturidade térmica de petróleos produzidos.....	95
Figura 35: Ilustração mostrando a alteração da molhabilidade do meio poroso carbonático após injeção de polímero catiônico em CAT 2 no tempo zero (a) e após 5 dias de experimento (b); (c) Representação esquemática da interação ácido-base entre os átomos de cálcio (Ca ²⁺) e magnésio (Mg ²⁺) e ácidos naftênicos do petróleo (representando os compostos polares) na superfície representativa de um calcário dolomítico (adaptado de Araújo et al., 2024).....	97
Figura 36: Razão O/O2 para as amostras de petróleos produzidos com injeção de água salina (OI) e polímero catiônico (OII).....	98
Figura 37: Gráficos de distribuições DBE em um modo de íon negativo de a) Classe O do	

CAT 1, b) Classe O do CAT 2, c) Classe O do CAT 3, d) Classe O2 do CAT 1, e) Classe O2 do CAT 2, f) Classe O2 do CAT 3.....	99
Figura 38: Distribuições do número de carbono do óleo original (OA) e óleos após testes de inundação do núcleo (OI e OII) em modo de íon negativo de a) DBE 4 da classe O do CAT 1, b) DBE 4 da classe O do CAT 2, c) DBE 4 da classe O do CAT 3, d) DBE 5 da.....	101
Figura 39: Diagrama ternário para as classes elementares mais abundantes atribuídas nos resultados negativos do ESI FT-ICR MS: Nx, Oz e NxOz, para o óleo original (OA) e os óleos recuperados (OI e OII) em todos os testes.....	104
Figura 40: Efeitos do peso molecular dos polímeros na remoção de nitrogênio básico e ácido dos óleos analisados (CAT 1, CAT 2 e CAT 3).....	105
Figura 41: Efeitos do grau de substituição dos polímeros na remoção de nitrogênio básico e ácido dos óleos analisados (CAT 1, CAT 2 e CAT 3).....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades intrínsecas dos HTPS.	59
Tabela 2: Caracterização petrofísica das amostras de rocha (dados gentilmente cedidos por Lorraine Araújo).	61
Tabela 3: Propriedades físico-químicas e composição SARA do petróleo bruto utilizado à pressão atmosférica.....	62
Tabela 4: Composição SAP (%m) e alguns parâmetros obtidos a partir da análise dos hidrocarbonetos por GC-FID.	66
Tabela 5: Parâmetros geoquímicos baseados nos compostos saturados para avaliar possíveis alterações na composição dos petróleos produzidos após processos de EOR com água e polímeros.	70
Tabela 6: Parâmetros geoquímicos calculados a partir da análise dos compostos aromáticos para os petróleos produzidos após injeção de salmoura (OI) e polímero catiônico (OII).	74

LISTA DE ABREVIATURAS

ACM: Amido Catiônico Modificado

AN: *Acidity Number*

API: *American Petroleum Institute*

APPI: *Atmospheric Pressure Photoionization*

BN: *Base Number*

BPS: *Bond Product Sum*

BSW: *Basic Sediments and Water*

CAT: Teste com Amido Catiônico Modificado

CG-DIC: Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chama

CG-EM: Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas

Da: *Daltons*

DBE: *Double Bond Equivalent*

Dia: Diasterano

DBR: Razão de Dimetilnaftaleno

dFB: *diluted Formation Brine*

DMN: Dimetilnaftaleno

DNR: Razão de Dimetilnaftaleno

DRX: Difração de Raio X

EOR: *Enhanced Oil Recovery*

EPTAC: cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio

ESI: *Electrospray Ionization*

EWI: *Engineering Water Injection*

Fe: Fenantreno

Fi: Fitano

FID: *Flame Ionization Detector*

FRX: Fluorescência de Raio X

FT-ICR MS: Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons com Transformada de Fourier

FT-IR: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

FW: *Formation Water*

GC×GC-TOFMS: Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente Acoplada à Espectrometria de Massas por Tempo de Voo

GS: Grau de Substituição

GTAC: cloreto de glicidiltrimetilamônio

HPA: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

HTPS: 2-hidroxi-3-(trimetilamônio) propilamido

IASP: Injeção de Água de Salinidade Projetada

ICDD: *International Center for Diffraction Data*

IFT: *Interfacial Tension*

IH: Índice de Homohopano

LSEOR: *Low Salinity Enhanced Oil Recovery*

MDBT: Metildibenzotiofeno

MEOR: *Microbial Enhanced Oil Recovery*

Mfe: Metilfenantreno

MM: Massa Molecular

MPI: Índice de Metilfenantreno

MS: *Mass Spectrometry*

m/z: Razão entre a massa do fragmento e sua respectiva carga

NC: Número de Carbono

NSO: *Nitrogen, Sulfur, Oxygen*

OA: *Óleo Original*

OI: Óleo recuperado com salmoura (processo de recuperação secundária)

OII: Óleo recuperado com amido catiônico modificado (processo de recuperação avançada)

OOIP: *Original Oil In Place*

pH: potencial Hidrogeniônico

PIONA: Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftênicos e Aromáticos

PNA: Parafinas, Naftênicos e Aromáticos

POC: *Polar Organic Components*

PONA: Parafinas, Olefinas, Naftênicos e Aromáticos

ppm: Partes por milhão

Pr: Pristano

psi: Pound-Force per Square Inch

RGO: Razão Gás/Óleo

RS: Regular Steranes

SAP: Saturados, Aromáticos e Polares

SARA: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos

SIM: *Single Ion Monitoring*

Sor: Saturação de Óleo Residual

SW: *Sea Water*

SWd: *Sea Water diluted*

TDS: Total de Sólidos Dissolvidos

TLG: *Time-Lapse Geochemistry*

Tm: Trisnorhopano

TMN: Trimetilnaftaleno

Ts: Trisnorneohopano

TT: Terpano Tricíclico

USGS: United States Geological Survey

UV-VIS: Espectrofotometria de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível

VP: Volume de Poro

WAG: *Water Alternating Gas*

1. INTRODUÇÃO

Estima-se que a procura mundial de energia aumente 30% em 2040 em comparação com 2010 (Karatayev et al., 2019). E que além disso o consumo de petróleo até 2040 atingirá 111,1 milhões de barris por dia (Zhang et al., 2020). Com o esgotamento das reservas de petróleo e a crescente procura de energia, devido ao crescimento populacional e ao rápido desenvolvimento industrial, tornou-se mais importante melhorar a recuperação de petróleo dos reservatórios em declínio (Joshi et al., 2015). No processo de recuperação secundária, são injetados gás pressurizado e água para recuperar parte do óleo remanescente (~30%). Extração secundária, que envolve principalmente a injeção de água em poços de petróleo, é a metodologia mais utilizada devido à sua baixa complexidade e custo, porém, recuperando menos de 50% do petróleo original (OOIP, *Original Oil in Place*), diversas dificuldades são encontradas ao longo de sua aplicação relacionadas ao fenômeno de corte de água (ou canalização de água) e ao consequente baixo rendimento de recuperação de petróleo, tornando este processo pouco atrativo economicamente. Isso ainda significa que mais de 50% do OOIP está atualmente disponível para abastecer os mercados mundiais de energia (estima-se que o remanescente de petróleo bruto nos reservatórios após recuperações primárias e secundárias aproxima-se dos sete milhões de barris), o que estimulou, portanto, investimentos nos chamados métodos de recuperação avançada de petróleo (EOR, *Enhanced Oil Recovery*), pois mesmo que a recuperação de petróleo seja melhorada em 1%, este aumento representa centenas de milhões de toneladas sem qualquer investimento em exploração e desenvolvimento de um campo (Shi et al., 2015; López et al., 2017).

Uma outra motivação é que, segundo a ANP (2019), estima-se que no Brasil 62% das reservas totais de óleo e gás natural são encontradas em reservatórios carbonáticos. Porém, o fator de recuperação do óleo é pouco relevante nesses reservatórios (cerca de 30% de recuperação do OOIP – devido às propriedades de molhabilidade desfavoráveis, que fazem com que as forças capilares influenciem o fluxo de óleo no reservatório durante a execução do métodos EOR), motivo pelo qual a Bacia de Campos (reservatório arenítico) até pouco tempo era responsável pela maior parte da produção nacional, sendo a recuperação de óleo em carbonatos, portanto, uma área relativamente nova na indústria petrolífera, sobretudo a recuperação avançada de óleo, e que necessita de mais estudo e pesquisa para ser aprimorada (ANP, 2019; Bernardinelli et al., 2021).

Nesse contexto, o amido é um biopolímero que pode ser utilizado como aditivo em processos de EOR, considerando seu caráter solúvel em água. Ao longo dos anos, foi modificado por diferentes métodos físicos e químicos para obtenção de derivados aplicáveis em campos de petróleo, e foi disponibilizado comercialmente (López et al., 2017). O amido modificado tem sido considerado, portanto, um bom candidato para o desenvolvimento de aditivos com o objetivo de recuperar frações adicionais de óleos em reservatórios, uma vez que este método depende da adsorção do polímero nas paredes rochosas dentro dos poros do reservatório, proporcionando uma redução na permeabilidade à água (Leslie et al., 2005; Araújo et al., 2024). Além disso, possui alto caráter ecológico, baixo custo e boa disponibilidade mundial. Quanto ao baixo custo, este está relacionado aos seus custos de produção, que não são complexos e envolvem principalmente a seletividade da reação (fração do reagente que reage com o amido) e a reatividade do amido (quantidade de amido modificado que pode ser produzida em determinada reação/condições) (López et al., 2017; Qiao & Zhu, 2010).

Adicionalmente, o amido catiônico modificado expressa melhor tolerância ao sal, o que é significativo para reservatórios de alta salinidade (como os carbonáticos) quando aplicados em métodos EOR. Testes de simulação de laboratório em amostras de arenitos já indicam que a injeção de solução de amido aumenta significativamente a recuperação de óleo, se aplicada após o processo de injeção de água. Também foi verificado que a capacidade de adsorção do amido catiônico modificado solúvel em água, na areia betuminosa, poderia alterar a molhabilidade superficial e as propriedades elétricas das partículas de areia nesses tipos de rochas, o que resultaria então numa influência positiva no efeito de deslocamento do óleo (Fu et al., 2013; Gao et al., 2003). Araújo et al. (2024) mostrou que o amido catiônico modificado atua na alteração da molhabilidade de carbonatos, podendo favorecer o aumento do fator de recuperação em experimentos de EOR.

EOR por injeção de biopolímeros, como amido catiônico modificado e seus derivados, é uma tendência emergente e promissora relacionada à injeção química, portanto, ainda tem sido timidamente explorada (Elhoshoudy et al., 2017). Até o momento, não foram documentados estudos, realizados em escala laboratorial e testes piloto, de aplicação de amidos catiônicos modificados para melhoria da produção de petróleo e sua interação com a rocha carbonática, com foco nos componentes polares, utilizando técnica de espectrometria de massa de ultra-alta resolução, acoplada à fonte de ionização por electrospray (ESI (\pm) FT-ICR MS) para a caracterização do óleo recuperado, conforme

proposto neste trabalho. Assim, este trabalho tem uma abordagem multidisciplinar inovadora entre engenharia e geoquímica de reservatório, cujos resultados poderão ser utilizados para apoiar estratégias de exploração, avaliação, desenvolvimento e produção do petróleo.

Vale lembrar, que a geoquímica de reservatório é uma área de conhecimento relativamente nova das geociências, que estuda as variações na composição molecular dos fluidos provenientes de reservatórios de petróleo, com o objetivo principal de entender as origens destas variações e usá-las para melhorar as estratégias de exploração e, principalmente, de produção e desenvolvimento de campos de petróleo (Lopes et al., 2008). Além disso utiliza o conhecimento de química do petróleo para entender de que maneira o petróleo interage com a rocha e a água e, portanto, como estes influenciam, sobretudo, sua molhabilidade e viscosidade (Lopes et al., 2008).

Ainda, a geoquímica de reservatório, por meio do monitoramento da composição do óleo numa escala de tempo (*time-lapse*), além de ser capaz de suportar questões de engenharia de reservatório, quando integrado, por exemplo, aos dados da produção, também pode trazer muitos outros benefícios, como auxiliar no processo de recuperação do petróleo (Lopes et al., 2023). Em seu mais recente trabalho, Lopes et al. (2023), aplicou geoquímica de reservatório como uma forma de monitorar a eficiência da injeção alternada de água e gás (WAG, *Water Alternating Gas*) no sentido de fornecer informações valiosas para suportar o gerenciamento de um campo de petróleo.

É importante notar que os processos de injeção de água e EOR ainda relatam bastante incertezas sobre a modificação da composição química dos analitos, pelos produtos injetados, apesar dos benefícios propostos. Alguns estudos na literatura relatam o processo de injeção de água e seus efeitos na composição química do óleo recuperado (DeHemptinne et al., 2001; Chang et al., 2016; Chang et al., 2018; Sodré et al., 2022), no que diz respeito a compostos saturados e aromáticos.

Sabe-se que a injeção de água no reservatório pode causar diminuição da densidade API (*American Petroleum Institute*) do óleo, ao remover compostos mais leves e solúveis (Palmer, 1993). Além disso, como a degradação do petróleo bruto por microrganismos não ocorre em reservatórios com temperaturas elevadas ($> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$), alterações na sua composição podem estar relacionadas ao efeito do processo de solubilização pela água (Palmer, 1993; Lafargue & Barker, 1988), principal causa das alterações na composição de óleo após injeção de água (Chang et al., 2016). No entanto, estudos sobre os efeitos do método de injeção de água na fração polar produzida pelo

óleo ainda são pouco relatados (Sodré et al., 2022). Associado a isto, não se tem relatos de estudos que mostram os efeitos da injeção de amido catiônico modificado sobre a composição do petróleo recuperado, principalmente em meio poroso carbonático. Isto ocorre porque as técnicas analíticas convencionais são limitantes na análise de espécies polares, e não se pode ignorar que os óleos recuperados são tipicamente ricos em compostos polares (Auflem et al., 2001; Speight, 2006). Além disso, a maioria dos estudos referentes à recuperação de petróleo focam em tecnologias que aumentem o fator de recuperação do reservatório, ou seja, uma abordagem puramente quantitativa, diferente do que é proposto neste trabalho, uma abordagem qualitativa relativa à análise da composição do óleo, a fim de auxiliar na melhor escolha dos produtos de injeção com este propósito.

Uma análise aprofundada da fração polar do petróleo é essencial, uma vez que estas contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio (NSO, *Nitrogen, Sulfur, Oxygen*) geralmente constituem <15% em peso, mas têm influências significativas nas propriedades do petróleo a granel e no desenvolvimento, produtividade, custos de refino e no processamento primário do óleo (Hughey et al., 2002; Wan et al., 2017). Isto poderá, inclusive, aumentar a confiabilidade das formulações de misturas *downstream*, além de promover o correto tratamento nas refinarias, pois permite avaliar o comportamento de misturas de petróleo com diferentes características. Finalmente, a análise dos compostos polares é importante para melhor determinar o valor econômico do petróleo (Marshall & Rodgers, 2004).

A técnica de espectrometria de massas de alta resolução, como a Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de *Fourier*, acoplada à Fonte de Ionização por *Electrospray* (ESI (\pm) FT-ICR MS), surgiu como ferramenta capaz de analisar a composição química do petróleo à nível molecular, principalmente dos compostos heteroatômicos, como ácidos naftênicos e nitrogenados (Rodgers et al., 2005; Oldenburg et al. 2011; Niyonsaba et al., 2019), pela desprotonação (modo íon negativo) ou protonação (modo íon positivo) desses compostos, respectivamente.

Para as investigações geoquímicas, a técnica de FT-ICR MS também tem sido aplicada (Hughey et al., 2002; Shi et al., 2010; Vaz et al., 2013; Oldenburg et al., 2014; Poetz et al., 2014; Ziegs et al., 2018; Martins et al., 2017). A precisão desta tecnologia, pela elevada exatidão (<1 ppm, partes por milhão), e o poder de resolução de massa ($m/Dm_{50\%} > 350.000$, em que $Dm_{50\%}$ denota a largura total do pico espectral de massa na metade da altura máxima) tornam possível resolver e identificar ao mesmo tempo cada um dos milhares de compostos na mistura complexa de óleo, pois cada composto possui

uma fórmula molecular diferente (C_cH_hN_nO_oS_s). Portanto, dependendo da sua classe de heteroátomos (N_nO_oS_s) pode separar componentes polares do óleo, por número de insaturações (DBE, *Double Bond Equivalent*), e Número de Carbonos (NC) (Marshall & Rodgers, 2008).

Dentro deste contexto, a presente pesquisa, em escala laboratorial, tem como objetivo investigar mudanças na composição química de petróleo produzido, com foco nos compostos polares, após injeção de amidos catiônicos modificados em comparação com o método de injeção de água (*waterflooding*) em meio poroso carbonático, com vistas a apoiar estratégias de avaliação, desenvolvimento e produção, considerando uma abordagem multidisciplinar a fim de favorecer a melhor escolha de amidos catiônicos modificados para métodos EOR.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral é avaliar os efeitos da injeção de salmoura e de amidos catiônicos modificados, com três diferentes pesos moleculares e graus de substituição, na composição química de um petróleo Brasileiro, com ênfase na análise dos compostos polares, e sua interação com a rocha carbonática. Contudo, não excluindo também a investigação dos compostos apolares, como complemento das análises.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho, que corroboram para o alcance do objetivo geral são:

- Avaliar possíveis alterações na composição química de petróleo por meio da avaliação de alguns parâmetros de interesse geoquímico, após processo de recuperação avançada, por meio da análise de compostos saturados e aromáticos utilizando as técnicas CG-DIC e CG-EM;
- Avaliar as possíveis alterações na composição química do petróleo, à nível molecular, por meio da análise de compostos polares (básicos e ácidos) utilizando a técnica ESI (±) FT-ICR MS.

- Comparar as possíveis alterações na composição do petróleo produzido para os diferentes métodos de recuperação utilizados (*waterflooding* e injeção de polímeros).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. GEOQUÍMICA DE RESERVATÓRIO

A Geoquímica de Reservatório tem como objetivo principal entender as origens das heterogeneidades do petróleo no reservatório e usá-las para melhorar as estratégias de exploração e, mais particularmente, de produção e desenvolvimento de campos de petróleo (Lopes et al., 2008). Uma segunda aplicação da Geoquímica de Reservatórios é utilizar o conhecimento de química do petróleo para entender de que maneira o petróleo interage com a rocha e a água e, portanto, como estes influenciam, por exemplo, sua molhabilidade e viscosidade (Lopes et al., 2008). Embora a Geoquímica de Reservatório possa ser considerada por si só uma subdisciplina dentro da Geoquímica do Petróleo, é importante fazer a associação entre ela, a Geologia e a Engenharia de Reservatórios. Na verdade, os estudos de Geoquímica de Reservatório devem mesmo ser integrados com os dados de geologia e engenharia para que os benefícios sejam os mais amplos possíveis (Larter & Aplin, 1995; Lopes et al., 2008).

A Geoquímica de Reservatório tem como objetivo, portanto, identificar heterogeneidades composicionais a partir de parâmetros obtidos de amostras de óleo, e analisar sua interação com as rochas reservatório. Ainda, as alterações composicionais do petróleo em reservatórios ocorrem devido à natureza do fluido variar física e quimicamente com o aumento da evolução térmica, ou de processos de alteração secundária do petróleo (processos que ocorrem localmente com o óleo já no reservatório) como biodegradação e *water washing* (remoção de compostos solúveis em água) (England, 1990; Lopes et al., 2008).

3.1.1. Aplicações

A Geoquímica de Reservatórios abrange estudos de casos em uma vasta área na indústria do petróleo, dentre eles: suporte à área ambiental por meio da possibilidade de

identificação da origem de vazamento de óleo, quer seja pela identificação do poço fonte do vazamento em um campo, ou de que campo provém o vazamento em determinada área; ou até mesmo dando suporte à identificação e mensuração, usando a cromatografia gasosa (CG), por exemplo, da quantidade de aditivo orgânico adicionado ao fluido de perfuração de poços (Lopes et al., 2008).

Ainda segundo Lopes et al. (2008), não menos importantes são os aspectos relacionados ao apoio à produção de determinado campo de petróleo. Em poços com completação dupla (aqueles onde dois reservatórios distintos estão produzindo óleo através de uma única coluna de produção) a Geoquímica de Reservatórios pode ser empregada para estimar a participação de cada um dos intervalos sem interrupção da produção. Outra possível aplicação, é a identificação de ruptura na coluna de produção. Também associada à produção, está a possibilidade de se investigar a variação da qualidade do óleo produzido ao longo do tempo (*time-lapse*) em determinado poço, reservatório ou área do campo. Ou seja, fazer o monitoramento da qualidade do fluido produzido ao longo do tempo de produção (Kaufman & Ahmed, 1990; Rangel, 2003).

Em seu mais recente trabalho, Lopes et al. (2023) aplicaram a metodologia que permite o monitoramento de variações composicionais do fluido através da produção (*time-lapse samples monitoring*), a partir de um fluido injetado (Figura 1). Os dados, integrados com os parâmetros monitorados do campo, como os traçadores químicos, RGO (Razão Gás/Óleo), e BSW (*Basic Sediments and Water*), foram capazes de promover um melhor entendimento dos efeitos de um método de recuperação avançada de óleo, pela injeção alternada de água e gás (WAG), nos fluidos produzidos ao longo do tempo.

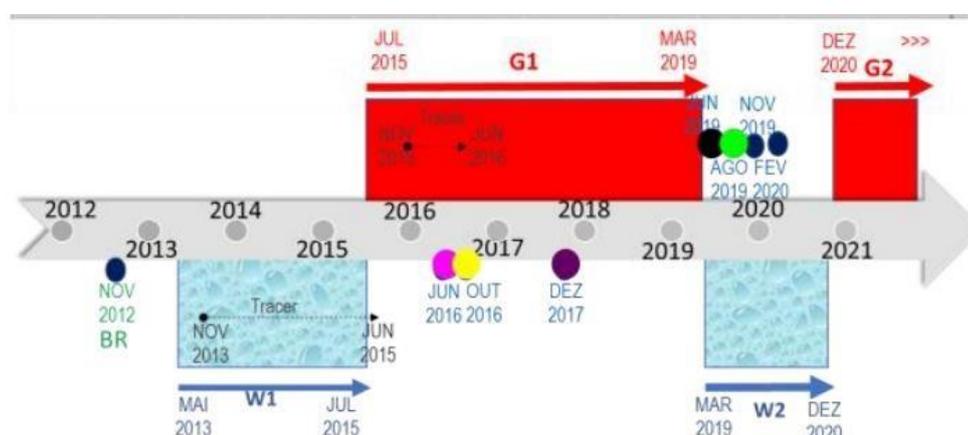


Figura 1: Monitoramento de variações composicionais de amostras de óleo ao longo do tempo (adaptado de Lopes et al., 2023).

Casos de sucessos com a utilização da Geoquímica de Reservatórios indicam que é uma ferramenta eficiente e que pode ser usada para auxiliar na descrição, avaliação e desenvolvimento de reservatórios, assim como na exploração e produção de campos de petróleo, por um custo relativamente baixo (Lopes et al., 2008).

3.2. MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

Métodos de recuperação de petróleo são certamente um tópico de interesse para pesquisa, já que os recursos de petróleo convencionais se tornam mais escassos e aumenta a necessidade de produzir também óleos pesados, bem como de reservatórios não convencionais.

A produção inicial de hidrocarbonetos de um reservatório subterrâneo é realizada pelo uso da energia natural do reservatório (recuperação primária) e, por isso, não requer a injeção de nenhum tipo de fluido externo ou adição de calor como energia motriz (Sheng, 2010). As fontes de energia do reservatório natural que levam a este tipo de produção do petróleo, incluem a expansão dos fluidos do reservatório, a liberação de gás em solução à medida que a pressão do reservatório diminui, aquíferos comunicantes próximos e segregação gravitacional (Terry, 2001). Para a produção primária, cerca de 530% do OOIP pode ser recuperado, dependendo do tipo de hidrocarboneto e da complexidade do reservatório (Ahmed & Mckinney, 2005). Por exemplo, Dromgoole & Speers (1997) descobriram que a menor complexidade do reservatório se correlaciona com uma recuperação mais alta.

Reservatórios de petróleo possuem ainda grandes montantes de hidrocarbonetos, mesmo após a produção de óleo pela energia natural existente, que consiste na diferença de pressão entre a condição do reservatório e condição de superfície. De tal modo, surge a necessidade da utilização de métodos de recuperação que visam aumentar a quantidade de óleo recuperado (Thomas et al., 2008; Willhite, 1986). O fator de recuperação de óleo é um número que varia entre zero e um, e representa a fração de óleo que é extraível de um reservatório, e sua determinação é uma das mais importantes questões na engenharia de reservatório (Dake, 1978). Assim, quando a energia natural do reservatório é esgotada, torna-se necessário a injeção de fluidos, seja gás natural ou água, para aumentar a energia do reservatório e mantê-lo em alta pressão (recuperação secundária) (Thomas et al., 2008).

O método de injeção de água, conhecido como *waterflooding* (Terry, 2001; Thomas et al., 2008; Willhite, 1986), é um dos métodos de recuperação secundária mais utilizados devido a boa relação custo-benefício trazido para muitos reservatórios de petróleo. A grande maioria dos projetos atuais, que visa à injeção de água no reservatório, é implementada logo no início de sua vida produtiva, de maneira a manter ou até mesmo elevar a pressão do reservatório (Mezzomo, 2000). No entanto, quando se trata de óleo pesado, a injeção de água apresenta baixa eficiência de varrido. Nesse caso, a viscosidade do fluido injetado é muito menor que a do fluido a ser deslocado, fazendo com que a água se mova muito mais facilmente no meio poroso, encontrando caminhos preferenciais e se dirigindo rapidamente para os poços de produção, enquanto o óleo pesado permanece retido no reservatório (Queiroz, 2006).

Após a fase de produção secundária, o total de óleo recuperado varia entre 30% e 70% do OOIP (Toole & Grist, 2003; McGuire et al., 2005; Muggeridge et al., 2014). Do óleo remanescente, acredita-se que grande parte dele seja retido ou desviado em volumes que não podem ser acessados por recuperação secundária devido a estados de molhabilidade desfavoráveis, armadilhas capilares e outras condições desfavoráveis do reservatório de petróleo (Muggeridge et al., 2014). Assim, surge a necessidade da utilização de processos de recuperação avançada (EOR) que deve ser capaz de mobilizar o óleo remanescente no reservatório em direção aos poços produtores. Esses métodos devem ser desenvolvidos levando-se em conta a especificidade de cada reservatório (Donaldson et al., 1989).

3.2.1. Métodos de Recuperação Avançada de Petróleo (EOR)

A recuperação avançada de óleo refere-se ao processo de produção de hidrocarbonetos por métodos diferentes do uso convencional de sistemas de repressurização de energia de reservatório com gás ou água (Terry, 2001). Os métodos EOR (Figura 2), na sua maioria, são os mais indicados para a recuperação de campos maduros, pois buscam recuperar reservatórios que apresentam óleos com alta viscosidade e elevadas tensões interfaciais. A injeção de líquidos ou gases durante as operações de EOR não só melhora a pressão no reservatório de óleo, mas também ajuda a diminuir a tensão interfacial entre o óleo e a água, o que cria um deslocamento favorável (Muggeridge et al., 2014). Na recuperação avançada, o óleo alvo é o óleo imóvel que interage com os minerais de revestimento de poros (estado molhável ao óleo) (Martin, 1959). Neste

cenário, a aplicação dos métodos convencionais de recuperação não é suficiente (Rosa et al., 2006; Thomas et al., 2008).

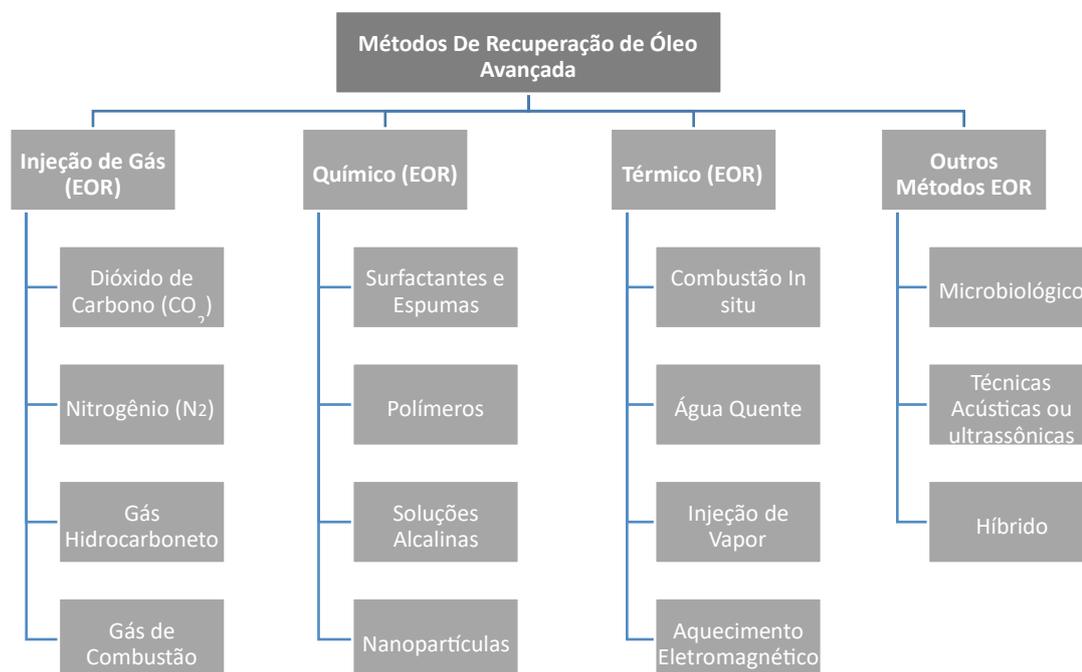


Figura 2: Diferentes métodos de recuperação avançada de petróleo (EOR) (adaptado de Massarweh & Abushaikha, 2020).

O objetivo dos métodos de recuperação avançada varia consideravelmente para os diferentes tipos de hidrocarbonetos. A Figura 3 mostra as saturações de fluidos e o alvo de EOR para reservatórios típicos de óleo leve e pesado, e areias betuminosas. Para reservatórios de óleo leve, o EOR é geralmente aplicável após as operações de recuperação secundária, e o alvo é aproximadamente 45% do OOIP. Os óleos pesados e as areias betuminosas respondem de forma ineficaz aos métodos de recuperação primária e secundária, e a maior parte da produção desses reservatórios provêm de métodos de recuperação avançada (Thomas et al., 2008). Em geral, os processos térmicos são aplicáveis em reservatórios contendo óleos brutos pesados, enquanto processos de deslocamento químicos e miscíveis são utilizados em reservatórios contendo óleos brutos leves.



Assume $S_{oi} = 85\% PV$ e $S_w = 15\% PV$

Figura 3: Ilustração mostrando os alvos de aplicação de métodos EOR para recuperação de diferentes hidrocarbonetos (adaptado de Shah et al., 2010b).

Para seleccionar um método EOR, a litologia do reservatório é uma das considerações de triagem mais importantes, a qual muitas vezes limita a aplicabilidade de métodos específicos de EOR (Alvarado & Manrique, 2010; Kamal et al., 2019). Uma pesquisa envolvendo a análise de 1.507 projetos internacionais de EOR em um banco de dados consolidado pelos autores durante a última década, mostrou que a maioria das aplicações de EOR ocorreu em reservatórios de arenito (78%) em comparação com as aplicações em reservatórios carbonáticos (18%), como pode ser visualizado pela Figura 4. Além disso, observou-se que os métodos térmicos foram os mais utilizados em reservatórios areníticos, e os métodos de injeção de gás os mais escolhidos para aplicação em reservatórios carbonáticos. Os métodos químicos, onde se inclui a injeção de polímeros, foram o segundo método de escolha para ambas litologias (Kamal et al., 2017).

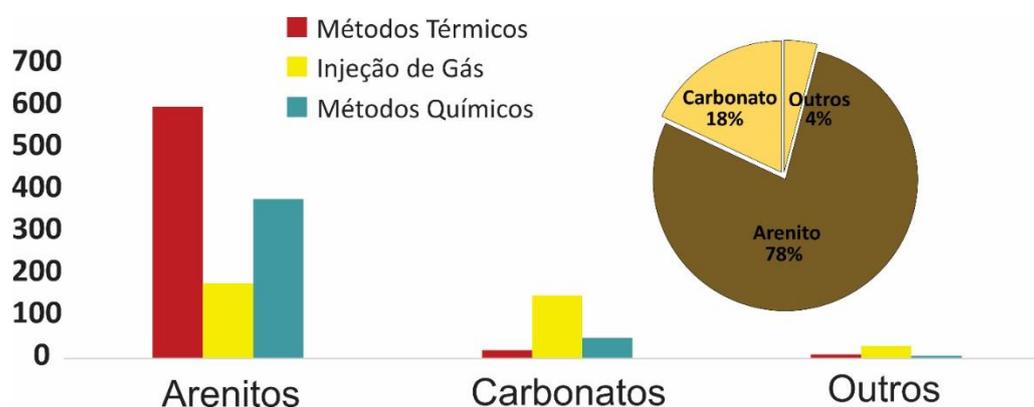


Figura 4: Aplicação de métodos EOR considerando a litologia (adaptado de Kamal et al., 2019).

Estudos recentes apontam que a injeção de água com baixa salinidade pode melhorar a recuperação de petróleo em comparação com injeção de água do mar (alta salinidade), baseado no fato de que não apenas as propriedades físicas do reservatório importam, mas também as propriedades químicas da água salgada presente no reservatório são de grande importância para determinar a recuperação adicional de óleo de um reservatório (Kareem & Mohammed, 2017). Apesar deste tema ganhar notoriedade recentemente, Martin (1959) injetou, pela primeira vez, água doce para deslocar o óleo viscoso em reservatório da Bacia de Maracaibo, na Venezuela, e Bernard (1967) continuou este trabalho (experimentalmente) utilizando injeção de água doce e salmoura em Berea. A injeção da água de baixa salinidade mostrou um potencial significativo para aumentar a recuperação de óleo, quando houve redução da composição da solução de NaCl de 1 para 0,1%. Apesar dos resultados promissores, este trabalho não recebeu atenção da indústria do petróleo na época. Durante a última década, no entanto, a EOR de baixa salinidade ganhou interesse crescente na indústria, porque a água de injeção pode ser produzida *in situ* a partir da diluição ou modificação da água do mar (Thomas et al., 2010; Kareem & Mohammed, 2017).

Dentre os métodos de EOR, destaca-se a injeção de polímeros e seus bioprodutos para a recuperação do petróleo, com maior potencial de aplicação, especialmente em reservatórios de óleos pesados (El-hoshoudy et al., 2018).

3.2.2. Método de Recuperação Avançada utilizando Amido Catiônico Modificado

O amido é um biopolímero que pode ser utilizado como aditivo em processos de EOR, considerando seu caráter solúvel em água (López et al., 2017). A injeção de polímero visa bloquear fissuras e fraturas, melhorando assim a taxa de mobilidade e aumentando a eficiência de varredura do reservatório (El-hoshoudy et al., 2018). Ao longo dos anos, o amido foi modificado por diferentes métodos físicos e químicos para obtenção de derivados aplicáveis em campos de petróleo, e foi disponibilizado comercialmente (El-hoshoudy et al., 2018).

A modificação baseia-se na substituição de grupos hidroxila do amido por grupos funcionais com cargas positivas, empregando diferentes reagentes químicos. Nesse sentido, é possível introduzir grupos sulfônio, amônio, amino, imino ou fosfônio (Bertolini, 2009; Kuo & Lai, 2009; Cescon et al., 2018). Esses derivados apresentam um elevado

grau de substituição (GS), e geralmente são sintetizados utilizando amidos de diferentes fontes botânicas como substratos e diversos agentes modificadores (López et al., 2017).

Quanto à síntese de derivados hidrossolúveis à base de amido, Heinze et al. (2004) estudaram três métodos para obtenção de 2-hidroxi-3-(trimetilamônio) propilamido (HTPS). Esses autores testaram diferentes meios e condições de reação e o mesmo reagente (cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio, EPTAC), para fins de funcionalização. Eles empregaram vários amidos nativos de diversas fontes botânicas e teor variável de amilose. Particularmente, os métodos propostos para sintetizar amidos modificados envolveram cationização heterogênea, homogênea e pseudo-heterogênea. A Figura 5 mostra as vias de reação utilizadas por Heinze et al. (2004) para obter HTPS.

