



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**GISELE JAVORNIK**

**APLICAÇÃO DE NANOFUIDOS NA RECUPERAÇÃO  
AVANÇADA DE PETRÓLEO**

**FLORIANÓPOLIS,  
2013**



**Gisele Javornik**

**APLICAÇÃO DE NANOFLUIDOS NA RECUPERAÇÃO  
AVANÇADA DE PETRÓLEO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>ca</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Coorientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José

**Florianópolis  
2013**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Gisele Javornik

Aplicação de Nanofluidos na Recuperação Avançada de Petróleo / Gisele Javornik ; orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira ; coorientador, Humberto Jorge José . - Florianópolis, SC, 2013.

114 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. nanofluidos. 3. nanopartículas. 4. surfactante aniônico. 5. recuperação avançada de petróleo. I. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira. II. , Humberto Jorge José. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

# APLICAÇÃO DE NANOFLUIDOS NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Por

**Gisele Javornik**

Dissertação julgada para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração de Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>a</sup> Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira  
Orientadora

---

Prof. Dr. Humberto Jorge José  
Co-orientador

---

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado  
Coordenador

## **Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Agenor Furigo Jr.

---

Prof. Dr. Hugo Moreira Soares

---

Prof. Dr. Henry Corseuil

Florianópolis, 30 de setembro de 2013.



**Dedico esta conquista à minha  
mãe Sirlei, ao meu filho  
Guilherme e ao meu querido  
esposo Marco.**





## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu anjo da guarda que esteve presente em todos os momentos.

A professora Regina pela orientação, confiança e oportunidade.

Ao professor Humberto pelas dicas preciosas que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao José Luiz pela ajuda na realização dos experimentos e discussão dos resultados.

Aos membros da banca que aceitaram o convite.

Ao meu esposo Marco pela paciência, companheirismo e amor.

A minha mãe Sirlei pelas orações.

Ao meu filho Guilherme que é a razão da minha vida.

Ao meu irmão Leandro e minha cunhada Eliane pelo apoio e carinho.

Aos colegas do LEMA pela amizade.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.



**“Se tiver que amar, ame hoje.  
Se tiver que sorrir, sorria hoje.  
Se tiver que chorar, chore hoje.  
Pois o importante é viver hoje,  
o ontem já foi e o amanhã  
talvez não venha.”**

**André Luís por Chico Xavier**



## RESUMO

A recuperação avançada de petróleo (EOR) é um desafio para as diversas áreas de pesquisa. A nanotecnologia pode potencialmente alterar os mecanismos e processos de EOR. Neste trabalho é apresentado um estudo experimental utilizando nanofluidos para EOR, baseado em suspensões salinas do surfactante dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS) em diferentes concentrações (3,00 a 46,30 mg / L) contendo 30 mg / L de nanopartículas (NP) de carbonato de cálcio ou dióxido de silício. As características do nanofluido foram avaliadas, visando sua aplicação na recuperação avançada do petróleo, visando a modificação da molhabilidade superficial, da tensão superficial, da viscosidade e da determinação da concentração micelar crítica em meio salino. O valor encontrado para CMC do tensoativo SDBS em água salina foi 46,30 mg/L. Observou-se que tanto as nanopartículas de carbonato de cálcio quanto o dióxido de silício adsorveram o SDBS. O modelo de Langmuir não se ajustou aos dados experimentais e um razoável ajuste ao modelo de Freundlich foi encontrado para a adsorção do SDBS em  $\text{SiO}_2$ , e uma fraca correlação para descrever a adsorção do SDBS em nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$ . Nenhuma mudança significativa na viscosidade da solução de SDBS foi observada com a adição de nanopartículas na concentração de 30 mg/L. Não houve mudança significativa na molhabilidade da solução com a adição de NP. Os ensaios de permeabilidade em uma coluna de leito fixo com meio poroso mostraram que ambas as nanopartículas são parcialmente retidas no escoamento do leito poroso de areia. A adição de nanopartículas de carbonato de cálcio e sílica em solução com surfactante aniônico dodecil benzeno sulfonato de sódio apresentaram efeito significativo para a recuperação avançada de petróleo, atingindo índices de recuperação incremental de 2,70 e 3,72 %, respectivamente.

**Palavras chave:** nanofluidos, nanopartículas, surfactante aniônico, recuperação avançada de petróleo.



## ABSTRACT

Enhanced oil recovery (EOR) is a challenge for many different research areas. Nanotechnology can potentially alter the mechanisms and processes involved in EOR. In the present study EOR using nanofluids is investigated, which are based on aqueous solutions of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) in different concentrations (3.00 to 46.30 mg/L) containing 30 mg/L of nanoparticles of calcium carbonate and silicon dioxide. The critical micellar concentration (CMC) of SDBS in saline water was 46.30 mg/L. SDBS adsorbed onto the surface of NPs and the adsorption increased with the concentration of SDBS. The Langmuir model could not fit the experimental data, while a reasonable fit of the data to the Freundlich isotherm could be achieved for the adsorption of SDBS onto SiO<sub>2</sub>. On the other hand, Freundlich model showed a weak correlation with adsorption data of SDBS onto CaCO<sub>3</sub> nanoparticles. The use of NPs in the concentration of 30 mg/L did not significantly change the solution viscosity. The use of NP in the solution also did not significantly change the wetting ability of the solution. The percolation of the solutions containing SDBS and NP through a porous fixed bed showed that the both NPs are partially retained in the porous media after 2 h of continuous flow. The addition of nanoparticle to the saline solution of SDBS caused a significant effect for enhanced oil recovery, reaching incremental recovery rates of 2.70 and 3.72%, respectively.

**Keywords:** nanofluids, nanoparticles, anionic surfactant, enhanced oil recovery.





## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 -	Distribuição do tensoativo numa solução aquosa.....	37
Figura 3.2 -	Determinação da CMC utilizando algumas propriedades físicas.....	37
Figura 3.3 -	Estruturas químicas de alguns tensoativos desenvolvidos.....	39
Figura 3.4 -	Estrutura de alguns exemplos de tensoativos aniônicos.....	41
Figura 3.5 -	Dodecil Sulfato de Sódio.....	42
Figura 3.6 -	Estrutura química do dodecil benzeno sulfonato de sódio.....	42
Figura 3.7 -	Ângulo de contato entre uma gota de líquido e uma superfície sólida.....	47
Figura 3.8 -	Grupos típicos encontrados na superfície de silicatos.....	48
Figura 4.1 -	Diagrama esquemático do método do desprendimento da placa de Wilhelmy.....	58
Figura 4.5 -	Aparato experimental.....	62
Figura 5.1 -	Tensão superficial de soluções de SDBS em água salina.....	65
Figura 5.4 -	(a) Isotherma de adsorção de SDBS em CaCO <sub>3</sub> e (b) isoterma de adsorção de SDBS em SiO <sub>2</sub> .....	71
Figura 5.6 -	Dependência da tensão de cisalhamento (a) e da viscosidade (b) com a taxa de cisalhamento para a solução de SDBS em água salina 46,30 mg/L com e sem adição de NP.....	73
Figura 5.7 -	Viscosidade da solução de SDBS com e sem adição de NP à temperatura ambiente – a) CaCO <sub>3</sub> e b) SiO <sub>2</sub> .....	74
Figura 5.8 -	Medida da turbidez da suspensão eluente em função do tempo de permeação das suspensões de CaCO <sub>3</sub> ou SiO <sub>2</sub> .....	77