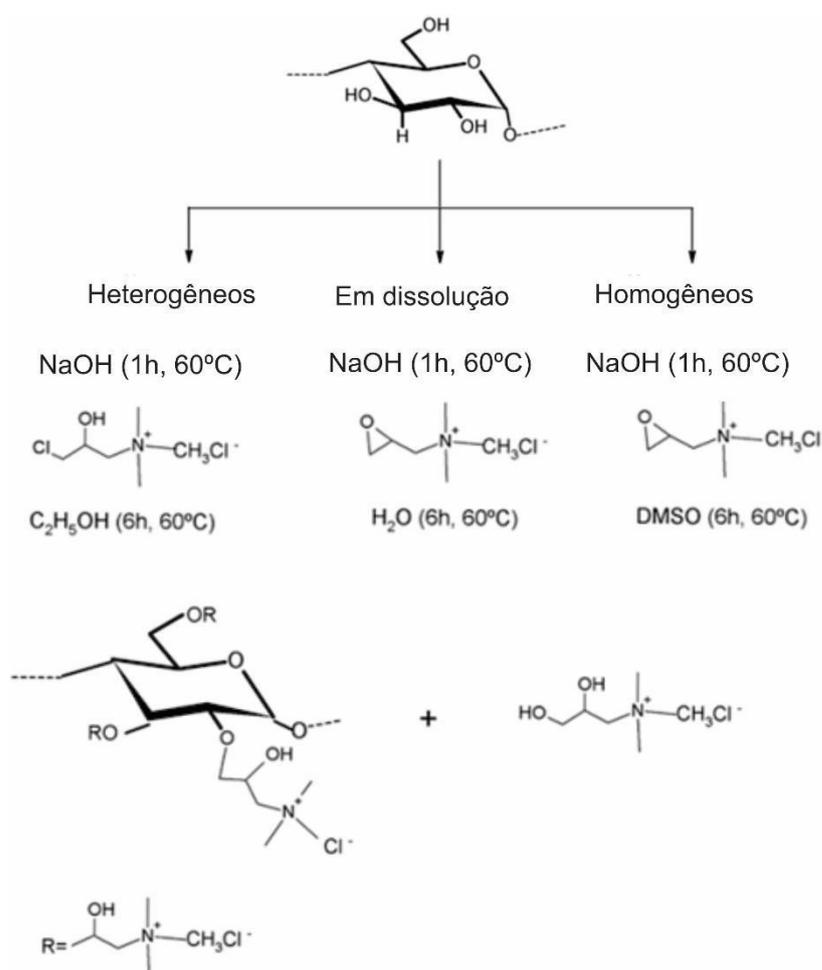


Figura 5: Esquema usado para sintetizar 2-hidroxi-3 (trimetil amônio) propilamido (HTPS) sob diferentes meios e condições (adaptado de Heinze et al., 2004).

Cescon et al. (2018), sintetizaram três tipos de derivados do 2-hidroxi-3(trimetilamônio) propilamido (HTPS), com diferentes massas moleculares médias e graus

de substituição, derivados da reação de um amido de milho parcialmente hidrolisado e cloreto de glicidiltrimetilamônio (GTAC). Neste trabalho, os autores observaram que os derivados HTPS sintetizados apresentaram potencial para atuar como inibidor de folhelhos para fluidos de perfuração à base de água. Além disso, notaram que o fluido de perfuração formulado com o derivado de grau catiônico intermediário apresentou maior viscosidade.

Leslie et al. (2005), relataram a importância do uso de polissacarídeos catiônicos modificados e polímeros ramificados baseados em ciclodextrinas em tecnologias EOR. Dentro deste contexto, é relevante avaliar a adsorção destes aditivos em amostras extraídas de rochas reservatório de hidrocarbonetos, considerando a densidade de carga e o peso molecular dos polissacarídeos. Esses autores descobriram que a adsorção do polímero é fortemente dominada por uma combinação de interações eletrostáticas entre o polímero e as superfícies rochosas, bem como pelo tamanho do polímero. Além disso, o tamanho dos poros tem pouco efeito na adsorção de amidos com altas densidades de carga, isso provavelmente se deve à capacidade do amido de se adsorver na superfície da amostra de rocha através de interações eletrostáticas. Amidos com densidades de carga mais baixas são muito mais afetados pelo tamanho dos poros e pela área superficial das amostras de rocha. E ainda, polímeros à base de ciclodextrina podem ser projetados para fornecer adsorção adequada em superfícies rochosas.

Nota-se, que o papel da densidade de carga e do peso molecular em polissacarídeos catiônicos modificados foi estudado para determinar as combinações adequadas de cada um para fornecer melhor adsorção pela rocha reservatório (Leslie et al., 2005).

O amido modificado tem sido considerado, portanto, um bom candidato para o desenvolvimento de aditivos com o objetivo de recuperar frações adicionais de óleos em reservatórios, uma vez que este método depende da adsorção do polímero nas paredes rochosas dentro dos poros do reservatório, proporcionando uma redução na permeabilidade à água (Leslie et al., 2005). Além disso, possui alto caráter ecológico, baixo custo e boa disponibilidade mundial. Quanto ao baixo custo, este está relacionado aos seus custos de produção, que não são complexos e envolvem principalmente a seletividade da reação (fração do reagente que reage com o amido) e a reatividade do amido (quantidade de amido modificado que pode ser produzida em determinada reação/condições) (López et al., 2017; Quiou & Zhu, 2010).

Importante comentar, que o amido catiônico modificado expressa melhor tolerância ao sal, o que é significativo para reservatórios de alta salinidade (como os carbonáticos)

nos métodos EOR. Testes de simulação de laboratório em amostras de arenitos já indicam que a injeção de solução de amido aumenta significativamente a recuperação de óleo, se aplicada após o processo de injeção de água. Também foi verificado que a capacidade de adsorção do amido catiônico modificado solúvel em água, na areia betuminosa, poderia alterar a molhabilidade superficial e as propriedades elétricas das partículas de areia nesses tipos de rochas, o que resultaria então numa influência positiva no efeito de deslocamento do óleo (Fu et al., 2013; Gao et al., 2003).

A Recuperação Avançada de Óleo (EOR) por injeção de biopolímeros, como amido catiônico modificado e seus derivados, é uma tendência emergente e promissora relacionada à injeção química, portanto, ainda tem sido timidamente explorada (El-hoshoudy et al., 2018).

3.3. PARÂMETROS AVALIADOS EM ESTUDOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

Seja em condições laboratoriais ou de campo, nota-se que a salinidade e a saturação da água conata (água retida nos poros da rocha desde a sua formação sedimentar), a molhabilidade do reservatório, juntamente com os minerais da rocha, e componentes do óleo cru, especialmente a fração polar, são parâmetros que podem estar associados, ou não, a maior ou menor recuperação de petróleo (Kareem & Mohammed, 2017).

Se um método de injeção é aplicado, o fluido de injeção não está apenas aumentando a pressão no reservatório, mas também altera as propriedades físicas e químicas da rocha/fluido do reservatório, ou suas interações para melhorar a eficiência da varredura em vários comprimentos e escalas de tempo. Essas interações podem, ainda, levar à alteração das tensões interfaciais, viscosidades de fluido ou comportamento de fase favorável (Green & Willhite, 1998a).

3.3.1. Salmoura

Uma salmoura, ou água salgada, é uma solução aquosa que contém quantidades significativas de sais dissolvidos. O *United States Geological Survey* (USGS) classificou a água salgada em três tipos: água ligeiramente salina de cerca de 1.000 a 3.000 ppm (partes por milhão) do total de sólidos dissolvidos (TDS); água moderadamente salina de

aproximadamente 3.000 a 10.000 ppm de TDS; água salina que contém cerca de 10.000 a 35.000 ppm de TDS. Compostos típicos usados para preparar salmouras sintéticas em laboratório incluem água deionizada e sais comuns como: NaCl, CaCl₂, MgCl₂, KCl e SrCl₂ (Karnanda et al., 2012; Tverdal, 2013; Aghaeifar et al., 2015; Hosseinzade et al., 2016).

A água presente em reservatórios de petróleo pode ter uma ampla gama de salinidades entre 7.000 e 270.000 ppm de TDS (Warren, 2006). Uma compreensão da variação de salinidade das águas de formação no reservatório de petróleo é significativa para muitos processos geoquímicos, como a interação fluido-rocha, as rotas migratórias dos fluidos e os mecanismos de aprisionamento de hidrocarbonetos. Em um dos estudos pioneiros sobre a recuperação de óleo com injeção de água de baixa salinidade (LSEOR, *Low Salinity Enhanced Oil Recovered*), Morrow et al. (1998) observaram uma composição diferente de salmoura correlacionada com a quantidade de recuperação de óleo. Sharma & Filoco (2000) e McGuire et al. (2005), argumentaram que a água de baixa concentração é importante, portanto, na recuperação adicional de óleo.

Em adição, a concentração da salmoura, salinidade e pH podem afetar a composição química das superfícies minerais. Vários pesquisadores estudaram os efeitos do pH e da salmoura e relataram que podem aumentar, diminuir ou mesmo alterar a carga superficial do reservatório rochoso (Fogden, 2011; Liu et al., 2016). Muitos estudos mostraram que a interação entre rocha/salmoura/petróleo bruto pode ter um efeito significativo na condição de molhabilidade, além dos tipos de superfícies minerais que revestem os poros da rocha, da presença de agentes ativos de superfície no óleo cru, e da própria composição da salmoura (Anderson, 1986b; Cuiec, 1984; Buckley et al., 1998; Bera et al., 2012).

Por exemplo, Yildiz & Morrow (1996), observaram que a redução da salinidade da salmoura melhorou os benefícios de recuperação de petróleo, onde foi demonstrado que salmoura com baixo teor de sal (2% em peso de CaCl₂) proporcionou recuperação de óleo 5,5% maior do que salmoura com alto teor de sal (4% em peso de NaCl + 0,5% em peso de CaCl₂) em um arenito Berea envelhecido em petróleo bruto Moutray. Em contraste com rochas de arenito, extensos estudos laboratoriais em carbonatos, especialmente inundação de núcleo e embebição espontânea, mostraram que o aumento das concentrações de íons divalentes (particularmente Ca²⁺ e Mg²⁺) e a diminuição de íons monovalentes (Na⁺ e Cl⁻) na salmoura injetada, levam a um aumento na taxa e extensão da recuperação de petróleo (Strand et al., 2006; Zhang & Austad, 2006; Fathi et al., 2010).

3.3.2. Mineralogia da Rocha Carbonática

Diferentes tipos de reservatórios têm composições minerais variadas que afetam a área superficial da rocha, a estrutura dos grãos, a textura cristalina e a reatividade a diversos íons em salmouras, e isso reflete a natureza heterogênea do reservatório e a diferença em suas respostas aos processos de recuperação de petróleo (Awolayo et al., 2018).

Os reservatórios de petróleo são corpos geológicos de acumulação de hidrocarbonetos com grande potencial comercial e/ou de pesquisa (Fernandes, 2022). No caso dos reservatórios carbonáticos, eles apresentam um elevado grau de heterogeneidade e possuem comumente molhabilidade ao óleo (Strand et al., 2006).

A maioria das rochas carbonáticas não contém minerais de argila e, se tiverem, estão apenas em níveis baixos (Mahani et al., 2015; Fernandes, 2022), mas não se pode desconsiderar a sua existência. O mineral de argila (termo relativo ao tamanho de grão < 3,9 μm) refere-se a diferentes grupos de minerais pertencentes aos filossilicatos, compostos principalmente de sílica, alumina e água contendo comumente vários outros cátions, como ferro, magnésio, sódio, cálcio e potássio como substituições iônicas dentro da estrutura, ou como íons de balanceamento de carga (Kareem & Mohammed, 2017).

Segundo Ahr (2008), os carbonatos são complexos aniônicos de $(\text{CO}_3)^{2-}$ e cátions metálicos divalentes, e os principais são: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} e Cu^{2+} . Na presença de íons de hidrogênio, o grupo carbonato se decompõe para produzir CO_2 e água.

As rochas carbonáticas, portanto, na sua maioria, são compostas principalmente por calcita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), com uma variedade de outros minerais como anidrita (CaSO_4), magnesita (MgCO_3), aragonita (CaCO_3), apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$), fonte de fosfato, quartzo (SiO_2), siderita (FeCO_3), pirita (FeS_2), dentre outros. As rochas carbonáticas frequentemente experimentam diferentes mudanças físico-químicas pósdeposicionais, o que resulta em mudanças correspondentes nas propriedades da rocha, como área superficial, reatividade, permeabilidade, porosidade, falhas, fraturas e molhabilidade (Mahani et al., 2015; Awolayo et al., 2018; Fernandes, 2022).

Os carbonatos comuns são agrupados em famílias com base na estrutura de sua rede cristalina, ou o arranjo interno de átomos. As famílias são conhecidas pelos sistemas cristalográficos em que se formam, nos quais são arranjos, ortorrômbicos, monoclinicos e hexagonais (Figura 6) (Fernandes, 2022).

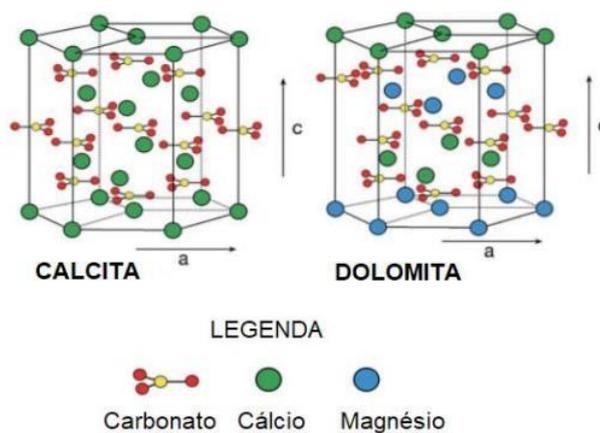


Figura 6: Configuração cristalográfica hexagonal da calcita e dolomita (adaptado de Fernandes, 2022).

Os tipos mais comuns de mineral de carbonato são a calcita (CaCO_3) (Figura 7), e a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (Figura 8). Juntas, essas rochas constituem cerca de 90% de todos os carbonatos que ocorrem naturalmente no ambiente (Reeder, 1983).

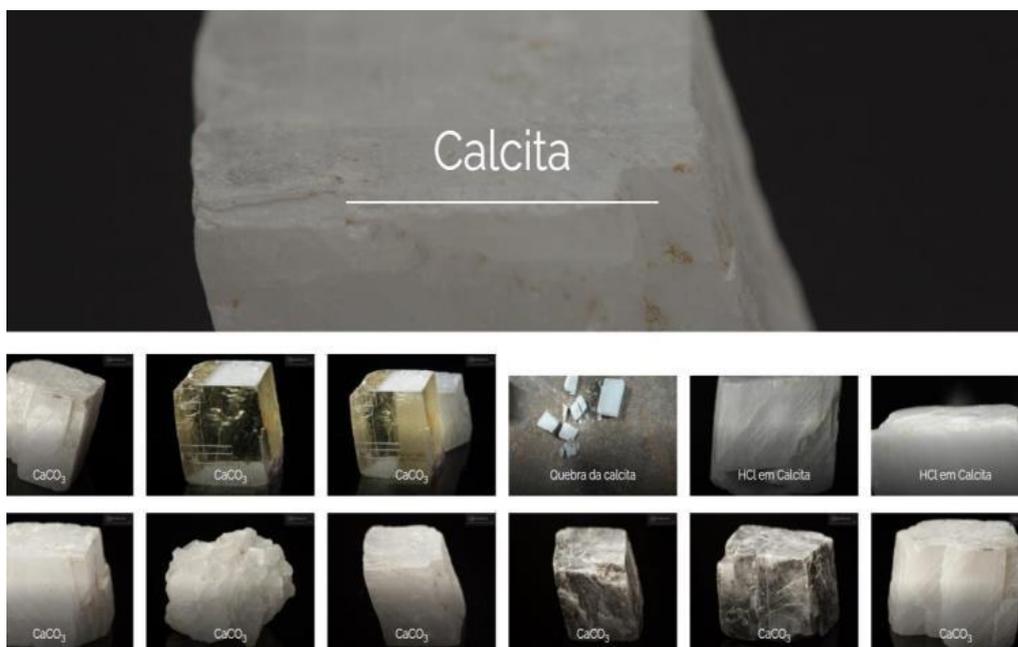


Figura 7: Calcita em diferentes composições mineralógicas (USP, 2022).



Figura 8: Dolomita em diferentes composições mineralógicas (USP, 2022).

3.3.3. Molhabilidade do Reservatório Carbonático

As distribuições de fluidos em meios porosos são afetadas não apenas pelas forças nas interfaces fluido/fluido, mas também pelas forças nas interfaces fluido/sólido. A molhabilidade é a tendência de um fluido de se espalhar ou aderir a uma superfície sólida na presença de um segundo fluido. Quando duas fases imiscíveis são colocadas em contato com a superfície sólida, uma fase geralmente é atraída para o sólido com mais força do que a outra fase, a de atração mais forte é chamada de fase molhante do sistema (Willhite, 1986).

Os reservatórios carbonatos possuem molhabilidade preferencial ao óleo ou neutra, logo, isso influencia o desempenho do reservatório como foi observado na literatura por Alotaibi et al. (2010). Ao tentar uma recuperação secundária através da injeção de água em carbonatos, é provável um resultado não satisfatório, porque a água vai passar pelo meio poroso sem promover o efeito de arraste do óleo, já que a rocha não é molhável à água de injeção. Isso significa que para obter melhores resultados da injeção de solução aquosa na molhabilidade da rocha carbonática, para um estado de mais molhável à água, é necessário modificar a composição da solução a ser injetada, nos métodos de recuperação avançada de óleo (Fernandes, 2022).

O grau de molhabilidade de sólidos por líquidos é um fator importante nos processos de escoamento na rocha reservatório (Gomes et al., 2019). Como visto anteriormente,

muitos estudos mostraram que a interação entre rocha/salmoura/petróleo bruto pode ter um efeito significativo na condição de molhabilidade. Além disso, de acordo com o trabalho de Gomes et al. (2019), a molhabilidade de um determinado sistema é importante para definir a eficiência da recuperação melhorada de óleo (EOR), em reservatórios carbonáticos. A alteração da molhabilidade e a sua relação com as cargas de superfície de óleo/salmoura e salmoura/rocha são objeto de vários estudos recentes (Mahani et al., 2015; Mahani et al., 2017; Jackson et al., 2016a; Jackson et al., 2016b; Xie et al., 2017).

Jackson et al. (2016b), por exemplo, mostraram que o efeito da injeção de água de salinidade projetada em carbonatos, depende fortemente dos potenciais-zeta óleo/salmoura e salmoura/rocha. Os resultados deste estudo sugerem que o efeito de EWI (*Engineering Water Injection*) bem-sucedido, é observado se a alteração na química da água produzir cargas superficiais semelhantes nas interfaces óleo/salmoura e salmoura/rocha (Fernandes, 2022).

Os experimentos realizados por Mahani et al. (2015) mostraram que: (1) Existe um efeito de injeção de água de salinidade projetada nos carbonatos. A água do mar (SW, *Sea Water*) e água do mar diluída (SWd, *Sea Water diluted*) causam uma mudança de molhabilidade refletida em uma diminuição do ângulo de contato para um estado mais molhável à água de injeção, conforme Figura 9.

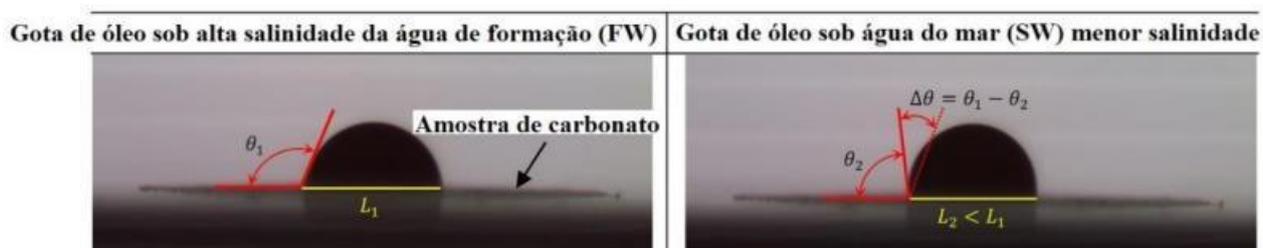


Figura 9: Ângulo de contato de gotas de óleo em calcário sob alta salinidade na água de formação (FW, Formation Water), e menor salinidade na água do mar (SW). L denota o diâmetro da linha de contato carbonato/óleo (Mahani et al., 2015).

(2) A água do mar (SW), incapaz de dissolver calcita, e água do mar diluída (SWd) equilibrada com calcita, foram capazes de alterar a molhabilidade do calcário. (3) Uma mudança de molhabilidade só foi observada quando o potencial Zeta das superfícies de óleo e carbonato na salmoura projetada foi menor do que o potencial Zeta na água de formação (FW, *Formation Water*), que é mais salina que a água do mar. Consequentemente, concluíram que uma mudança na carga superficial impulsiona a

mudança na molhabilidade da rocha carbonática e, portanto, o efeito IASP (Injeção de Água de Salinidade Projetada). (4) O efeito das mineralogias de rochas, sob as mesmas condições, provocou uma magnitude do efeito IASP menor para a dolomita, ou seja, menor (ou nenhuma) alteração do ângulo de contato. Isto poderia ser atribuído às fortes forças de adesão entre dolomita e óleo. (5) O efeito IASP é predominante em fenômenos que ocorrem nas interfaces carbonato/óleo e carbonato/salmoura e, em menor grau, na interface óleo/salmoura (Mahani et al., 2015).

No estudo de Chen et al. (2017), demonstrou-se que as características de molhabilidade do sistema óleo/solução/calcita são fortemente influenciadas pela química nas interfaces óleo/solução e solução/calcita, que é regida pela composição do óleo bruto (levando em consideração os compostos básicos e ácidos), e pela química da água (pH, nível de salinidade, e composição das soluções aquosas). Eles realizaram testes com medições de ângulo de contato em rochas carbonáticas envelhecidas e não envelhecidas com óleo bruto, e soluções iônicas aquosas sob pressão de 2000 psi e temperatura de 60°C. Foram calculadas, independentemente, as concentrações de espécies superficiais carregadas e pontes eletrostáticas entre o óleo e a calcita. Ao contrário dos trabalhos comumente encontrados na literatura, neste caso, a salmoura de formação, que é uma salmoura de alta salinidade, causou um sistema fortemente molhável à água (ângulo de contato = 35°), por outro lado, a salmoura de formação 100 vezes diluída (100dFB, 100 *times diluted Formation Brine*), levou a um forte sistema molhável ao óleo (ângulo de contato = 175°), como mostrado na Figura 10, onde 10dFB é a salmoura de formação diluída 10 vezes (Fernandes, 2022).

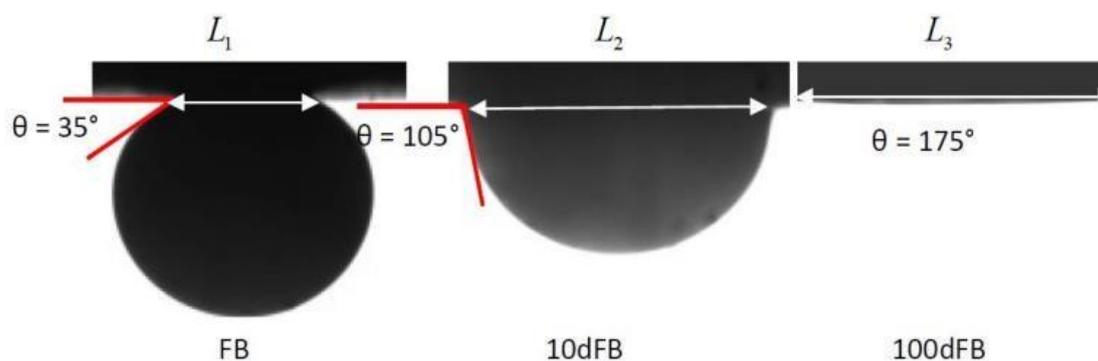


Figura 10: Ângulo de contato entre salmoura (com vários níveis de salinidade) e óleo, na amostra envelhecida de carbonato. L significa o diâmetro da gota de óleo na superfície da calcita (Mahani et al., 2015).

Os resultados sugerem que em $\text{pH} < 6$, e todos os outros parâmetros sendo iguais, a abordagem de diluição convencional provavelmente provoca molhabilidade ao óleo, particularmente para o petróleo bruto com alto número de bases. A diluição provavelmente causa molhabilidade à água em $\text{pH} > 7$ para óleos brutos com alto número de ácidos. Este estudo permite colocar limites na química da solução injetada, e quantificar os principais fatores que reagem às características de molhabilidade do sistema óleo/solução/calcita (Chen et al., 2018). O trabalho de Chen et al. (2017) é importante, pois evidencia que a abordagem de diluição convencional provavelmente desencadeia um sistema molhável ao óleo em pH baixo, o que pode explicar porque o efeito de EOR nem sempre é observado pela injeção de salmoura projetada em reservatórios carbonáticos (Fernandes, 2022).

O produto entre íons positivos de uma superfície, com os íons negativos de outra, é chamado de *Bond Product*, ou produto de ligação, e a soma de todos esses produtos é denominada BPS (*Bond Product Sum*). Este indicador traz informações sobre o quão provável o óleo e a superfície ficarão aderidos. Quanto menor for o BPS, menor a adesão do óleo na rocha (Fernandes, 2022). De acordo com Brady & Thyne (2016), o somatório de cada produto de ligação dá origem à soma dos produtos de ligação (BPS), que pode ser usada como uma medida da quantidade de interação eletrostática óleo-mineral, que contribuem para a molhabilidade da rocha. A molhabilidade de minerais de carbonato foi estudada e proposta para ser influenciada por: (1) Adsorção SO_4^{2-} e adsorção de Ca^{2+} e/ou Mg^{2+} no mineral calcita (Lima, 2016; Fernandes & Lamas, 2021), e recentemente adsorção de Cu^{2+} (Bernardinelli et al., 2021); (2) Alteração da carga superficial da calcita nas interfaces rocha/salmoura e óleo/salmoura (Mahani et al., 2015; Mahani et al., 2016; Sanaei et al., 2018) e (3) pH da solução da salmoura (Brady & Thyne, 2016).

A Figura 11 exemplifica como ocorrem os produtos de ligação causados por interação eletrostática entre calcita/salmoura e óleo/salmoura que levam à adesão do óleo.

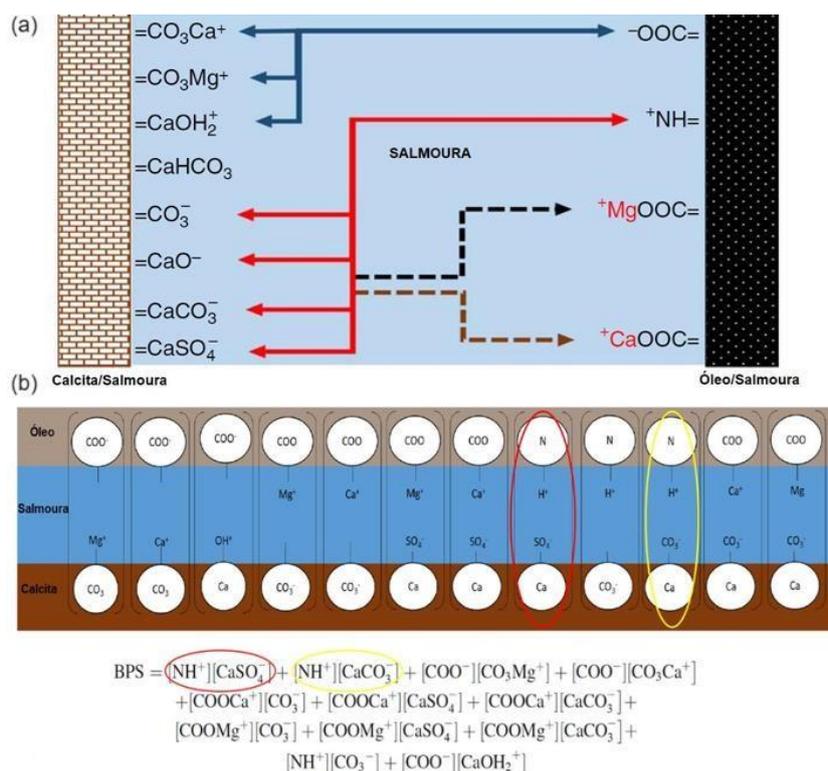


Figura 11: (a) Ilustração dos produtos de ligação causados por interações eletrostáticas calcita/salmoura e óleo/salmoura; (b) Interação de ligação eletrostática na interface óleo/salmoura/rocha, influenciando a molhabilidade da rocha. A seta azul representa a adesão direta do íon carboxilato (COO^-) e a seta vermelha ilustra a adesão direta do componente básico do óleo (NH^+). As adsorções de óleo causadas pela ponte de cátions divalentes (Mg^{2+} e Ca^{2+}) são representadas pelas linhas tracejadas pretas e marrons, respectivamente. BPS é a soma de todos os produtos de sítios disponíveis (adaptado de Erzuah et al., 2019).

É possível perceber que os íons positivos e negativos presentes nas duas superfícies tendem a se unir formando assim um produto de ligação. Fazendo a manipulação da composição iônica presente na salmoura, a tendência de adesão do óleo com a rocha pode ser modificada para um estado de menos adesão, ou seja, alterar a molhabilidade para preferencialmente à água (Fernandes, 2022).

3.3.4. Óleo Cru: Fração Polar

O petróleo é uma das misturas mais complexas geradas pela natureza (Hemmingsen et al., 2006; Klein et al., 2006a) devido a uma série de fatores, incluindo sua origem e idade (Teräväinen et al., 2007). Em geral, o petróleo bruto consiste

predominantemente em aproximadamente 90% de compostos de hidrocarbonetos, e outros aproximadamente 10% consistem em compostos polares contendo nitrogênio (N), oxigênio (O), enxofre (S) e traço de compostos contendo metais (Teräväinen et al., 2007). Os componentes do petróleo bruto são separados em função da polaridade, em duas frações: não-polares (compostos saturados e aromáticos) e polares (compostos nitrogenados, sulfurados, oxigenados, resinas e asfaltenos).

Os compostos saturados geralmente consistem em cicloalcanos (naftenos), alcanos de cadeia normal e ramificadas (parafinas), enquanto os aromáticos, resinas e asfaltenos compreendem espécies aromáticas polinucleares de massa molar, polaridade e teor de heteroátomos crescente (Alboudwarej et al., 2002). Em geral, os hidrocarbonetos saturados são a fração mais leve do petróleo bruto, e sua proporção em uma amostra diminui com o aumento do peso molecular do fluido (Ahmed, 2007).

As resinas são compostas, principalmente, por grupos terminais definidos como polares (principalmente os heteroátomos) e por grandes grupos parafínicos, não polares. Elas são desta forma atraídas pelos asfaltenos ou agregados de asfaltenos (fração mais polar do petróleo), interação que é resultado das pontes de hidrogênio entre os heteroátomos, e as atrações dipolo-dipolo dadas pela alta polaridade. Assim sendo, a parte parafínica das resinas se orienta em direção ao exterior do agregado, formando uma camada apolar a qual, devido às forças estéricas de repulsão, não permite a associação a outros pequenos agregados de asfaltenos (Hammami et al., 1998).

Por outro lado, os asfaltenos são a fração mais complexa e pesada de um óleo cru, o que incide nas características físico-químicas do petróleo do qual fazem parte (Delgado, 2006; Tissot & Welte, 1982). A composição química da fração de asfaltenos não é totalmente conhecida, mas são geralmente tratados como estruturas nas quais predominam anéis aromáticos condensados, com substituições naftênicas e alquílicas, heteroátomos (nitrogênio, oxigênio e enxofre) e compostos metálicos (níquel, vanádio, ferro), que podem estar dispersos por toda a molécula (Leon, 2000; Murgich & Aray, 1996; Murgich & Strausz, 1999) (Figura 12).

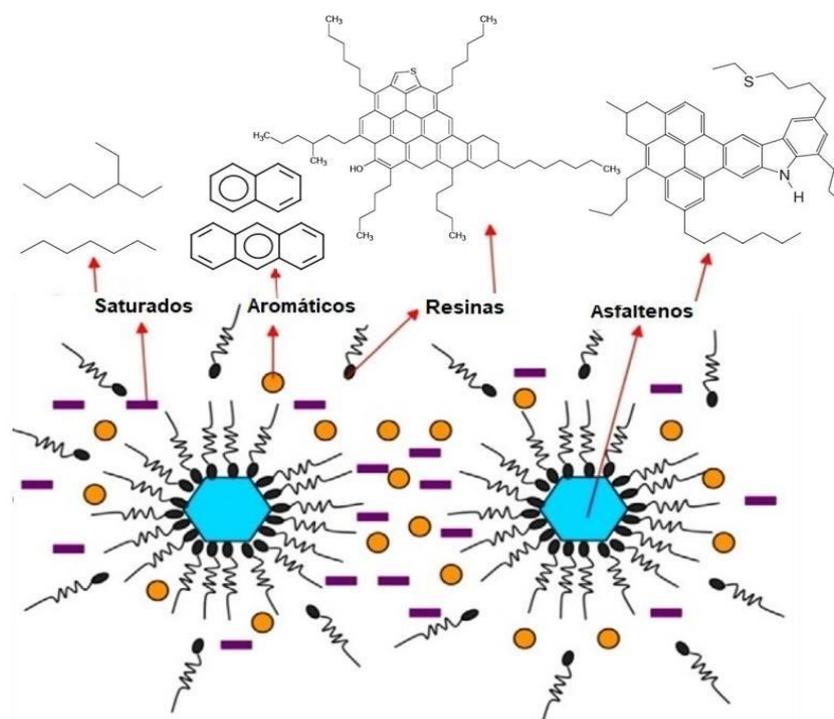


Figura 12: Representação esquemática da interação entre componentes saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos do óleo cru, e exemplos de suas estruturas hipotéticas (adaptado de Ashoori et al., 2017).

Devido à grande complexidade composicional de amostras de petróleo crus, a caracterização total de seus compostos individuais se torna muito difícil e a caracterização elementar não é atrativa, pois fornece apenas uma informação limitada sobre a constituição do petróleo devido à baixa variação nesta propriedade. Assim sendo, a separação em grupos/classes de compostos traz informações mais relevantes para o controle do processo e qualidade da indústria petroquímica. Dentre estas informações, pode-se citar, por exemplo, a determinação da melhor tecnologia, condições e controle do processo de refinamento, controle de qualidade e avaliação dos requisitos de compatibilidade para produção de produtos com qualidade satisfatória, e informação a respeito da poluição ambiental que pode ser gerada a partir do produto de petróleo (Kaminski et al., 2005).

O fracionamento SARA é o exemplo de separação em grupo mais usual na indústria do petróleo, sendo capaz de separar o óleo cru em quatro frações principais: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, baseado nas diferenças de solubilidade e polaridade destas frações (Tissot & Welte, 1978). Outras formas de separação de hidrocarbonetos em grupo incluem o método PIONA (parafinas, isoparafinas, olefinas, naftênicos e

aromáticos), PNA (parafinas, naftênicos e aromáticos) e PONA (parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos) (Nascimento, 2012; Barman, 1995; Teng et al., 1994).

A interação entre petróleo bruto, salmoura e rocha influencia vários parâmetros e processos associados aos fenômenos de umedecimento durante os processos de recuperação de petróleo, como tensão interfacial (IFT, *Interfacial Tension*), processos reversíveis de adsorção-dessorção de petróleo bruto ou precipitação não reversível de asfaltenos (Kaminsky & Radke, 1997). Assim, essas interações têm uma influência significativa nos processos de adsorção e em como ocorre a molhabilidade inicial no reservatório (Buckley et al., 1998). Portanto, no que diz respeito à recuperação de petróleo, a composição do óleo cru pode ser considerada um dos fatores mais importantes no reservatório (Moradi et al., 2013).

Tang (1998) argumentou que os componentes polares do óleo são essenciais para a interação química quando se tem injeção de água de baixa salinidade, por exemplo, pois esses componentes irão interagir mais com as superfícies minerais disponíveis no espaço poroso. Kumar et al. (2005) e Abdallah (2007), também apoiaram a ideia de que a fração polar do petróleo bruto estava envolvida no mecanismo de recuperação de óleo, uma vez que induziu a alteração da molhabilidade. Zhang et al. (2007a), por sua vez, estudaram a injeção de água de baixa salinidade com óleo cru e óleo refinado e descobriram que o óleo refinado, que não continha a fração polar, não forneceu recuperação adicional de óleo.

Como os óleos crus são compostos por uma gama tão diversa de moléculas com diferentes grupos funcionais, é fácil ver que isso pode levar a uma grande variedade de interações com as superfícies minerais expostas nos poros de uma rocha. E, portanto, realmente espera-se que os compostos heteroatômicos interajam mais intensamente com essas superfícies minerais (Kareem & Mohammed, 2017). Na presença de água, as interfaces rocha e óleo ficam carregadas e os grupos funcionais polares pertencentes, tanto ao mineral como à fase do petróleo bruto, podem comportar-se como ácidos e bases (Buckley et al., 1998). Quase todas as rochas dos reservatórios estão saturadas com água durante a deposição, e acredita-se que sejam inicialmente fortemente molhadas pela água (Anderson, 1986b). No entanto, a formação ainda é suscetível às novas alterações geoquímicas se condições abruptas forem ativadas durante a maturação geológica do reservatório. Além disso, a reversão da molhabilidade pode ocorrer durante a produção de petróleo bruto por injeção de água (Austad et al., 2010) ou polímero (Araújo et al., 2024).

Embora a solubilidade dos componentes polares na fase aquosa seja comumente baixa, ao longo do tempo geológico, eles podem viajar através do filme protetor de água e

entrar em contato com a superfície da rocha. Com base em resultados experimentais, no entanto, acredita-se que a capacidade de adsorver na rocha na presença de um filme de água é baixa e não é forte o suficiente para iniciar a alteração da molhabilidade dentro de poucas horas (Kaminsky & Radke, 1997). No entanto, ressalta-se que os compostos altamente polares podem influenciar diretamente a tensão interfacial entre o petróleo bruto e a água e têm a capacidade de estar presentes na interface óleo-água, participando de reações ácido-base. Os componentes ácidos apresentam maior impacto na adsorção em carbonatos, enquanto os componentes básicos parecem preferir superfícies de arenito. Os minerais de arenito são considerados superfícies com carga negativa em valores de pH acima de 2. Sob tais circunstâncias, as bases nitrogenadas com carga positiva têm alta probabilidade de serem adsorvidas em arenitos. Por outro lado, devido às condições do reservatório carbonático, eles são considerados de superfícies carregadas positivamente, com probabilidade crescente de adsorção para carboxilatos carregados negativamente (Piñerez-Torrijos et al., 2020).