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 -	Lista de reagentes utilizados.....	55
Tabela 4.2 -	Formulação da água salina.....	55
Tabela 4.3 -	Formulação da solução de elementos traço	56
Tabela 4.4 -	Equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais.....	57
Tabela 5.1 -	Concentração micelar crítica do SDBS na presença de eletrólitos e em água destilada.....	66
Tabela 5.2 -	Valores de tensão superficial inicial e após diferentes tempos de contato para a suspensão de $\text{CaCO}_3$ ou $\text{SiO}_2$ , em solução salina de SDBS.....	67
Tabela 5.3 -	Valores iniciais e finais de absorvância para a suspensão de nanopartículas de $\text{CaCO}_3$ e $\text{SiO}_2$ em solução salina de SDBS.....	68
Tabela 5.4 -	Concentração de Carbono orgânico total da solução de SDBS antes e após o contato com nanopartículas de $\text{CaCO}_3$ e $\text{SiO}_2$ .....	69
Tabela 5.5 -	Tabela 5.5 – Concentração inicial, concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida de SDBS com adição de $\text{CaCO}_3$ ou $\text{SiO}_2$ .....	70
Tabela 5.6 -	Parâmetros de equilíbrio da adsorção de SDBS em nanopartículas de sílica ou carbonato de cálcio, a 25°C.....	72
Tabela 5.7 -	Turbidez, pH e condutividade elétrica para a água destilada e para água destilada adicionada de 5 mg (a) $\text{CaCO}_3$ e (b) $\text{SiO}_2$ na saída da coluna.....	76
Tabela 5.8 -	Valores de mobilidade e retenção para o $\text{CaCO}_3$ e $\text{SiO}_2$ .....	78
Tabela 5.9 -	Ângulos de contato de soluções de SDBS em água do mar com e sem adição de $\text{CaCO}_3$ e $\text{SiO}_2$ . Medidas realizadas sobre placa de vidro..	79
Tabela 5.10 -	Massa específica, viscosidade e grau API para o petróleo utilizado nos experimentos.....	80
Tabela 5.11 -	Recuperação de petróleo utilizando o método secundário e avançado.....	81



## ÍNDICE

<b>1.0 -</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>25</b>
<b>2.0 -</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>29</b>
2.1 -	OBJETIVO GERAL.....	29
2.2 -	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
<b>3.0 -</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>31</b>
3.1 -	RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO.....	31
3.1.1 -	TIPOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO.....	31
3.1.1.1 -	RECUPERAÇÃO PRIMÁRIA.....	31
3.1.1.2 -	RECUPERAÇÃO SECUNDARIA.....	31
3.1.1.3 -	RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO – ENHANCED OIL RECOVERY (EOR).....	32
3.2 -	UTILIZAÇÃO DE SURFACTANTES EM EOR.....	35
3.2.1 -	SURFACTANTES ANIÔNICOS.....	40
3.2.2 -	COMPORTAMENTO DOS TENSOATIVOS EM SOLUÇÃO.....	43
3.2.3 -	ADSORÇÃO DE SURFACTANTES EM SÓLIDOS.....	44
3.2.5 -	TENSÃO SUPERFICIAL E MOLHABILIDADE....	45
3.4 -	NANOTECNOLOGIA NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO.....	48
3.5 -	CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	53
<b>4.0 -</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>55</b>
4.1 -	MATERIA.....	55
4.1.1 -	REAGENTES.....	55
4.1.2 -	EQUIPAMENTOS.....	57
4.2 -	MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	57

4.2.1 -	PREPARO DAS SOLUÇÕES PARA OS TESTES DE ADSORÇÃO DE SDBS SOBRE AS NANOPARTÍCULAS.....	57
4.2.2-	DETERMINAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL E DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA.....	58
4.2.3 -	DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO.	59
4.2.4 -	DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE.....	59
4.2.5 -	CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	60
4.2.6 -	ESPECTROSCOPIA ÓTICA.....	60
4.2.7 -	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	60
4.2.8 -	PH.....	60
4.2.9 -	TURBIDEZ.....	61
4.2.10 -	MONTAGEM DA COLUNA DE LEITO FIXO.....	61
4.2.11 -	ANÁLISE DE REMOÇÃO DE PETRÓLEO NO MEIO POROSO.....	63
4.3.12 -	CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO.....	63
<b>5.0 -</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>65</b>
5.1 -	TENSÃO SUPERFICIAL E CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE SDBS EM ÁGUA SALINA.....	65
5.2 -	CARACTERÍSTICAS DA SUSPENSÃO DE NANOPARTÍCULAS EM SOLUÇÃO SALINA DE SDBS.....	66
5.2.1 -	TENSÃO SUPERFICIAL.....	66
5.2.2 -	ESPECTROSCOPIA ÓTICA.....	67
5.2.3 -	CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).....	68
5.2.4 -	DETERMINAÇÃO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO SDBS EM NP DE $\text{CaCO}_3$ E $\text{SiO}_2$ .....	69
5.3 -	VISCOSIDADE DOS NANOFLUIDOS.....	72

5.4 -	MOBILIDADE E RETENÇÃO DO $\text{CaCO}_3$ E $\text{SiO}_2$ EM MEIO POROSO.....	75
5.5 -	DETERMINAÇÃO DA MOLHABILIDADE E ÂNGULO DE CONTATO.....	78
5.6 -	CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO UTILIZADO NA SATURAÇÃO DO MEIO POROSO.....	80
5.7 -	RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO UTILIZANDO OS NANOFUIDOS.....	80
<b>6.0 -</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>83</b>
<b>7.0 -</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>85</b>
<b>8.0 -</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>97</b>
	<b>ANEXO 1.....</b>	<b>99</b>
	<b>ANEXO 2.....</b>	<b>103</b>
	<b>ANEXO 3.....</b>	<b>107</b>





## 1.0 – INTRODUÇÃO

A recuperação avançada de petróleo (EOR) é um campo desafiador para as diferentes disciplinas científicas. A sua importância é destacada pelo número de patentes envolvendo EOR. Em uma busca na base de dados de patentes dos EUA (USPTO, 2013) podem ser encontradas mais de 600 patentes focando neste tema. Considerando-se que o óleo facilmente recuperável está se esgotando e que muito petróleo permanece no reservatório após a aplicação de métodos convencionais, a utilização de EOR é crucial para garantir um fornecimento contínuo. Além disso, fontes alternativas de energia não demonstraram ser capazes de atender a demanda mundial de energia, de modo que uma mistura de diferentes fontes, incluindo o petróleo, é ainda necessária para atender a demanda mundial de energia em um futuro próximo (WEVER *et al.*, 2011).

A recuperação primária de óleo utiliza a energia natural do reservatório, mas a produção é limitada a cerca de 15% do óleo que está no reservatório. A recuperação secundária, com introdução de água no reservatório, aumenta a recuperação para cerca de 30% do óleo que está no reservatório. Após a inundação com água, ainda resta cerca de 60% do óleo nos poros do reservatório devido à alta pressão capilar da água. Uma maneira de recuperar o óleo residual é por meio da redução da tensão interfacial entre o óleo e a água, pelo uso de surfactantes, tornando assim mais fácil para o óleo coalescer e fluir para fora do reservatório para os poços de produção (EMEGWALU, 2009).

A inundação com surfactante tem maior potencial de aumentar a recuperação de óleo do que com o uso de água (método convencional). A disponibilidade de um grande número de tensoativos torna possível a realização de um estudo sistemático da relação entre a estrutura do surfactante e da sua eficácia para a recuperação de óleo (HIRASAKI *et al.*, 2004). Porém, segundo NÚÑEZ (2011) as soluções com surfactantes são efetivas para reduzir a tensão interfacial entre a água e óleo mas não são muito utilizadas pois são absorvidas pelo meio poroso e o volume necessário é muito grande.

Mais recentemente, a recuperação de petróleo utilizando nanofluidos tem sido reportada como um método melhorado de recuperação avançada. VOLTATONI (2012) mostrou que o número de artigos na literatura científica que exploram o uso de nanopartículas e outros sistemas nanoestruturados para EOR se multiplicou nos últimos anos. Tem sido demonstrado que é possível utilizar nanopartículas que tenham a capacidade de se fixar nas rochas dos reservatórios, causando

o desprendimento do petróleo, ou aprisionando as moléculas de hidrocarboneto de forma a arrastá-las para a superfície. Essas aplicações são possíveis devido ao fato de que as nanopartículas podem alterar a molhabilidade da rocha como resultado da adsorção nas paredes porosas.

Os nanofluidos são desenvolvidos pela adição de nanopartículas (NP) em solução para a intensificação e melhoria de algumas propriedades em baixas concentrações no meio dispersante. As propriedades dos nanofluidos dependem significativamente das dimensões das nanopartículas que os compõem (ROMANOVSKY and MAKSHINA, 2004 apud SULEIMANOV *et al.*, 2011). Suspensões de partículas nanodimensionais têm as vantagens de aumento da estabilidade na sedimentação, melhoria das propriedades térmica, ótica, de tensão-deformação, elétrica, reológicas e magnéticas. Assim, as propriedades dos nanofluidos podem exceder as propriedades dos fluidos convencionais (KOSTIC and CHOI, 2006; SULEIMANOV, 2006; WASAN & NIKOLOV, 2003 apud SULEIMANOV *et al.*, 2011). Na área de recuperação de óleo, foi demonstrado que a presença de nanopartículas altera as propriedades reológicas e aumenta o efeito de soluções de surfactante (MUNSHI *et al.*, 2008 apud SULEIMANOV, *et al.*, 2011).

Muitos estudos com o uso de surfactantes aniônicos na recuperação avançada de petróleo foram realizados utilizando o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS). No entanto, apenas alguns trabalhos utilizando o surfactante aniônico dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS) podem ser encontrados na literatura. O SDBS é um surfactante aniônico com maior poder de diminuição da tensão superficial e atinge a CMC em concentrações menores do que o SDS. Segundo CHAGAS *et al.* (2005), para atingir um valor de tensão superficial de 36 mN/m com o SDS é preciso uma concentração de 2800 mg/L. ZHU *et al.* (2012) mostrou que, para o SDBS, concentração de 620 mg/L já é suficiente para se obter uma tensão superficial de 35,1 mN/m.

LI *et al.* (2011) estudaram a adsorção de SDBS e de betaína em areia de quartzo (quartz sand) em diferentes condições. Os resultados indicaram que a adsorção da betaína primeiramente decresce e, em seguida, aumenta com o aumento da concentração de NaCl e atinge pontos relativamente baixos quando a concentração de NaCl é 5 e 10-20%. A adsorção de SDBS em quartzo é, aproximadamente, 50% maior do que adsorção de betaína no mesmo material quando a concentração de NaCl for maior que 5%.

TRABELSI *et al.* (2013) estudaram os efeitos da adição de surfactantes no comportamento da tensão interfacial dinâmica de sistema óleo pesado diluído/alcalino. A adição de SDBS acima da CMC mudou completamente o comportamento da tensão interfacial dinâmica do óleo pesado diluído como a tensão interfacial diminuiu fortemente atingindo um patamar, de cerca de  $1,5 \times 10^{-3}$  mN/m a uma concentração de apenas 0,02%. Atribuíram a eficiência do SDBS a um efeito sinérgico entre o surfactante *in situ* e a adição do surfactante formou uma monocamada interfacial que é bastante eficiente na redução da tensão interfacial para valores muito baixos e em resistir a transferência de massa entre a interface água/óleo.

Até o momento, não são encontrados estudos sistemáticos utilizando nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  em conjunto com o surfactante aniônico SDBS. Sendo assim, este trabalho irá investigar o processo de recuperação avançada de petróleo utilizando nanopartículas de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) ou dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) em solução com água salina e surfactante aniônico SDBS.



## **2.0 – OBJETIVOS**

### **2.1 – OBJETIVO GERAL**

Estudar o efeito do uso de solução de surfactante aniônico dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS) adicionado de nanopartículas de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) em água salina no processo de recuperação avançada de petróleo.

### **2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Investigar a adsorção do surfactante SDBS nas nanopartículas de carbonato de cálcio ou sílica hidrofóbica;
- Determinar a influência das NP no comportamento reológico das soluções com SDBS.
- Determinar a molhabilidade das soluções de SDBS contendo nanopartículas de  $\text{CaCO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  em água salina com a superfície sólida com a análise de ângulo de contato.
- Avaliar a mobilidade e retenção do  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  em coluna com meio poroso.
- Avaliar a quantidade de petróleo recuperado através da injeção de nanofluidos contendo sílica hidrofóbica ou carbonato de cálcio, em leito poroso em escala de laboratório.



## **3.0 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1 – RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO**

A grande demanda energética mundial motiva a busca de diversas técnicas para possibilitar a maior recuperação de petróleo de reservatórios. Neste capítulo serão apresentadas as técnicas clássicas de recuperação, bem como as novas tecnologias que vêm sendo investigadas para possibilitar a recuperação avançada.

#### **3.1.1 – TIPOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO**

##### **3.1.1.1 – RECUPERAÇÃO PRIMÁRIA**

O petróleo pode ser extraído pela perfuração do poço desde a superfície até o interior do reservatório. A pressão inicial do fluido que ocupa o espaço poroso é muitas vezes maior que a pressão hidrostática, favorecendo a saída do óleo. Se a diferença de pressão for muito pequena, pode-se instalar um sistema de bombeamento (MESTRE, 2011).

O gradiente de pressão não ocorre exclusivamente na região de óleo (*oil zone*), podendo estender-se também às zonas de gás (*gascap aquifer*), caso elas existam. Assim, água e gás podem também fluir para a zona ocupada por petróleo. Por outro lado, se a pressão baixar até um valor inferior ao do ponto de bolha do petróleo, alguns hidrocarbonetos leves podem vaporizar e formar uma nova fase gasosa (MESTRE, 2011).

Portanto, a recuperação primária de petróleo é efetuada tendo como base a redução de pressão do reservatório. O seu limite é atingido quando a pressão no interior do reservatório é tão baixa que a produção se torna muito pequena. O fator de recuperação médio global está estimado em 15%, denominado como “óleo fácil”. A produção adicional a este valor vai depender da utilização de tecnologias adequadas, viabilidade econômica e estratégias de gerenciamento do reservatório (BORGES, 2009).

##### **3.1.1.2 – RECUPERAÇÃO SECUNDÁRIA**

Não é necessário se esperar a queda da pressão e consequente declínio acentuado da produção de óleo para se começar a injeção de água ou gás imiscível com o óleo do reservatório. Ao contrário, a boa

prática de engenharia recomenda que a injeção seja iniciada bem antes que isso aconteça. Existe uma prática, chamada “manutenção de pressão”, que consiste na injeção de água e/ou gás no início da vida produtiva do reservatório e, tem, por finalidade, manter a pressão em níveis elevados, preservando razoavelmente as características dos fluidos e do escoamento (CURBELO, 2006). A recuperação secundária aumenta a recuperação para cerca de 30% do óleo que está no reservatório.

Ao se injetar um fluido em um reservatório com a finalidade única de deslocar o óleo para fora dos poros da rocha, isto é, buscando-se um comportamento puramente mecânico, tem-se um processo classificado como método convencional de recuperação. O fluido injetado, que também recebe o nome de fluido deslocante, deve empurrar o óleo, chamado de fluido deslocado, para fora dos poros da rocha e ao mesmo tempo ir ocupando o espaço deixado à medida que este vai sendo expulso. Mesmo na porção do reservatório invadida pelo fluido deslocante (água, por exemplo), nem todo o óleo lá contido é deslocado. O óleo retido nos poros da zona invadida pela água, denominado óleo residual, é consequência do efeito da capilaridade (TRIGGIA, *et. al.*, 2001).

Há algum tempo o uso adiantado da implantação do projeto de recuperação secundária vem sendo implantado desde o início do projeto de desenvolvimento do campo. O objetivo é de se aumentar inicialmente a produção de óleo e reduzir o declínio de produção, sendo baixo o número de situações onde esta não é aplicada inicialmente (SANTOS *et al.*, 2010).

A recuperação secundária é uma técnica que requer baixos investimentos e custos operacionais quando comparada com a recuperação terciária (SANTOS *et al.*, 2010).

### **3.1.1.3 – RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO – ENHANCED OIL RECOVERY (EOR)**

Os métodos de recuperação terciários também chamados de EOR (*Enhanced Oil Recovery*) são os mais indicados para a recuperação dos campos maduros, ou seja, poços onde as recuperações primária e secundária não são mais efetivas, pois buscam recuperar reservatórios que apresentam óleos com alta viscosidade e elevadas tensões interfaciais.

A recuperação avançada de petróleo envolve a injeção de um fluido ou de vários tipos de fluidos no reservatório após a recuperação



secundária. Os fluidos injetados e processados atuam como complemento à energia natural presente no reservatório para deslocar o óleo para um poço de produção. Além disso, os fluidos injetados interagem com o sistema reservatório rocha/óleo para criar condições favoráveis para a recuperação do óleo. Estas interações incluem a redução da tensão interfacial, redução da viscosidade, modificação da molhabilidade. As interações são atribuídas ao mecanismo físico e químico e a injeção ou produção de energia térmica (EMEGWALU, 2009).

Os principais métodos de recuperação terciária são os térmicos, os químicos, os miscíveis e outros métodos, como os microbiológicos (THOMAS, *et. al.*, 2001).