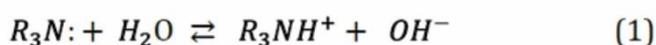
3.3.4.1 Adsorção dos Componentes do Óleo Cru nos Minerais Carbonáticos

Como se sabe, a molhabilidade do reservatório é uma propriedade complexa dos sistemas petróleo bruto-salmoura-rocha, que é determinada pelas interações entre os fluidos do reservatório e as superfícies rochosas em suas zonas de contato. Os principais elementos de contato são componentes polares do petróleo bruto, íons na formação de salmoura e superfícies carregadas de minerais rochosos. Consequentemente, ao alterar os parâmetros dos sistemas petróleo bruto-salmoura-rocha, como a composição do petróleo bruto/salmoura ou a mineralogia da rocha, a molhabilidade também pode mudar. Com base nestes princípios, a possibilidade de alteração da molhabilidade para um estado mais úmido durante a injeção de água é amplamente estudada em todo o mundo em termos de métodos de recuperação avançada de petróleo (EOR) (Punternold et al., 2021).

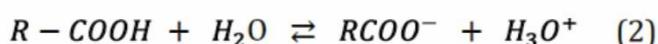
O grau de molhabilidade inicial é determinado principalmente pela adsorção de componentes orgânicos polares (POC, *Polar Organic Components*) da fase do óleo cru nas superfícies minerais carregadas das rochas (Buckley, 2001; Punternold et al., 2021). POC estão naturalmente presentes nos petróleos brutos e são normalmente divididos em componentes ácidos e básicos, quantificados pelo número de acidez (AN, *Acidity Number*) e número de base (BN, *Base Number*) (Buckley, 1990; Punternold et al., 2021). Os

componentes ácidos nos petróleos brutos são principalmente ácidos carboxílicos, RCOOH, enquanto o material básico está presente como moléculas aromáticas contendo nitrogênio, R₃N:. POC básico e ácido são componentes polares e, portanto, uma concentração excessiva desses componentes está presente na interface óleo-água e pode sofrer reações ácido-base, ou seja, aceitar ou liberar prótons, H⁺ (Punternold et al., 2021), conforme descrito nas Equações (1) e (2):

Material Básico



Material Ácido



Ainda segundo Punternold et al. (2021), os POCs estão presentes tanto na fase líquida dos petróleos brutos quanto nas frações resina e asfalto. Para gerar uma molhabilidade mista, os componentes do óleo devem ser adsorvidos ou depositados nos grãos inicialmente úmidos da rocha sedimentar. As cargas superficiais dos grãos minerais diferem dependendo do tipo de rocha, o que leva a diferenças nas preferências de adsorção das moléculas polares de petróleo bruto. Os minerais carbonáticos são normalmente carregados positivamente em pH ligeiramente alcalino, devido à dissolução do carbonato na água de formação (FW). Ou seja, as rochas carbonáticas são geralmente carregadas positivamente, o que pode levar a uma adsorção mais ativa de ácidos sobre bases (Punternold et al., 2021).

Estudos de adsorção dinâmica realizados por Hopkins et al. (2016), mostraram que a adsorção do POC ácido foi mais pronunciada do que a do POC básico no carbonato durante testes de inundação de petróleo bruto. Os componentes ácidos representados principalmente pelos ácidos carboxílicos dissociados, RCOO⁻, foram instantaneamente adsorvidos nas superfícies minerais após o contato do petróleo bruto com as amostras. Tendências de adsorção semelhantes também foram demonstradas em estudos estáticos com minerais carbonáticos, usando ácidos carboxílicos graxos de cadeia longa como modelo POC ácido (Rezaei et al., 2006; Madsen & Fabricius, 1998).

Além disso, em um artigo publicado recentemente por Al-Balushi et al. (2020), foi investigado o efeito de Razões BN para AN nas propriedades umectantes de superfícies de calcita. Os POCs básicos foram representados pela quinolina, e os POCs ácidos foram representados pelo ácido esteárico. Os resultados mostraram que a molhabilidade das

superfícies de calcita estava mudando para um estado menos úmido com água, mesmo em concentrações relativamente baixas de ácido esteárico. A adsorção de quinolina também poderia alterar a molhabilidade da superfície da calcita para o estado neutro, mas apenas em concentrações relativamente altas (Punternold et al., 2021).

Ainda, os reservatórios carbonáticos nem sempre consistem em calcita pura (CaCO_3), mas também pode conter impurezas de outros minerais como silicatos. Carboxilatos carregados negativamente (RCOO^-) têm forte afinidade com superfícies de calcita carregadas positivamente, enquanto materiais básicos carregados positivamente (R_3NH^+) têm forte afinidade com superfícies de sílica carregadas negativamente. Ou seja, na presença de minerais de sílica na estrutura da calcita, a quantidade de componentes básicos do POC adsorvidos aumenta (Punternold et al., 2021).

3.4. ALTERAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PETRÓLEO

O petróleo em um reservatório pode ser considerado um sistema equilibrado sob alta pressão na medida em que as diferentes frações são compatíveis, e desde que não haja distúrbios ou mudanças significativas no sistema (Speight, 1996). Contudo, o petróleo é um fluido frágil, uma mistura de óleo e gás de difícil preservação e facilmente degradável e, portanto, pode estar suscetível a alterações composicionais desde sua expulsão da rocha geradora até sua acumulação no reservatório. Assim, podem ocorrer alterações relacionadas aos processos de modificação primários, que ocorrem antes da acumulação e diz respeito ao tipo de matéria orgânica, ambiente deposicional, grau de maturação da rocha, migração primária e secundária, e processos de modificação secundários que ocorrem após a acumulação e incluem as condições de reservatório, tais como *water washing* (solubilização dos componentes mais leves na fase da acumulação de petróleo), biodegradação (depleção de hidrocarbonetos por microorganismos), segregação gravitacional (arranjo dos fluidos dentro do reservatório de acordo com suas respectivas densidades), desasfaltação (precipitação de asfaltenos de óleo pesados a médios) e até migração terciária (Blanc & Connan, 1994; Larter et al., 2000; Blanc & Connan, 1992; Kross et al., 1991).

O petróleo é usualmente descrito por algumas propriedades, tais como grau API, porcentagem de enxofre e viscosidade. Embora estas propriedades estejam limitadas a valores representativos em reservatórios mais rasos, estes providenciam uma forma de orientação para os reservatórios mais profundos. Por exemplo, o grau API de uma série

de óleos tende a aumentar com a profundidade. Contudo, a composição do petróleo depende do fenômeno complexo que estes parâmetros (físicos ou químicos) geralmente são incapazes de descrever, quando passa por vários estágios de degradação (Rocha, 2005).

A preservação ou degradação do petróleo pode ser demonstrada usando diferentes parâmetros físicos, químicos ou moleculares. Alguns destes parâmetros são modificados durante a degradação do petróleo. Os principais fatores que influenciam a composição do óleo antes, durante e depois do trapeamento na rocha reservatório são mostrados a seguir na Figura 13 (Blanc & Connan, 1994).

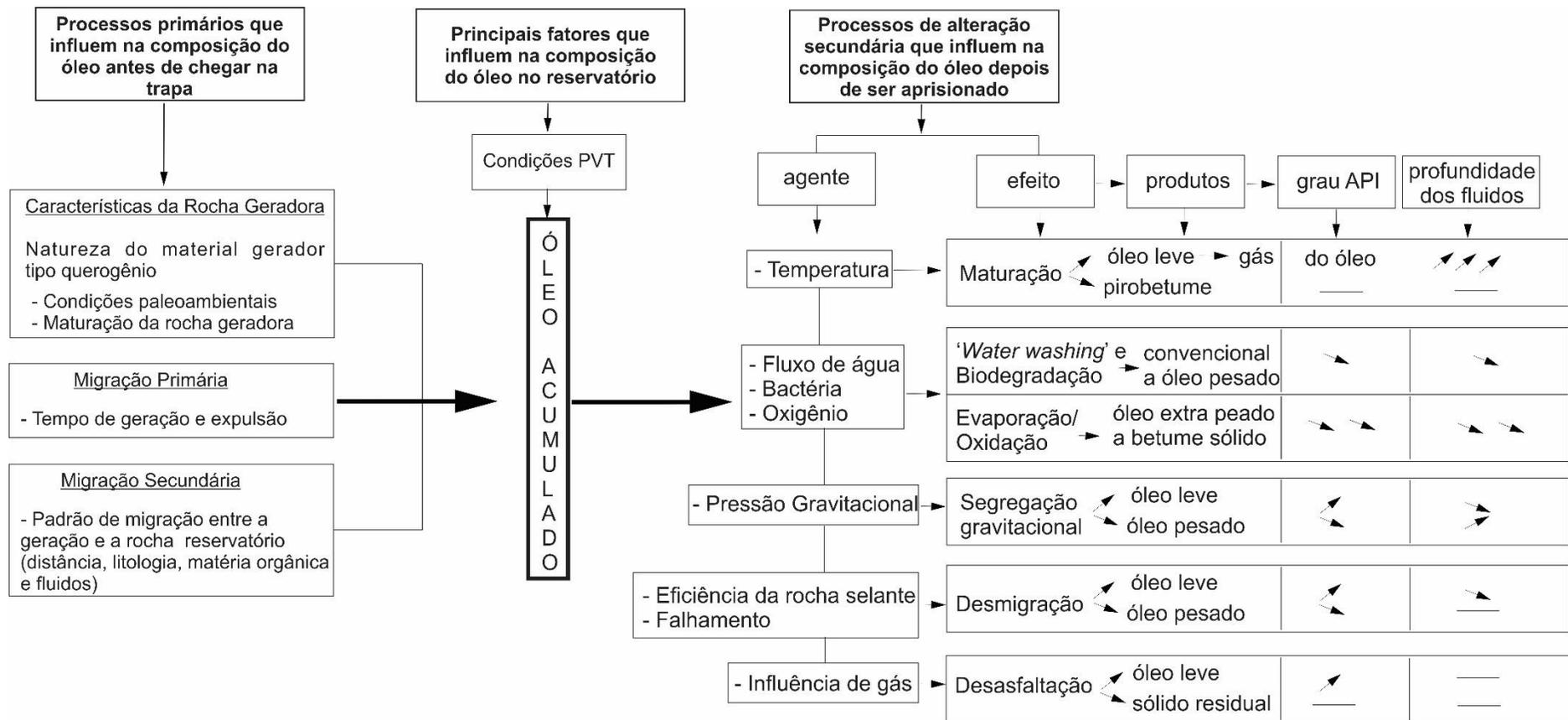


Figura 13: Representação esquemática dos principais fatores e processos que influenciam a composição do óleo. As setas inclinadas para cima indicam um aumento, enquanto as setas inclinadas para baixo indicam uma diminuição (adaptado de Blanc & Connan, 1994).

Adicionalmente, também influenciam a composição do óleo cru, os processos de recuperação do petróleo. Conforme já mencionado, uma vez iniciada a recuperação do óleo, o sistema do reservatório é perturbado e subsequentes modificações na composição do petróleo podem ocorrer devido às mudanças nas condições físico-químicas da rocha e dos fluidos, e sua interação, como: temperatura, pressão, composição química da água de formação, viscosidade, molhabilidade, permeabilidade, entre outros. Assim, os resíduos de óleo e rocha, por exemplo, são relativamente ricos em compostos polares N, S, O em relação ao óleo produzido (Stoddart et al., 1995). Segundo Liu & Feng (2000), um experimento simulado também revelou mudanças significativas em vários componentes de óleos brutos de diferentes estágios de recuperação. DeHemptinne et al. (2001), relataram as mudanças de composição resultantes da lavagem com água (*water washing*) de um fluido de petróleo onde mostrou que as concentrações dos componentes menos solúveis aumentavam até se tornarem mais solúveis do que o óleo residual. Além disso, notaram que a concentração dos componentes mais solúveis diminuía rapidamente.

Yangming et al. (2003), verificaram a modificação do petróleo cru durante o processo de recuperação primária de petróleo. Eles constataram que, em certas condições do reservatório, havia um equilíbrio dinâmico entre os vários tipos de compostos polares e apolares presentes no petróleo e que, durante o processo de recuperação, havia um desbalanceamento neste equilíbrio e, conseqüentemente, uma mudança na composição do petróleo. Com a produção de hidrocarbonetos, a abundância relativa do componente não polar de baixo peso molecular do petróleo bruto estava diminuindo e o conteúdo de ceras (*n*-alcanos de cadeia longa) aumentando correspondentemente. Os componentes polares, incluindo vários grupos funcionais portadores de heteroátomos com propriedades básicas ou ácidas, mostraram uma tendência de redução no último óleo recuperado devido à adsorção na rocha reservatório.

Chang et al. (2016), verificaram que o processo de recuperação secundária do petróleo por injeção de água (*waterflooding*), modificava significativamente as frações de óleo em fluidos recuperados, ocasionando alterações como a diminuição dos conteúdos de aromáticos e de alcanos leves/pesados, e aumento das taxas isotópicas de carbono estáveis das frações NSO. As alterações são essencialmente idênticas às modificações que ocorrem no petróleo como resultado de *water washing*. Dessa forma, o processo de *waterflooding* esgota o conteúdo de componentes de petróleo solúveis em água de maneira semelhante ao processo de *water washing*.

Dentro deste contexto, ressalta-se a importância de se avaliar a composição química de petróleos, por técnicas avançadas (ESI (\pm) FT-ICR MS) após processo de recuperação avançada (EOR), em comparação com métodos de recuperação secundária (*waterflooding*), como proposto neste trabalho pela primeira vez, utilizando injeção de amido catiônico modificado para simulação do processo terciário.

Considerando que tanto o método de recuperação avançada utilizando injeção de amido catiônico modificado, quanto *waterflooding*, tem como princípio básico a água, pois ambos se baseiam em injeção de soluções aquosas, é importante então considerar possíveis efeitos e impactos que a lavagem com água (*water washing*) pode causar na composição química do petróleo, e por conseguinte nos parâmetros geoquímicos relacionados, após a recuperação do petróleo por esses dois métodos. Além disso, considerar os efeitos da solução aquosa injetada na composição química do petróleo, pela interação do óleo com os minerais da rocha carbonática.

Devido ao fato de os componentes polares do petróleo apresentarem essa forte afinidade pela superfície mineral da rocha, e influenciar as condições de molhabilidade, a ponto de interferir nos resultados de recuperação do óleo, ressalta-se a importância de se fazer a caracterização química do óleo recuperado, conforme proposto neste trabalho.

3.4.1. Óleos Recuperados com Soluções Aquosas e os Efeitos nos Parâmetros Biomarcadores para Interpretação Geoquímica

Nos últimos 25 anos, a geoquímica do petróleo e da água foi aplicada com sucesso para ajudar a resolver vários problemas durante a avaliação, desenvolvimento e produção de campos de petróleo e gás (Slentz, 1981; Carrigan et al., 1997; Peters & Fowler, 2002). Em vários estudos de caso, variações na composição do petróleo foram identificadas e utilizadas para avaliar a compartimentação dos reservatórios (Kaufman et al., 1990; Noyau et al., 1997; Beeunas et al., 1999; Murty et al., 2005), alocação da produção misturada de poços (Bazan, 1998) e identificação de problemas de completação (Halpern, 1995).

Adicionalmente, foi sugerido recentemente que variações na composição do fluido em um reservatório podem ser usadas para fins de monitoramento (“vigilância”) para compreender o desempenho do reservatório durante a produção (Larter & Aplin, 1995; McKinney & Bland, 2003; Weissenburger & Borbas, 2004). Neste sentido, a aplicação de geoquímica para compreender como o fluido varia em escalas espaciais e temporais dentro do reservatório (TLG, *time-lapse geochemistry*), tem sido importante no

monitoramento da varredura de petróleo especialmente em estudos de geoquímica de reservatório, para validar e atualizar modelos de reservatórios de pré-produção, compreender a compartimentação, prever e otimizar o desempenho do reservatório, gerenciar a colocação e intervenções de poços e localizar partes não varridas dos reservatórios (Milkov et al., 2007; Dekker et al., 2017).

Na tecnologia TLG, amostras de fluidos de pré-produção (amostra controle neste trabalho) e primeiras produzidas (amostras OI e OII, recuperadas com injeção de água e polímeros, respectivamente) são analisadas para definir e mapear tipos de fluidos em um reservatório. À medida que se vai produzindo o óleo em intervalos regulares, as composições geoquímicas e/ou impressões digitais das amostras de produção obtidas são analisadas e comparadas com fluidos de pré-produção (monitoramento do poço). Em um reservatório real as diferenças nas composições de fluidos e/ou impressões digitais são explicadas pelo envolvimento de barreiras e defletores de fluxo de fluido, modelo de carga, tempo de mistura insuficiente e/ou processos de pós-acumulação (por exemplo, biodegradação) (Milkov et al., 2007).

Sendo assim, torna-se importante compreender como os fluidos do reservatório e/ou fluidos injetados (em processos EOR) interagem entre si. Existem várias fases e espécies que normalmente estão presentes ou que são injetadas em um reservatório de petróleo durante um processo EOR, como mostrado na Figura 14. As interações geoquímicas entre essas espécies, buscando atingir o equilíbrio, podem resultar na alteração das propriedades dos fluidos injetados, dos fluidos *in-situ*, dos fluidos produzidos e do próprio reservatório (considerando os diferentes tipos de meio poroso).

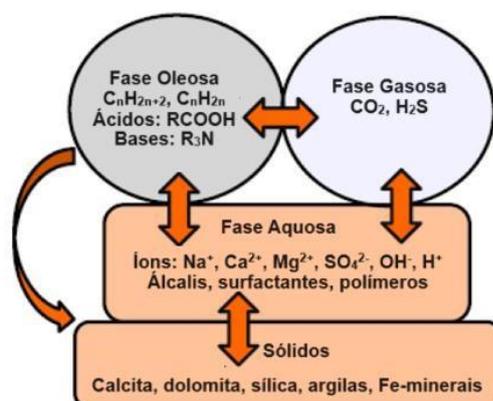


Figura 14: Esquema ilustrativo mostrando as diferentes fases e suas respectivas espécies presentes em um reservatório de petróleo (os tipos de sólidos dependem do tipo específico de rocha reservatório) (adaptado de Sharma, 2016).

Austad (2009) relatou um aumento na recuperação de petróleo a partir de carbonatos, ao injetar salmouras com composições cuidadosamente projetadas. Eles postularam que as interações dos íons, nessas salmouras, com a matriz carbonática, são responsáveis por melhorar a recuperação do petróleo. Da mesma forma, Venkataraman (2014) relatou mudança no envelope de comportamento da fase durante a injeção de CO₂ devido a reações de precipitação e dissolução. Uma compreensão das interações geoquímicas é, portanto, crítica no projeto de recuperação robusta e econômica de hidrocarbonetos. Além disso, a análise de parâmetros geoquímicos moleculares pode auxiliar a compreender o que ocorre com o óleo antes e após a sua acumulação em reservatório, levando a um completo entendimento sobre as mudanças composicionais do petróleo.

Nas últimas décadas, o desenvolvimento da espectrometria de massas por ressonância ciclônica de íons com transformada de *Fourier* (FT-ICR MS) lançou luz sobre as análises abrangentes de compostos polares complexos (Hughey et al., 2002; Marshall & Rodgers, 2008), e isto tem auxiliado no entendimento sobre essas mudanças composicionais que também ocorrem na fração desses componentes mais pesados. Compostos polares contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio (NSO) geralmente constituem <15% em peso, mas têm influências significativas nas propriedades do petróleo bruto e no desenvolvimento, produtividade e custos de refino do petróleo (Hughey et al., 2002; Wan et al., 2017), e também são agentes importantes nos processos de interação fluido-fluido e/ou fluido-rocha.

Quando se trata da fração dos compostos de menor peso molecular presentes nas frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos, o processo de alteração composicional causado pelo contato da água com o óleo do reservatório, denominado *water washing*, é um dos mais comuns e promove a remoção dos compostos mais solúveis em água (Palmer, 1993).

Os experimentos de simulação e estudos de caso sobre injeção de solução aquosa, sugerem que os componentes com alto grau API e baixa viscosidade são inicialmente expelidos, e compostos com baixo peso molecular e alta solubilidade são preferencialmente removidos, resultando no aumento do peso molecular, diminuição de aromáticos leves e aumento da abundância da fração NSO para óleos recuperados (Bailey et al., 1973; Guo et al., 2007; Kuo, 1994; Buckley et al., 1996; Chang et al., 2009).

Paralelamente a isso, as características de um óleo que passou pelo processo de *water washing* são, entre outros: menor abundância de frações de baixo número de

carbono e saturações de óleo (Zhu et al., 2007), maior abundância de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (Zhu et al., 2003), diminuição das razões geoquímicas $\Sigma nC_{21}^- / \Sigma nC_{22}^+$ e Pr/Fi (Liu & Feng, 2000; Chen et al., 2000; Zhu et al., 2003; Chang et al., 2009), aumento das razões Pr/n-C₁₇ e Fi/n-C₁₈ (Kuo, 1994; Chang et al., 2009), ligeira diminuição de hidrocarbonetos aromáticos bicíclicos e tricíclicos, aumento acentuado de hidrocarbonetos aromáticos tetracíclicos e pentacíclicos (Zhang & Zhang, 2000), perda seletiva de dibenzotiofenos seguido de diminuição de hidrocarbonetos aromáticos (Palmer, 1984), um aumento no índice de metilfenantreno, e nas razões MDBT / DBT e Metilfenantreno / Fenantreno (Kuo, 1994). Entretanto, apesar de Kuo (1994) relatar que há um aumento no índice de metilfenantreno, Wang & Wang (1998) e Chang et al. (2016) acreditam que o 1-Mfe, 2-Mfe, 3-Mfe e 9-Mfe são parâmetros hidrofóbicos similares, não havendo, portanto, alteração significativa nessa razão pelo contato com água. Ainda, de acordo com Chang et al. (2016), experimentos de recuperação com solução aquosa afetam de forma menos intensa os fenantrenos, a curto prazo, quando comparados aos naftalenos mais solúveis em água.

Por outro lado, parâmetros específicos para distinguir ambientes deposicionais de rochas geradoras e óleos biodegradados, tais como C₂₂/C₂₁TT, C₂₄/C₂₃TT, 25NH/C₃₀H, C₂₃TT/C₃₀H, C₃₅/C₃₄S, G/C₃₀H, C₃₁R/H tem seus valores minimamente afetados pelo *waterflooding*, e podem efetivamente ser usados para correlação óleo/óleo e óleo/rocha geradora. Já os parâmetros biomarcadores relacionados à maturidade térmica, são todos inalterados pelo contato com solução aquosa, tais como Ts/(Ts+Tm), C₃₁ homohopano 22S/(22S+22R), 29 esteranos 20S/(20S+20R) e $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, podendo ser usados de forma confiável devido às pequenas variações geoquímicas observadas (Chang et al., 2016; Peters et al., 2005; Peters & Fowler, 2002).

Além do processo de *water washing*, a geocromatografia (processo de interação rocha-fluido que provoca mudanças composicionais no caminho de migração, e sobretudo, durante a acumulação do petróleo em reservatório) pode provocar alterações em parâmetros comumente empregados em estudos de interesse geoquímico. Neste caso, a adsorção é o principal mecanismo responsável pelo fracionamento de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares (NSO), como também pelo fracionamento isotópico e pela separação de estereoisômeros que se deslocam com velocidades diferentes (Kross et al., 1991; Bonilla & Engel, 1986, 1988).

Adicionalmente, devido à alta polaridade da água presente no reservatório, pode haver maior retenção dos compostos mais polares, porém isso não impede a retenção de

compostos menos polares. Lafargue & Barker (1988) mostraram que existe interação com a rocha tanto dos compostos saturados de baixo peso molecular ($< C_{15}$) quanto dos compostos mais pesados ($> C_{15}$), com maior afinidade, no entanto, para compostos mais polares, como os aromáticos e os sulfurados.

Chen et al. (1994), relataram um ligeiro aumento nas razões Pr/Fi, C17/Pr e C18/Fi nos óleos acumulados em reservatório, associando este efeito à geocromatografia. Já Pan et al. (2005), observaram um aumento na razão terpano tricíclico/terpano pentacíclico devido ao óleo adsorvido na rocha. Ainda, Pan et al. (2002, 2005), utilizaram as razões de esteranos C21/(C21+C29) e C27/(C28+C29) para caracterizar preferência de adsorção, e observaram que essas razões foram maiores no óleo livre do que no óleo adsorvido pela rocha. Em adição, Bonilla & Engel (1988) mostraram que a abundância relativa do 2metilfenantreno e do 3-metilfenantreno diminuía com o aumento da migração e consequente interação com os minerais da rocha.

Trindade & Brassell (1992), relataram que os esteróides triaromáticos tem maior interação com os minerais das rochas. No mesmo estudo, os autores relacionaram o efeito de *water washing* nos óleos acumulados com a adsorção na rocha, chegando à conclusão de que este efeito era mais pronunciado em aromáticos de baixo peso molecular. Para essa correlação, os autores utilizaram duas razões de biomarcadores aromáticos, fenantreno/ Σ metilfenantreno constatando uma diminuição desta razão ao passo que se aumentava a adsorção pela rocha e o efeito *water washing*, provando que a solubilidade e adsorção dos aromáticos de baixo peso molecular são maiores do que os de alto peso molecular. E a razão fenantreno/*n*-C18, a qual também diminuía, chegando à conclusão que existe uma preferência de adsorção pela rocha dos aromáticos em relação aos *n*alcanos de mesmo peso molecular.

Considerando a fração dos compostos mais pesados do petróleo (compostos contendo NSO), nota-se que ainda são poucos os estudos que mostram como ocorrem as interações destes componentes dentro do reservatório. Larter et al. (1997) e Krooss et al. (1995), relataram, por exemplo, que os compostos nitrogenados e seus análogos podem estar associados não só ao efeito de *water washing*, com a injeção de solução salina, devido sua solubilidade em água, mas também podem ser preferencialmente adsorvidos pela rocha (geocromatografia). Já Zhang et al. (2007a), estudaram a injeção de água de baixa salinidade com óleo cru e óleo refinado e descobriram que o óleo refinado, que não continha a fração polar, não forneceu recuperação adicional de óleo. Sodré et al. (2022), mostraram que a distribuição de compostos polares básicos e ácidos pode ser modificada

quando se utiliza injeção de água salina e/ou injeção de biossurfactantes em processos microbiológicos de recuperação melhorada de petróleo (MEOR), afetando a interpretação geoquímica. No caso dos compostos básicos, o biossurfactante influenciou bastante as espécies da classe N com perda favorável de compostos de menor aromaticidade. Ressalta-se que até o presente momento não existe na literatura relatos sobre estudo da alteração composicional de petróleo após processo de recuperação usando amido catiônico modificado, como proposto neste trabalho. Também não se encontrou trabalhos aplicando TLG em estudos laboratoriais utilizando óleos produzidos a partir da injeção de polímeros em meio poroso carbonático, tampouco utilizando dados composicionais da fração de componentes polares obtidos por FT-ICR MS. Portanto, este trabalho aborda, de forma preliminar, uma tentativa de aplicação de TLG nas condições experimentais propostas.

3.4.2. Caracterização Química do Petróleo à Nível Molecular: ESI (\pm) FT-ICR MS

Diferentes técnicas analíticas, tais como espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR), espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-VIS), cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (GC \times GC-TOFMS, *Comprehensive twodimensional Gas Chromatography coupled to Time-Of-Flight Mass Spectrometry*) e a CGEM, dentre outras, têm sido comumente empregadas para caracterização das diferentes frações do petróleo bruto. No entanto, devido à complexidade composicional da fração polar do petróleo algumas destas técnicas tornam-se inapropriadas.

Uma alternativa que vem sendo estudada nas últimas décadas é a análise por meio de técnicas de espectrometria de massas com alto poder de resolução (Gruber et al., 2012), como a FT-ICR MS, a qual apresenta alta resolução e precisão de massas que, quando acoplada a eficientes fontes de ionização, tais como ionização por *electrospray* (ESI, *Electrospray Ionization*) e fotoionização à pressão atmosférica (APPI, *Atmospheric Pressure Photoionization*) (Fenn et al., 1989; Robb et al., 2000), é capaz de analisar centenas de milhares de componentes do petróleo em uma única análise (Oldenburg et al., 2011) à nível molecular, principalmente os compostos polares de heteroátomos, como ácidos naftênicos e nitrogenados (Rodgers et al., 2005; Oldenburg et al., 2011; Niyonsaba et al., 2019).

A fonte de ionização por *electrospray* é a mais comumente utilizada para ionizar a maior parte dos componentes polares do petróleo (Zhan & Fenn, 2000), os quais podem ser analisados no modo de ionização positivo, pela protonação de compostos [ESI(+)], ou no modo de ionização negativa, pela desprotonação desses compostos [ESI(-)], dependendo da sua natureza básica ou ácida (Figura 15).

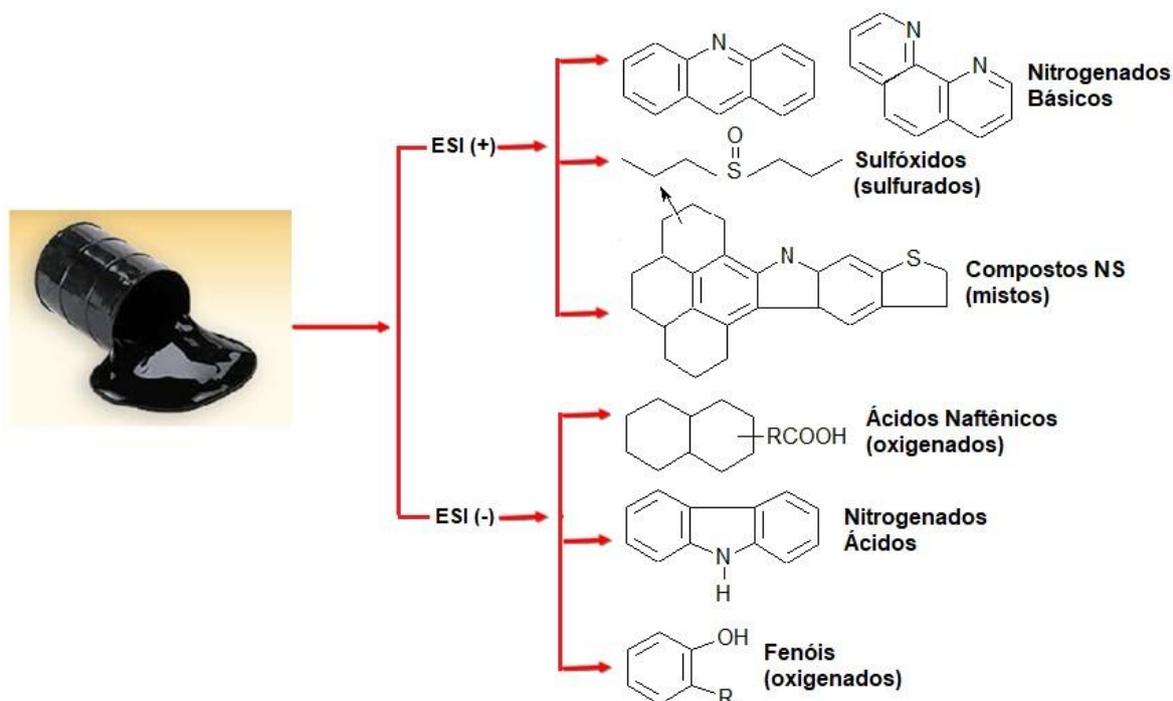


Figura 15: Componentes polares mais comumente analisados nos modos de ionização positivo e negativo por *electrospray* (ESI) (adaptado de Vaz, 2011).

Para as investigações geoquímicas, portanto, esta técnica de alta resolução tem sido aplicada (Hughey et al., 2002; Shi et al., 2010; Vaz et al., 2013; Oldenburg et al., 2014; Poetz et al., 2014; Ziegs et al., 2018). A precisão desta tecnologia, pela elevada exatidão de massas (<1 ppm) e o poder de resolução de massa ($m/Dm_{50\%} > 350.000$, em que $Dm_{50\%}$ denota a largura total do pico espectral de massa na metade da altura máxima), tornou possível resolver e identificar ao mesmo tempo cada um dos milhares de compostos na mistura complexa de óleo, pois cada composto possui uma fórmula molecular diferente ($CcHhNnOoSs$). Portanto, dependendo da sua classe de heteroátomos ($NnOoSs$), pode separar componentes polares do óleo por número de insaturações (DBE, *Double Bond Equivalent*) e Número de Carbonos (NC) (Marshall & Rodgers, 2008; Marshall et al., 1998), por exemplo.

Sendo assim, a fim de facilitar o tratamento e interpretação dos dados obtidos, diversas ferramentas são usadas para análise de dados em petroleômica, como por exemplo, histogramas com relação às classes de compostos, gráfico de Kendrick, diagrama de Van Krevelen, diagramas retratando valores de DBE *versus* Número de Carbono, gráficos estrela, entre outros. Os histogramas têm sido úteis para representar a intensidade relativa das classes e dos tipos de compostos ionizados, ilustrando assim, a distribuição de tipos de compostos de uma determinada classe, conforme Figura 16 (Pereira, 2013).

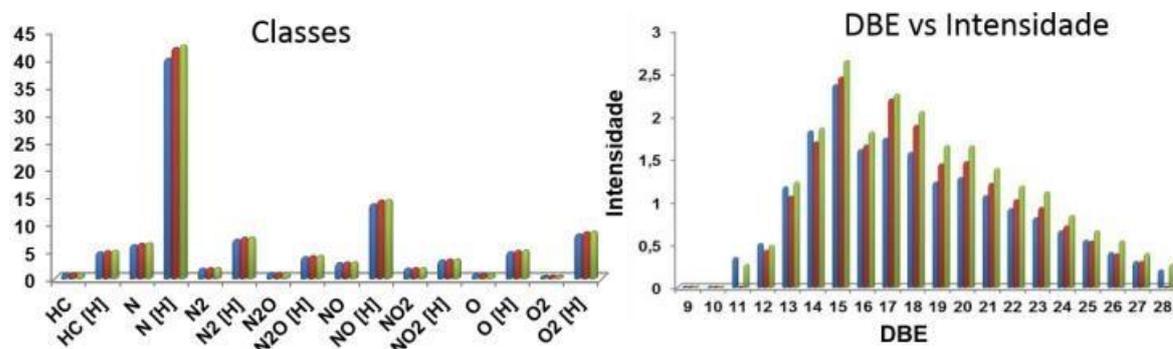


Figura 16: Histograma de classes e DBE versus intensidade (Pereira, 2013).

Nos diagramas de Número de Carbono *versus* DBE, a distribuição dos componentes do óleo é realizada em função do DBE e do grau de alquilação dos compostos. Neste gráfico, cada ponto corresponde a uma fórmula molecular de um dos milhares de íons de um espectro, além disso, os componentes de um determinado DBE podem ser avaliados em função do seu grau de alquilação. Este gráfico é útil para comparação de amostras de petróleo, visto que, por uma simples análise virtual é possível identificar alterações tanto em termos de DBE, como na amplitude do grau de alquilação de componentes de uma determinada classe (Pereira, 2013). A Figura 17 ilustra um diagrama típico desse tipo.

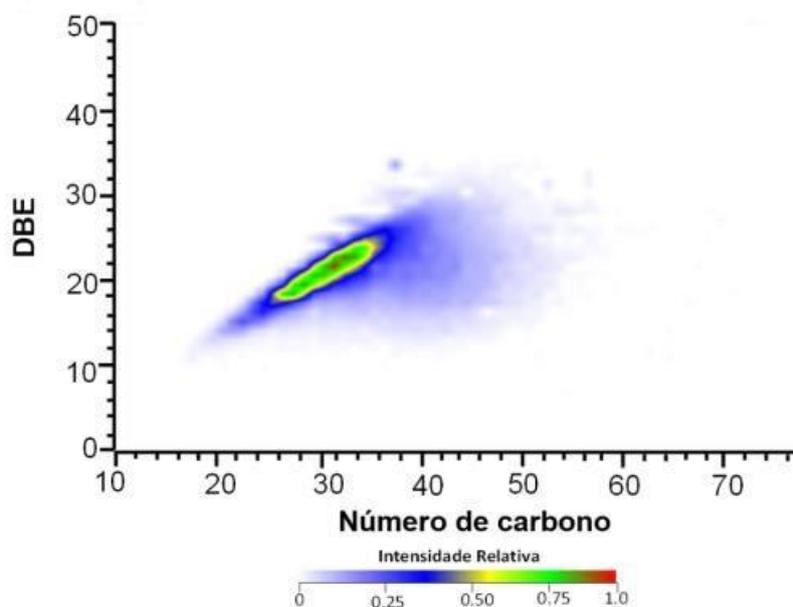


Figura 17: Exemplo de Gráfico de DBE versus Número de Carbono (Pereira, 2013).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados na caracterização da amostra de rocha reservatório e na caracterização química dos óleos que foram utilizados nos testes de deslocamento. Vale ressaltar que os testes de deslocamento foram realizados em parceria com a aluna Lorraine de Araújo, também orientada pela Prof^a Georgiana Feitosa da Cruz. Como o objetivo principal deste trabalho é a avaliação da composição química dos óleos, sobretudo à nível molecular, proveniente dos testes de deslocamento, não serão descritos em detalhes o procedimento experimental relativo ao ensaio de recuperação (testes de deslocamento), tampouco o de caracterização das amostras de rocha e dos amidos catiônicos modificados, nem mesmo de preparo das soluções de amido para injeção (mais detalhes sobre estes tópicos podem ser encontrados em Araújo et al., 2024 e Cescon et al., 2018).