#### i. Métodos térmicos

Os métodos térmicos e gasosos consistem em diminuir a viscosidade do óleo com o aumento da temperatura. A alta viscosidade do óleo prejudica sua mobilidade nos meios porosos dificultando o seu deslocamento para os poços de produção. Estes métodos baseiam-se na injeção cíclica e contínua de vapor e na combustão *in situ* (THOMAS, *et. al.*, 2001).

#### ii. Métodos miscíveis

Os métodos miscíveis consistem em injetar fluidos nos reservatórios com o objetivo de diminuir a tensão interfacial entre o óleo e a água, e assim, ampliar a eficiência de deslocamento. Um dos principais exemplos é a injeção de substâncias tensoativas (surfactantes), que formam micelas, resultando na mistura das fases água e óleo (THOMAS, *et. al.*, 2001).

#### iii. Métodos químicos

Os métodos químicos são aqueles em que se pressupõe certa interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório. Exemplos de métodos químicos são a injeção de solução de polímeros e a injeção de solução alcalina. A adição de soluções de polímeros ocorre quando o óleo do reservatório tem viscosidade elevada, com o intuito de diminuir as interações dentro do meio poroso e fazer com que haja a mobilidade, o deslocamento da solução injetada e do óleo numa única fase, até os poços de produção. A injeção de fluidos alcalinos tem a

finalidade de reagir com os ácidos orgânicos presentes nos reservatórios, produzindo certa quantidade de substâncias tensoativas *in situ* (THOMAS, *et. al.*, 2001).

Existem vários trabalhos na literatura a respeito dos métodos de recuperação avançada, que também podem ser utilizadas associadas a outros métodos de recuperação, como reportado por LUO, *et al.* (2013). Estes autores estudaram a viabilidade na recuperação avançada de petróleo alternando a injeção de água e gás (WAG – *Water-alternating-gas*) ou alternando a injeção de água + aditivos (álcalis, tensoativos, polímeros) e gás (CAG – *Chemical-alternating-gas*). Obtiveram por meio do processo CO<sub>2</sub>-CAG uma recuperação de 27,43% (quase três vezes mais do que o processo CO<sub>2</sub>-WAG) e por gás de combustão-CAG obtiveram uma recuperação de 22,07%.

Outro exemplo aliando métodos miscíveis e gasosos refere-se à recuperação avançada de petróleo utilizando microemulsão de dióxido de carbono supercrítico. A ação combinada de viscosidade, densidade e a mínima pressão de miscibilidade fizeram com que a eficiência de recuperação de óleo seja maior com a microemulsão do que com o CO<sub>2</sub> supercrítico puro. (ZHAOXIA, *et al.* 2013).

Outros métodos químicos e miscíveis incluem:

- a combinação do uso de água de baixa salinidade da água e polímeros (SHIRAN & SKAUGE (2013), que resultou em aumento de recuperação de óleo de 13%
- inundação alcalina para recuperação de óleo pesado utilizando metaborato de sódio, que tem alta capacidade quelante para íons de cálcio e magnésio (TANG *et al.*, 2013), com recuperação de óleo de 27%;
- utilização de um agente para deslocamento de óleo ( surfactante não iônico e aniônico) e estabilizadores de emulsão (ZHANG *et al.*, 2012) alcançando 20% de recuperação de óleo.

A recuperação microbiológica avançada de petróleo – do inglês MEOR (*Microbial Enhanced Oil Recovery*) se baseia na versatilidade metabólica dos microrganismos, os quais podem se desenvolver isolados ou em consórcio, sintetizando surfactantes, polímeros, ácidos e gases. Esses metabólitos agem forçando o deslocamento e facilitando o transporte do óleo das formações geológicas. É considerado um procedimento de EOR que foi desenvolvido para uso simultâneo em inundações com água ou como uma fase terciária no processo de recuperação. Na MEOR pode se: i) injetar nutrientes, estimulando a microbiota nativa, que produzirá os metabólitos; ii) injetar micro-

organismos previamente selecionados e isolados ou ainda iii) metabólitos previamente purificados, produzidos em plantas industriais. Independentemente da estratégia, os metabólitos microbianos atuarão modificando as propriedades físicas e/ou químicas dos reservatórios e com isso facilitarão os processos necessários à emulsificação e escoamento do petróleo (SHENG, 2013).

Os mecanismos responsáveis pelo aumento de recuperação observado com MEOR incluem: redução da tensão superficial e da tensão interfacial entre óleo e água, diminuição da viscosidade por biossurfactantes, aumento da permeabilidade do reservatório por dissolução da rocha por ácidos orgânicos, desobstrução de poros por gases, dissolução de depósitos orgânicos por solventes e a obstrução seletiva de regiões de alta permeabilidade com biopolímeros (SHENG, 2013).

WENJIE *et al.* (2012) realizaram a caracterização de *Geobacillus pallidus* H9 termofílico e halotolerante e sua aplicação na MEOR. Os resultados das simulações físicas mostraram que a cepa H9 e o seu biossurfactante tem grande potencial de uso na MEOR, especialmente em altas temperaturas e salinidade dos reservatórios de petróleo. IBRAHIM *et al.* (2013) investigaram a produção de biossurfactante por bactérias degradadoras de petróleo bruto para uso na recuperação avançada microbiana de petróleo. Os resultados mostraram que o biossurfactante pode ser utilizado na EOR sob várias condições ambientais. KARIMI *et al.* (2012) investigaram a alteração da molhabilidade durante o processos MEOR e observaram que a molhabilidade da superfície pode variar de neutra ou molhável por óleo a molhável por água. A adesão bacteriana e a formação de biofilme parece ser o mecanismo dominante da alteração da molhabilidade. A superfície de vidro recuperou a sua molhabilidade inicial por água no local onde as bactérias removeram compostos polares e asfaltenos da superfície.

### **3.2 – UTILIZAÇÃO DE SURFACTANTES EM EOR**

Surfactante é uma palavra derivada da contração da expressão “surface active agent”, termo que significa, literalmente, agente de atividade superficial. Outro termo em português que designa o mesmo tipo de substância é tensoativo. Surfactante (ou tensoativo) é uma substância que, quando presente em baixa concentração no sistema, tem a propriedade de adsorver sobre as superfícies ou interfaces do sistema alterando as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido. O

termo interface denota o limite entre duas fases imiscíveis, enquanto o termo superfície indica que uma das fases é gasosa (ROSEN, 2004).

Os surfactantes são moléculas anfifílicas, ou seja, possuem uma estrutura molecular assimétrica, que consiste num grupo apolar hidrofóbico e um grupo polar hidrofílico. A classificação dos surfactantes é feita em função da carga elétrica da parte hidrofílica da molécula. Dependendo do grupo hidrofílico da molécula os tensoativos podem ser classificados em catiônicos, aniônicos, não-iônicos e anfotéricos (DALTIM, 2011).

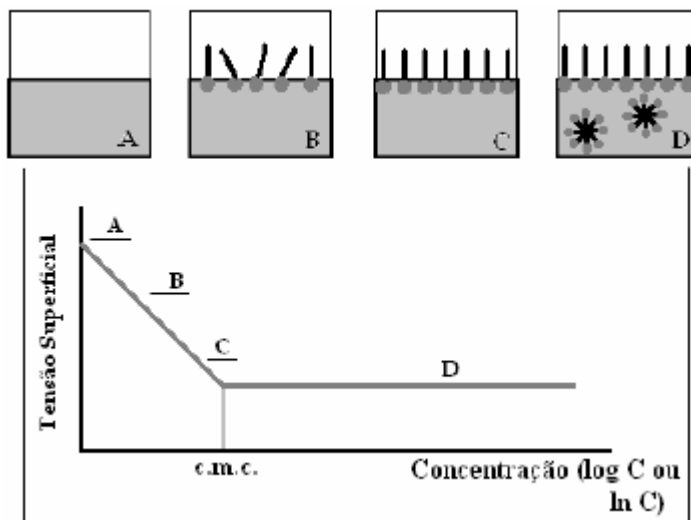
Em soluções diluídas, os tensoativos orientam-se preferencialmente nas interfaces de forma a reduzir a tensão interfacial. A água atrai, por forças eletrostáticas, os grupos polares enquanto que a parte hidrofóbica é repelida pela fase aquosa (DALTIM, 2011).

Segundo DALTIM (2011) as características importantes de agentes tensoativos são:

- 1 – a concentração máxima de espécies molecularmente dispersas;
- 2 – diminuição na tensão superficial e interfacial de soluções bastante diluídas, devido à adsorção e orientação das moléculas nas interfaces;
- 3 – formação de micelas acima de determinada concentração (Concentração Micelar Crítica – CMC), devido à diminuição de energia livre do sistema;
- 4 – solubilização de substâncias insolúveis (hidrofóbicas) em água por meio de micelas.

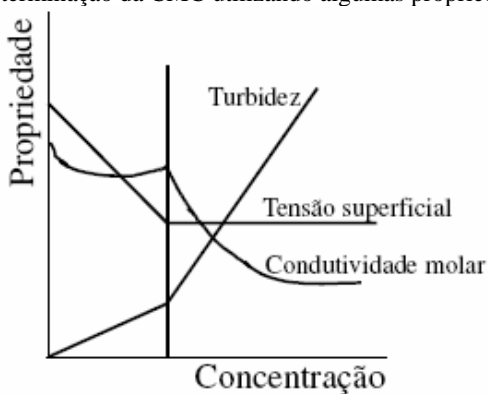
A concentração micelar crítica (CMC) é a mais importante característica físico-química de um tensoativo, pois representa a barreira entre concentrações em que as moléculas têm comportamento diferente. A CMC de um tensoativo pode ser medida pela avaliação de qualquer propriedade físico-química que seja alterada pela organização das moléculas em micelas, como a tensão superficial e a solubilização. Para tensoativos iônicos também é utilizada a variação da condutividade com sua concentração, pois essa propriedade cresce com a concentração de tensoativos livres em solução, mas deixa de crescer com o início de formação de micelas (DALTIM, 2011). A Figura 3.1 ilustra a formação de micelas pelo surfactante.

Figura 3.1 – Distribuição do tensoativo numa solução aquosa.



Fonte: CURBELO (2006).

Figura 3.2 – Determinação da CMC utilizando algumas propriedades físicas.



Fonte: CURBELO (2006).

Além da CMC, outras duas características que são específicas para cada tensoativo são o balanço hidrofílico-lipofílico do tensoativo (HLB, hydrophilic-lipophilic balance) e a temperatura de Kraft –  $T_k$  (REIS, 2004). Os tensoativos que diferem apenas no comprimento da cadeia carbônica apresentam HLB diferentes. Isto influencia as demais propriedades dos tensoativos. A temperatura de Kraft, ou ponto Kraft é

interpretado como a transição entre a dissolução do anfifílico formando íons e a dissolução formando micelas. Em temperaturas abaixo do ponto Kraft, o tensoativo forma micelas em soluções não saturadas. Solutos tensoativos não funcionam bem como detergentes ou agentes emulsificantes abaixo do ponto Kraft não só devido à baixa solubilidade, mas também porque não haverá ocorrência de micelas para agirem como solubilizadores (REIS, 2004).

Muitos tipos de surfactantes têm sido utilizados em indústrias de alimentos, químicas, e metal-mecânica, para limpeza e usinagem. Soluções contendo surfactantes exibem grandes alterações em suas propriedades físico-químicas tais como tensão superficial, condutividade elétrica e a atividade de detergência em função da concentração micelar crítica (CMC).

Do ponto de vista comercial, os surfactantes são classificados de acordo com sua aplicação. No entanto, observa-se que muitos agentes tensoativos são suscetíveis de serem utilizados em diferentes aplicações, o que provoca confusão. Portanto, é preferível, classificá-los de acordo com a da estrutura da molécula, ou mais exatamente a forma de dissociação em água (SALAGER, 2002).

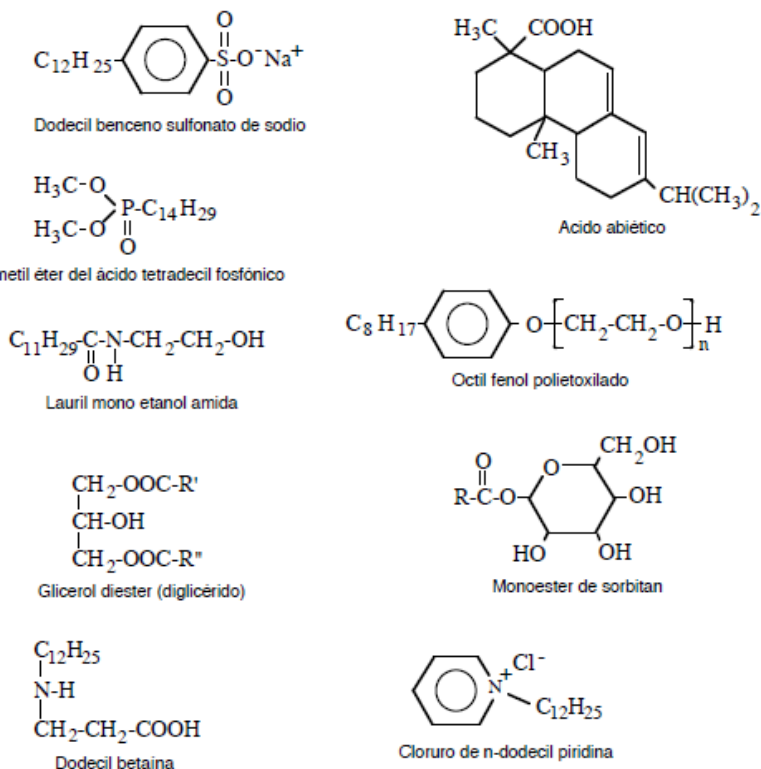
Os agentes tensoativos não iônicos estão em segundo lugar por ordem de importância, com um pouco menos de 40% do total. Em solução aquosa não ionizam, uma vez que possuem grupos álcool do tipo hidrofílico, fenol, éter ou amida. Uma elevada proporção destes agentes tensoativos pode tornar-se relativamente hidrofílica, graças à presença de uma cadeia de poliéter do tipo poli (óxido de etileno). O grupo hidrófobo é normalmente um alquil-benzeno ou um grupo alquila e, por vezes, uma estrutura como um ácido graxo que ocorre naturalmente, especialmente quando uma toxicidade mais baixa é necessária (SALAGER, 2002).

Os tensoativos catiônicos dissociam em solução aquosa em um cátion orgânico anfifílico e ânion geralmente do tipo haleto. A grande maioria destes agentes tensoativos são compostos nitrogenados do tipo sal de amina graxa ou de amônio quaternário. A produção destes surfactantes é muito mais cara do que as anteriores e é por esta razão que não são muito utilizados, exceto em casos particulares, tais como quando se faz uso de suas propriedades bactericidas ou sua facilidade de adsorção sobre substratos biológicos ou inertes que possuem carga negativa (SALAGER, 2002).

Os surfactantes aniônicos se dissociam em um ânion anfifílico e um cátion que é geralmente um metal alcalino ou um amônio quaternário. Neste tipo são os detergentes sintéticos, tais como

sulfonatos de alquila, sabões (sais de sódio de ácidos graxos), agentes de formação de espuma, tais como lauril sulfato de sódio, sulfossuccinato de tipo umectantes, dispersantes do tipo de lignossulfonato, etc. A produção tensoativos aniônicos representa cerca de 55% dos surfactantes produzidos anualmente no mundo todo (SALAGER, 2002). A Figura 3.3 apresenta a estrutura química de alguns tensoativos mais comuns.

Figura 3.3 – Estruturas químicas de alguns tensoativos.



FONTE: SALAGER, 2002.

Os tensoativos zwitteriônicos contêm dois grupos carregados de cargas opostas. Quase sempre, o grupamento que traz a carga positiva é um derivado de amônio e o que traz a carga negativa pode variar, sendo o mais comum o carboxilato. Tensoativos zwitteriônicos são, às vezes,

chamados de anfóteros, mas os termos não são idênticos. Os tensoativos zwitteriônicos apresentam dois grupos polares aniônico e catiônico ao mesmo tempo na molécula, já os tensoativos anfóteros são aqueles que se comportam como aniônicos ou catiônicos, dependendo do pH do meio, alguns podendo ser considerados zwitteriônicos em determinadas faixas de pH (DALTIM, 2011).

Existem, também, outros tipos de tensoativos tais como, tensoativos organo-siliconados; tensoativos poliméricos e tensoativos de origem natural (*Green surfactants*) (DALTIM, 2011). No entanto, a descrição detalhada destes agentes foge ao escopo deste trabalho.