Na Figura 18 são apresentados, portanto, os procedimentos experimentais definidos para realização das caracterizações dos óleos utilizados nos testes de deslocamento, objeto de estudo desse trabalho.

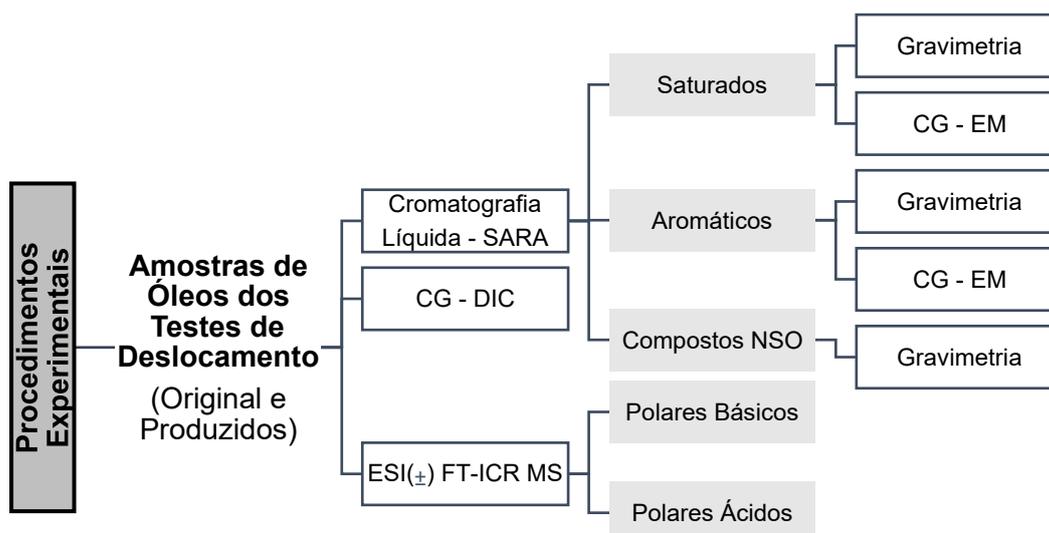


Figura 18: Fluxograma dos procedimentos experimentais realizados para a caracterização química das amostras dos óleos utilizados nos testes de deslocamento.

4.1. TESTES DE DESLOCAMENTO PARA RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

Foram realizados três testes de deslocamento (denominados aqui neste trabalho de CAT 1, CAT 2 e CAT 3), utilizando pressão de confinamento de 1.000 *psi*, com três amostras de rocha carbonática e três amidos catiônicos modificados na mesma concentração, porém com graus de substituição e pesos moleculares diferentes. Foram utilizadas amostras em formato cilíndrico, denominadas *plugs*. Os *plugs* foram secos em estufa e submetidos a vácuo para remoção do ar. A câmara porta-amostra ou *core holder* foi utilizada para criar um fluxo unidirecional no *plug* de rocha inserido, por vez, simulando as condições de pressão, confinamento e fluxo em reservatório, além de três garrafas de transferência para injeção de óleo original, salmoura (3% NaCl) e solução de amido catiônico modificado (1% ACM) (Figura 19). Para cada teste, o *plug* foi então colocado no *core holder* e saturado com solução salina injetada, antes do início dos experimentos.

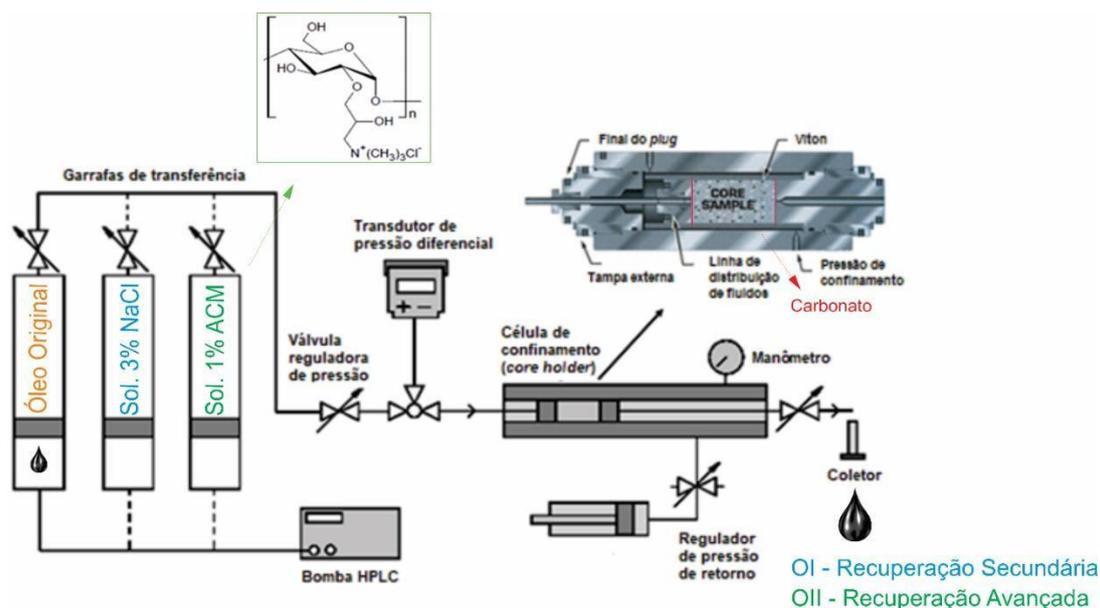


Figura 19: Esquema do sistema de injeção de fluidos utilizado nos experimentos de deslocamento, com um core holder do tipo hidrostático, faixa de medida de pressão de 0 a 1000 psi e bomba inteligente operada com vazão constante (sendo a vazão máxima de trabalho deste equipamento de 50 mL/min).

Cada teste iniciou com o testemunho então saturado com uma solução salina. Conforme a Figura 20, que demonstra o *time-lapse* (escala de tempo laboratorial) do monitoramento da produção, para cada teste realizado, T0 considera o *plug* já saturado com óleo original (OA). É importante lembrar, que quando se dá início à injeção de óleo a fim de saturação da amostra, o primeiro fluido que é expelido pelo sistema é a salmoura (simulando a água da formação (processo de produção de água)), somente após algum tempo de experimento que é possível observar a saída das primeiras gotas de óleo, ou seja, o *breakthrough* do óleo (processo de drenagem), garantindo assim que o *plug* esteja completamente saturado com óleo (em T0). Após esse processo, com o *plug* então saturado com óleo original (OA), iniciou-se o processo de embebição (recuperação secundária) em T1', com a injeção de salmoura até atingir a saturação de óleo residual (S_{or}) da amostra. Portanto, em T1, obteve-se o óleo recuperado pelo método secundário (OI). Seguindo o processo, foi injetado então solução de amido catiônico modificado (método de recuperação avançada) em T2', para recuperação adicional de óleo, considerando 1 Volume de Poro (VP), e por fim, injeção de salmoura novamente em T2'', a fim de garantir a saturação de óleo residual, para o método terciário. Ao final, em T2, obteve-se o óleo recuperado pelo método terciário (OII).

Monitoramento da Produção

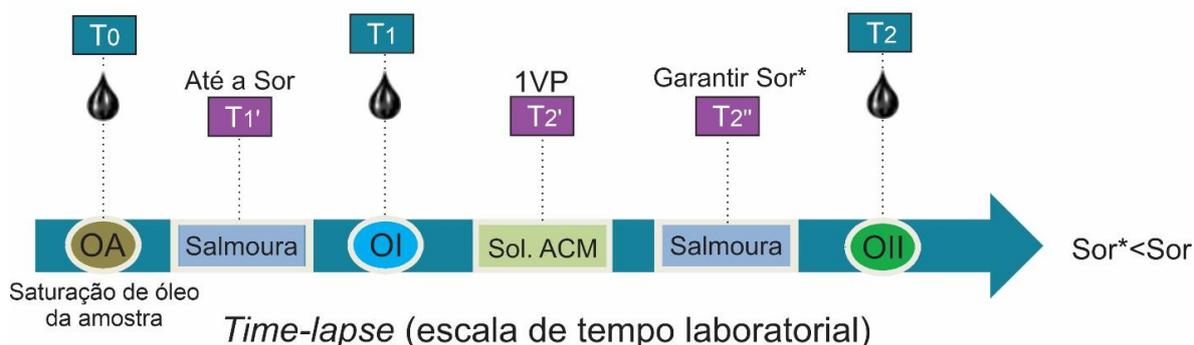


Figura 20: Processo de injeção dos óleos (monitoramento da produção).

4.2. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES SALINAS E DE AMIDOS CATIÔNICOS MODIFICADOS

A salmoura utilizada foi preparada com cloreto de sódio (NaCl) na concentração de 30.000 ppm (3% NaCl).

Este estudo utiliza, ainda, três amostras de 2-hidroxi-3-(trimetilamônio) propilamido (HTPS) com diferentes Graus de Substituição (GS) e Massa Molecular (MM), que foram sintetizados previamente no laboratório da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), e analisados conforme recebidos. O amido nativo foi adquirido da *Tereos Starch & Sweeteners* (Brasil) (Araújo et al., 2024).

As preparações dos HTPS foram na concentração fixa de solução de 1% em peso em água ultrapura. O detalhamento da preparação dos derivados de HTPS foi descrita em Cescon et al. (2018) e relatada em Araújo et al. (2024). Figura 21 ilustra um esquema da reação de síntese.

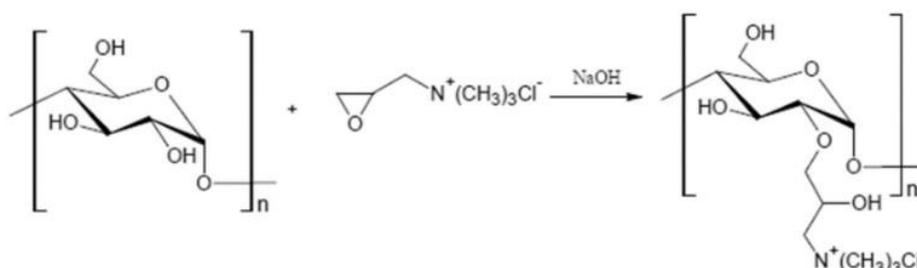


Figura 21: Modificação de amido com cloreto de glicidiltrimetilamônio (GTAC) (Araújo et al., 2024).

A caracterização das estruturas dos HTPS foi realizada por RMN de ^1H , TGA, DLS e FTIR, discutida em detalhes por Cescon et al. (2018) e relatada em Araújo et al. (2024). A Tabela 1 resume bem suas propriedades intrínsecas. Por razões de simplificação, neste trabalho os derivados de HTPS estudados são referidos como amidos catiônicos modificados (ACM).

Tabela 1: Propriedades intrínsecas dos HTPS.

Amostras de HTPS	MM ($10^6\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	^1H NMR GS	A_2 ($10^{-4}\text{ mL}\cdot\text{mol}\cdot\text{g}^{-2}$)
1	$1,03 \pm 0,17$	0,31	$2,68 \pm 0,23$
2	$1,14 \pm 0,24$	0,61	$2,81 \pm 0,16$
3	$0,837 \pm 0,14$	0,92	$1,40 \pm 0,18$

Fonte: Adaptado de Araújo et al., 2024.

4.3. SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ROCHA

As análises relatadas a seguir, foram realizadas pela aluna Lorraine de Araújo, e os dados gentilmente cedidos por ela, para melhor compreensão dos resultados apresentados neste trabalho.

Foi utilizado um núcleo de carbonato indiana (indústria Kocurekin) cortado em três *plugs*, para os testes de deslocamento.

Para a caracterização petrofísica, inicialmente mediu-se a altura e o diâmetro das amostras, em triplicata, utilizando um paquímetro digital modelo Marathom 8 inch (200 mm). Em seguida, as amostras foram colocadas em estufa a uma temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, para garantir que as mesmas ficassem completamente secas para posterior medida de suas massas e análises petrofísicas.

Um dos *plugs* foi previamente caracterizado qualitativa e quantitativamente quanto às propriedades mineralógicas, por Difração de Raios X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX), para fins de representatividade dos demais.

4.3.1. Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise por FRX para caracterizar o *plug* de rocha representativo, teve como objetivo identificar a composição química elementar (representada na forma de óxidos)

dessas amostras. A análise foi realizada em um espectrômetro de FRX por energia dispersiva modelo S2 RANGER versão 4.1.0, com potência do tubo de Raios-X fixada em 3 W, tensão do tubo de 30 kV e corrente de 100 μ A.

4.3.2. Difração de Raios-X (DRX)

Para esta análise, a amostra proveniente da fluorescência foi fragmentada e triturada com a ajuda de um almofariz até que assumisse a textura de pó. Em seguida foi peneirada em uma peneira de 270 mesh e acondicionada em um recipiente em forma de disco, o qual foi introduzido em um difratômetro modelo D2 PHASER, com os registros sendo realizados no intervalo de exposição 2θ de 0 a 90°, radiação de 30 kV e 10 mA, recepção igual a 0,10 mm, fendas de divergência de 1°, modo varredura passo a passo de 0.02° e tempo de amostragem de 6 s por passo. O difratograma obtido e o respectivo pico foi comparado com valores preexistentes de cada fase mineral por meio do software EVA, realizando assim a identificação dos minerais presentes na amostra. Para uma análise quantitativa dos minerais encontrados, aplicou-se o método Rietveld com utilização do software GSAS para realizar o refinamento dos dados e sua quantificação. Para alimentação do software GSAS utilizou-se informações cristalográficas dos minerais já reconhecidos por meio do software EVA e atualizadas pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

4.3.3. Determinação da Permeabilidade

Para determinação das permeabilidades, as amostras, medidas e pesadas, foram colocadas em uma célula de confinamento (*core-holder*) acopladas a um permeâmetro a gás. A pressão correspondente a cada vazão foi registrada para medida da permeabilidade. Foi utilizado uma pressão de confinamento em torno de 1000 psi e o gás de injeção foi o N₂. Foram efetuados registros com diversos pontos de vazão e pressão, para elaboração de uma planilha de dados, os quais foram aplicados na Lei de Darcy para fluxo linear para o cálculo da permeabilidade total.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para estas caracterizações.

Tabela 2: Caracterização petrofísica das amostras de rocha (dados cedidos por Lorraine Araújo).

Propriedades	Amostras		
	Carbonato 1	Carbonato 2	Carbonato 3
Comprimento (cm)	7,9	7,9	8,0
Diâmetro (cm)	3,8	3,8	3,8
Porosidade (%)	15,9	15,6	15,6
Permeabilidade (mD)	292,85	317,94	379,46
Al ₂ O ₃	0,872	0,872	0,872
SiO ₂ (%)	1,65	1,65	1,65
CaO (%)	97,00	97,00	97,00
K ₂ O	0,234	0,234	0,234

4.4. SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO

Foi utilizada um petróleo bruto proveniente do pré-sal da Bacia de Santos com densidade em torno de 23° API. Esta Bacia está situada na porção sul da margem continental brasileira, região sudoeste do Brasil, e contempla uma área de aproximadamente 350.000 km², em lâminas d'água de até 3.000 m (Urdininea, 2010) (Figura 22).

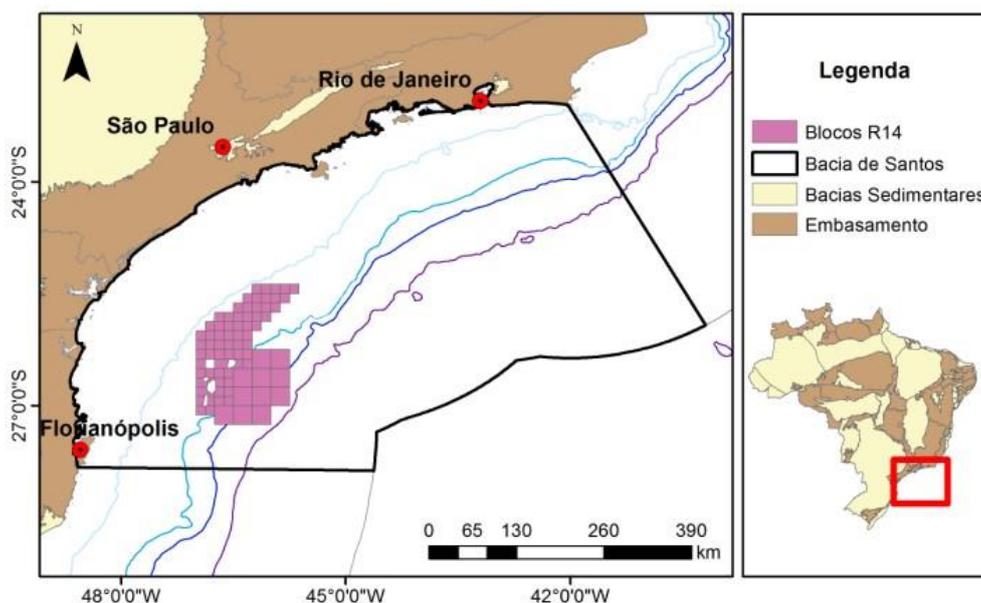


Figura 22: Localização da Bacia de Santos na margem leste brasileira (Fernandez & Santos, 2017).

O óleo usado antes dos experimentos foi denominado de óleo controle - OA, uma mistura 50:50 (v/v) do óleo cru da Bacia de Santos com ciclohexano (PA, Vetec). Os óleos obtidos após os experimentos de recuperação foram denominados de óleo I - OI (óleo + solução salina, recuperação por injeção de água) e óleo II - OII (óleo + solução aquosa de amido catiônico modificado, recuperação por injeção de amido).

O petróleo foi caracterizado antes e após os experimentos de deslocamento em meio poroso.

A caracterização prévia da amostra de óleo controle – OA é relatada em detalhes em Araújo et al., (2024). Os resultados da caracterização do óleo são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades físico-químicas e composição SARA do petróleo bruto utilizado à pressão atmosférica.

Densidade (kg.m ³)	Viscosidade a 333 K (10 ⁻⁴ Pa.s)	Gravidade API (°API)	Composição SARA wt% (yield 82,4%)			
			Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos
912,3	1888	23,6	34,5	23,2	16,2	8,5

Fonte: Adaptado de Araújo et al., 2024.

As caracterizações das amostras de óleo recuperadas foram realizadas neste trabalho. Para tanto, foi feito um fracionamento do óleo por cromatografia líquida clássica para obtenção das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares. Posteriormente, as frações de saturados e aromáticos foram analisadas por CGEM. Também foram realizadas análises por CG-DIC e ESI (±) FT-ICR MS.

4.4.1. Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chama (CG-DIC)

As análises dos óleos, antes e após os processos de recuperação, por CG-DIC foram realizadas em um cromatógrafo em fase gasosa Agilent 6890N, com o detector do tipo ionização em chama (FID, *Flame Ionization Detector*) com ar sintético, H₂ e N₂ como gases de chama, e com uma coluna capilar de sílica fundida HP-5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm). A programação de temperatura do forno foi de 40 °C por um minuto, seguida por aquecimento a uma taxa de 6 °C min⁻¹ até 310 °C, sendo mantida a esta última temperatura

por 19 minutos. A temperatura do injetor foi de 290 °C e do detector de 320 °C. O gás de arraste utilizado foi He, com injeção sem divisão de fluxo. Foi injetado 1 µL da amostra diluída em diclorometano na concentração de 20 mg/mL para análise dos hidrocarbonetos.

4.4.2. Obtenção das Frações de Hidrocarbonetos Saturados e Aromáticos

Os óleos foram submetidos a cromatografia líquida em coluna de vidro recheada com sílica gel previamente ativada a 120 °C durante 12 h. As frações de hidrocarbonetos saturados (F1), de hidrocarbonetos aromáticos (F2) e a fração contendo os compostos NSO (F3) foram eluídas utilizando-se 40 mL de *n*-hexano, 40 mL de *n*-hexano:diclorometano (8:2 v/v) e diclorometano:metanol (9:1 v/v), respectivamente. Após evaporação do solvente, as amostras foram pesadas e armazenadas em frasco de 2ml para posterior análise por CG-EM (SANTOS, et al. 2018).

4.4.3. Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM)

Para avaliação dos hidrocarbonetos saturados (F1) e aromáticos (F2), as frações obtidas previamente por cromatografia líquida em coluna foram analisadas em um cromatógrafo em fase gasosa Agilent Technologies 6890N, equipado com uma coluna DB-5 MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm de espessura do filme), acoplado a um detector seletivo de massas Agilent 5973 MSD. A programação de temperatura utilizada na análise dos hidrocarbonetos saturados foi inicialmente de 60 °C por 2 min, seguida por um aquecimento a uma taxa de 22 °C/min até 200 °C, mantida a esta temperatura por 3 min, e finalmente aquecida até 300 °C, com esta temperatura final mantida por 25 minutos. Já a programação de temperatura utilizada na análise dos hidrocarbonetos aromáticos foi inicialmente de 70 °C mantida por 1 min, seguida por um aquecimento a uma taxa de 22 °C/min até 110 °C, mantida a esta temperatura por 1 min, seguida por novo aquecimento a uma taxa de 1,5 °C/min até 200 °C, mantida nesta temperatura por 1 min, e finalmente aquecida a uma taxa de 3,0 °C/min até 300 °C, com esta temperatura final mantida por 10 minutos. O gás He foi utilizado como gás de arraste, com fluxo constante de 1 mL/min. A temperatura do injetor e da linha de transferência foi de 300 e 280 °C, respectivamente. O espectrômetro de massas foi operado com energia de ionização de 70 eV, e temperatura da fonte de íons de 230 °C. A injeção foi realizada sem divisão de fluxo, com o volume de injeção de 1 µL. Foi utilizado análise em varredura linear (*Scan*) na faixa de 50-550 Daltons

(Da) e o monitoramento seletivo de íons (SIM, *Single Ion Monitoring*) como modo de análise. Os compostos foram identificados com base em dados da literatura, perfil cromatográfico de amostras de referência e pelos espectros de massas.

4.4.4. Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons com Transformada de Fourier acoplada à Fonte de Ionização Electrospray nos Modos Positivo e Negativo de Íons (ESI (\pm) FT-ICR MS)

Após os experimentos de deslocamento em meio poroso, os óleos recuperados (OI e OII) e o óleo original (OA) foram então caracterizados pelos modos ESI de íons positivos e negativos usando um espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons com transformada de *Fourier* 7T SolariX 2xR (*Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha*) do Laboratório de Cromatografia e Espectrometria de Massas (LaCEM) da Universidade Federal de Goiás (UFG), sob a supervisão do professor Dr. Boniek Gontijo Vaz. No modo positivo [ESI (+)], as amostras de óleo (1 mg) foram previamente dissolvidas em uma solução de tolueno:metanol (0,67 mg.mL⁻¹) (foi usado ácido fórmico 0,25% para auxiliar na ionização) e injetadas diretamente na fonte ESI, a uma vazão de 10 μ L.h⁻¹. O instrumento foi calibrado externamente com L-arginina e as configurações foram: tensão capilar de 3,9 kV; temperatura capilar de transferência de 220 °C e 2,5 L.min⁻¹ do fluxo de secagem. Foi utilizado um tempo de acumulação de íons de 0,04 s, faixa de varredura do espectro de massas de *m/z* 200-1500, espectro único adquirido usando 200 varreduras, exatidão de massas inferior a 3 ppm e poder de resolução de cerca de 400.000.

No modo negativo [ESI (-)], as amostras de óleos (1 mg) foram previamente dissolvidas em uma solução de tolueno:metanol (0,5 mg.mL⁻¹) (hidróxido de amônio 0,5% foi usado para auxiliar na ionização) e injetadas diretamente na fonte ESI, a vazão de 240 μ L.h⁻¹. O instrumento foi calibrado externamente com trifluoroacetato de sódio (NaTFA) e as configurações foram: tensão capilar de -4,5 kV; temperatura capilar de transferência de 200 °C e 4,0 L.min⁻¹ de vazão de secagem. Foi utilizado um tempo de acumulação de íons de 0,010 s, faixa de espectro de massa de *m/z* 129-2000, espectro único adquirido usando 200 varreduras, exatidão inferior a 1 ppm e poder de resolução de cerca de 400.000.

4.4.4.1 Processamento de Dados

Os espectros de massa foram calibrados internamente com séries homólogas de compostos ácidos [ESI (-)] e básicos [ESI (+)] de íons nitrogênio (C_cH_hN_n), utilizando o software Compass Data Analysis (*Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha*), e um algoritmo elaborado para processamento de sinais de petróleo (*software Composer, Sierra Analytics, Pasadena, CA, EUA*). O conjunto de dados de MS foi calibrado e a composição elementar das amostras de óleos foi determinada via medidas dos valores de *m/z*. Portanto, para uma melhor visualização e interpretação dos resultados de MS, basicamente três tipos de gráficos foram construídos: i) distribuição de classes de compostos heteroatômicos; ii) número de carbono *versus* DBE e iii) diagrama do tipo van Krevelen (razão de H/C por N/C).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentam-se nesta seção os resultados obtidos em relação à caracterização das amostras de petróleo antes e após os processos de recuperação, dando ênfase em parâmetros de interesse geoquímico e compostos polares.

Vale ressaltar que os poucos trabalhos da literatura que abordam a caracterização do petróleo após processo de recuperação, utilizaram somente água como método de recuperação e não abordaram a análise dos compostos polares. Sendo assim, os resultados apresentados relativos ao uso de amido catiônico modificado e caracterização da fração polar do petróleo após processos de recuperação, são sugestões propostas após cuidadosa análise dos resultados, levando em consideração o conhecimento adquirido durante o desenvolvimento do trabalho.

5.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO: SAP, *n*-ALCANOS E ISOPRENÓIDES POR GC-FID

A composição do petróleo bruto pode influenciar significativamente o sucesso de um projeto de recuperação de petróleo (Fan & Buckley, 2006). A injeção de água é um dos métodos mais comumente usados para melhorar a recuperação de petróleo, e a água *in situ* e injetada pode remover seletivamente alguns componentes solúveis do petróleo (Chang et al., 2010). Sendo assim, considerando longas escalas de tempo, a composição

do petróleo pode ser significativamente modificada, embora os componentes do óleo tenham baixa solubilidade em água (DeHemptinne et al., 2001). A Tabela 4 e Figura 23 apresentam a porcentagem dos componentes saturados, aromáticos e polares obtidos por cromatografia líquida, e alguns parâmetros para avaliar a preferência de remoção de hidrocarbonetos considerando a injeção de salmoura ou polímero catiônico.

Tabela 4: Composição SAP (%m) e alguns parâmetros obtidos a partir da análise dos hidrocarbonetos por CG-DIC.

Amostras		Composição SAP (%m)				Parâmetros avaliados					
		Sat	Aro	NSO	Rec	Sat/Aro	HC/NHC	Pr/Fi	nC_{17}/Pr	nC_{18}/Fi	$\Sigma nC_{21-}/\Sigma nC_{22+}$
OA (Controle)		34,5	23,2	24,7	82,4	1,49	2,33	1,42	1,19	1,29	0,70
CAT1	OI	34,6	21,5	26,8	82,9	1,61	2,09	1,40	1,09	1,17	0,63
	OII	35,8	21,4	25,3	82,5	1,67	2,26	1,34	1,05	1,13	0,60
CAT2	OI	34,5	20,5	24,8	79,8	1,65	2,21	1,34	1,13	1,21	0,59
	OII	34,6	22,1	25,8	82,5	1,56	2,19	1,35	1,17	1,25	0,55
CAT3	OI	34,4	21,8	24,8	81,0	1,56	2,27	1,36	1,14	1,23	0,61
	OII	34,6	22,1	24,9	81,6	1,55	2,28	1,34	1,21	1,26	0,60

Sat = saturados; Aro = aromáticos; NSO = compostos contendo N, S e O; HC = hidrocarbonetos (Sat+Aro)/NHC = não-hidrocarbonetos (NSO); Pr = pristano; Fi = fitano; nC_{17} e nC_{18} = n-alcenos com 17 e 18 átomos de carbono; $\Sigma nC_{21-}/\Sigma nC_{22+}$ = calculada a partir das áreas do nC_{13} ao nC_{21} dividido pelas áreas do nC_{22} ao nC_{35} .

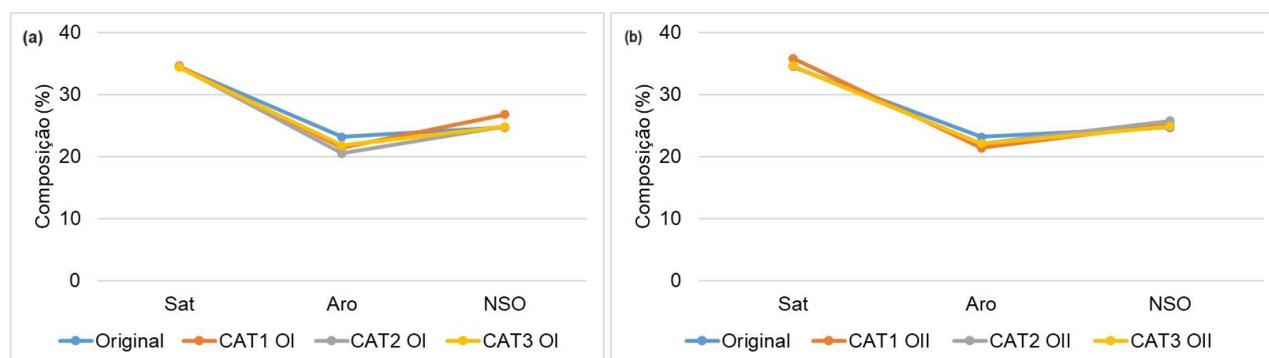


Figura 23: Comparação das composições químicas do óleo original, a partir do fracionamento SAP, para os óleos recuperados com injeção de água (a) e com injeção de polímeros catiônicos (b). Sat = saturados; Aro = aromáticos; NSO = compostos contendo N, S e O.

Nota-se que, em geral, houve um ligeiro aumento do conteúdo de hidrocarbonetos saturados e de compostos NSO, tanto para as amostras recuperadas com injeção de água (OI), quanto para as que foram recuperadas com injeção de polímeros catiônicos (OII) para os três experimentos, quando comparados à amostra controle (óleo original). Por outro lado, nota-se que houve uma pequena perda de componentes aromáticos independentemente do método de injeção, em comparação ao óleo original, como pode ser melhor visualizado na Figura 24. Este resultado é um indicativo de que a injeção de água ou dos polímeros catiônicos (os quais foram injetados em solução aquosa) favorecem a remoção preferencial de compostos aromáticos de baixo peso molecular, que são várias ordens de magnitude mais solúveis em água do que compostos saturados com números de carbono semelhantes (McAuliffe, 1969). Guo et al. (2007), afirmaram que compostos com baixo peso molecular e alta solubilidade são preferencialmente removidos, o que leva a uma diminuição dos componentes aromáticos e aumento da abundância de frações NSO para óleos recuperados (Kuo, 1994; Buckley et al., 1996; Li et al., 2000; Chang et al., 2009), como observado neste trabalho. Estes resultados também são semelhantes aos que foram obtidos por Chang et al. (2016), para óleos recuperados em processos de *waterflooding* e por Sodr e et al. (2022), para óleos recuperados com salmoura e inje o de biossurfactante.

Adicionalmente, em virtude das varia es no cont do de compostos saturados e aromáticos, observou-se um ligeiro aumento da razão saturado/aromático (Sat/Aro) para os óleos recuperados, quando comparado ao óleo controle (Tabela 4). Pode se observar, ainda, que os óleos recuperados com os polímeros são ligeiramente mais enriquecidos em hidrocarbonetos mais pesados, conforme pode ser observado pelos valores mais baixos das razões $\Sigma n\text{-C}_{21}/\Sigma n\text{-C}_{22}^+$ e HC/NHC (Tabela 4, Figura 24), quando comparado ao óleo controle. Os valores da rela o Pr/Fi permanecem relativamente constantes, enquanto os valores da rela o n-C₁₇/Pr e n-C₁₈/Fi diminuíram ao longo do processo de inje o com salmoura e polímeros, quando comparado ao controle (Tabela 1, Figura 24).

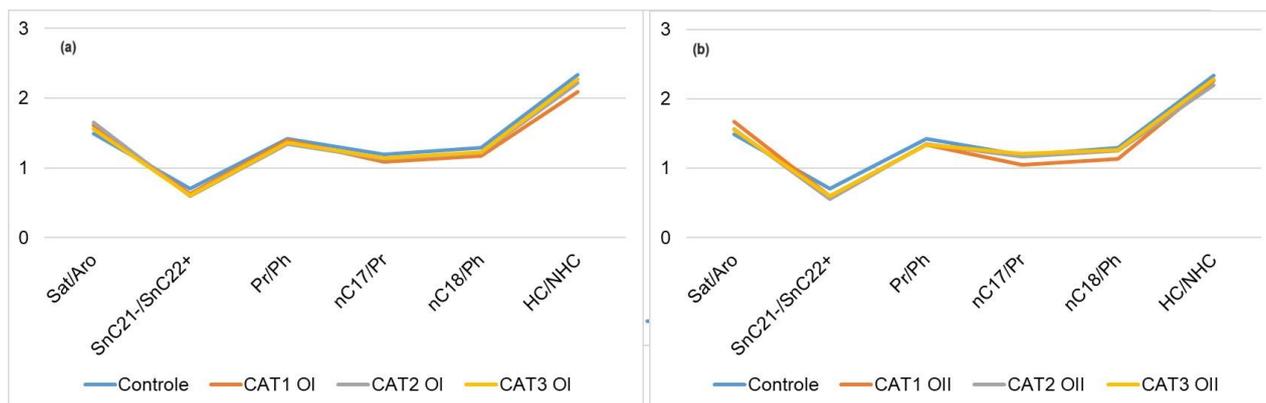


Figura 24: Comparação de razões obtidas a partir da análise da composição química do óleo controle e dos óleos recuperados com injeção de água (a) e com injeção de polímeros catiônicos (b). Sat = saturados; Aro = aromáticos; NSO = compostos contendo N, S e O; HC/NHC = razão entre compostos hidrocarbonetos e não hidrocarbonetos.

De modo geral, os compostos alifáticos são removidos preferencialmente em relação aos isoprenóides por *water washing* devido à sua maior solubilidade em meio aquoso (McAuliffe, 1966; Price, 1976), resultando na diminuição das razões nC_{17}/Pr e nC_{18}/Fi . No entanto, vale ressaltar que durante o processo de recuperação do óleo, as moléculas de pristano e fitano são preferencialmente expelidas através dos poros grandes em detrimento dos pequenos, com áreas transversais maiores que o nC_{17} e nC_{18} , mostrando uma depleção mais rápida que o nC_{17} e nC_{18} (Liu & Feng, 2000; Chen et al., 2000). Assim, pode-se observar que a alteração da composição química do óleo produzido quando se injeta salmoura ou outra solução aquosa (como a solução polimérica) é modificada não apenas pelo processo de *water washing*, cuja solubilidade aquosa predomina, mas também pelo efeito da adsorção da estrato-cromatografia no óleo que flui através de redes porosas do reservatório.

5.2. COMPOSTOS SATURADOS E AROMÁTICOS OBTIDOS POR GC-MS

As alterações na composição dos petróleos produzidos após recuperação com água salina e polímeros catiônicos também foram avaliados neste estudo, considerando alguns parâmetros de interesse geoquímico. Assim como mostrado por Sodr e et al. (2022), os óleos recuperados por meio da inje o de soluço salina (OI) e polímeros catiônicos (OII) não afetou significativamente os parâmetros geoquímicos com base em biomarcadores saturados (Tabela 5, Figura 25). Esses parâmetros abrangem proxies geoquímicos

essenciais (Peters & Moldowan, 1991) para distinguir ambientes deposicionais de rochas geradoras e para avaliar a biodegradação do óleo, como C23TT/C30H, G/C30H, C31R/C30H, C22/C21 TT, C24/C23 TT, C26/C25 TT, C35/C34S, C28/C29 RS, Dia27/C27, RS/C30H e índice de homohopano (IH) além de parâmetros para avaliação de maturidade, como $Ts/(Ts + Tm)$, $C31S/(S + R)$, $C29 S/(S + R)$, $C29 \beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ (Peters & Moldowan, 1991).

Tabela 5: Parâmetros geoquímicos baseados nos compostos saturados para avaliar possíveis alterações na composição dos petróleos produzidos após processos de EOR com água e polímeros.