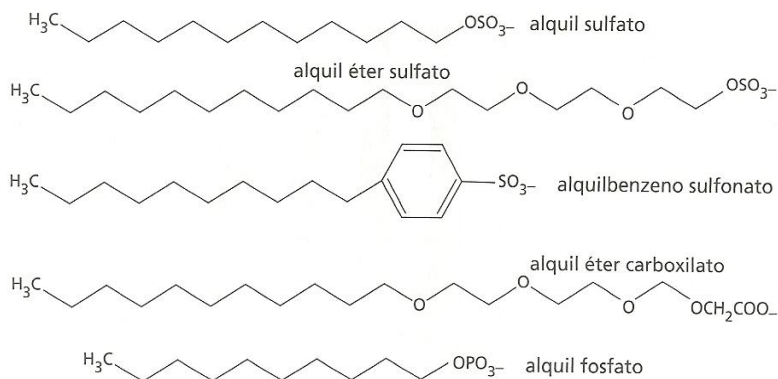
### **3.2.1 – SURFACTANTES ANIÔNICOS**

Dentre os diferentes tipos citados no item 3.2, os agentes tensoativos aniônicos são amplamente utilizados na recuperação avançada de petróleo, devido à sua menor adsorção em rochas de reservatório, em comparação com outros tipos de surfactantes. Portanto, é muito importante descrever resumidamente os tensoativos aniônicos usados em processos de EOR (SHARMA, *et al.*, 1989).

Os grupos polares aniônicos mais comuns são carboxilato, sulfato, sulfonato e fosfato. Esses grupos podem ser associados a cadeias polioxietilênicas, como no alquil éter sulfato. A Figura 3.4 mostra as estruturas de alguns dos mais comuns tensoativos com esses grupos polares (DALTIM, 2011).



Figura 3.4 – Estrutura de alguns exemplos de tensoativos aniônicos.



Fonte: DALTIM (2011).

Os tensoativos aniônicos são os de maior volume de produção entre as categorias citadas, pois aí estão incluídos os sabões. A principal razão está nos menores custos de sua produção, quando comparados com outros tensoativos. Os tensoativos aniônicos são utilizados na maioria das formulações de sabões e detergentes, e sua melhor detergência é obtida quando as cadeias de alquila ou alquilarila estão na faixa de 12 a 18 átomos de carbono, mas principalmente na faixa de 12 a 14 átomos de carbono. Com cadeia carbônica nesta faixa, a solubilidade do tensoativo estará adequada tanto à adsorção sobre a sujidade como à estabilização da emulsão da sujidade em água até o enxágue (DALTIM, 2011).

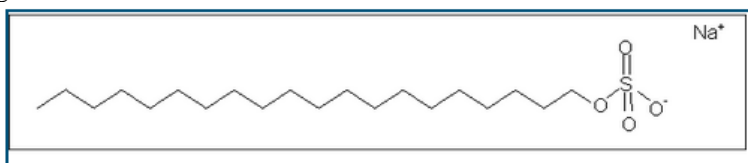
Os surfactantes aniônicos, dentre os quais se destacam os alquilbenzeno sulfonatos, são amplamente utilizados em diversos processos industriais, como nas indústrias de papel, galvanoplastia, cosméticos, alimentos, lavanderias, lavagem de veículos, nos efluentes domésticos, esgotos municipais e nas estações de tratamento de água (TAFFAREL & RUBIO, 2010).

Os contraíons mais comuns são sódio, potássio, amônio e cálcio. O sódio e o potássio promovem a rápida dissociação do tensoativo e uma alta solubilidade em água, enquanto o cálcio (a maioria dos sais de cálcio é insolúvel em água) auxilia na solubilidade em óleo. Por causa disso, os tensoativos com contraíon de cálcio são normalmente utilizados para a preparação de emulsões de água em óleo (DALTIM, 2011).

Como exemplo de tensoativo alquilsulfato largamente estudado ao longo dos anos, está o dodecil sulfato de sódio (SDS), apresentado na figura 3.5. Diferentemente dos sabões, os alquil sulfatos não precipitam em soluções de pHs baixos. Entretanto, ele ainda é sensível à água dura.

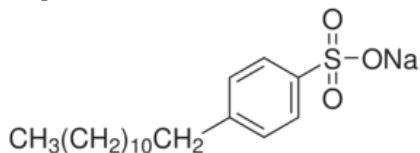
([http://www.qgsquimica.com.br/qgs/det\\_comunicacao.php?id=55&det\\_comunic=3](http://www.qgsquimica.com.br/qgs/det_comunicacao.php?id=55&det_comunic=3)).

Figura 3.5 – Dodecil Sulfato de Sódio.



O surfactante dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS) é preparado com um composto aromático líquido (dodecilbenzeno). É bastante semelhante ao SDS, diferindo apenas pela presença do anel aromático na cadeia principal. É um derivado petroquímico substituído de gorduras e óleo de coco usado na fabricação de sabão. A Figura 3.6 mostra a estrutura química do SDBS. Este possui massa molar de 348,48 g/mol e sua fórmula molecular é  $C_{18}H_{29}NaO_3S$ .

Figura 3.6 – Estrutura química do dodecil benzeno sulfonato de sódio.



Existem na literatura vários trabalhos utilizando o SDBS. Muitos dos trabalhos reportados na literatura com o uso do SDBS tratam de sua remoção em fase aquosa, pois são associados à poluição hídrica. Estes surfactantes causam espuma em rios e reduzem o oxigênio dissolvido da água. TAFFAREL *et al.* (2010) estudaram a remoção de surfactantes aniônicos, incluindo o SDBS, de soluções aquosas por organo-zeólitas. BARBIERI *et al.* (2000) estudaram o efeito do SDBS na taxa metabólica e na capacidade de natação de *Cyprinus carpio*.

O SDBS pode ser adsorvido em hidróxidos duplos lamelares (REIS, 2004), nanopartículas de alumina (KANG & GAO, 2005) ou carvão ativado (AYRANCI & DUMAN, 2007), dentre outros adsorventes.

### **3.2.2 – COMPORTAMENTO DOS TENSOATIVOS EM SOLUÇÃO**

Em virtude da dupla característica de afinidade presente na molécula do tensoativo, estes tendem a se concentrar na interface de um sistema, quando em baixas concentrações, onde a molécula se orienta com a parte hidrofóbica voltada para o ar ou outra substância de pouca afinidade com a água (por exemplo, o óleo) e a parte hidrofílica voltada para a fase aquosa (CURBELO, 2006).

Esta característica de orientação da molécula é a principal diferença dos tensoativos em relação a outros solutos, tais como, sais orgânicos que tendem a se distribuir por toda solução. Quando em altas concentrações, os tensoativos saturam a interface e, se encontram, também, no seio da solução em forma de monômeros ou micelas (CURBELO, 2006).

Quando uma molécula tensoativa é solubilizada em água, a parte polar (hidrofílica) da molécula auxilia na sua solubilização, enquanto a parte apolar (hidrofóbica) diminui a solubilidade. Caso a parte hidrofílica seja suficientemente polar para solubilizar a parte apolar, a solução é estável, mas continua havendo uma tensão entre a estabilidade provida pela parte hidrofílica e a instabilidade gerada pela parte hidrofóbica (DALVIN, 2011).

De maneira semelhante, a mesma molécula tensoativa, quando solubilizada em uma fase orgânica (como um óleo) tem a parte hidrofóbica (ou lipofílica) responsável pela sua solubilidade. Caso a parte lipofílica seja suficientemente grande em comparação com a polaridade da parte hidrofílica, o tensoativo se mantém solúvel em óleo, apesar da tensão gerada pela instabilidade da parte hidrofílica (DALVIN, 2011).

Surfactantes oferecem uma maneira de recuperar a maior parte do óleo residual saturado reduzindo a tensão interfacial entre água e óleo. Uma tensão interfacial muito baixa óleo/água reduz a pressão capilar e, assim, permite que a água desloque o óleo adicional. O óleo residual pode ser ainda reduzido a zero se a tensão interfacial for reduzida à um valor zero. Na prática, é pouco provável que o óleo

residual seja conduzido 100% pelo surfactante da zona do varrido (EMEGWALU, 2009).