Parâmetros Geoquímicos Avaliados

Amostras		$C_{23}TT / C_{30}H$	IH	Ts/ (Ts+Tm)	C29 20S/ (20S+ 20R)	C29 $\beta\beta$ / ($\beta\beta+\alpha\alpha$)	G/ $C_{30}H$	C31 R/ C30 H	C22/ C21 TT	C24/ C23 TT	C26/ C25 TT	C35/ C34 S	C28/ C29 RS	Dia27/ C27	RS/ C30H	C31 S/ (S+R)
OA (Controle)		0,27	8,78	0,27	0,58	0,38	0,09	0,25	0,22	0,86	1,12	0,53	0,49	0,21	0,29	0,56
CAT I	OI	0,26	8,90	0,27	0,55	0,35	0,10	0,26	0,24	0,87	1,11	0,51	0,51	0,21	0,29	0,56
	OII	0,27	8,95	0,26	0,56	0,36	0,08	0,25	0,23	0,86	1,09	0,52	0,52	0,20	0,28	0,57
CAT II	OI	0,26	8,06	0,24	0,54	0,34	0,09	0,27	0,20	0,85	0,98	0,55	0,46	0,26	0,29	0,56

	OII	0,25	8,02	0,25	0,52	0,32	0,07	0,28	0,21	0,84	1,02	0,54	0,48	0,24	0,27	0,58
CAT III	OI	0,26	8,89	0,27	0,57	0,37	0,10	0,26	0,23	0,87	1,07	0,52	0,50	0,22	0,28	0,56
	OII	0,26	8,94	0,28	0,56	0,36	0,09	0,25	0,22	0,86	1,08	0,53	0,52	0,21	0,29	0,56

$C_{31R}/C_{30H} = C_{31} 22R \text{ Homohopano} / C_{30} \text{ Hopano}$; $C_{23TT}/C_{30H} = C_{23} \text{ Terpano Tricíclico} / C_{30} \text{ Hopano}$; $IH \text{ (Índice de Homohopano)} = [C_{35} (22R + 22S) / (\Sigma C_{31} - C_{35} (22R + 22S))] 100$; $Ts / (Ts + Tm) = C_{27} 18\alpha \text{ (H) } 22, 29, 30 \text{ Trisnorneohopano (Ts)} / C_{27} 18\alpha \text{ (H) } 22, 29, 30 \text{ Trisnorneohopano (Ts)} + C_{27} 17\alpha \text{ (H) } 22, 29, 30 \text{ Trisnorhopano (Tm)}$; $C_{29} 20S / (20S + 20R) = \alpha\alpha\alpha \text{ C}_{29} \text{ Esterano } 20S / \alpha\alpha\alpha \text{ C}_{29} \text{ Esterano } 20S + 20R$; $C_{29} \beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha) = \alpha\beta\beta \text{ C}_{29} \text{ Esterano (R+S)} / \alpha\beta\beta \text{ C}_{29} \text{ Esterano (R+S)} + \alpha\alpha\alpha \text{ C}_{29} \text{ Esterano (R+S)}$; $G/C_{30H} = \text{Gamacerano} / C_{30} \text{ Hopano}$; $C_{31R}/C_{30H} = C_{31} 22R \text{ Homohopano} / C_{30} \text{ Hopano}$; $C_{22}/C_{21} TT = C_{22} / C_{21} \text{ Terpanos Tricíclicos}$; $C_{24}/C_{23} TT = C_{24} / C_{23} \text{ Terpanos Tricíclicos}$; $C_{26}/C_{25} TT = C_{26} / C_{25} \text{ Terpanos Tricíclicos}$; $C_{35}/C_{34S} = C_{35} 22S \text{ Homohopano} / C_{34} 22S \text{ Homohopano}$; $C_{28}/C_{29RS} = C_{28} / C_{29} \text{ Esteranos Regulares}$; $C_{27dia}/C_{27} = C_{27} \text{ Diasterano (20S + 20R)} / C_{27} \text{ Esterano Regular (20S + 20R)}$; $RS/C_{30H} = \text{Esterano Regular} / C_{30} \text{ Hopano}$; $C_{31S}/(S+R) = C_{31} 22S \text{ Homohopano} / (22S + 22R)$.

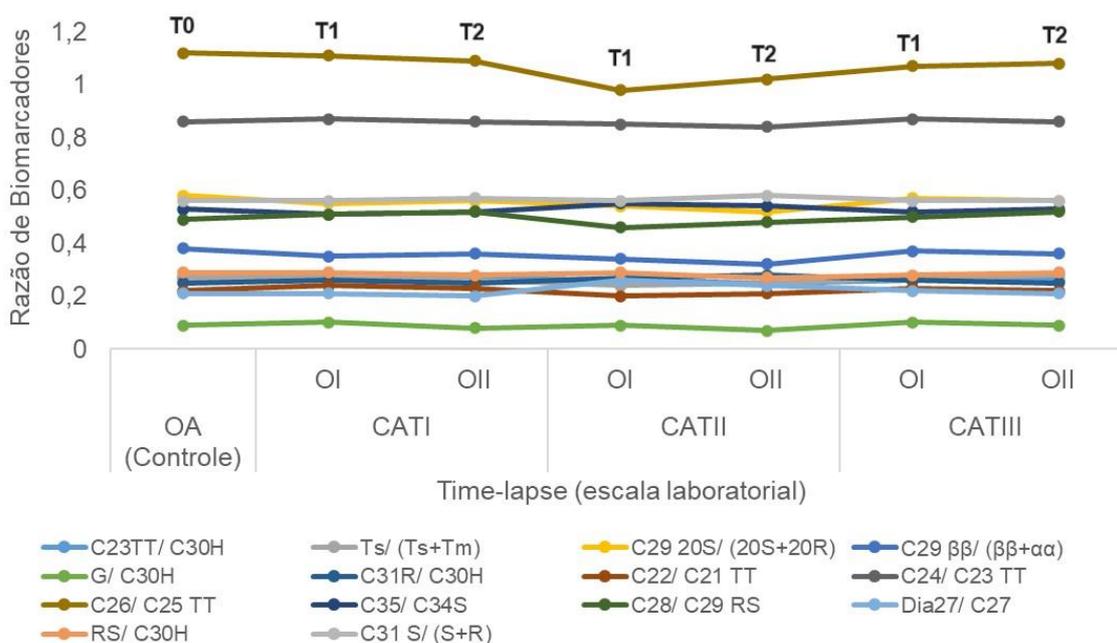


Figura 25: Razões de biomarcadores saturados calculadas para os petróleos produzidos considerando as injeções de água e polímero ao longo do tempo, T0 (amostra controle, pré-produção), T1 (injeção de água salina) e T2 (injeção de polímero catiônico) (*Timelapse geochemistry*).

De forma geral, notaram-se poucas variações nos parâmetros para todos os experimentos, sendo que os parâmetros para os experimentos CAT I e CAT III apresentaram maiores semelhanças entre si quando comparado ao experimento CAT II. Observou-se, por exemplo, que as razões com terpanos tricíclicos C22/C21TT e C24/C23TT apresentaram valores relativamente constantes, enquanto a razão C26/C25TT apresentou uma leve diminuição nas amostras recuperadas tanto com água salina, quanto com os polímeros catiônicos. Chang et al. (2016) e Sodré et al. (2022), mostraram resultados semelhantes na recuperação de petróleos com água e biosurfactante, respectivamente.

As razões baseadas em biomarcadores específicos para distinguir ambientes deposicionais de rochas geradoras e óleos biodegradados, tais como G/C30H, C31R/C30H, C23TT/C30H, IH e C35/C34S, e parâmetros relacionados à maturidade térmica, tais como Ts/(Ts+Tm), C31 22S homohopano / (22S + 22R), C29 esterano 20S/(20S+20R) e $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, foram minimamente afetados pelo contato com a solução aquosa tanto durante a injeção de água salina quanto durante a injeção de polímeros catiônicos, com maiores diferenças observadas nos experimentos CAT II. Da mesma 73

forma, os parâmetros calculados a partir de esteranos C28/C29, Dia27/C27 e RS/C30H também não sofreram alterações significativas e podem ser usados de forma confiável para interpretação de informações de interesse geoquímico, como já demonstrado em trabalho prévio por Sodré et al. (2022), com a injeção de biossurfactante.

Os componentes aromáticos também foram analisados nas amostras de petróleo produzido, uma vez que são amplamente utilizados na avaliação da maturidade térmica (por exemplo, Kruege, 2000), na correlação de óleos e rochas geradoras (Zhang & Zhang, 2000; Peters et al., 2005; Li et al., 2012a), na reconstrução das múltiplas histórias de acumulação de petróleo em reservatórios (por exemplo, van Aarssen et al., 1999) e também na avaliação do ambiente deposicional (Hughes et al., 1995; Radke et al., 2000). Geralmente, os aromáticos com baixo número de carbono são removidos mais rápidos devido sua maior solubilidade em água, quando comparados aos compostos saturados (ver diminuição do teor de aromáticos na Tabela 6). Esta remoção preferencial de compostos aromáticos favorece a redução dos aromáticos com dois e três anéis (bicíclicos, como o naftaleno; e tricíclicos, como o fenantreno), e o aumento dos aromáticos maiores, tetracíclicos e pentacíclicos, tais como benzopirenos, benzofluorantenos e perilenos (Zhang & Zhang, 2000). A Tabela 6 e Figura 26 mostram a variação dos valores para razões calculadas utilizando compostos aromáticos.

Tabela 6: Parâmetros geoquímicos calculados a partir da análise dos compostos aromáticos para os petróleos produzidos após injeção de salmoura (OI) e polímero catiônico (OII).

Parâmetros Geoquímicos avaliados														
Amostras		1- Mfe/ Fe	Fe/ ΣMfe	MDB T/ Fe	Fe/ n- C18	MPI	MPI-1	MPI-2	DBR	DNR-1	TNR-1	TMN-1	TAS-1	TAS-2
OA (Controle)		0,36	0,76	0,42	0,09	0,99	0,75	0,71	9,05	10,32	0,68	0,59	0,48	1,53
CAT I	OI	0,39	0,68	0,61	0,13	0,93	0,83	0,84	7,43	7,35	0,58	0,54	0,48	1,52
	OII	0,36	0,75	0,60	0,17	1,17	0,64	0,65	6,83	6,83	0,58	0,57	0,43	1,55
CAT II	OI	0,38	0,62	0,56	0,15	0,96	0,91	0,90	7,53	7,46	0,55	0,55	0,49	1,54
	OII	0,37	0,60	0,55	0,16	1,22	0,66	0,68	6,69	6,71	0,56	0,58	0,45	1,57
CAT III	OI	0,39	0,69	0,63	0,11	0,93	0,85	0,84	7,45	7,38	0,57	0,54	0,48	1,53

	OII	0,38	0,76	0,65	0,10	1,18	0,65	0,66	6,85	6,84	0,56	0,57	0,44	1,54
--	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Mfe: metilfenantreno; Fe: fenantreno; MDBT: metildibenzotiofeno; MPI: índice de metilfenantreno; DMN: dimetilnaftaleno; TMN: trimetilnaftaleno; TAS: esteroide triaromático. $MPI = (1-Mfe + 9-Mfe) / (2-Mfe + 3-Mfe)$; $MPI-1 = 1,5(2-Mfe + 3-Mfe) / (Fe + 1-Mfe + 9Mfe)$; $MPI-2 = 3(2-Mfe) / (Fe + 1-Mfe + 9-Mfe)$; $DBR = 1,6-DMN / 1,5-DMN$; $DNR-1 = (2,6-DMN + 2,7-DMN) / 1,5-DMN$; $TNR-1 = 2,3,6-TMN / (1,4,6-TMN + 1,3,5 -TMN)$; $TMN-1 = 1,2,5-TMN / 1,3,6-TMN$; $TAS-1 = C26 TAS 20S / (20S + 20R)$; $TAS-2 = C26 TAS 20S / C28 TAS 20S$.

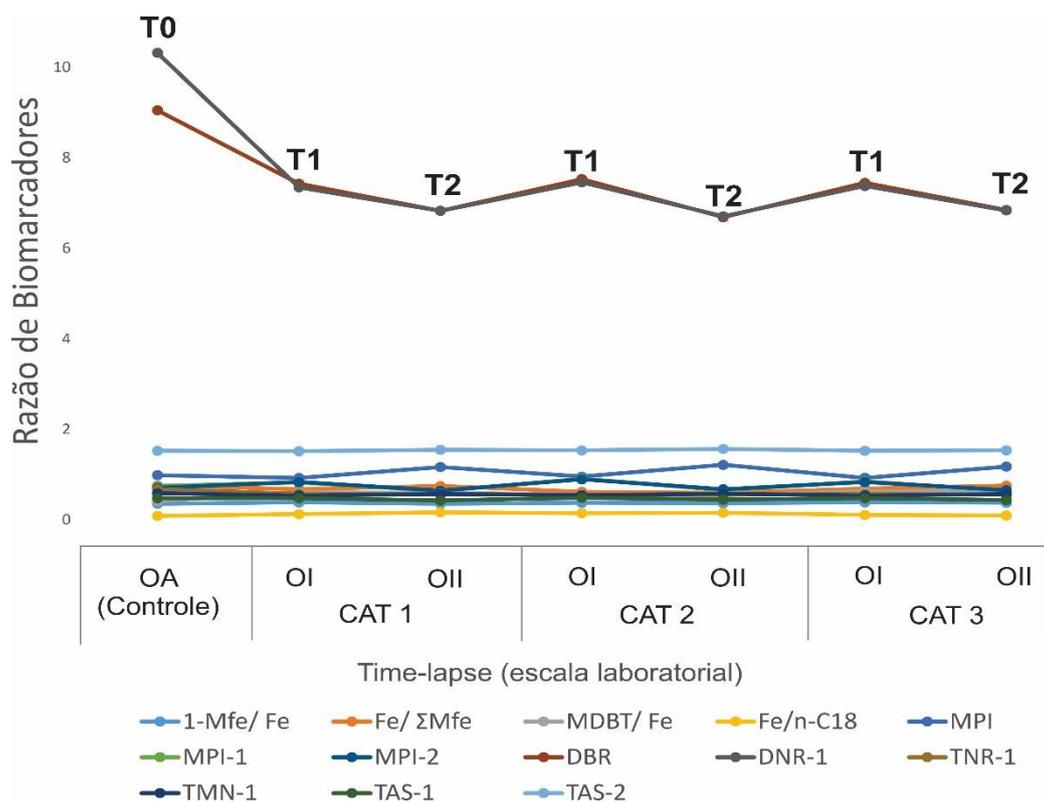


Figura 26: Razões de biomarcadores aromáticos calculadas para os petróleos produzidos considerando as injeções de água e polímero ao longo do tempo, T0 (amostra controle, pré-produção), T1 (injeção de água salina) e T2 (injeção de polímero catiônico) (*Time-lapse geochemistry*).

Observa-se pela Tabela 6 e Figura 26 que os compostos aromáticos foram mais afetados quando recuperados tanto com água (OI) quanto com polímero catiônico (OII), em comparação ao óleo controle, do que os parâmetros baseados em *n*-alcanos, isoprenóides e biomarcadores saturados, em virtude da maior solubilidade dos hidrocarbonetos aromáticos em água (Chang et al., 2018). Observou-se, no geral, que a relação 1-MFe/Fe é ligeiramente maior e a razão Fe/ΣMFe diminuiu nas amostras recuperadas com salmoura (OI) e polímero (OII) em todos os experimentos, em relação ao óleo controle (original), semelhante ao observado por Kuo (1994) e Sodré et al. (2022), que notaram um aumento nos índices de metilfenantreno quando o petróleo foi recuperado com água.

Outra razão analisada foi a razão MDBT/Fe cujos valores aumentaram para todas as amostras de petróleo recuperados (OI e OII), quando comparados ao óleo controle. Estes resultados implicam uma recuperação preferencial de metildibenzotiofenos (MDBT)

do que fenantreno (Fe) de acordo com o efeito de solubilização em água, uma vez que é relatada uma menor abundância de frações de baixa massa molecular, além de um aumento em hidrocarbonetos aromáticos policíclicos de alta massa molecular (Chang et al., 2016; Chang et al., 2018; Zhu et al., 2003).

A observação dos dados da Tabela 6 e Figura 26 mostrou também que a razão $Fe/nC18$ aumentou nos experimentos de recuperação com água e com polímero, mostrando a preferência de migração do fenantreno em relação ao *n*-alcano. Zhang & Zhang (2000) mostraram que os aromáticos com baixo número de carbono são removidos rapidamente pela lavagem com água, resultando na redução dos aromáticos bicíclicos. Além disso, os aromáticos são mais solúveis que os *n*-alcanos para um determinado número de carbono (McAuliffe, 1980; Trindade, 1993).

Considerando as razões baseados nos metilfenantrenos (MPI, MPI-1 e MPI-2) notou-se uma diminuição da razão MPI quando o petróleo foi recuperado com salmoura, e um aumento quando a recuperação foi com o polímero catiônico. Por outro lado, as razões MPI-1 e MPI-2 diminuíram quando o petróleo foi recuperado com água e aumentou quando a recuperação ocorreu com a injeção do polímero catiônico. Estes resultados foram semelhantes aos resultados de Sodré et al. (2022) para petróleos recuperados com biossurfactantes. Bonilla & Engel (1988) argumentaram que a abundância relativa de 2MFe e 3-MFe diminui com o aumento da migra o, e conseqüente adsor o desses minerais na rocha, o que torna o 1-MFe e o 9-MFe mais abundante no reservatório. Kuo (1994) afirmou que o  ndice de metilfenantreno em óleos lavados com água mostra um aumento acentuado, devido   diminui o do fenantreno em rela o aos metilfenantrenos como resultado da solubiliza o em  gua (Kuo, 1994).

Os parâmetros DBR, DNR-1 e TNR-1 baseados nos is meros dimetil e trimetilnaftaleno apresentaram diminui o considerável após a inje o de água ou de polímero catiônico nos três experimentos (CAT 1, CAT 2 e CAT 3). Esses resultados indicam uma influência do meio poroso carbonático na adsor o e, conseqüente distribui o dos is meros do naftaleno durante os experimentos de recupera o com salmoura ou soluço aquosa dos polímeros, em linha com a maior solubilidade dos naftalenos em soluço aquosa do que dos fenantrenos (Chang et al., 2016; Chang et al., 2018). Além disso, a diminui o nas propor es de DNR-1 e TNR-1 para óleos recuperados com soluço aquosa   consistente com alguns dos resultados de Chang et al. (2016), que também verificou redu o nos valores dessas razões após o processo de inje o de água para algumas de suas amostras avaliadas. Adicionalmente, Chang et al.

(2018) mostraram que as razões baseadas em alquilnaftalenos com dois substituintes (DBR e DNR-1) mudaram irregularmente em óleos inundados com água, semelhante ao observado neste trabalho, enquanto aqueles de três ou mais parâmetros relacionados ao substituinte alquil (TNR-1 e TMN-1) permaneceram substancialmente constantes, como também observado neste trabalho, implicando modificação regular de alquilnaftaleno com número diferente de substituintes alquil por injeção com água. Nota-se ainda, que existe uma semelhança entre os experimentos CAT 1 e CAT 3 em comparação ao CAT 2, cuja diminuição das razões recuperadas com polímero foi mais pronunciada, provavelmente por influência da alteração da molhabilidade deste meio poroso por ação deste polímero em relação aos demais, e/ou em virtude do efeito de migração de finos (Araújo et al., 2022).

Em relação aos esteróides triaromáticos, é possível verificar que os valores da razão TAS-1 e TAS-2 permaneceram praticamente inalteradas independentemente do método de recuperação utilizado, semelhante ao observado por Chang et al. (2018) que mostraram que as razões C26-TAS/C28-TAS, C27-TAS/C28-TAS, C28-TAS 20S/(20R + 20S) também permanecem praticamente inalteradas. Chang et al. (2016) argumenta que os parâmetros baseados em esteróides triaromáticos permanecem relativamente constantes devido à distinção sutil na solubilidade em água entre seus isômeros. É importante ressaltar que devido as variações significativas observadas em alguns dos parâmetros baseados em dimetil e trimetilnaftaleno, fenantreno, metilfenantreno e metildibenzotiofenos, deve-se utilizá-los com cautela em estudos de interesse geoquímico, especialmente se o petróleo foi recuperado por injeção de polímeros catiônicos, semelhantes aos estudados neste trabalho.

5.3. PETROLEÔMICA POR ESI (+) FT-ICR MS: CARACTERIZAÇÃO DE ESPÉCIES POLARES BÁSICAS NO PETRÓLEO

OA, OI e OII foram ionizadas por ESI (+) FT-ICR MS para investigar alterações nos compostos polares básicos, uma vez que íons positivos em FT-ICR MS podem detectar uma ampla gama de números de carbono para alquil sulfurados de C0 a C35 (Wang et al., 2021; Li et al., 2012). Nesta seção são apresentados todos os resultados de cada teste realizado individualmente (CAT 1, CAT 2 e CAT 3), bem como a relação entre eles.

Os compostos detectados por espectros de massas foram organizados e divididos de acordo com suas classes de heteroátomos (NnOoSs), sendo conveniente analisar a proporção relativa entre eles (Corilo et al., 2011) (Figura 27).

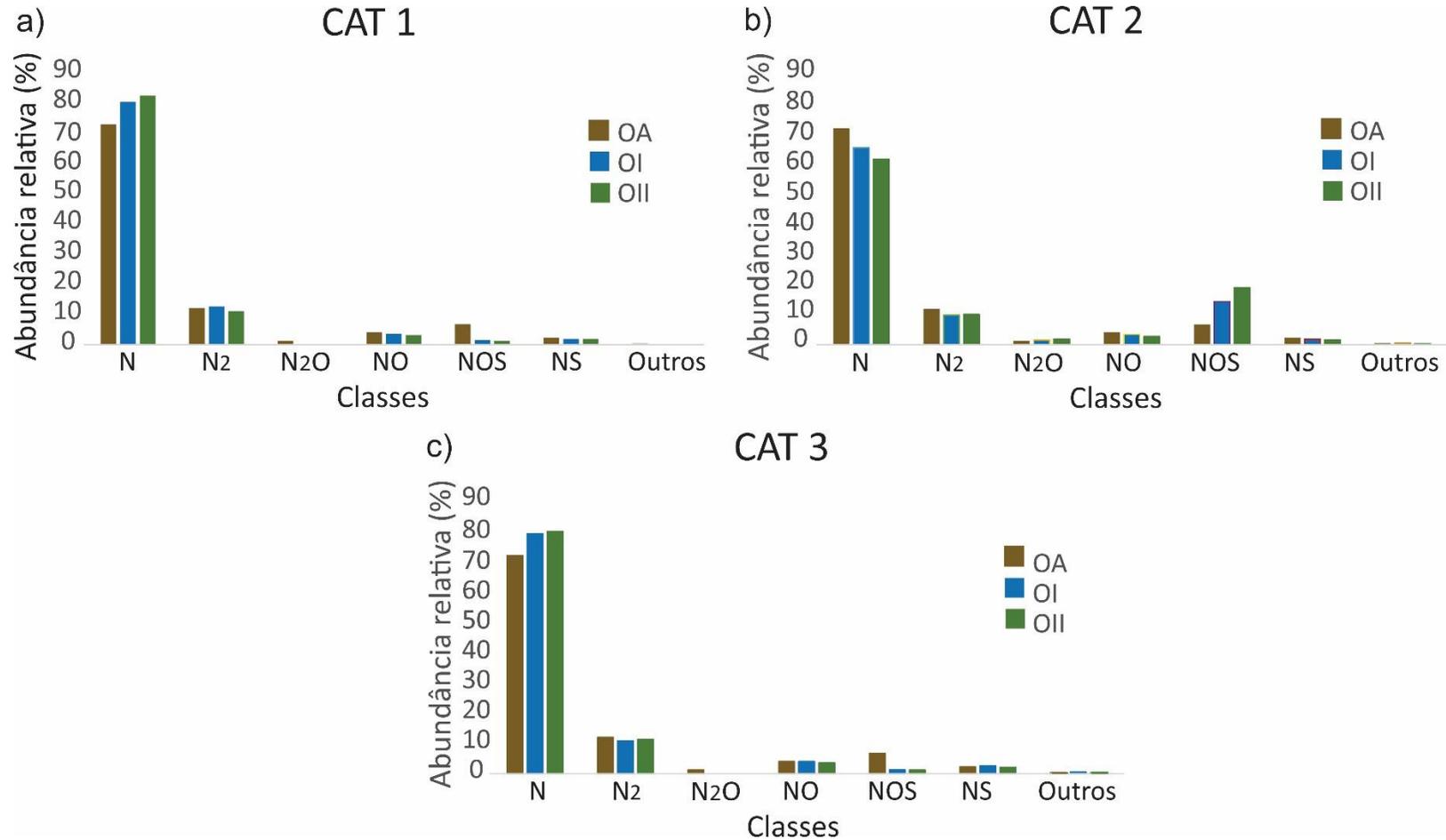


Figura 27: Os testes CAT 1, CAT 2 e CAT 3 representam abundâncias cumulativas representativas para as principais espécies detectadas pelo modo de íon positivo em FT-ICR MS, para o óleo original (OA) e para os óleos após testes de inundação do núcleo (OI e OII).

No geral, os óleos analisados apresentam proporção semelhante para cada espécie, mesmo com flutuações em suas abundâncias relativas. Conforme mostrado, o total de espécies detectadas nas amostras de óleo de cada teste, principalmente quando foram utilizados diferentes polímeros catiônicos, é composto por N, N₂, N₂O, NO, NOS e NS, considerando classes detectadas acima de 1% da soma das abundâncias relativas totais. Classes detectadas abaixo de 1% foram identificadas com outras. Outras espécies de heteroátomos provavelmente estão presentes, mas ficaram abaixo do limite de sinalruído para receber uma fórmula.

De todos os compostos de massas detectados, os compostos da classe N são predominantes em todas as amostras de óleo de todos os testes, cujos compostos podem ser atribuídos aos derivados de piridina, quinolina e acridina (Terra et al., 2015), representando ca. 63% - 82,3% do total de espécies identificadas nos testes, indicando um maior número de compostos químicos básicos recuperados nas condições do experimento.

Estudos de interesse geoquímico mostraram que a maturidade térmica pode influenciar a distribuição das espécies presentes na classe N, uma vez que uma diminuição no número de carbonos e/ou um aumento no grau de insaturação (DBE) dessas espécies podem ser observados com o aumento da maturidade térmica (Hughey et al., 2004; Kong et al., 2015; Oldenburg et al., 2014; Wan et al., 2017). Devido a isso, a distribuição dessas espécies é comumente utilizada como traçadores da direção de preenchimento ou da distância de migração de fluidos altamente maduros (Liu et al., 2015). Portanto, o entendimento sobre a alteração que estas espécies sofrem no meio poroso é fundamental para que sua aplicação como parâmetro geoquímico seja realizada de forma correta.

Neste trabalho, na Figura 27 nota-se no CAT 1 e CAT 3 que OI e OII apresentam uma distribuição de classes de heteroátomos mais semelhante (OII, recuperado com amido catiônico modificado, sutilmente com maior abundância relativa), comparada com a amostra controle, a qual apresenta uma menor abundância relativa, mostrando assim uma tendência crescente para a classe N nas amostras de óleos após os testes de inundação do núcleo com salmoura, e/ou polímeros catiônicos. Por outro lado, o CAT 2 apresenta um comportamento completamente diferente para esta classe nas amostras de óleo estudadas. Neste ensaio há uma tendência considerável de diminuição da classe N nos óleos recuperados, principalmente com amido catiônico (OII), em relação ao OA (óleo original) (Figura 27).

Nesse sentido, é possível perceber nos experimentos CAT 1 e CAT 3 que, embora haja uma tendência de aumento da classe N nos óleos após os testes de inundação do núcleo (OI e OII), há, em geral, uma diminuição ou supressão da classe N₂ (segunda mais abundante nestes testes), N₂O, NO, NS e principalmente NOS, em relação ao óleo original (OA), principalmente no OII, que apresentou os picos de abundância relativa mais opostos para todas as classes.

Por outro lado, na CAT 2 há uma tendência de diminuição tanto da classe N quanto das classes N₂, NO e NS nos óleos recuperados com salmoura (OI) e amido catiônico modificado (OII), em relação ao óleo original (OA). Porém, OI e OII são enriquecidos com compostos das classes N₂O (muito sutilmente) e NOS, sendo esta última a classe mais abundante neste teste, principalmente para o óleo recuperado com amido catiônico modificado, que neste experimento também foi mais diferente das demais amostras de óleos, em relação às classes detectadas.

Percebe-se ainda pelos gráficos da Figura 27, que as abundâncias relativas das classes N e N₂ do óleo OI (recuperado com salmoura) do experimento CAT 2 diminuem, se comparadas a estas classes nos óleos recuperados com salmoura dos outros dois testes (CAT 1 e CAT 3). Contudo, não houve alteração nas composições das salmouras injetadas que justificasse tal diferença no CAT 2 (todas as soluções foram preparadas a 3% de NaCl), nem mesmo diferença quanto aos parâmetros utilizados na simulação dos testes, o que nos sugere que a alteração da composição química deste óleo no CAT 2, possa estar relacionada ao meio poroso (rocha carbonática) usado no teste CAT 2. Isto porque as rochas carbonáticas são meios porosos de alta complexidade devido sua característica heterogênea (Li et al., 2022).

Considerando que neste trabalho utilizou-se uma rocha carbonática de aproximadamente 20 cm de comprimento, a qual foi dividida em 4 *plugs* (3 de 5,5 cm de comprimento para os ensaios de deslocamento de óleo e 1 *plug* de 2,0 cm de espessura que foi utilizado para a caracterização mineralógica), é possível que esses *plugs* tenham características mineralógicas diferentes (considerando a heterogeneidade do meio poroso carbonático, Li et al., 2022) tais como quantidades de argilominerais, e isto pode ter contribuído para esta diferença na intensidade relativa dos compostos recuperados com salmoura, especialmente no experimento CAT 2. Adicionalmente, Araújo et al. (2024) relata que durante a determinação da permeabilidade absoluta utilizou-se altas vazões de injeção e isto poderia levar à migração de finos nessa etapa do teste (etapa de injeção de salmoura), influenciada pela presença de argilominerais na rocha.

A migração de finos presentes na rocha pode causar obstrução dos poros (Almutairi et al., 2023), levando a diminuição da produtividade (menor quantidade de óleo recuperado) e, possivelmente levando a diminuição da intensidade dos compostos recuperados, como observado no experimento CAT 2. Wang et al. (2022a) injetaram água em amostras de rochas carbonáticas e também observaram o deslocamento de finos devido a reações minerais, tais como dissolução mineral e troca catiônica (Almutairi et al., 2023). A reação de troca catiônica ocorre da seguinte forma (Gorucu et al., 2019):



Onde X é uma superfície mineral. Nas reações de troca catiônica (1 e 2), os íons divalentes adsorvidos na superfície mineral são substituídos por um íon monovalente presente no fluido de injeção (salmoura no caso deste trabalho) (Lebedeva et al., 2009). Já a reação de dissolução da dolomita (presente na rocha carbonática) em água pode ocorrer por (Zhang et al., 2007a):



Informações adicionais sobre espécies individuais de heteroátomos (N e N₂) podem ser obtidas examinando os gráficos de distribuição DBE (Figura 28).

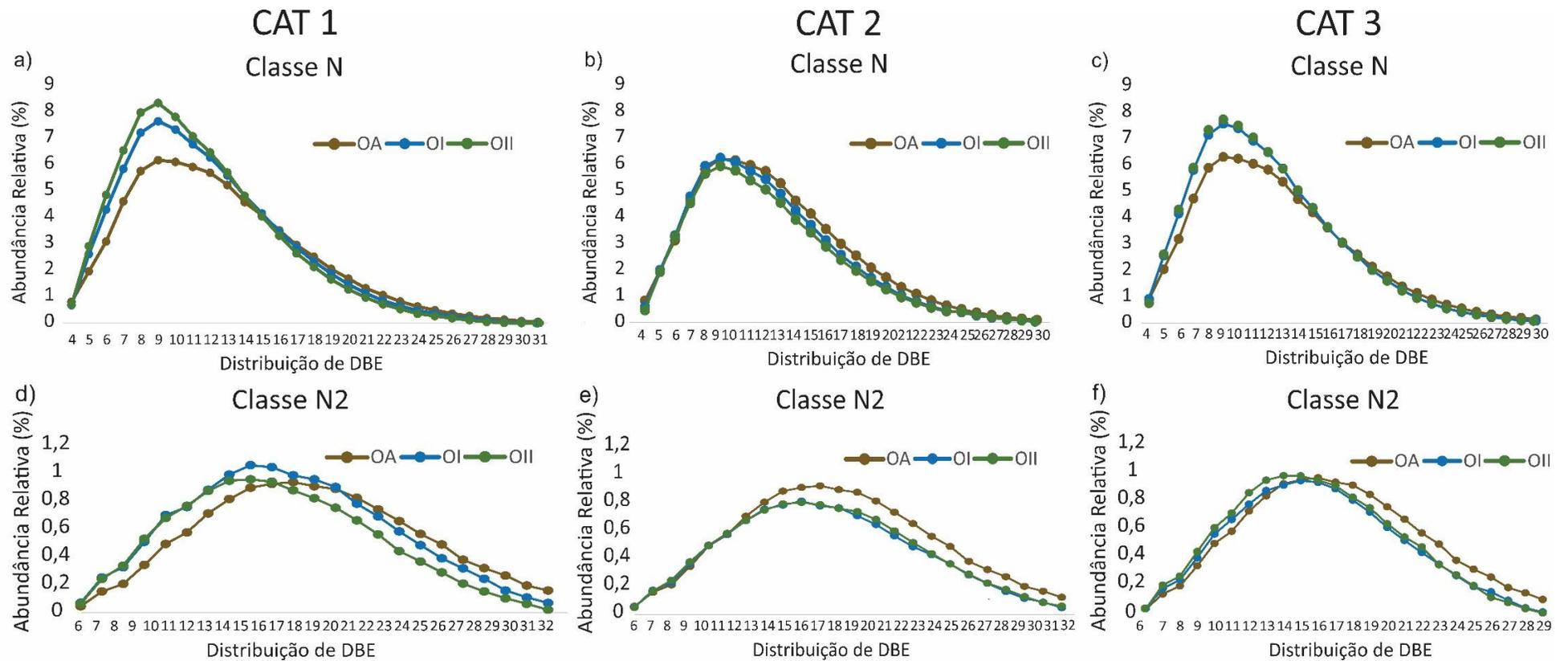


Figura 28: Gráficos de distribuições DBE de a) Classe N do CAT 1, b) Classe N do CAT 2, c) Classe N do CAT 3, d) Classe N2 do CAT 1, e) Classe N2 do CAT 2, f) Classe N2 do CAT 3.

Em relação à classe N, pode-se observar em suas distribuições DBE para CAT 1 e CAT 3 (Figura 28a e 28c), um aumento nas abundâncias relativas em compostos com DBEs entre 5 e 14 nos óleos OI e OII quando comparados ao OA, principalmente ao OII do CAT 1, sendo os compostos com DBE até 10 os mais afetados pelo experimento de recuperação melhorada. Por outro lado, na distribuição DBE para CAT 2 (Figura 28b) nota-se uma diminuição nas abundâncias relativas em compostos com DBEs entre 8 e 23 para OII, em relação ao OA. O óleo OI apresentou mudança sutil na distribuição de DBE, quando comparado ao óleo original. Diante disso, é importante comentar que as reduções nas quantidades relativas de compostos N em CAT 2 para o OI, e principalmente para OII (Figura 27), estão claramente relacionadas a compostos de DBE médio a alto variando de nC_{13} a nC_{24} , mostrando assim uma tendência de diminuição da aromatização destes óleos no CAT 2, em relação ao óleo original, e até mesmo aos demais testes.

Complementarmente, pode-se afirmar também a partir destes gráficos que em todos os testes, o DBE 9 foi, no geral, o mais abundante nos óleos estudados. As espécies N com valores DBE de 9, 12 e 15 determinados sob ESI (-) FT-ICR MS, por exemplo, são provavelmente carbazóis, benzocarbazóis e dibenzocarbazóis, respectivamente (Hughey et al., 2002; Shi et al., 2010; Wang et al., 2021; Liu et al., 2015). No entanto, devido à basicidade mais fraca, estes compostos não podem ser detectados pelo ESI (+) (Wang et al., 2021; Liu et al., 2018; Kong et al., 2015). Assim, as espécies N com valores DBE de 9, 12 e 15 detectadas em modo de íon positivo têm maior probabilidade de ter a estrutura de quinolinas flanqueadas por cadeias laterais naftênicas, benzoquinolinas e dibenzoquinolinas com cadeias laterais alquil ou naftênicas, respectivamente (Kong et al., 2015). A Figura 29, portanto, mostra uma relação entre DBE 9 e DBE 12 (escolhido por ter abundância relativa maior que DBE 15), para uma análise mais aprofundada de óleos recuperados com salmoura e com amidos catiônicos modificados (OI e OII) comparado ao óleo original (OA), de todos os testes.

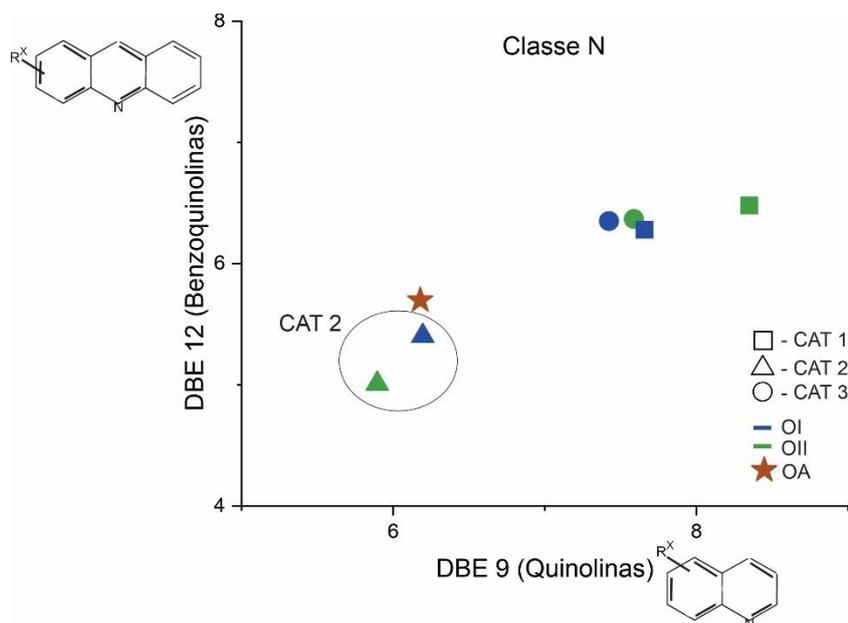


Figura 29: Relação DBE 9 e DBE 12 das abundâncias relativas de óleos recuperados com salmoura (OI) e óleos recuperados com amidos catiônicos modificados (OII) de todos os testes, em comparação com o óleo original (OA).

Observa-se pela Figura 29 que DBE 9 e DBE 12 tiveram diminuição em suas abundâncias relativas, tanto para o óleo recuperado com salmoura (OI) quanto para o óleo recuperado com amido catiônico modificado (OII) no CAT 2, em relação ao óleo original (OA). Em contrapartida, os óleos recuperados em CAT 1 e CAT 3 tiveram um aumento mais acentuado nas abundâncias relativas destes DBEs em comparação ao óleo original (OA), principalmente para o óleo recuperado com amido catiônico modificado no CAT 1, extremo oposto ao observado no CAT 2. Já se sabe há algum tempo que os compostos de nitrogênio no petróleo afetam negativamente muitos dos importantes processos de refino de petróleo na indústria (Drushel & Sommers, 1966). Tais compostos, mesmo em níveis de concentração muito baixos (ppm), podem envenenar os catalisadores utilizados no craqueamento e no hidrocraqueamento, reformando processos presumivelmente através de interações com os sítios ácidos desses catalisadores (Drushel & Sommers, 1966). Portanto, o CAT 2 seria o polímero mais adequado para recuperação de petróleo olhando por esse viés, uma vez que não favorece a recuperação desses nitrogenados, como pode ser observado nos gráficos apresentados até o momento, mostrando os óleos recuperados com salmoura e amido catiônico modificado com menor abundância relativa dessas espécies, se comparadas às demais estudadas neste trabalho.

No que diz respeito aos gráficos de distribuição DBE da classe N_2 para CAT 1 e CAT 3 (Figura 28d e 28f), OI e OII apresentam um perfil mais semelhante entre si do que o óleo OA, embora com abundâncias relativas opostas. Nestes dois testes as distribuições DBE para OI e OII apresentam uma diminuição da aromaticidade em relação ao óleo original, com maior abundância relativa para compostos com valores de DBE baixos e médios (DBE 7 a 17 para CAT 1, e DBE 7 a 14 para CAT 3), além de uma diminuição na abundância relativa de compostos de maior DBE (DBE 16 a 31 para CAT 1 e CAT 3). Em relação à distribuição DBE da classe N_2 para CAT 2 (Figura 28e), é possível notar um comportamento diferente dos demais testes. Neste caso, os perfis de distribuição DBE de todos os óleos são semelhantes, com os óleos OI e OII apresentando as menores abundâncias relativas de valores DBE 13 a 31, também uma tendência de diminuição na aromatização destes óleos.

Para investigar melhor as abundâncias relativas de compostos polares em relação à aromaticidade, foram traçados diagramas estrela para os três testes (Figura 30) de acordo com as distribuições de DBEs das classes N, N_2 , NO, utilizando novas razões sugeridas neste trabalho (DBE 4-13/14-23 para classe N; DBE 8-16/17-25 para classe N_2 ; DBE 7-14/15-22 para classe NO).

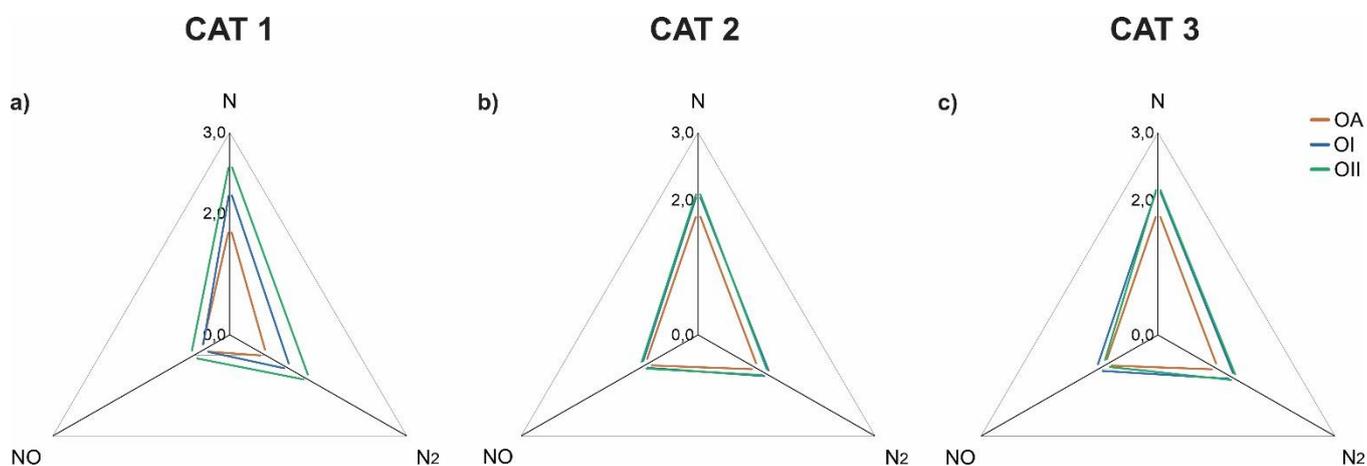


Figura 30: Diagramas em estrela mostrando as razões DBE para as classes N (DBE 4/13-14-23), N_2 (DBE 8-16/17-25) e NO (DBE 7-14/15-22) no óleo original (OA) e nos óleos recuperados (OI e OII) em CAT 1, CAT 2 e CAT 3.

Uma vez que a análise dos gráficos na Figura 30 indicam alterações nos valores de

DBE para os óleos recuperados, principalmente para valores de baixo DBE, então as razões foram baseadas na soma da abundância relativa de compostos com menor sobre maior DBE: DBE 4-13/14-23 para classe N; DBE 8-16/17-25 para classe N2; DBE 7-14/15-22 para classe NO.

Assim, como pode ser observado na Figura 30, os óleos recuperados apresentam aumento de compostos de menor DBE em relação ao óleo original, principalmente para as classes N e N2. Sendo o ensaio do CAT 1 com as maiores proporções, principalmente para OII, e o ensaio do CAT 2, no geral, com as menores proporções entre os testes, o que confirma um ganho preferencial dos compostos de menor aromatização durante os experimentos de recuperação com salmoura e amido catiônico modificado, mesmo sem diminuição significativa da proporção dos compostos mais aromáticos nesses óleos, especialmente no experimento CAT 1.

Conforme relatado por Wang et al. (2021), os quais analisaram, usando ESI (+) FTICR MS, petróleos provenientes de reservatórios carbonáticos, assim como em outros estudos (Oldenburg et al., 2014; Wan et al., 2017; Kong et al., 2015; Hughey et al., 2004), a distribuição de espécies da classe N pode ser alterada em amostras estudadas devido, principalmente, a sua interação com a rocha, o que pode causar alterações tanto nas abundâncias do grau de insaturação (DBE) quanto na faixa CN e, portanto, interferir em estudos de avaliação da maturidade térmica de petróleos produzidos. Assim, a Figura 31 apresenta os gráficos de distribuição das espécies (gráficos de isoabundância de DBE versus número de carbono) da classe N, comum aos óleos OA, OI e OII, dos três testes realizados. A elaboração de diagramas de número de carbono por DBE provê uma relação mais direta para correlacionar número de carbono (massa) e grau de insaturação/ciclização (Corilo, 2011).

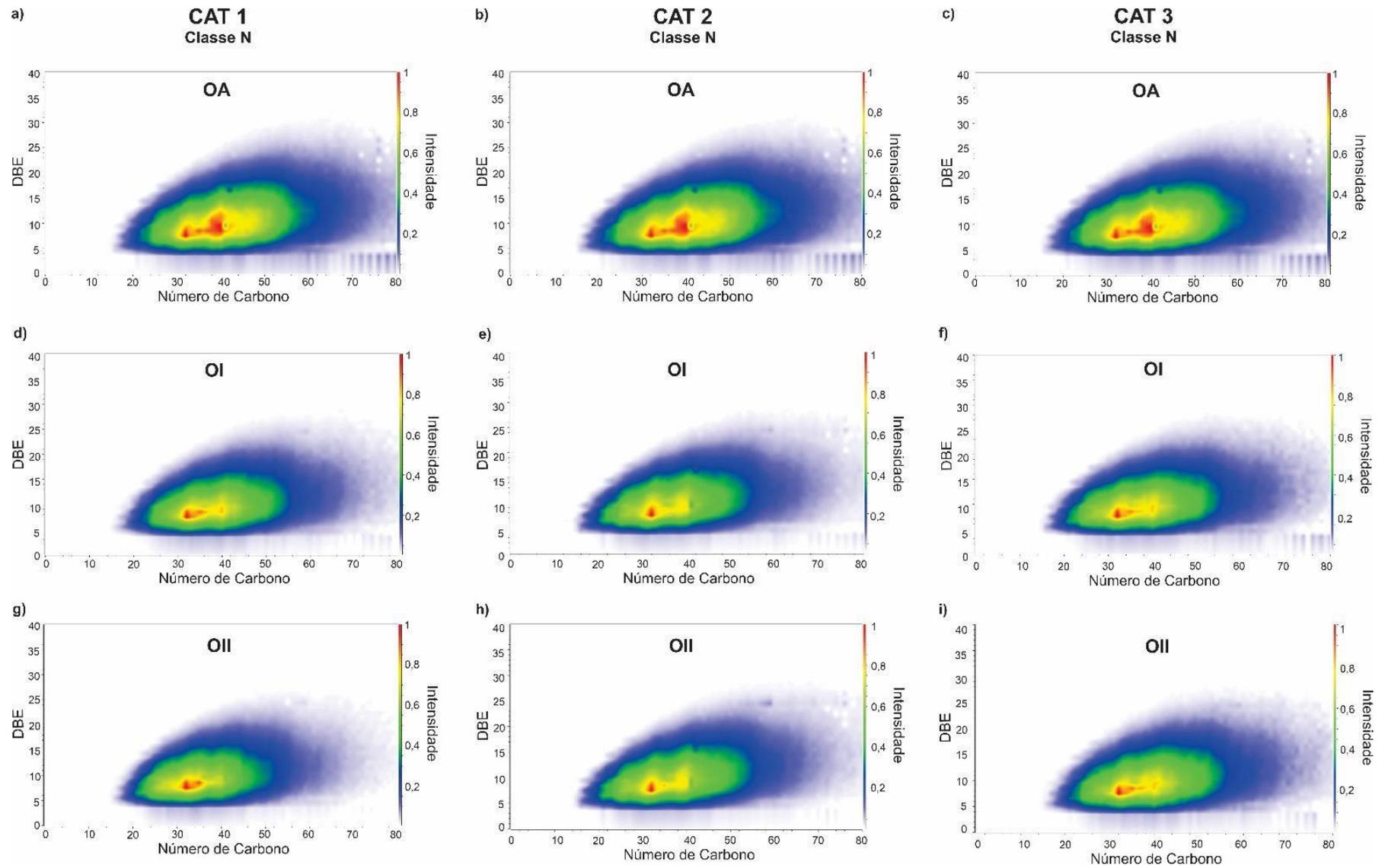


Figura 31: Gráficos de isoabundância de DBE versus número de carbono da classe N[H], para os óleos OA, OI e OII, dos três testes realizados (CAT 1, CAT 2 e CAT 3).

Percebe-se a partir da Figura 31, que o diagrama de classe da amostra de óleo original (OA) se apresenta, para a classe N, distribuído com relação ao NC (Número de Carbono) e DBE nos intervalos de C18-C70 e de 4 a 23, respectivamente, sendo a maior intensidade entre NC de C31-C44 e DBE de 7-13. Já os diagramas de classe para os óleos recuperados com salmoura (OI) e amido catiônico modificado (OII) dos três testes sofreram alteração em relação ao óleo original (OA) (no geral, houve diminuição das faixas de NC detectados, da faixa de DBE, e também menor área de intensidade). Contudo, os experimentos CAT 1 e CAT 3 indicam um comportamento mais semelhante entre si, se comparados com as amostras de óleo recuperados do experimento CAT 2, no que diz respeito a distribuição do número de carbono (CAT 1: OI = C18-C68 e OII = C18-C68; CAT 2: OI = C16-C66 e OII = C16-C66; CAT 3: OI = C18-C68 e OII = C18-C68). Já no que diz respeito a distribuição da faixa de DBE para todas as amostras de óleo recuperados dos três testes, não houve alteração entre os testes (faixa de DBE de 4-20). Ou seja, isso indica, no geral, aumento relativo de espécies nitrogenadas de maior massa molecular, para os óleos recuperados durante os experimentos CAT 1 e CAT 3, em relação ao CAT 2. Contudo, em relação ao óleo original (OA), indica diminuição relativa de espécies nitrogenadas de maior massa molecular de todos os óleos recuperados dos três testes.

5.4. PETROLEÔMICA POR ESI (-) FT-ICR MS: CARACTERIZAÇÃO DE ESPÉCIES POLARES ÁCIDAS NO PETRÓLEO

As amostras de óleo (OA, OI e OII) foram avaliadas também por ESI (-) FT-ICR MS para investigar alterações nos compostos polares ácidos (nitrogênio e oxigênio). Nesta seção são apresentados todos os resultados de cada teste realizado individualmente (CAT 1, CAT 2 e CAT 3), bem como a relação entre eles.

As distribuições de classes de heteroátomos (NnOoSs) do óleo original e dos óleos recuperados nos testes é mostrada na Figura 32 (exibindo todas as classes acima de 1% das abundâncias relativas).

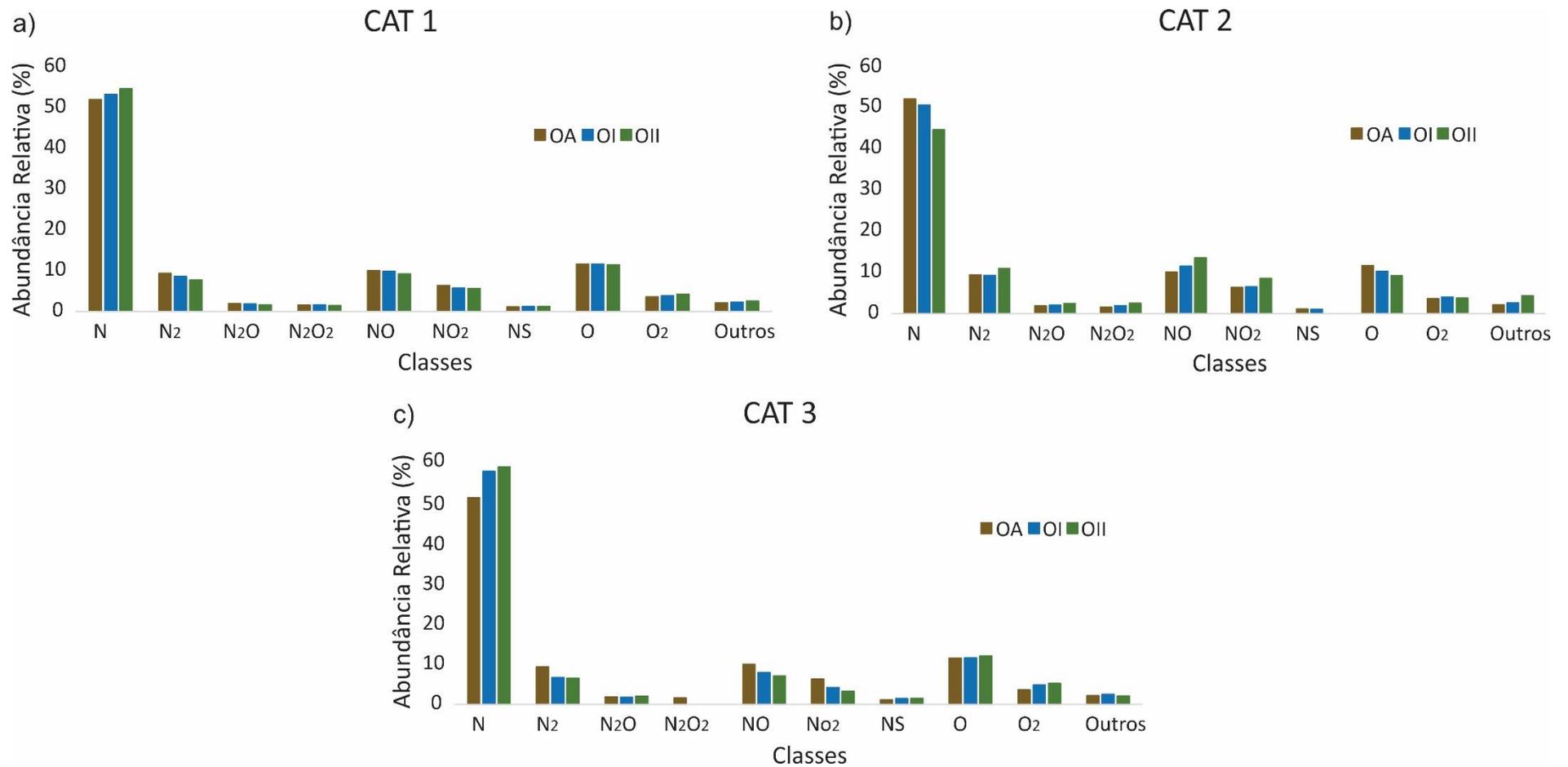


Figura 32: Os testes CAT 1, CAT 2 e CAT 3 representam abundâncias cumulativas representativas para as principais espécies detectadas pelo modo de íon negativo em FT-ICR MS, para o óleo original (OA), e para as amostras de óleo coletadas após testes de inundação do núcleo (OI e OII).

A classe N possui a maior abundância de todos os óleos (CAT 1, CAT 2, e CAT 3), refletindo principalmente os carbazóis alquilados de baixo peso molecular, benzo e dibenzocarbazóis, com menos de três substituintes alquil carbono (Oldenburg et al., 2014). Considerando que abordagens sísmicas ou outras abordagens de sensoriamento remoto não podem oferecer informações secundárias sobre migração de óleo, estes biomarcadores nitrogenados, têm sido usados como indicadores eficazes de migração de óleo, e para auxiliar no entendimento da história de preenchimento de reservatórios (Tang et al., 2022). A Figura 33 mostra as distribuições de DBE para os componentes da classe N presentes nas amostras de petróleo produzido.

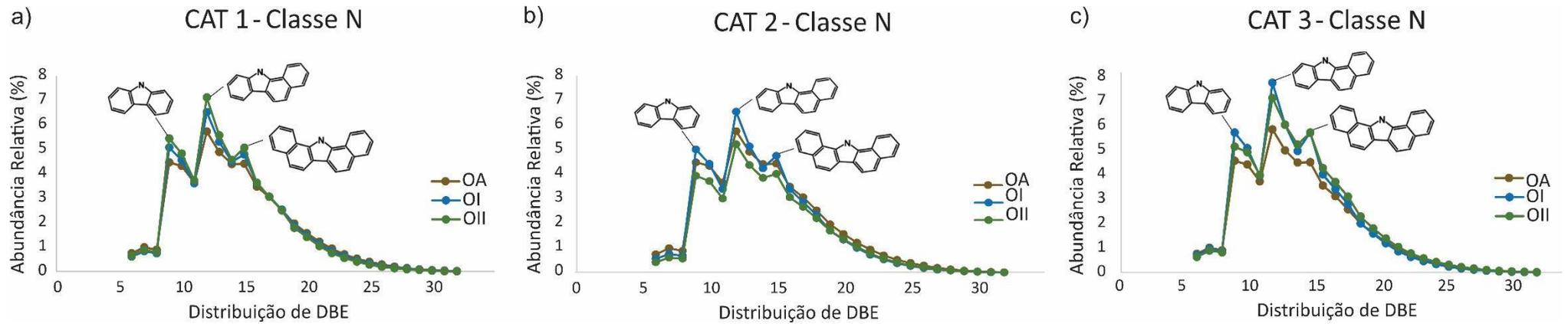


Figura 33: Gráficos de distribuições DBE em um modo de íon negativo de classe N do CAT 1 a), classe N do CAT 2 b), classe N do CAT 3 c).

Observa-se que houve um aumento significativo na abundância relativa da classe N para óleos após testes de inundação do núcleo com água salina e com o polímero catiônico (OI e OII), principalmente em relação aos carbazóis (DBE 9), benzocarbazóis (DBE 12) e dibenzocarbazóis (DBE 15) quando comparados ao óleo original. Vale ressaltar que, devido aos efeitos de fracionamento durante a migração e as diferenças na estabilidade térmica de seus isômeros, os carbazóis são muito utilizados para rastrear orientações de migração de óleo e entender a história de preenchimento do reservatório (Tang et al., 2022). Confirmando um comportamento um pouco diferente, o CAT 2 (Figura 33b) mostra que houve diminuição na abundância relativa da classe N para OII, principalmente em relação aos carbazóis (DBE 9), benzocarbazóis (DBE 12) e dibenzocarbazóis (DBE 15) bem como, quando comparado ao óleo original, e ainda ao óleo recuperado com salmoura (OI), que neste teste também permanece com abundância elevada para esta distribuição DBE, como CAT 1 e CAT 3. Esta diferença de migração é explicada devido à adsorção molecular e ao fracionamento dos isômeros de carbazol, devido à ligação de hidrogênio entre o grupo funcional NH dos carbazóis e átomos com maior eletronegatividade (como o oxigênio), presentes no meio poroso (neste trabalho tem-se meio poroso carbonático) (Larter et al., 1996; Tang et al., 2022).

Vale ressaltar, que os carbazóis são muito utilizados como parâmetros geoquímicos de maturidade (Oldenburg et al., 2014) e uma variação na composição do petróleo produzido pode interferir na aplicação adequada deste parâmetro. A Figura 34 mostra o diagrama ternário baseado na distribuição de classes N comumente utilizada para avaliar a maturidade térmica de óleos (Oldenburg et al., 2014), utilizando a distribuição de carbazóis (DBE 9), benzocarbazóis (DBE 12) e dibenzocarbazóis (DBE 15).

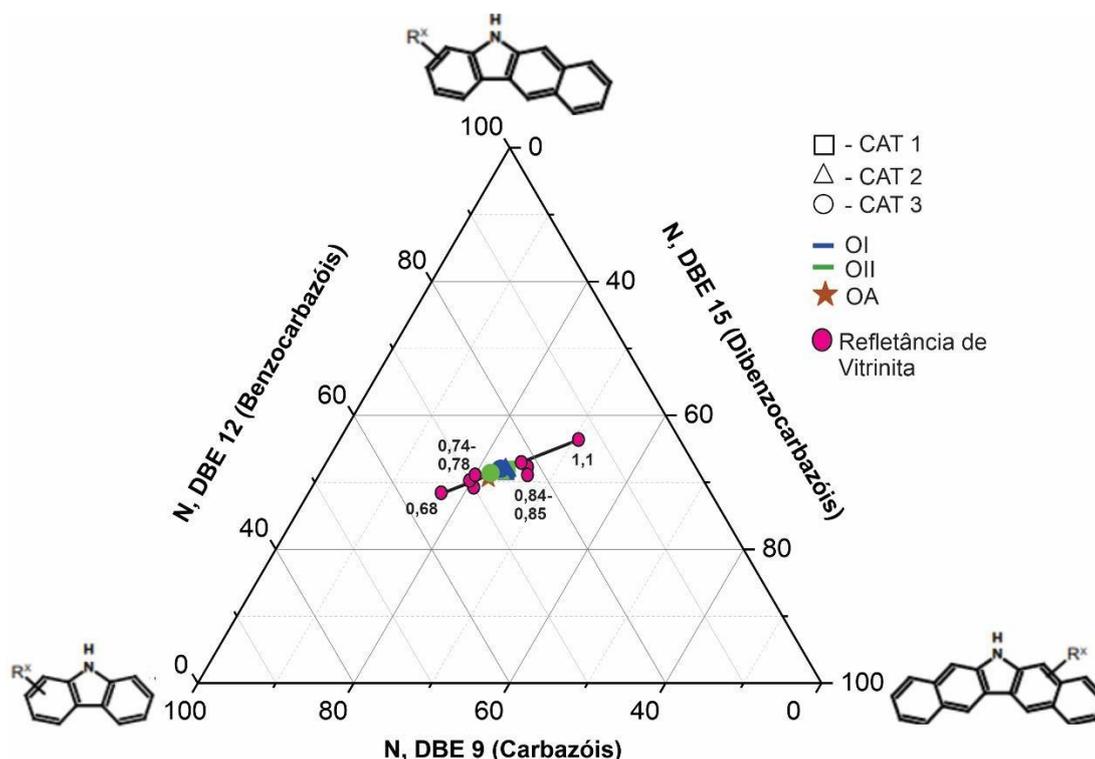


Figura 34: Diagrama ternário mostrando a distribuição dos carbazóis com DBE 9, 12 e 15, comumente utilizados para avaliar a maturidade térmica de petróleos produzidos.

Pode-se observar que todas as amostras estão na faixa equivalente de refletância de vitrinita de 0,74 e 0,84% (% Re), em comparação ao trabalho de Oldenburg et al. (2014), indicando que estão na janela de geração de óleo. Porém, em virtude da mudança na composição dos óleos recuperados que mostraram maior abundância dos compostos nitrogenados de DBE 9, 12 e 15 em relação à amostra controle, especialmente nos experimentos CAT 1 e CAT 3, a avaliação da maturidade destes petróleos pode ser alterada considerando os parâmetros geoquímicos baseados nos carbazóis, conforme já demonstrado por Sodré et al. (2022), para petróleos recuperados com biossurfactantes. Com isso, pode-se inferir que a recuperação de petróleo com polímeros catiônicos, de fato, altera alguns parâmetros comumente utilizados em estudos geoquímicos, como já demonstrado na análise da fração aromática.

A classe O é outra classe importante, que engloba prováveis componentes com grupo funcional hidroxila capaz de ser desprotonado (Oldenburg et al., 2014), principalmente relacionados a compostos fenólicos (Shi et al., 2010). A ocorrência da classe O é geralmente relatada em rochas geradoras e petróleos brutos (Vaz et al., 2013; Poetz et al., 2014; Wan et al., 2017; Oldenburg et al., 2017; Mahlstedt et al., 2016; Pereira, 2013; Cui et al., 2014; Rocha et al., 2018). A classe NO é a terceira classe com abundância

relativa considerável nos testes realizados. De acordo com Vaz et al. (2013), a classe NO_x (por exemplo, NO, NO₂) compreende ácidos furrólicos, fenólicos e/ou análogos carboxílicos. Vale comentar que a eficiência de ionização electrospray no modo negativo [ESI (-)] aumenta em função da acidez. Portanto, os ácidos carboxílicos ionizam com mais eficiência do que os carbazóis, por exemplo (Vaz et al., 2013).

A classe O₂, apesar de não ser abundante nos óleos analisados nos três testes, é uma classe importante pois é composta majoritariamente por ácidos carboxílicos (Kim et al., 2005), os quais conferem alta acidez total ao petróleo e estão associados à estabilização de emulsões, visto que os ácidos carboxílicos presentes nesta classe são considerados emulsificantes naturalmente encontrados no petróleo bruto (Kilpatrick, 2004). Além disso, os componentes desta classe podem ser empregados para avaliar o nível de biodegradação (importante processo de alteração secundária em reservatório) em amostras de petróleo (Kim et al., 2005; Liao et al., 2012; Martins et al., 2015). De acordo com as Figuras 32a e 32c, CAT 1 e CAT 3 têm, em geral, mais semelhanças nos seus perfis de distribuição de classes de heteroátomos (principalmente para as classes N, O e O₂). Os óleos recuperados (OI e OII) apresentam, em geral, um aumento nas abundâncias relativas das classes N, O e O₂ em relação a amostra controle OA, enquanto há uma tendência de diminuição ou mesmo supressão, das demais classes dos óleos recuperados (OI e OII) em relação ao óleo original.

Por outro lado, o CAT 2 (Figura 32b) apresenta comportamento oposto aos demais testes. As classes N, O e NS, por exemplo, apresentam uma diminuição em suas abundâncias relativas em OI e OII (principalmente em óleo recuperado com amido catiônico modificado), e uma tendência de aumento nas abundâncias relativas das outras classes (como O₂ e NO) nos petróleos recuperados, em comparação com OA. Araújo et al. (2024), observou que a injeção do polímero catiônico em CAT 2 altera a molhabilidade da rocha (Figura 35) levando a uma alteração dos componentes polares presentes no meio poroso carbonático, devido às interações ácidobase que ocorrem entre os componentes do petróleo e o meio poroso (Buckley et al., 1998; Drummond & Israelachvili, 2004). Os autores observaram uma diminuição na abundância relativa das classes O₂ e NO, por exemplo. Com isto pode-se inferir que o petróleo produzido com a injeção deste polímero em meio poroso carbonático terá maior abundância destas espécies, como observado neste trabalho.

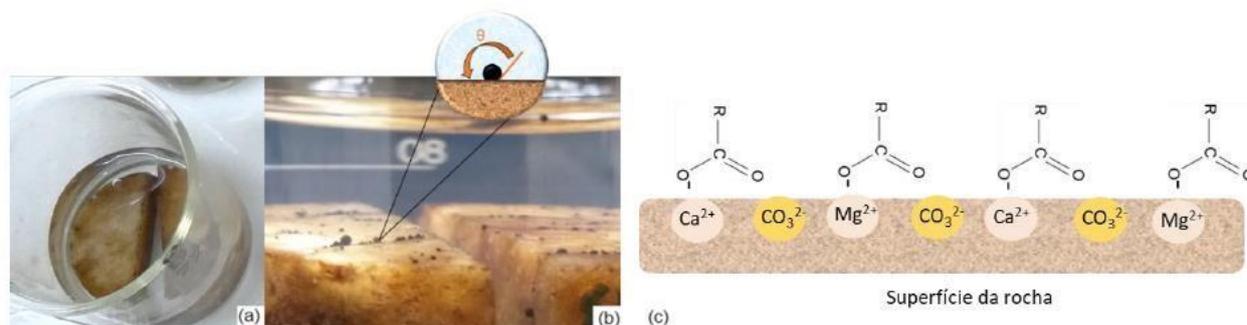


Figura 35: Ilustração mostrando a alteração da molhabilidade do meio poroso carbonático após injeção de polímero catiônico em CAT 2 no tempo zero (a) e após 5 dias de experimento (b); (c) Representação esquemática da interação ácido-base entre os átomos de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) e ácidos naftênicos do petróleo (representando os compostos polares) na superfície representativa de um calcário dolomítico (adaptado de Araújo et al., 2024).

Pereira et al. (2014), afirmam que compostos polares ácidos contribuem para a formação de emulsões estáveis quando presentes nos óleos produzidos. Eles mostraram, por exemplo, que petróleos com API variando de 26 a 31 e baixos valores de TAN (0,03 a 0,57 mg KOH/g) apresentaram altas proporções O/O_2 e estavam associados a formação de emulsões mais estáveis, indicando que os compostos fenólicos (classe O) desempenham um papel importante na estabilização da emulsão para petróleos menos ácidos e de maiores valores de API, enquanto o petróleo bruto com estas características que não produziram emulsões gelificadas exibiram razões O/O_2 baixas. Nesse sentido, foi calculada a relação O/O_2 para o óleo original e óleos recuperados de CAT 1, CAT 2 e CAT 3, ($\text{O}/\text{O}_2 = 3,21$ para OA; $\text{O}/\text{O}_2 = 3,05$ para OI CAT 1; $\text{O}/\text{O}_2 = 2,73$ para OII CAT 1; $\text{O}/\text{O}_2 = 2,51$ para OI CAT 2; $\text{O}/\text{O}_2 = 2,41$ para OII CAT 2; e $\text{O}/\text{O}_2 = 2,42$ para OI CAT 3; $\text{O}/\text{O}_2 = 2,32$ para OII CAT 3), visando avaliar se os petróleos produzidos nestes experimentos de EOR estavam favorecendo a formação de emulsões estáveis, visto que trata-se de um problema relevante que impacta na produção do petróleo. A Figura 36 mostra a comparação entre as razões obtidas para as amostras produzidas nas diferentes condições, e ao longo do tempo, durante o processo EOR.

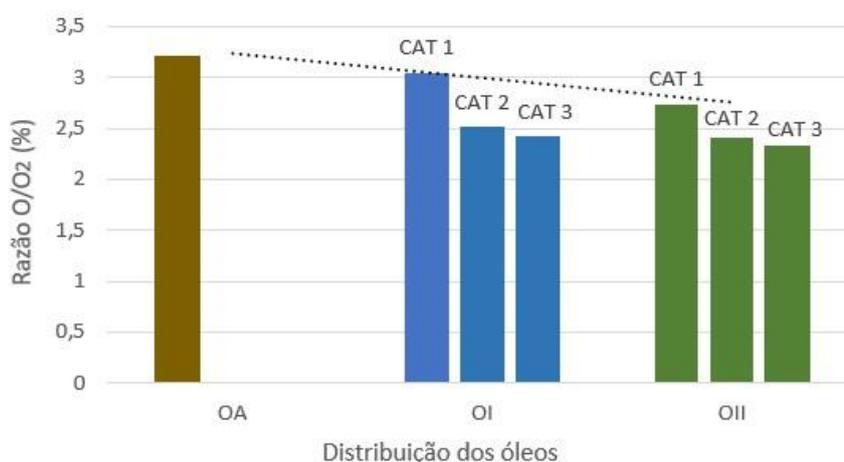


Figura 36: Razão O/O₂ para as amostras de petróleos produzidos com injeção de água salina (OI) e polímero catiônico (OII).

Quando se considera apenas este parâmetro relativo aos componentes de caráter ácido do petróleo (O, O₂) presentes nas amostras, e a razão O/O₂, percebe-se que o óleo original (pré-produção), de API 23,6, já apresenta uma tendência a formar emulsão estável. Quando se analisa os petróleos produzidos com injeção de água e/ou polímero, nota-se que o experimento CAT 1 favorece mais a formação de emulsão mais estável com maior contribuição de compostos fenólicos (maior razão O/O₂). Por outro lado, os petróleos produzidos durante o experimento CAT 3 têm tendência a formar emulsão estável com maior contribuição de ácidos carboxílicos (componentes da classe O₂) (menor razão O/O₂), em comparação aos demais óleos produzidos. Portanto, todos os petróleos produzidos nestes experimentos apresentaram tendência a formar emulsões.

Ao se analisar as distribuições de DBE (Figura 37) e números de carbonos (Figura 38) das classes O e O₂, observa-se que os componentes fenólicos e os ácidos carboxílicos que mais contribuem para a estabilização da emulsão nos petróleos produzidos nestes experimentos são de menor DBE (DBE 4 e 5 para os fenóis, classe O e DBE 1 para os ácidos, classe O₂) e de médias cadeias carbônicas (médio peso molecular) (NC 28 para os fenóis e NC 16 e 18 para os ácidos).

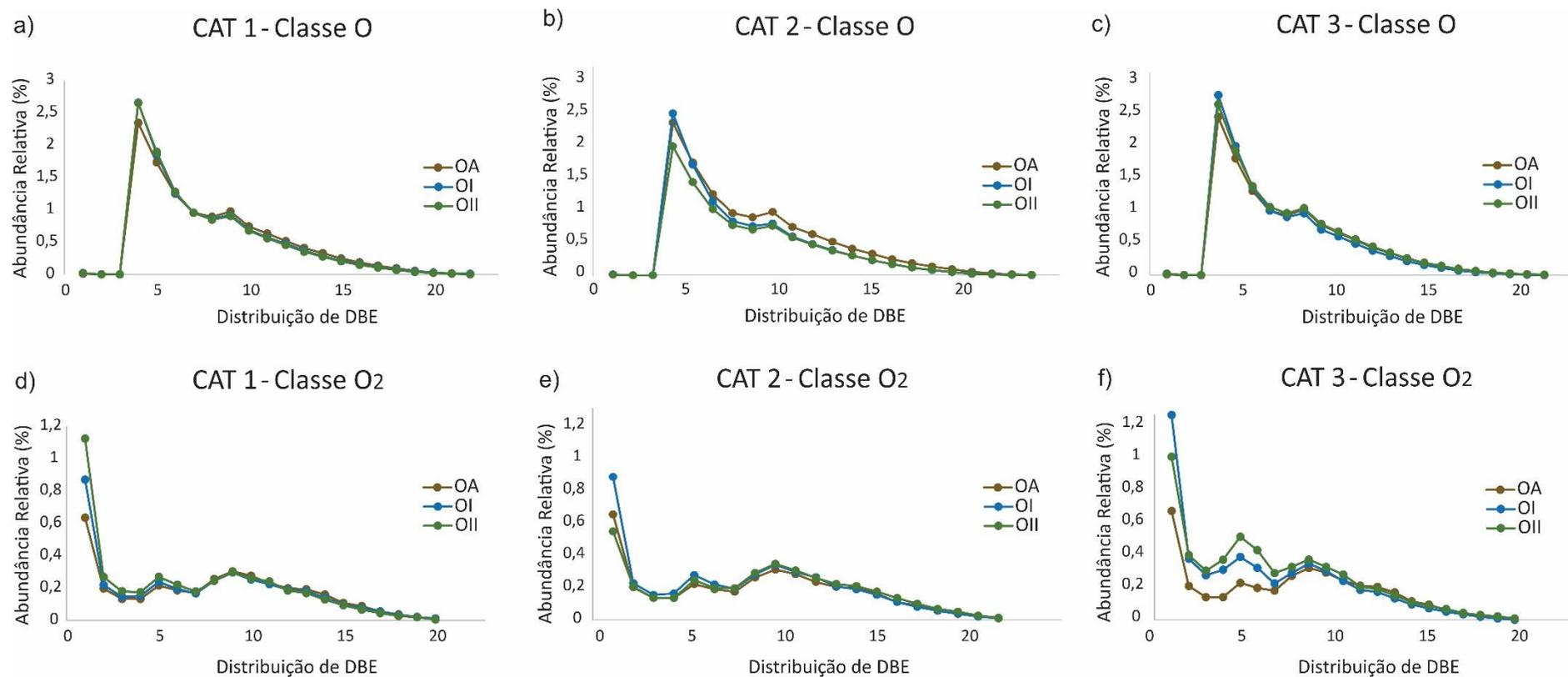


Figura 37: Gráficos de distribuições DBE em um modo de íon negativo de a) Classe O do CAT 1, b) Classe O do CAT 2, c) Classe O do CAT 3, d) Classe O2 do CAT 1, e) Classe O2 do CAT 2, f) Classe O2 do CAT 3.