### 3.2.3 – ADSORÇÃO DE SURFACTANTES EM SÓLIDOS

A adsorção é o processo pelo qual uma molécula adere à superfície de um sólido ou a uma interface entre sólido e líquido ou entre um sólido e gás. A adsorção é um fenômeno essencialmente bidimensional, pois está limitada à superfície. Já a absorção é um fenômeno tridimensional, pois as moléculas penetram na fase sólida para onde foram atraídas. Como os tensoativos normalmente estão solubilizados em fase líquida, a situação mais importante nesse caso é a referente às interfaces líquido-sólido (DALTIM, 2011).

A adsorção de surfactantes na interface sólido-líquido é fortemente influenciada por diversos fatores: (1) natureza dos grupos estruturais sobre a superfície sólida – se a superfície contém sítios altamente carregados ou grupos essencialmente não polares, bem como a natureza dos átomos que estes sítios ou grupos são constituídos; (2) a estrutura molecular do tensoativo adsorvido – seja iônico ou não iônico, se o grupo hidrofóbico é de cadeia longa ou curta, cadeia linear ou ramificada, alifático ou aromático; (3) o ambiente da fase aquosa – pH, concentração de eletrólitos, presença de aditivos, temperatura. Juntos esses fatores determinam o mecanismo pelo qual ocorre a adsorção e sua eficiência e eficácia (ROSEN, 2004).

Surfactantes são amplamente utilizados em processos industriais por suas características físico-químicas favoráveis, tais como, detergência, a formação de espuma, a emulsificação, dispersão e efeitos de solubilização (LAWRENCE & RESS, 2000; SABAH *et al.*, 2002 apud ZHANG *et al.*, 2005). Tais aplicações de surfactantes produziram poluição ambiental e levaram problemas em estações de tratamento de águas residuais (ODOKUMA & OKPOKWASILLI, 1997; DALEY *et al.*, 1997 apud ZHANG *et al.*, 2005). Dados experimentais mostraram que os surfactantes podem matar micro-organismos em concentrações muito baixas (1 – 5 mg/L) e danificá-los em concentrações ainda menores (0,5 mg/L) (FALBE, 1989 apud ZHANG *et al.*, 2005). Além disso, os agentes tensoativos podem produzir espumas que são um problema significativo no tratamento de esgotos. Assim, a remoção dos surfactantes a partir das águas residuais é importante para reduzir o impacto ambiental.

A adsorção de surfactantes em interfaces sólido/líquido é um fenômeno amplamente estudado devido à sua relação direta com

estabilidade de coloides. A adsorção de tensoativos em superfícies de óxidos minerais é um processo importante no estudo de detergência, flotação de minerais, dispersão/floculação, crescimento de partículas em suspensão, melhoria na recuperação de óleos, lubrificação, cromatografia, entre outros processos (REIS, 2004).

Muitas técnicas têm sido utilizadas para a remoção de agentes tensoativos em solução aquosa. Entre elas, a degradação biológica, ozonização e extração são muitas vezes caras e podem, eventualmente, gerar poluição secundária em função do uso excessivo de produtos químicos (LIN *et al.*, 1999; ROZZI *et al.*, 2002; WU & PENDLETON, 2001 apud ZHANG *et al.*, 2005). Além disso, um grande número de agentes tensoativos utilizados no presente, como sulfonados de alquilbenzeno lineares, possui biodegradabilidade relativamente baixa (PRATS *et al.*, 1930 apud ZHANG *et al.*, 2005).

Uma série de sistemas de adsorção tem sido explorada para a remoção de surfactantes. Inúmeros adsorventes, tais como, carvão ativado, em camadas hidróxidos duplos, sílica, óxidos minerais e biomassas naturais têm sido amplamente investigados (PAVAN *et al.*, 2000; BROWN & ZHAO, 1993 apud ZHANG *et al.*, 2005). Recentemente, esta investigação tem se focado em materiais de baixo custo e facilmente disponíveis, tais como resíduos de carbono ativado e grânulos de borracha (SANDEEP *et al.*, 2003; PARITOSH *et al.*, 2002 apud ZHANG *et al.*, 2005).

A adsorção do surfactante na superfície (interface líquido/ar) depende da concentração deste na solução. Em baixas concentrações, as moléculas do surfactante se distribuem na superfície, ficando paralelamente orientadas. Com o aumento da concentração do surfactante, diminui a área disponível em relação ao número de moléculas e, conseqüentemente, tem início uma ligeira ordenação destas em relação à superfície. A orientação vai depender da natureza da superfície, se hidrofílica ou hidrofóbica. Em alta concentração há formação de uma camada unidirecional; esta concentração é conhecida como concentração micelar crítica (CMC) (PORTER, 1994 apud MILLIOLI, 2009).

### **3.2.5 – TENSÃO SUPERFICIAL E MOLHABILIDADE**

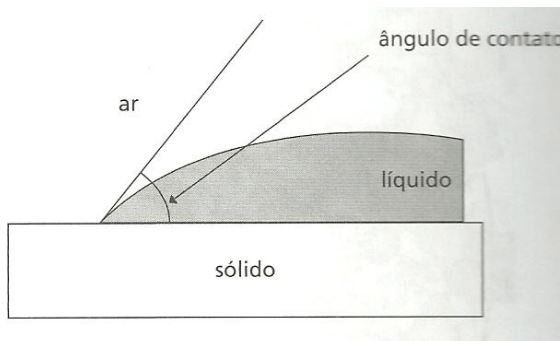
A molhabilidade representa o grau de preferência que a superfície da rocha apresenta para cada fluído na presença de outros, que por sua vez depende fortemente das forças intermoleculares que atuam entre a superfície e as moléculas dos líquidos (VIJAPURAPU,

2000; HANSEN, 2000). Em reservatórios de petróleo, existem basicamente duas fases líquidas: o óleo e a água (ou salmoura). A molhabilidade de uma rocha-reservatório pode variar de fortemente molhável pela água a fortemente molhável pelo óleo, dependendo da interação dos fluidos com a superfície da rocha reservatório. Os reservatórios, molháveis pelo óleo, são os que apresentam maiores problemas para a extração, resultando em baixos fatores de recuperação, uma vez que o petróleo adere fortemente às rochas neste caso (FAERSTEIN, 2010; ABDALLAH, 2007).

Já se sabe que a molhabilidade da rocha do reservatório desempenha um papel vital na determinação da eficiência de recuperação do processo de deslocamento. A molhabilidade afeta a distribuição de hidrocarbonetos e fases aquosas dentro da rocha matriz e a dinâmica do deslocamento (FLETCHER, *et al.*, 2010).

O termo molhabilidade é utilizado para descrever o quanto uma gota de líquido se espalha sobre uma superfície, molhando-a. Compostos de elevada tensão superficial tendem a se comportar como gotas esféricas sobre uma superfície, molhando-a pouco, já que as moléculas apresentam forte atração entre si e tendem a se manter juntas. Quando a tensão superficial é menor, o líquido se espalha mais sobre a superfície, adquirindo um formato chamado de lente. Essa lente apresenta um determinado ângulo de contato com a superfície sólida que depende diretamente da tensão superficial do líquido (Figura 3.7) (DALVIN, 2011).

Figura 3.7 – Ângulo de contato entre uma gota de líquido e uma superfície sólida.



Fonte: DALVIN (2011).

De acordo com VOLTATONI (2010) a molhabilidade de uma superfície depende estreitamente das forças intermoleculares entre as moléculas do líquido e a superfície. Assim sendo, a presença de hidroxilas explica o fato de materiais como o vidro e o quartzo terem superfícies polares, e, portanto serem molháveis pela água (que faz pontes de hidrogênio com as hidroxilas) e não molháveis pelo dodecano. A densidade superficial de grupos OH varia bastante com as características do material. Desta forma, a diferença entre as molhabilidades para o dodecano dos diferentes substratos de quartzo ( $\theta = 140^\circ$  para as cubetas e  $\theta = 107^\circ$  para as lâminas) provavelmente reflete uma maior densidade de hidroxilas superficiais nas paredes da cubeta.