As Figuras 37a e 37c (CAT 1 e CAT 3) mostram as distribuições DBE das espécies da classe O variando de 4 a 18, e onde é observado um aumento na abundância relativa de compostos de baixo DBE para os óleos após testes de recuperação do petróleo, tanto com salmoura quanto com polímero catiônico (OI e OII), em comparação com o óleo original (OA), principalmente aqueles com DBE 4, 5, e 6, evidenciando novamente a contribuição destes componentes de menor DBE na formação de emulsão estável. Isto é mais pronunciado mesmo no CAT 1. A Figura 37b (CAT 2) mostra a distribuição DBE das espécies da classe O variando também de 4 a 18. Para o óleo OII recuperado com amido catiônico, houve uma diminuição nesta faixa de DBE, enquanto o OI permaneceu praticamente inalterado em relação aos outros dois testes, quando comparados com o óleo original (OA).

Além disso, os efeitos sobre os compostos polares ácidos também são destacados nos gráficos de distribuição NC do DBE 4 e 5 da classe O, e do DBE 1 da Classe O2, para os três experimentos (Figura 38).

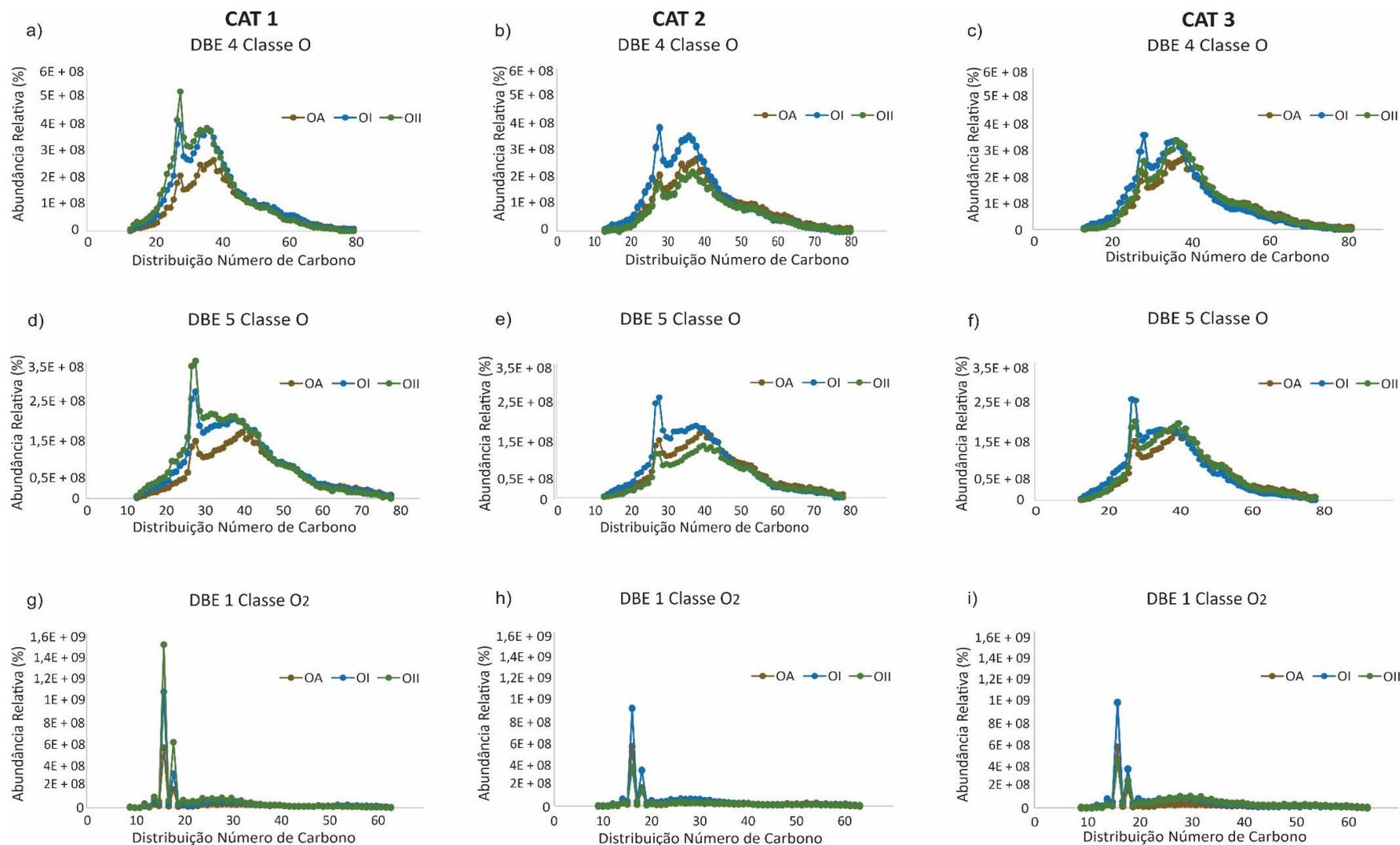


Figura 38: Distribuições do número de carbono do óleo original (OA) e óleos após testes de inundação do núcleo (OI e OII) em modo de íon negativo de a) DBE 4 da classe O do CAT 1, b) DBE 4 da classe O do CAT 2, c) DBE 4 da classe O do CAT 3, d) DBE 5 da

classe O do CAT 1, e) DBE 5 da classe O do CAT 2, f) DBE 5 da classe O do CAT 3, g) DBE 1 da classe O₂ do CAT 1, h) DBE 1 da classe O₂ do CAT 2, i) DBE 1 da classe O₂ do CAT 3.

As Figuras 38a, 38c, 38d e 38f mostram que as distribuições de números de carbono para compostos da classe O com DBE 4 e DBE 5 de CAT 1 e CAT 3, normalmente variam de 13 a 75, com maior abundância relativa de espécies com 28 átomos de carbono nos óleos após testes de EOR (exceto para DBE 4 da classe O do OII em CAT 3). O óleo original não apresenta esse perfil em nenhum dos testes. Esses compostos têm sido comumente relatados em estudos de petróleo bruto e extratos de rocha por ESI (-) FTICR MS (Martins et al., 2021; Zhang et al., 2011). Os compostos com DBE 4 são provavelmente alquilfenóis (Shi et al., 2010; Ji et al., 2018), enquanto aqueles com DBE 5 são considerados indanóis e 5,6,7,8-tetrahidronaftalenóis (Ji et al., 2018). Adicionalmente, Martins et al., (2021) encontraram, em extratos de rocha geradora, compostos da classe O₁ com DBE 4 e NC 28 como sendo fenóis dimetil-isoprenoidil. As distribuições de números de carbono para compostos da classe O com DBE 4 e DBE 5 do CAT 2 (Figura 38b e 38e), também indicam uma faixa de 13 a 75, porém, apenas os petróleos recuperados com salmoura (OI) possuem espécies com 28 átomos de carbono com as maiores abundâncias. O petróleo recuperado com polímero catiônico (OII) apresenta redução destas espécies, inclusive em relação ao óleo original.

Percebe-se então para CAT 1 e CAT 3 um aumento relativo de compostos de médio peso molecular (número de carbono 22 a 38) da classe O com DBEs 4 e 5 nos óleos recuperados, quando comparados ao OA. Isso ocorre principalmente no óleo recuperado com amido catiônico modificado no CAT 1. Já no CAT 2, os compostos de peso molecular médio (número de carbono 22 a 42) com DBEs 4 e 5 recuperados com polímero (OII) tiveram uma redução em relação ao óleo original. Conforme já mencionado, Araújo et al. (2024) demonstrou que a injeção de CAT 2 no meio poroso carbonático altera a molhabilidade da rocha, e esta alteração levou a um aumento da abundância relativa de componentes da classe O em comparação a amostra original. Se esses componentes ficam mais aderidos ao meio poroso carbonático, significa que serão menos produzidos quando este polímero catiônico for utilizado na recuperação do petróleo, como mostrado neste trabalho.

As Figuras 38g, 38h e 38i mostram as distribuições do número de carbonos para compostos da classe O₂ com DBE 1. Embora esta classe não apresente abundância

relativa elevada entre as amostras de óleo nos testes realizados (Figura 32), ela apresenta um comportamento semelhante à classe N dentro de cada teste, e é diferente das demais classes. Além disso, as espécies O₂ com DBE 1 correspondem a ácidos acíclicos, que são principalmente relatados como ácidos graxos importantes (Rocha et al., 2019, Martins et al., 2021). De acordo com (Pauchard et al., 2009), se o óleo contém ácidos graxos suficientes ou uma combinação de ácidos graxos e parafina, isso leva à formação de uma interface forte e emulsões estáveis (como visto anteriormente neste estudo pela relação O/O₂).

Assim, os ácidos graxos (DBE 1) predominaram nos compostos O₂, com número de carbono 12 a 40 nos três testes. De acordo com (Martins et al., 2021) eles normalmente variam do número de carbono 12 a 48. Pelos gráficos (Figura 38g, 38h e 38i), é possível identificar predominância de compostos com carbono número 16 e 18, em todos os óleos testados. Os abundantes compostos de O₂ com DBE 1 e 16 átomos de carbono provavelmente correspondem ao ácido hexadecanóico, e o C18 ao ácido octadecanóico (Shi et al., 2010; Liu et al., 2015, Han et al., 2018a). Nota-se mais uma vez, que os óleos recuperados apresentam uma tendência diferente do óleo original, também em relação a estes compostos com 16 e 18 átomos de carbono (CAT 1 sempre diferindo com abundâncias relativas marcadamente elevadas, principalmente para as amostras recuperadas com polímero, OII). Porém, por esta análise, o perfil do CAT 3 é mais semelhante ao do CAT 2, mostrando uma redução na abundância relativa destes compostos nos óleos recuperados com amidos catiônicos modificados.

Wu et al. (2008) mostraram que um aumento no comprimento da cadeia alquílica para os ácidos naftênicos reduz sua adsorção no meio poroso. Adicionalmente, Araújo et al. (2024) mostraram que os compostos ácidos de maiores cadeias carbônicas, os quais já possuem tendência de ter uma menor adsorção à superfície da rocha, dificilmente teriam a labilidade necessária para voltar a se adsorver na superfície do carbonato devido ao seu arranjo estereoquímico. Corroborando com Wu et al. (2008) e Araújo et al. (2024), observa-se neste trabalho, para a classe N, um aumento da abundância relativa de ácidos de maior DBE (10 a 17) (exceto para o OII do CAT 2), nos óleos recuperados nos três testes (Figura 33). No entanto, para as demais classes estudadas (O e O₂) (Figura 37), esse comportamento não foi observado. Houve na verdade, para essas classes, um aumento da abundância relativa de ácidos de menor DBE (4 a 10) (exceto para o OII do CAT 2, que ainda teve uma diminuição da abundância relativa dos ácidos de maior DBE na classe O, Figura 37b e 37e), indicando que um menor comprimento de cadeia alquílica para esses

ácidos reduz sua adsorção no meio poroso, comportamento contrário ao relatado por Wu et al. (2008) e Araújo et al. (2024). Possivelmente, essa produção de ácidos de menor DBE, é o que justifica a tendência de aumento na formação de emulsão estável nos óleos recuperados neste trabalho.

Os óleos recuperados (OI e OII) dos três testes também foram avaliados em diagrama ternário (Figura 39), e comparados ao óleo original (OA), utilizando as quantidades relativas das três principais classes elementares: Nx, Oz e NxOz, para investigar melhor a relação dessas classes entre si, no que diz respeito às abundâncias relativas desses grupos de compostos.

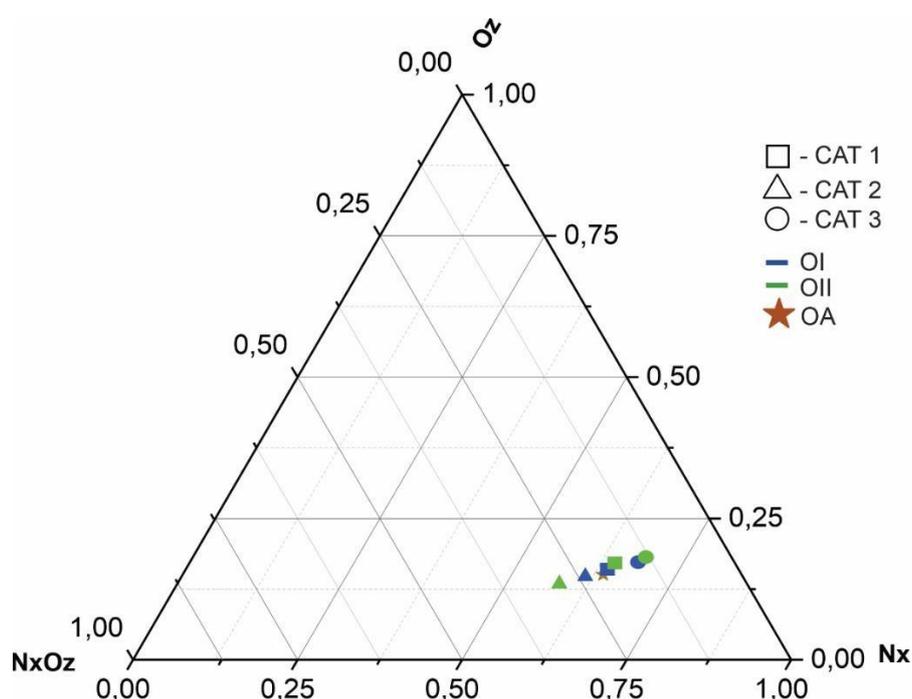


Figura 39: Diagrama ternário para as classes elementares mais abundantes atribuídas nos resultados negativos do ESI FT-ICR MS: Nx, Oz e NxOz, para o óleo original (OA) e os óleos recuperados (OI e OII) em todos os testes.

Os resultados sugerem diferenças na distribuição dos compostos polares para as amostras de petróleo recuperadas com salmoura e com polímero catiônico. Apesar de todos apresentarem tendência ao enriquecimento em compostos Nx, o CAT 2 apresenta comportamento diferente com as menores concentrações deste grupo de compostos, e maior tendência ao enriquecimento NxOz, principalmente para as amostras recuperadas com polímero catiônico (OII), o que está relacionado com a mudança de molhabilidade da rocha carbonática com a injeção deste polímero, conforme demonstrado por Araújo et al.

(2024). Curiosamente, nesta análise, os óleos recuperados no experimento com CAT 1 são mais semelhantes ao óleo original (OA). Os óleos recuperados no experimento com CAT 3, aliás, são mais enriquecidos em Nx, principalmente com injeção do polímero (OII), cujo resultado é inédito até então.

Para realizar uma análise mais aprofundada da influência dos amidos na remoção de nitrogênio básico e ácido dos óleos, e possivelmente na adsorção pela rocha carbonática, foram traçados gráficos da relação das abundâncias relativas da classe N nos óleos recuperados com amidos catiônicos modificados (CAT 1, CAT 2 e CAT 3) com o peso molecular (Figura 40), e com o grau de substituição (Figura 41) destes polímeros.

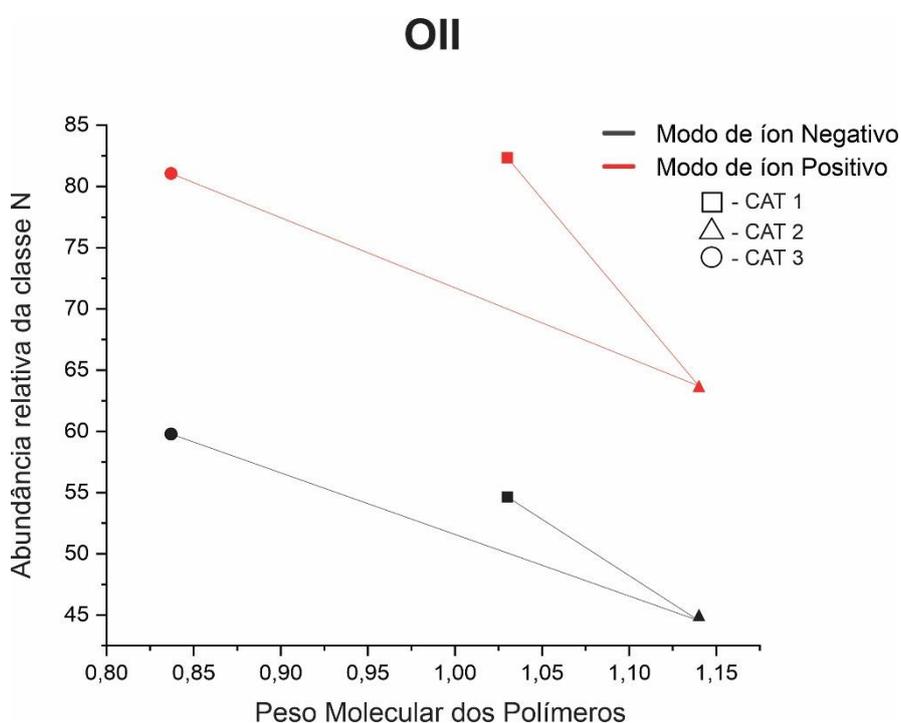


Figura 40: Efeitos do peso molecular dos polímeros na remoção de nitrogênio básico e ácido dos óleos analisados (CAT 1, CAT 2 e CAT 3).

OII

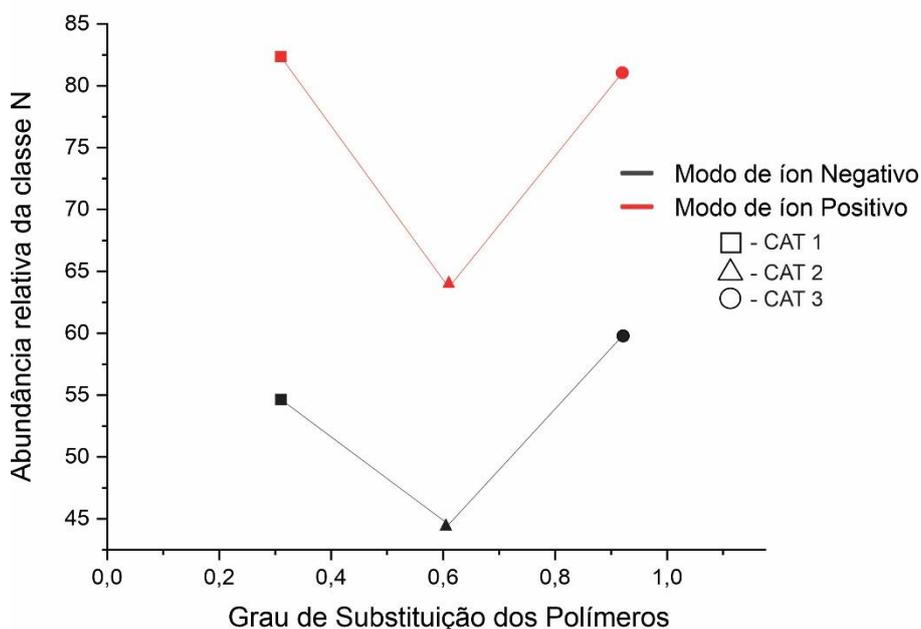


Figura 41: Efeitos do grau de substituição dos polímeros na remoção de nitrogênio básico e ácido dos óleos analisados (CAT 1, CAT 2 e CAT 3).

Como pode ser observado na Figura 40, existe uma relação inversa entre a abundância relativa de nitrogênio nos três óleos e o peso molecular dos polímeros, pois quanto maior o peso molecular do amido utilizado (CAT 2 > CAT 1 > CAT 3), menor abundância relativa das espécies de N no óleo recuperado (CAT 2 < CAT 1 < CAT 3), tanto no modo íon positivo, quanto no modo íon negativo (redução mais acentuada mesmo dessas espécies no modo íon negativo).

Contrariamente, não há relação direta entre a abundância relativa de nitrogênio nos três óleos e o grau de substituição do amido (Figura 41), uma vez que o CAT 2, por exemplo, possui a menor abundância relativa da classe N e grau intermediário de substituição (grau de substituição: CAT 1 < CAT 2 < CAT 3; abundância relativa da classe N: CAT 2 < CAT 3 < CAT 1), tanto nos modos de íon positivo, quanto negativo (modo de íon negativo mostrando as menores abundâncias relativas deste espécies nos três óleos).

Os dados aqui sugerem que tanto o peso molecular quanto o grau de substituição dos amidos utilizados influenciam de alguma forma a remoção de compostos polares do óleo, e a potencial adsorção deles pela rocha carbonática, como demonstrado por Araújo et al. (2024). Porém, embora o processo de remoção dessas espécies polares adsorvidas também esteja associado à formação de pares iônicos (Leslie et al., 2005), pode-se

observar no gráfico da Figura 41 que o grau de substituição dos amidos não foi obrigatório para tal adsorção de óleo, no que diz respeito aos compostos de nitrogênio (nem básicos nem ácidos). O peso molecular dos amidos utilizados, por outro lado, tem influência predominante na remoção de compostos nitrogenados polares (básicos e ácidos) do óleo e na sua possível adsorção pela rocha carbonática, especialmente dos ácidos nitrogenados (Figura 40) (o petróleo recuperado com amido catiônico modificado CAT 2 apresentou o melhor balanço carga/massa dentre os demais estudados).

6. CONCLUSÕES

A distribuição de compostos saturados, aromáticos e polares básicos e ácidos presentes no petróleo pode ser modificada pelos métodos de recuperação (EOR) por injeção de água e/ou de químicos, como a injeção de amidos catiônicos modificados. De modo geral, as injeções de água salina e de polímeros afetam apenas sutilmente os compostos presentes na fração de compostos saturados. Assim, os parâmetros $Pr/n-C17$, $Fi/n-C18$, Pr/Fi e $\Sigma n-C21-/ \Sigma n-C22+$ baseados em *n*-alcanos e isoprenóides, e vários parâmetros baseados em terpanos tricíclicos, hopanos e esteranos podem ser aplicados de forma confiável para interpretação geoquímica, assim como no monitoramento da varredura de petróleo especialmente em estudos de geoquímica de reservatório (TLG), após injeção de salmoura e polímeros catiônicos no reservatório. Além disso, a injeção de polímeros revelou uma recuperação mais significativa de *n*-alcanos e isoprenóides do que a técnica de injeção de água, destacando seu potencial de aplicação. Por outro lado, os compostos aromáticos foram mais efetivamente afetados pela injeção de polímeros, assim como pelos efeitos de solubilização conhecidos devido à injeção de água. Sendo assim, os parâmetros baseados em dimetil e trimetilnaftaleno, fenantreno, metilfenantreno, metildibenzotiofenos e esteróides triaromáticos devem ser usados com cautela, mesmo que a alteração observada tenha sido mínima, quando o petróleo for recuperado com salmoura e polímeros catiônicos.

A distribuição de compostos polares ácidos e básicos também pode ser modificada pelos métodos de injeção de água e polímeros catiônicos. Os compostos nitrogenados e seus análogos podem ser preferencialmente transportados pela água injetada, com perda favorável de compostos com menor aromaticidade, principalmente após a injeção dos polímeros. Em relação aos compostos de oxigênio analisados no modo íon negativo, pode-

se concluir que todos os óleos recuperados apresentaram tendência a formar emulsão estável com a injeção de salmoura e/ou com a injeção dos polímeros catiônicos, seja pela maior contribuição de compostos fenólicos (maior razão O/O₂) ou pela maior contribuição de ácidos carboxílicos (componentes da classe O₂) (menor razão O/O₂).

Por fim, notou-se que quando o petróleo foi recuperado com o polímero CAT 2 (de maiores grau de substituição catiônico e massa molecular) observou-se as menores abundâncias relativas de espécies polares, especialmente dos componentes ácidos, seguido por CAT 3 e finalmente CAT 1.

Assim, o estudo das alterações na composição química do petróleo após processos de recuperação convencional (*waterflooding*) e avançada (EOR), por meio da análise de compostos saturados, aromáticos e polares, mostrou que uma investigação química dos óleos recuperados com soluções aquosas é fundamental para qualificar adequadamente estes óleos, uma vez que tais processos de recuperação demonstraram ser capazes de influenciar a composição química do óleo a nível molecular. A injeção de amido catiônico modificado (EOR) é sem dúvida considerada um dos processos com forte influência nas alterações da composição química do petróleo. Os pesos moleculares dos amidos catiônicos modificados têm grande influência nisso, principalmente quando se utiliza um amido de alto peso molecular, associado ainda a uma rocha carbonática com maior capacidade de reter ácidos polares.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudos de partição orgânica óleo/água de injeção e óleo/solução de amido catiônico modificado;
- Avaliação da influência do tipo de cátion utilizado para preparo das soluções salinas na alteração composicional do óleo;
- Avaliação de diferentes tipos de rochas utilizada como meio poroso nos testes de recuperação avançada para avaliar de forma mais efetiva a influência da mineralogia na alteração composicional do óleo recuperado.
- Avaliação dos efeitos adicionais da injeção de amido catiônico modificado na adsorção de compostos polares de óleo pela rocha carbonática, devido à estrutura/características dos amidos aplicados.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLAH, W. (2007). Fundamentals of Wettability: Oilfield Review, p. 17.

AGHAEIFAR, Z.; STRAND, S.; AUSTAD, T.; PUNTERVOLD, T.; AKSULU, H.; NAVRATIL, K.; HA_MSØ, D. (2015). Influence of Formation Water Salinity/Composition on the LowSalinity Enhanced Oil Recovery Effect in High-Temperature Sandstone Reservoirs. *Energy & Fuels*, 29(8), 4747-4754.

AHMED, T. (2007). Equations of state and PVT analysis – Applications for improved reservoir modeling. Houston: Gulf Publishing Company.

AHMED, T.; MCKINNEY, P. D. (2005). Water Influx, *in* Advanced Reservoir Engineering: Burlington, Gulf Professional Publishing, p. 149–185.

AHR, W. M., 2008. Petrophysical properties of carbonate reservoirs, in *Geology of Carbonate Reservoirs*, Wiley Online Library.

AL-BALUSHI, M. A.; KARIMI, M.; AL-MAAMARI, R. S. (2020). *Energy & Fuels*, 34, 245–257.

ALBOUDWAREJ, H.; BECK, J.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H. W.; AKBARZADEH, K. (2002). Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques. *Energy & Fuels*, 16, 462-469.

ALOTAIBI, M. B.; AZMY, R., NASR-EL-DIN, H. A. (2010). Wettability challenges in carbonate reservoirs, *SPE Improv. Oil Recover. Symp.*

ALVARADO, V.; MANRIQUE, E. (2010). Enhanced Oil Recovery: An Update Review: *Energies*, 3(9), 1529–1575, doi:10.3390/en3091529.

ANDERSON, W. (1986b). Wettability Literature Survey- Part 2: Wettability Measurement: ANP (2017). Relatório sobre o aumento do fator de recuperação no Brasil. doi: http://www.anp.gov.br/images/Palestra/Aumento_Fator_Recuperacao/Relatorio_do_Sem_inario_sobre_Aumento_do_Fator_de_Recuperacao_ANP.pdf. Agência Nacional do Petróleo.

ARAÚJO, L. L. G. C.; CESCO, L. S.; DA CRUZ, G. F.; NASCIMENTO, R. S. V. (2024). Influence of the cationic degree and molar mass of modified starches on their physicochemical properties and capability to enhance the oil recovery process. *Elsevier*, 323, 121-388.

ASHOORI, S.; SHARIFI, M.; MASOUMI, M.; SALEHI, M. M. (2017). The relationship between SARA fractions and crude oil stability. *Egyptian Journal of Petroleum*, Elsevier, 26, 209–213.

AUFLEM, I. H.; KALLEVIK, H.; WESTVIK, A.; SJÖBLOM, J. (2001). Influence of pressure and solvency on the separation of water-in-crude-oil emulsions from the North Sea. *J Petrol Sci Eng* 31, 1-12.

AUSTAD, T. (2009). Is wettability alteration of carbonates by seawater caused by rock dissolution? Paper presented at the international symposium of society of core analyst, The Netherlands.

AUSTAD, T.; REZAEIDOUST, A.; PUNTERVOLD, T. (2010). In Chemical mechanism of low salinity water flooding in sandstone reservoirs, Paper SPE 129767 prepared for presentation at the 2010 SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, 24–28. doi: 10.2118/129767-ms.

AWOLAYO, A. N.; SARMA, H. K.; NGHIEM, L. X. (2018). Brine-dependent recovery processes in carbonate and sandstone petroleum reservoirs: review of laboratory-field studies, interfacial mechanisms and modelling attempts, *Energies*, <https://doi.org/10.3390/en11113020>.

BAILEY, N. J. L.; KROUSE, H. R.; EVANS, C. R.; ROGERS, M. A. (1973). Alteration of crude oils by waters and bacteria-evidence from geochemical and isotope studies. *AAPG Bull.* 57, 1276–1290.

BARMAN, B. N. (1995). Determination of Hydrocarbon Types in Gasoline Range Samples by Multidimensional Gas Chromatography, Fluorescent Indicator Absorption and Bromine Number Methods. *Fuel*, 74, 401-406.

BAZAN, L. W. (1998), The allocation of gas well production data using isotope analysis: Proceedings of the 1998 Society of Petroleum Engineers Gas Technology Symposium, Calgary, Alberta, Canada, March 15– 18, SPE Paper 40032, 1– 9.

BEEUNAS, M. A.; HUDSON, T. A.; VALLEY, J. A.; BASKIN, D. K.; Clark, W. Y. (1999). Reservoir continuity and architecture of the Genesis field, Gulf of Mexico (Green Canyon 205): An integration of fluid geochemistry within the geologic and engineering framework: *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 49, 90–95.

BERA, A.; OJHA, K. S. K.; KUMAR, T.; MANDAL, A. (2012). Mechanistic Study of Wettability Alteration of Quartz Surface Induced by Nonionic Surfactants and Interaction

between Crude Oil and Quartz in the Presence of Sodium Chloride Salt: *Energy & Fuels*, 26(6), 3634–3643, doi:10.1021/ef300472k.

BERNARD, G. G. (1967). Effect of Floodwater Salinity on Recovery Of Oil from Cores Containing Clays: Society of Petroleum Engineers, doi:10.2118/1725-MS.

BERNARDINELLI, O. D.; ZORNIO, B. F.; DUARTE, L. G.; ALMEIDA, J. M.; VILELA, V. A.; FILHO, N. P.; AOKI, C. Y.; RUIDIAZ, E. M.; LAMAS, L. F.; SOARES, G. B.; ALMEIDA, R. V.; MIRANDA, P. B.; MIRANDA, C. R.; SABADINI, E. (2021). Mechanism for enhanced oil recovery from carbonate reservoirs by adding Copper ions to seawater. Elsevier.

BERTOLINI, A. (2010). *STARQUES - Characterization, Properties and Applications*. 1ª Edição, CRC Press, Florida, EUA. Capítulo 8. doi: https://issuu.com/balancesingenieriaenalimentos/docs/starques__characterization__proa.

BLANC, P.; CONNAN, J. (1992). Origin and occurrence of 25–norhopanes: a statistical study. *Organic Geochemistry*, 18, 813–828.

BLANC, P.; CONNAN, J. (1994). Preservation, Degradation and Destruction of Trapped oil. In: Magoon, L. B., W.G. Dow, (eds), *The Petroleum Systems – from source to trap*: Tulsa: American Association of Petroleum Geologists, chapter 14, (AAPG Memoir 60).

BONILLA, J. V.; ENGEL, M. (1988). Chemical alteration of crude oils during simulated migration through quartz and clay minerals. *Organic Geochemistry*, 13, 503–5012.

BONILLA, J. V.; ENGEL, M. H. (1986). Chemical and isotopic redistribution of hydrocarbons during migration: Laboratory simulation experiments. *Organic Geochemistry*, 10, 181–190.

BRADY, P. V., THYNE, G. (2016) Functional Wettability in Carbonate Reservoirs. *Energy & Fuels*, EUA, 30, 9217-9225.

BUCKLEY, J. S. (2001). *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 6, 191–196.

BUCKLEY, J. S., LIU, Y., XIE, X. (1996). Asphaltenes and crude oil wetting: the effect of oil composition. *SPE* 35366, 205–220.

BUCKLEY, J. S.; LIU, Y.; MONSTERLEET, S. (1998). Mechanisms of Wetting Alteration by Crude Oils: *SPE Journal*, 3(1), 54–61, doi:10.2118/37230-PA.

BUCKLEY, J. S.; MORROW, N. R. (1990). In *Characterization of Crude Oil Wetting Behavior by Adhesion Tests*, SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma. doi: 10.2118/20263-ms.

- CARRIGAN, W. J.; NASR-EL-DIN, H. A.; AL-SHARIDI, S. H.; CLARK, I. D. (1997). Geochemical characterization of injected and produced water from Paleozoic oil reservoirs in central Saudi Arabia: Proceedings of the International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, February 18–21, Society of Petroleum Engineers Paper 37270, 591–600.
- CESCON, L. D. S.; QUARTARONE, P.; RIBEIRO, S. P. D. S.; NASCIMENTO, R. S. V. (2018). Cationic starch derivatives as reactive shale inhibitors for water-based drilling fluids. *Journal of applied polymer science*, 135(33), 46621. <https://doi.org/10.1002/app.46621>
- CHANG, X., WANG, Y., XU, Y., CUI, J.; WANG, T. (2018). On the changes of polycyclic aromatic compounds in waterflooded oil and their implications for geochemical interpretation. *Org Geochem* 120: 56-74.
- CHANG, X.; WANG, G.; GUO, H.; CUI, J.; WANG, T. (2016). A case study of crude oil alteration in a clastic reservoir by waterflooding. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, Elsevier, 146, 380-391.
- CHANG, X.; WANG, M.; GUO, H.; CHEN, Q.; DUAN, Y. (2009). Dynamic variations of oil compositions during the course of waterflood development. *J. China Univ. Min. Technol.* 38, 373–379 (in Chinese).
- CHEN, J.; PHILP, R.; FU, J.; SHENG, G. A. (1994). Geochemical study of primary oil migration in biyang basin, china. *Journal of Southeast Asian Earth Sciences*, Elsevier, 9(3), 207–220.
- CHEN, S. -Y.; KAUFMAN, Y.; KRISTIANSEN, K.; SEO, D.; SCHRADER, A. M.; ALOTAIBI, M. B.; DOBBS, H. A.; CADIROV, N. A.; BOLES, J. R.; AYIRALA, S. C. (2017). Effects of salinity on oil recovery (the “Dilution Effect”): Experimental and theoretical studies of crude oil/brine/carbonate surface restructuring and associated physicochemical interactions. *Energy & Fuels*, 31 (9), 8925–8941.
- CHEN, Y.; XIE, Q.; SARI, A.; BRADY, P. V.; SAEEDI, A. (2018). Oil/water/rock wettability: influencing factors and implications for low salinity water flooding in carbonate reservoirs. *Fuel*, 215, 171-177. doi: 10.1016/j.fuel.2017.10.031.
- CHEN, Y., ZHU, Q., CHEN (2000). The change of crude oil components in different production stages. *Acta Sedimentol. Sin.* 20, 169–173, in Chinese.
- CORILO, Y. E. (2011). *Petroleômica por espectrometria de massas de altíssima resolução e exatidão: informação química precisa e seletiva através de novas estratégias de*

processamento e visualização de dados. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, p. 27.

CUI, J.; ZHU, R. H. U. J. (2014). Identification and geochemical significance of polarized macromolecular compounds in lacustrine and marine oils. *Chin J Geochem* 33: 431-438.

CUIEC, L. (1984). *Rock/Crude-Oil Interactions and Wettability: An Attempt to Understand*.

DAKE, L. P. (1978). *Fundamentals of Reservoir Engineering*. Developments in Petroleum Science 8. Elsevier Science B.V.

DeHEMPTINNE, J.-C., PEUMERY, R., RUFFIER-MERARY, V., MORACCHINI, G., NAIGLIN, J., CARPENTIER, B., OUDIN, J. L., CONNAN, J. (2001). Compositional changes resulting from the water-washing of a petroleum fluid. *J. Pet. Sci. Eng.* 29, 39–51.

DELGADO, J. G. (2006). *Asfaltenos: composición, agregación, precipitación*. Laboratorio de formulación, interfases reología y procesos. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Mérida-Venezuela. Cuaderno FIRP S369-A.

DONALDSON, E. D.; CHILINGARIAN, G. V.; YEN, T. F. (1989). *Microbial Enhanced Oil Recovery*. Amsterdam. Elsevier.

DROMGOOLE, P.; SPEERS, R. (1997). Geoscore; a method for quantifying uncertainty in field reserve estimates: *Petroleum Geoscience*, 3(1), 1–12, doi:10.1144/petgeo.3.1.1.

DRUSHEL, H. V.; SOMMERS, A. L. (1966). Isolation and Identification of Nitrogen Compounds in Petroleum. Division of Petroleum Chemistry, 149th Meeting ACS, Detroit.

EL-HOSHOUDY, A. N.; DESOUKY, S. E. M.; ELKADY, M. Y.; AL-SABAGH, A. M.; BETIHA, M.A.; MAHMOUD, S. (2017). Hydrophobically associated polymers for wettability alteration and enhanced oil recovery – Article review. *Egypt. J. Pet.* 26, 757–762. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.10.008>.

ENGLAND, W. A. (1990). The organic geochemistry of petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry*, 16(1-3), 415-425.

ERZUAH, S.; FJELDE, I.; OMEKEH, A. V. (2019). Wettability Estimation Using SurfaceComplexation Simulations. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, Paper SPE 185767.

FATHI, S. J; AUSTAD, T.; STRAND, S. (2010). “Smart Water” as a Wettability Modifier in Chalk: The Effect of Salinity and Ionic Composition. *Energy Fuels*; 24 (4), 2514–9.

FENN, J. B.; MANN, M.; MENG, C. K.; WONG, S. F.; WHITEHOUSE, C. M. (1989) Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules. *Science*, 246, 64-71.

FERNANDEZ, R. O.; SANTOS, A. J. (2017). Superintendência de Definição de Blocos SDB. ANP, Brasil, 14º rodada de licitações.

FOGDEN, A. (2011). Effect of Water Salinity and pH on the Wettability of a Model Substrate: *Energy & Fuels*, 25(11), 5113–5125, doi:10.1021/ef200920s.

FU, J.; QIAO, R.; ZHU, L.; ZHU, W.; HAO, S. (2013). Application of a novel cationic starch in enhanced oil recovery and its adsorption Properties. *Korean J. Chem. Eng.*, 30(1), 82-86. doi: 10.1007/s11814-012-0147-4.

GAO, M. L.; LI, Q.; WANG, J. S.; XU, H. J. (2003). A Study on Adsorption of Molecular Deposition Filming Flooding Agent MD-1 on and Wettability Change of Oily sand. *Oilfield Chem.*, 20, 70.

GOMES, J. C.; GEIGER, S.; ARNOLD, D. P. (2019). An Open Access Carbonate Reservoir Benchmarking Study for Reservoir Characterisation, Uncertainty Quantification & History Matching. SPE Reservoir Characterisation and Simulation Conference and Exhibition held in Abu Dhabi, UAE, 17-19.

GREEN, D. W.; WILLHITE, G. P. (1998a). Enhanced Oil Recovery. SPE textbook series: Richardson, Texas, Society of Petroleum Engineers, 545.

GRUBER, L. D. A.; DAMASCENO, F. C.; CARAMÃO, E. B.; JACQUES, R. A. (2012). Ácidos Naftênicos no Petróleo. *Química Nova*, 35(7), 1423- 1433.

GUO, J.; CHEN, J.; Li, F.; DUAN, W.; WANG, Y. (2007). Influence of water washing on crude oils during water flooding. *Geochimica* 36, 215–221 (in Chinese).

HALPERN, H. (1995). Development and application of light hydrocarbon based star diagrams. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 79, 801-815.

HAMMAMI, A.; FERWORN, K.; NIGHSWANDER, J. (1998). Asphaltenic Crude Oil Characterization: An Experimental Investigation of Effect of Resins on the Stability of Asphaltenes. *Pet. Sci. Technol.* 16(3-4), 227-249.

HAN, Y.; POETZ, S.; MAHLSTEDT, N.; KARGER, C.; HORSFIELD, B. (2018^a). Fractionation and origin of NyOx and Ox compounds in the Barnett Shale sequence of the Marathon 1 Mesquite well, Texas. *Mar and Petrol Geology* 97, 517-524.

HEINZE, T.; HAACK, V.; RENSING, S. (2004). Starch derivatives of high degree of functionalization. 7. Preparation of Cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride starches. *Starch/Stärke*. 56, 288-296. doi: 10.1002/star.200300243.

HEMMINGSSEN, P. V.; KIM, S. H. E.; PETERSEN, R. P.; RODGERS, J.; SJÖBLOM; MARSHALL, A. G. (2006). Structural Characterization and Interfacial Behavior Of Acidic.

HOPKINS, P. A.; STRAND, S.; PUNTERVOLD, T.; AUSTAD, T.; DIZAJ, S. R.; WALDELAND, J. O.; SIMONSEN, J. C. J. (2016). *Pet. Sci. Eng.*, 147, 381–387.

HOSSEINZADE K., H.; BALTZERSEN, I.; NOURANI, E. M.; STENSEN, J. A.; TORSÆTER, O.; HADIA, N. (2016). EOR by Low Salinity Water and Surfactant at Low Concentration: Impact of Injection and in Situ Brine Composition: *Energy & Fuels*, 30(4), 2705–2713, doi:10.1021/acs.energyfuels.5b02899.

HUGHES, W. B.; HOLBA, A. G.; DZOU, L. I. P. (1995). The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3581–3598.

HUGHEY, C. A.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G.; QIAN, K.; ROBBINS, W. K. (2002). Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 33, 743–759.

JACKSON, M. D.; AL-MAHROUQI, D.; VINOGRADOV, J. (2016b). Zeta Potential in Oil-Water-Carbonate Systems and Its Impact on Oil Recovery during Controlled Salinity Waterflooding. *Scientific reports*, 6, 37363.

JACKSON, M. D.; VINOGRADOV, J.; HAMON, G.; CHAMEROIS, M. (2016a). Evidence, Mechanisms and Improved Understanding of Controlled Salinity Waterflooding Part 1: Sandstones. *Fuel* 185, 772-793.

JOSHI, S. J.; GEETHA, S. J.; DESAI, A. J. (2015). Characterization and application of biosurfactant produced by *Bacillus licheniformis* R2. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 177, 346–361. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s12010-015-1746-4>.

KAMAL, M. S.; ADEWUNMI, A. A.; SULTAN, A. S.; AL-HAMAD, M. F.; MEHMOOD, U. (2017). Recent Advances in Nanoparticles Enhanced Oil Recovery: Rheology, Interfacial Tension, Oil Recovery, and Wettability Alteration. *J. Nanomater.* doi: <https://doi.org/10.1155/2017/2473175>.

KAMAL, M. S.; HUSSAIN, S. M.; FOGANG, L. T. (2019). Role of ionic headgroups on the thermal, rheological, and foaming properties of novel betaine-based polyoxyethylene zwitterionic surfactants for enhanced oil recovery. *Process* doi: <http://dx.doi.org/10.3390/pr7120908>.

KAMINSKI, M. et al. (2005). High-Performance liquid chromatography in group-type separation and technical or process analytics of petroleum products. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 35(3), 193-216, ISSN 1040-8347.

KAMINSKY, R.; RADKE, C. J. (1997). Asphaltenes, Water Films, and Wettability Reversal. *SPE Journal*, 2(04), 485-493. doi:10.2118/39087-PA Buckley, J. S., Liu, Y., & Monsterleet, S.

KARATAYEV, M.; MOVKEBAYEVA, G.; BIMAGAMBETOVA, Z. (2019). In: Mouraviev, N., Koulouri, A. (Eds.), *Increasing Utilisation of Renewable Energy Sources: Comparative Analysis of Scenarios Until 2050 BT - Energy Security: Policy Challenges and Solutions for Resource Efficiency*. Springer International Publishing, Cham, 37–68. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-01033-1_3.

KAREEM, R.; MOHAMMED, A. (2017). Nano Geochemistry of Low Salinity Enhanced Oil

KARNANDA, W.; BENZAGOUTA, M. S.; ALQURAIISHI, A.; AMRO, M. M. (2012). Effect of temperature, pressure, salinity, and surfactant concentration on IFT for surfactante flooding optimization: *Arabian Journal of Geosciences*, 6(9), 3535–3544, doi:10.1007/s12517-012-0605-7.

KAUFMAN, R. L.; AHMED, A. S.; ELSINGER, R. J. (1990), Gas chromatography as a development and production tool for fingerprinting oils from individual reservoirs: Applications in the Gulf of Mexico, in D. Schumaker and B. F. Perkins, eds.: *Proceedings of the 9th Annual Research Conference of the SEPM*, October 1, New Orleans, 263–282.

KIM, S.; STANFORD, L. A; RODGERS, R. P; MARSHALL, A. G.; WALTERS, C. C.; QIAN, K.; WENGER, L. M; MANKIEWICZ, P. (2005). Microbial alteration of the acidic and neutral polar NSO compounds revealed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Org Geochem* 36, 1117-1134.

KLEIN, G. C., ANGSTRÄM, A.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. (2006a). Use of Saturates/Aromatics/Resins/Asphaltenes (SARA) fractionation to determine matrix effects in crude oil analysis by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 20, 668-672.

KROOSS, B. M.; BROTHERS, L.; ENGEL, M. H. (1995). *Geochromatografy in Petroleum Migration: a Review* Petroleum Migration Geological Society, Special Publication no 59.

KROSS, B. M.; BROTHERS, L.; ENGEL, M. H. (1991). *Geochromatography in petroleum migration: a review*. Geological Society, Special Publications, 59, 149–163.

KRUGE, A. M. (2000). Determination of thermal maturity and organic matter type by principal components analysis of the distributions of polycyclic aromatic compounds. *International Journal of Coal Geology* 43, 27–51.

KUMAR, K.; DAO, E.; MOHANTY, K. K. (2005). AFM study of mineral wettability with reservoir oils: *Journal of Colloid and Interface Science*, 289(1), 206–217, doi:10.1016/j.jcis.2005.03.030.

KUO, L. (1994). An experimental study of crude oil alteration in reservoir rocks by water washing. *Org. Geochem* 21, 465–479.

KUO, W.-Y.; LAI, H.-M. (2007). Changes of property and morphology of cationic corn starches. *Carbohydrate Polymers*, 69, 544-553, doi: 10.1016/j.carbpol.2007.01.012.

LAFARGUE, E.; BARKER, C. (1988). Effect of water washing on crude oil compositions. *AAPG Bull.*72, 263–276.

LARTER S. R.; APLIN, A. C.; CORBETT, P. W. M.; NEIL, E.; HERIOT-WATT, U., CHEN, M.; TAYLOR, P. N. (1997). Reservoir Geochemistry: A link Between Reservoir Geology and Engineering. SPE Reservoir Engineering, SPE-28849-PA

LARTER, S. R.; APLIN, A. C. (1995). Reservoir geochemistry: methods, applications and opportunities. In: J. M. Cubitt e W.A. England (eds). *The Geochemistry of Reservoirs*. Geological Society Special Publications 86, 5-32.

LARTER, S. R.; BOWLER, B. F. J.; CHEN, M.; Li, M.; BRINCAT, D.; BENNETT, B.; NOKE, K.; DONOHOE, P.; SIMMONS, D.; KOHNEN, M.; ALLAN, J.; TELNAES, N.; HORSTAD, I. (1996). Molecular indicators of secondary oil migration distances, *Nature*, 383, 593.

LARTER, S. R.; WILHELMS, A.; ERDMANN, M.; ZWACH, C.; APLIN, A. (2000). Biodegradation rates assessed geologically in a heavy oilfield – implications for a deep, slow (Largo) biosphere. *The Millennium Geoscience Summit*.

LEBEDEVA, E., SENDEN, J., T, KNACKSTEDT, M., MORROW, N. (2009). Improved Oil Recovery from Tensleep Sandstone – Studies of Brine-Rock Interactions by Micro-CT and AFM.

LEON, V. (2000). Composición y Estructura de un Crudo Pesado. *Codicic*, 2, 36-45.

LESLIE, T.; XIAO, H.; DONG, M. (2005). Tailor-modified starch/cyclodextrin-based polymers for use in tertiary oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 46(4), 225–232. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2005.01.003>.

LI, M., WANG, T.G., LILLIS, P.G., WANG, C., SHI, S. (2012^a). The significance of 24norcholestanes, triaromatic steroids and dinosteroids in oils and Cambrian- Ordovician source rocks from the cratonic region of the Tarim Basin, NW China.

LI, S.; LIU, Y.; XUE, L.; YANG, L.; YUAN, Z. (2022). A molecular insight into the effect of key ions on the detachment of crude oil from calcite surface: Implication for low salinity water flooding in carbonate reservoirs *Journal of Petroleum Science and Engineering* 208, 109562.

LIMA, M. B. (2016). *Dissertação de Mestrado: Efeito do Íon Sulfato na Injeção de Água de Salinidade Projetada em Carbonatos*. Universidade Estadual de Campinas.

LIU, P.; LI, M.; JIANG, Q.; CAO, T.; SUN, Y. (2015). Effect of secondary oil migration distance on composition of acidic NSO compounds in crude oils determined by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Org Geochem* 78, 23-31.

LIU, W. M.; LIAO, Y. H.; SHI, Q.; HSU, C. S.; JIANG, B.; PENG, P. A. (2018). Origin of polar organic sulfur compounds in immature crude oils revealed by ESI FT-ICR MS. *Org. Geochem.* 121, 36–47.

LIU, X.; LI, Y.; FENG, Z. (2000). The compositional change feature of petroleum from different recovery stages in simulated experiment. *Acta Sedimentologica Sinica* 18 (20), 324– 326 (in Chinese).

LIU, Y.; YAO, W.; WANG, G.; WANG, Y.; MOITA, A. S.; HAN, Z.; REN, L. (2016). Reversibly switchable wettability on aluminum alloy substrate corresponding to different Ph droplet and its corrosion resistance: *Chemical Engineering Journal*, 303, 565– 574, doi:10.1016/j.cej.2016.06.038.

LOPES, J. P., ALVES, I. V., de SOUZA, F., DUBOIS, D. S., GUZZO, J. V. P., VIEIRA, A. J. M., FERREIRA, A. A., SILVA, M. I. O., FILHO, J. S. A. C., RIOS, V. S. (2023). Reservoir Geochemistry 4d: The Use Of Fingerprinting As A Way To Monitor Wag Efficiency. In: *Anais XVI Latin American Congress on Organic Geochemistry*.

LOPES, J. P.; RANGEL, M. D.; MORAIS, E. T.; AGUIAR, H. G. M. (2008). Geoquímica de Reservatórios. *Revista Brasileira de Geociências*, 38 (1 - suplemento), 03-18.

LÓPEZ, O. V.; CASTILLO, L. A.; NINAGO, M. D.; CIOLINO, A. E.; VILLAR, M. A. (2017). Modified ´ starches used as additives in enhanced oil recovery (EOR). In S. Goyanes, & N. D'Accorso (Eds.), *Industrial applications of renewable biomass product*, 227–248. Cham: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-61288-1_9.

MADSEN, L.; FABRICIUS, I. L. (1998). Adsorption of Carboxylic Acids on Reservoir Minerals From Organic and Aqueous Phase. *SPE Res. Eval. Eng.*, 1, 47–51.

MAHANI, H.; KEYA, A. L.; BERG, S.; BARTELS, W. B.; NASRALLA, R.; ROSSEN, W. R. (2015). Insights into the mechanism of wettability alteration by low-salinity flooding (LSF) in carbonates, *Energy Fuel*. 29, 1352-1367.

MAHANI, H.; KEYA, A. L.; BERG, S.; NASRALLA, R. (2017). Electrokinetics of carbonate/brine interface in low-salinity waterflooding: effect of brine salinity, composition, rock type, and pH on z-potential and a surface-complexation model, *SPE J.* 22, 53-68.

MAHLSTEDT, N.; HORSFIELD, B.; WILKES, H.; POETZ, S. (2016). Tracing the Impact of Fluid Retention on Bulk Petroleum Properties Using Nitrogen-Containing Compounds. *Energy Fuel* 30, 6290-6305.

MARSHALL, A. G.; RODGERS, P. R. (2004). *Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis*. *Acc. Chem. Res.*, 37, 53–59.

MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. (2008). *Petroleomics: Chemistry of the underworld*. *PNAS*, 105(47), 18090-18095.

MARTIN, J. C. (1959). *The Effects of Clay on the Displacement of Heavy Oil by Water*: Society of Petroleum Engineers, doi:10.2118/1411-G.

MARTINS, L. L.; PUDENZ, M. A.; DA CRUZ, G. F.; NASCIMENTO, H. D. L.; EBERLIN, M. N. (2017). Assessing Biodegradation of Brazilian Crude Oils via Characteristic Profiles of O1 and O2 Compound Classes: *Petroleomics by Negative-Ion Mode Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*. *Energy & Fuel* 31, 6649-6657.

MARTINS, L. L.; SCHULZ, H. M.; NOAH, M.; POETZ, S.; RIBEIRO, H. J. P. S.; DA CRUZ, G. F. (2021). New paleoenvironmental proxies for the Irati black shales (Paraná Basin, Brazil) based on acidic NSO compounds revealed by ultra-high resolution mass spectrometry. *Org Geochem* 151, 104152.

MASSARWEH, O.; ABUSHAIKHA, A. S. (2020). The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances. *Energy Reports* 6, 3150–3178.

McGUIRE, P. L.; CHATHAM, J. R.; PASKVAN, F. K.; SOMMER, D. M.; CARINI, F. H. (2005). *Low Salinity Oil Recovery: An Exciting New EOR Opportunity for Alaska & North Slope*: Society of Petroleum Engineers, doi:10.2118/93903-MS.

MCKINNEY, D.; BLAND, K. (2003). Time lapse geochemistry at the Ursa field: A surveillance tool for understanding complex, heterogeneous reservoir fluids (abs.): 21st International Meeting on Organic Geochemistry, Krakow, Poland, I/96.

MEZZOMO, C. C. (2000). Otimização de Estratégia de Recuperação para um Campo de Petróleo. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Jan. Dissertação (Mestrado).

MILKOV, A. V., GOEBEL, E., DZOU, L., FISHER, D. A., KUTCH, A., MCCASLIN, N., BERGMAN, D. F. (2007). Compartmentalization and time-lapse geochemical reservoir surveillance of the Horn Mountain oil field, deep-water Gulf of Mexico. *AAPG Bulletin*, v. 91(6), 847–876.

MORADI, M.; TOPCHIY, E.; LEHMANN, T. E.; ALVARADO, V. (2013). Impact of ionic strength on partitioning of naphthenic acids in water–crude oil systems – Determination through high-field NMR spectroscopy: *Fuel*, 112, 236–248, doi:10.1016/j.fuel.2013.05.024.

MORROW, N. R. (1990). Wettability and Its Effect on Oil Recovery: *Journal of Petroleum*.

MUGGERIDGE, A.; COCKIN, A.; WEBB, K.; FRAMPTON H.; COLLINS, I.; MOULDS, T.; SALINO, P. (2014). Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits: *Phil. Trans. R. Soc. A*, 372(2006), 20120320, doi:10.1098/rsta.2012.0320.

MURGICH J. A.; STRAUSZ, J. O. (1999). Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from Athabasca Oil Sand. *Energy & Fuels*, 13(2), 278–286.

MURGICH, J. R.; ARAY, J. Y. (1996). Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. *Energy & Fuels*, 10(1), 68–76.

MURTY, C. R. K.; ZUBARI, H. K.; BEEUNAS, M. A.; MCCAFFREY, M. (2005). Fluid transfer mechanism using geochemistry in shallow oil zones of Bahrain field: Proceedings of the 14th Society of Petroleum Engineers Middle East Oil and Gas Show and Conference, Bahrain International Exhibition Centre, Bahrain, March 12–15, SPE Paper 93465, 1–6.

NASCIMENTO, J. S. (2012). Fracionamento de petróleo brasileiro da região do pré-sal por cromatografia líquida preparativa: isolamento e caracterização da fração de ácidos naftênicos. p. 93. Dissertação (Mestrado em Engenharia de processos). Universidade Tiradentes, Aracaju.

NIYONSABA E., MANHEIM, J. M.; YERABOLU, R.; KENTTAMAA, H. I. (2019). Recent Advances in Petroleum Analysis by Mass Spectrometry. *Anal Chem* 91, 156–177.

NOYAU, A.; CHAVAGNAC, P.; TEGELAAR, E. W.; DAUGAS, F. (1997). Reservoir characterization applying geochemical techniques: Case study from Yemen: Proceedings

of the 1997 Middle East Oil Show, Bahrain, March 15– 18, Society of Petroleum Engineers Paper 37703, 281–290.

OLDENBURG, T. B. P.; BROWN, M.; HSIEH, B.; LARTER, S. (2011). Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry – the analytical tool for heavy oil and bitumen characterization. CSP CSEG SWLS Convention.

OLDENBURG, T. B. P.; JONES, M.; HUANG, H.; BENNETT, B.; SHAFIEE, N. S; HEAD, I.; LARTER S. R. (2017). The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface – Part 4. Destruction and production of high molecular weight non-hydrocarbon species and destruction of aromatic hydrocarbons during progressive in-reservoir biodegradation. *Org Geochem* 114, 57-80.

OLDENBURG, T. B. P; BROWN, M.; BENNETT, B.; LARTER, S. R. (2014). The impact of thermal maturity level on the composition of crude oils, assessed using ultra-high resolution mass spectrometry. *Org Geochem* 75, 151-168.

PALMER, S. E. (1984). Effect of water washing on C15p hydrocarbon fraction of crude oils from North West Palawan, Philippines. *AAPG Bull.* 68, 137–149.

PALMER, S. E. (1993). Effect of Biodegradation and Water Washing on Crude Oil Composition. In: Engel M.H., Macko S.A. (eds) *Organic Geochemistry. Topics in Geobiology*, vol 11. Springer, Boston, MA.

PAN, C.; FENG, J.; TIAN, Y.; YU, L.; LUO, X.; SHENG, G.; FU, J. (2005). Interaction of oil components and clay minerals in reservoir sandstones. *Organic Geochemistry*, 36, 633–634.

PAN, C.; GENG, A.; LIAO, Z.; XIONG, Y.; FU, J.; SHENG, G. (2002). Geochemical characterization of free versus asphaltene–sorbed hydrocarbons in crude oils: implications for migration–related compositional fractionations. *Marine and Petroleum Geology*, 19, 619–632.

PAUCHARD, V.; BLOM, J. S. J. O.; KOKAL, S.; BOURIAT, P.; DICHARRY, C.; MULLER, H.; AL-HAJJI, A. (2009). Role of Naphthenic Acids in Emulsion Tightness for a Low-TotalAcid-Number (TAN)/High-Asphaltenes Oil. *Energy & Fuels*, 23, 1269-1279.

PEREIRA, R. C. L. (2013). *Petroleômica: caracterização de petróleos nacionais por espectrometria de massas de altíssima resolução: o que os compostos ácidos podem revelar sobre o petróleo*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, Campinas, São Paulo.

PEREIRA, R. C. L.; CARVALHO, R. M.; COUTO, B. C.; OLIVEIRA, M. C. K.; EBERLIN, M. N.; VAZ, B. G. (2014). Waxy Crude Oil Emulsion Gel: Chemical Characterization of Emulsified Phase Extract Components. *Energy & Fuels*.

PETERS, K. E., FOWLER, M. G. (2002). Applications of petroleum geochem Leythaeuser, D., Rückheim, J. (1989). Heterogeneity of oil composition within a reservoir as a reflection of accumulation history. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2119–2123.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. (2005). *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, vol. 1, 2nd Ed, Cambridge University Press.

PETERS, K. E; MOLDOWAN, J. M. (1991). Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Org Geochem* 17, 47-61.

PIÑEREZ-TORRIJOS, I. D.; MAMONOV, A.; PUNTERVOLD, T.; STRAND, S. (2020). The role of polar organic components in dynamic crude oil adsorption on sandstones and carbonates. *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro* 10 (2), 5-16.

POETZ, S.; HORSFIELD, B.; WILKES, H. (2014). Maturity-driven generation and transformation of acidic compounds in the organic-rich Posidonia shale as revealed by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuel* 28, 4877-4888.

PRICE, L. C. (1976). Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 60, 213–244.

PUNTERVOLD, T.; MAMONOV, A.; TORRIJOS, I. D. P.; STRAND, S. (2021). Adsorption of Crude Oil Components onto Carbonate and Sandstone Outcrop Rocks and Its Effect on Wettability. *Energy & Fuels*, 35, 5738–5747.

QIAO, R.; ZHU, W. (2010). Evaluation of modified cationic starch for impeding polymer channeling and in-depth profile control after polymer flooding. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(2), 278-282. doi: 10.1016/j.jiec.2009.09.070.

QUEIROZ, G. O. (2006). *Otimização da Injeção Cíclica de Vapor em Reservatórios de Óleo Pesado*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

- RADKE, M.; VRIEND, S.P.; RAMANAMPISOA, L.R. (2000). Alkyldibenzofurans in terrestrial rocks: influence of organic facies and maturation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 275–286.
- RANGEL, M. D. (2003). Geoquímica de Reservatório aplicada aos Campos de Fazenda São Rafael e Fazenda Santa Luzia, Bacia do Espírito Santos, Brasil. Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 297.
- REEDER, R. J. (1983). Ed. Carbonates: Mineralogy and Chemistry (Reviews in Mineralogy, Volume 11). Washington, DC (Mineral Society of America).
- REZAEI, K. A. G.; DENOYEL, R.; HAMOUDA, A. A. J. (2006). *Colloid Interface Sci*, 297, 470–479.
- ROBB, D. B.; COVEY, T. R.; BRUINS, A. P. (2000). Atmospheric Pressure Photoionization: An Ionization Method for Liquid Chromatography- Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 72(15), 3653-3659.
- ROCHA, C. L. (2005). Análise de Fronteiras de Reservatório de Petróleo através de Geoquímica de Superfície e Mineração de Dados. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ.
- ROCHA, Y. S; PEREIRA, R. C. L.; MENDONÇA FILHO, J. G. (2019). Geochemical assessment of oils from the Mero Field, Santos Basin, Brazil. *Org Geochem* 130, 1-3.
- ROCHA, Y. S; PEREIRA, R. C. L; MENDONÇA FILHO, J. G. (2018). Geochemical characterization of lacustrine and marine oils from off-shore Brazilian sedimentary basins using negative-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (ESI FTICR-MS). *Org Geochem* 124, 29-45.
- RODGERS, R. P.; SCHAUB. T. M.; MARSHALL, A. G. (2005). *Petroleomics: MS Returns to Its Roots*. American Chemical Society. Florida State University.
- ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. (2006). *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*. Editora Interciência, Rio de Janeiro.
- SANTOS, L. C.; DACRUZ, G. F.; ÁVILA, B. M. F; PEREIRA, V. B.; AZEVEDO, D. A. (2018). Exploratory analysis of Campos basin crude oil via geochemical parameters by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 32 (10), 10321-10332.

SHAH, A.; FISHWICK, R.; WOOD, J.; LEEKE, G.; RIGBY, S.; GREAVES, M. (2010b). A review of novel techniques for heavy oil and bitumen extraction and upgrading. *Energy & Environmental Science*, 3, 700.

SHARMA, H. (2016). Study of Geochemical Interactions during Chemical EOR processes. Thesis for Doctorate Indian Institute of Technology Kanpur.

SHARMA, M. M.; FILOCO, P. R. (2000). Effect of Brine Salinity and Crude-Oil Properties on Oil Recovery and Residual Saturations: *SPE Journal*, 5(3), 293–300, doi:10.2118/65402-PA.

SHENG, J. (2010). *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice*. Elsevier.

SHI, Q.; ZHAO, S.; XU, Z.; CHUNG, K. H.; ZHANG, Y.; XU, C. (2010). Distribution of acids and neutral nitrogen compounds in a Chinese crude oil and its fractions: characterized by negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuel* 24, 4005-4011.

SHI, S., WANG, Y., WANG, L., JIN, Y., WANG, T., WANG, J. (2015). Potential of spontaneous emulsification flooding for enhancing oil recovery in high-temperature and high-salinity oil reservoir. *J. Dispers. Sci. Technol.* 36, 660–669. <http://dx.doi.org/10.1080/01932691.2014.905954>.

SLENTZ, L. W. (1981). Geochemistry of reservoir fluids as unique approach to optimum reservoir management. In: *SPE, Middle East Oil Technical Conference, Manama, Bahrain*, Paper No. 9582, 37-51. Society of Petroleum Engineers, doi:10.2118/83982-MS.

SODRÉ, L. G. P.; MARTINS, L. L.; DE ARAÚJO, L. L. G. C.; FRANCO, D. M. M.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W.; MERZEL, V. M.; DA CRUZ, G. F. (2022). Implications of microbial enhanced oil recovery and waterflooding for geochemical interpretation of recovered oils. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 94(Suppl. 3): e20211433 doi10.1590/00013765202220211433.

SPEIGHT, J. G. (1996). The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations. *3rd International Symposium on Evaluation of Reservoir Wettability and Its Effect on Oil Recovery, Laramie, Wyoming*, 55–58.

SPEIGHT, J. G. (2006). *Chemistry and Technology of Petroleum*, 4th ed. Hoboken: Taylor and Francis, 984.

STODDART, D. P.; HALL, P.; LARTER, S. R.; BRASHER, J.; BJOROY, M. (1995). The reservoir geochemistry of the Eldfisk Field, Norwegian North Sea. In: Cubitt, J.M., England,

W.A. (Eds.), *The Geochemistry of Reservoirs*, vol. 86. Geological Society Special Publication, London, 257– 281.

STRAND, S.; HØGNESEN, E. J.; AUSTAD, T. (2006). Wettability alteration of carbonates -effects of potential determining ions (Ca^{2+} and SO_4^{2-}) and temperature. *Colloid. Surface.*, 275, 1-10.

STRAND, S.; HOGNESEN, E. J.; AUSTAD, T. (2006). Wettability alteration of carbonates effects of potential determining ions (Ca^{2+} and SO_4^{2-}) and temperature, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 275 (2006) 1e10.

TANG, G. Q. (1998). *Brine Composition and Waterflood Recovery for Selected Crude Oil/brine/rock Systems*: University of Wyoming, 215.

TANG, Y., WANG, R., ZHANG, D., LIU, X., LI, H., XU, T., ZHANG, Y., ZHANG, C., HUANG, Y., WANG, T. (2022). Carbazoles in Oils, and Their Application in Identifying Oil Filling Pathways in Eocene Syn-Rift Fault Blocks in the Dongpu Depression, Bohai Bay Basin, East China. *ACS Omega*, 7, 8103–8114.

TENG, S. T.; WILLIAMS, A. D.; URDAL, K. (1994). Detailed Hydrocarbon Analysis of Gasoline by GC-MS (SI-PIONA). *Journal of High Resolution Chromatography*, 17, 469-475.

TERÄVÄINEN, M. J.; PAKARINEN, J. M. H.; WICKSTRÖM, K.; VAINIOTALO, P. (2007). Comparison of the composition of Russian and North Sea crude oils and their eight distillation fractions studied by negative-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: The effect of suppression. *Energy & Fuels*, 21, 266-273.

TERRA, L. A.; FILGUEIRAS, P. R.; TOSE, L. V.; ROMÃO, W.; DE CASTRO, E. V. R.; DE OLIVEIRA, L. M. S. L.; DIAS, J. C. M.; VAZ, B. G.; POPPI, R. J. (2015). Laser desorption ionization FT-ICR mass spectrometry and CARSPLS for predicting basic nitrogen and aromatics contents in crude oils. *Fuel*, 160(15), 274-281.

TERRY, R. E. (2001). Enhanced Oil Recovery, In *Encyclopedia of Physical Science and Technology 3rd Edition*, vol 18, Academic Press, 503-518. Their Interrelation: Society of Petroleum Engineers, doi:10.2118/13211-MS.

THOMAS, B. G.; A. ILIYAS, T. E.; JOHANSEN, K.; HAWBOLDT, F. (2010). Towards Sustainable and Environmentally Friendly Enhanced Oil Recovery in Offshore Newfoundland, Canada: Offshore Technology Conference, doi:10.4043/20385-MS.

- THOMAS, J. E.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; FILHO, C. V.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; FILHO, J. E. S.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; THOMAS, S. (2008). Enhanced Oil Recovery – An Overview. *Oil & Gas Science Technology, Rev. IFP*, 63(1), 9-19. Institut Français du Pétrole.
- TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. (1982). Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration México. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Tomos 1 y 2.
- TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. (1978). *Petroleum Formation and Occurrence*. 2nd Ed. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg New York.
- TOOLE, S. T.; GRIST, D. M. (2003). Oil and Gas Recovery Behaviour in the UKCS Basins.
- TRINDADE, L. A. F. (1992). "Geochemical Assessment of Petroleum Migration.
- TRINDADE, L. A.; BRASSELL, S. C. (1992). Geochemical assessment of petroleum migration phenomena on a regional scale: case studies from Brazilian marginal basins. *Organic geochemistry, Elsevier*, 19(1), 13–27.
- TVERDAL, T. F. (2013). The Effect of Salinity on Surfactant Flooding: A Literature Review and an Experimental Study: 126. Universidade de Stanford, USA.
- URDININEA, R. S. A. (2010). Métodos indiretos de prospecção. <www.ebah.com.br/content/ABAAAkSQAI/etapas-prospeccao-geofisica>.
- VAN AARSEN, B.G.K., BASTOW, T.P., ALEXANDER, R., KAGI, R.I. (1999). Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry* 30, 1213–1227.
- VAZ, B. G. (2011). *Petroquímica por FT ICR-MS: desvendando a composição de polares do petróleo e derivados*. Tese de Doutorado, Departamento Química Orgânica, Unicamp. Campinas, São Paulo.
- VAZ, B. G.; SILVA, R. C.; KLITZKE, C. F.; SIMAS, R. C.; NASCIMENTO, H. D. L.; PEREIRA, R. C. L.; GARCIA, D. F.; EBERLIN, M. N.; AZEVEDO, D. A. (2013). Assessing biodegradation in the Llanos Orientales crude oils by electrospray ionization ultrahigh resolution and accuracy Fourier transform mass spectrometry and chemometric analysis. *Energy & Fuel* 27: 1277-1284.
- VENKATARAMAN, A. (2014). Gibbs free energy minimization for flow in porous media. PhD Dissertation, The University of Texas at Austin.
- WAN Z, LI S, PANG X, DONG Y, WANG Z, CHEN X, MENG X & SHI Q. (2017). Characteristics and geochemical significance of heteroatom compounds in terrestrial oils

by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Org Geochem* 111, 34-55.

WANG, L., WANG, X. (1998). Water solubility of PAH sanddi-region theory. *Sci. China: Chem.* 31, 907–909 (in Chinese).

WANG, Y., ALMUTAIRI, A.L.Z., BEDRIKOVETSKY, P., TIMMS, W.A., PRIVAT, K.L., BHATTACHARYYA, S.K., LE-HUSSAIN, F. (2022a). In-situ fines migration and grains redistribution induced by mineral reactions – implications for clogging during water injection in carbonate aquifers. *J. Hydrol.* 614, 128-533.

WARREN, J. K. (2006). *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*: Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg.

WEISSENBURGER, K. S.; BORBAS, T. (2004). Fluid properties, phase and compartmentalization: Magnolia field case study, deepwater Gulf of Mexico, U.S.A., in J. M. Cubitt, W. A. England, and S. R. Larter, eds., *Understanding petroleum reservoirs: Towards an integrated reservoir engineering*: Geological Society (London) Special Publication 237, 231– 256.

WILLHITE, G. P. (1986). *Waterflooding*, SPE Textbook, v. 3, 326 pp, EUA.

WU, Y.; SHULER, P. J; BLANCO, M.; TANG, Y.; GODDARD, W. A. (2008). An Experimental Study of Wetting Behavior and Surfactant EOR in Carbonates With Model Compounds. *SPE J*; 13:26–34. doi:10.2118/99612-PA.

XIE, Q, BRADY, P.V., POORYOUSEFY, E., ZHOU, D., LIU, Y., SAEEDI, A. (2017). The Low Salinity Effect at High Temperatures. *Fuel*, 200, 419-426.

YANGMING, Z.; HUANXIN, W.; ZULIN, C.; QI, C. (2003). Compositional modification of crude oil during oil recovery. *Journal of Petroleum Science & Engineering* 38, 1-11, Elsevier.

YILDIZ, H. O., MORROW, N. R. (1996). Effect of brine composition on recovery of Moutray crude oil by waterflooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Volume 14, Issues 3– 4, 159-168.

ZHAN, D. L.; FENN, J. B. (2000). Electrospray Mass Spectrometry of Fossil Fuels. *Int. J. Mass Spectrom.* 194, 197-208.

ZHANG Y, SHI Q, LI A, CHUNG KH, ZHAO S & XU C. (2011). Partitioning of Crude Oil Acidic Compounds into Subfractions by Extrography and Identification of Isoprenoidyl Phenols and Tocopherols. *Energy Fuel* 25, 5083-5089.

ZHANG, M., ZHANG, J. (2000). Effect of water washing on hydrocarbon compositions of petroleum sandstone reservoir in Tarim Basin, NW China. *Geochimica* 29, 287–292 (inChinese).

ZHANG, P.; AUSTAD, T. (2006). Wettability and oil recovery from carbonates: effects of temperature and potential determining ions, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 279, 179e187.

ZHANG, P.; TWEHEYO; M. T.; AUSTAD, T. (2007a). Wettability alteration and improved oil recovery by spontaneous imbibition of seawater into chalk: Impact of the potential determining ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , and SO_4^{2-} : *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301(1–3), 199–208, doi:10.1016/j.colsurfa.2006.12.058.

ZHANG, T.; LI, Y.; LI, C.; SUN, S. (2020). Effect of salinity on oil production: review on low salinity waterflooding mechanisms and exploratory study on pipeline scaling, *Oil Gas Sci. Technol.* (2020), <https://doi.org/10.2516/ogst/2020045>.

ZHU, Y.; HOU, L.; LI, S.; YANG, W. (2007). Evaluation method for waterflooded zone with geochemical data: a case study from Xingnan oil field, Daqing, China. *Geochimica* 36, 507–515 (inChinese).

ZHU, Y.; WENG, H.; CHEN, Z. (2003). Compositional modification of crude oil during oil recovery. *J. Pet. Sci. Eng.* 38, 1–11 (inChinese).

ZIEGS, V.; PÖTZ, S.; HORSFIELD, B.; RINNA, J.; HARTWIG, A.; SKEIE, J. E. (2018). Deeper Insights into Oxygen-Containing Compounds of the Mandal Formation. Central Graben, Norway. *Energy & Fuel* 32, 12030-12048.