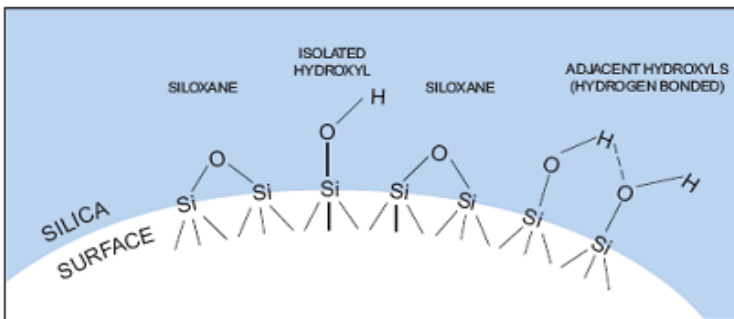
Quando a superfície apresenta uma alta molhabilidade à água (superfície hidrofílica), a gota tende a se espalhar, resultando em um baixo valor de  $\theta$ . Já em uma superfície pouco molhável pela água (superfície hidrofóbica), a gota tende a minimizar a área de contato com a superfície, o que leva a um alto valor de  $\theta$ , conforme esquematizado na Figura B. Nos dois extremos, temos  $\theta = 0^\circ$  quando a superfície é totalmente molhável pelo líquido (neste caso a gota se espalha totalmente formando uma película) ou  $\theta = 180^\circ$  quando a superfície não é molhável (a gota contata a superfície apenas em um ponto) (VOLTATONI, 2010).

Por definição, tem-se que para  $\theta > 90^\circ$ , não há molhamento do sólido pelo líquido. Já para  $\theta < 90^\circ$ , há o molhamento, com o líquido se espalhando espontaneamente sobre a superfície e quando  $\theta \sim 0^\circ$ , o

líquido se espalha indefinidamente sobre a superfície sólida e o molhamento é total (MOTTA, 2012).

As superfícies à base de óxido de silício (por exemplo, vidro, quartzo, sílica gel ou grãos de areia) são recobertas por grupos hidroxila, apesar de ter fórmula molecular  $\text{SiO}_2$  não incluindo o hidrogênio. A Figura 5.20 mostra a estrutura típica da superfície de uma partícula de  $\text{SiO}_2$  (por exemplo, grão de rocha-reservatório arenítica). Observam-se hidroxilas, tanto isoladas como participando de ligações de hidrogênio além de grupos silanol ( $\text{Si-O-Si}$ ) (VOLTATONI, 2010).

Figura 3.8 – Grupos típicos encontrados na superfície de silicatos.



Fonte: VOLTATONI (2012).

### 3.4 – NANOTECNOLOGIA NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Nanotecnologia está muitas vezes relacionada com a capacidade de criar estruturas com tamanho variando de 0,1 a 100 nm. É uma ciência multidisciplinar que envolve as áreas de biologia, química, física, matemática, engenharia computação e outros (DURÁN *et al.*, 2006).

Nanociência ganhou muita atenção devido à grande variedade de novas propriedades e aplicações em física, química e biomedicina (GLEITER, 2000). Nos últimos anos, um número de estudos foi realizado para avançar no conhecimento da nanotecnologia. Apesar dos grandes avanços, ainda há muito a ser feito. O impacto da nanotecnologia é alto em áreas como a nanoeletrônica, saúde e medicina, aeronáutica, energia e meio ambiente, biotecnologia e agricultura, a segurança nacional, materiais de embalagem, etc. (DURÁN *et al.*, 2006). Em muitas aplicações é a interação de



nanopartículas com muitas moléculas, como agentes tensoativos, polímeros e proteínas (KUMAR *et al.*, 2011). Alguns estudos têm focado os possíveis efeitos de nanopartículas sobre a saúde humana. Geralmente, o destino de nanopartículas, que são liberadas no meio ambiente depende do comportamento de sorção de essas nanopartículas em biofilmes (WIESNER *et al.*, 2006; NOWACK e BUCHELI, 2007).

As propriedades de nanossistemas são muito distintas dos observados em sistemas macroescala ou a granel. Em nanopartículas, o número de átomos na superfície das partículas é comparável ao número total de átomos de partícula, aumentando a relação de superfície-para-volume. Esta característica afeta as propriedades catalíticas, ópticas e magnéticas de nanopartículas, aumentando o interesse em tais materiais (KISS *et al.*, 2011; KUMAR *et al.*, 2011; BURDA *et al.*, 2005).

Nanopartículas com uma elevada estabilidade térmica e afinidade aos gases ácidos tais como H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> irão ajudar a atender os desafios técnicos do ambiente e, espera-se completar a extração de um poço e que seja economicamente viável e com segurança, tendo uma redução drástica do óleo e na exploração de gás e, também, diminuindo o risco da exploração (AMANULLAH, *et al.*, 2009).

A capacidade da nanotecnologia na produção de nanomateriais feitos sob medida com propriedades características específicas deverá desempenhar um papel de liderança na superação dos desafios técnicos e ambientais enfrentados durante a perfuração e produção (AMANULLAH, *et al.*, 2009).

As propriedades de adsorção e catalítica de nanopartículas metálicas torná-las atraentes para muitas aplicações, como a liberação controlada de princípios ativos, biossensores, e muitos processos de separação (KISS *et al.*, 2011; SIRKTACH *et al.*, 2005).

A produção e aplicação de nanopartículas em processos de separação têm sido muito investigadas nos últimos anos. Muitos exemplos podem ser encontrados em química, tal como na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, a partir de água, como os metais, pesticidas e corantes (ION *et al.*, 2011; CHOWDHURY *et al.*, 2011; SHIN *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2011; MAKIE *et al.*, 2011; INBARAJ *et al.*, 2011) e em bioquímica, para a adsorção de proteínas e a imobilização de enzimas (JIANG *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2011; HUSAIN *et al.*, 2011).

Na extração e processamento de petróleo, o número de estudos ainda é incipiente e muitos desafios precisam ser superados. Nesta seção é apresentado um breve resumo sobre as tendências no uso de

nanopartículas em recuperação avançada de petróleo, com exemplos de estudos mais recentes sobre este assunto.

A nanotecnologia tem potencial para transformar os mecanismos de EOR. Atualmente, os dois paradigmas da nanotecnologia são derivados da engenharia mecânica e das ciências biológicas. No entanto, um novo foco da nanotecnologia está emergindo. É chamado de Geomimetics e trata-se de copiar os princípios do geo-sistema em tecnologia para completar o ambiente natural (FLETCHER, *et al.*, 2010).

Nanofluidos com um aditivo de tamanho nano são definidos como nanofluidos simples e com mais do que um aditivo de tamanho nano são definidos como avançados. A partir do ponto de vista funcional, um nanomaterial pode ser funcional ou multifuncional. Um nano aditivo multifuncional pode executar várias funções em um sistema fluido com uma redução drástica no teor de sólidos totais e / ou o conteúdo químico de uma lodo, e também o custo global deste (AMANULLAH, *et al.*, 2009).

O advento dos métodos de recuperação avançada aumentou consideravelmente o fator médio de recuperação de petróleo, mas mesmo assim ainda não se conseguiu elevar o fator de recuperação (FR) acima de 50%. Neste contexto, a grande aposta das companhias petrolíferas em recuperar a fração que hoje é considerada irrecuperável é o uso da nanotecnologia. Uma das principais ideias que tem sido abordada é o uso de nanopartículas desenhadas sob medida para se fixar na superfície das rochas, causando assim, o desprendimento do petróleo (ou seja, causando alterações na molhabilidade da rocha), ou alternativamente, para arrastar as moléculas de hidrocarbonetos para a superfície (ou seja, aumentando a permeabilidade do óleo) (BINKS, 2005; PHAM, 2007; SEFIANE, 2008; CHENGARA, 2004; WANG, 2008; WASAN, 2003; KIM, 2006; VAFAEI, 2006; HOU, 2007 apud VOLTATONI, 2012).

Óxidos metálicos e sais têm sido propostos para recuperação melhorada de petróleo. DUDASOVA *et al.* (2008) estudaram o mecanismo de adsorção de asfaltenos em nanopartículas de BaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> (hidrofílica). As nanopartículas de sílica apresentaram maior capacidade de adsorção de vários asfaltenos, em comparação com nanopartículas de BaSO<sub>4</sub> e CaCO<sub>3</sub>. Os autores atribuíram este efeito às interações polares entre a sílica e os asfaltenos.

Em outro estudo, DUDASOVA *et al.* (2009) investigaram quais os parâmetros (tipo de partícula, do revestimento, temperatura, etc), contribuem para a estabilidade de suspensões que contêm misturas

binárias, simples e ternárias de partículas. O objetivo final é o de facilitar o desenvolvimento de métodos adequados para a remoção de partículas inorgânicas em suspensão da água produzida na indústria do petróleo. O comportamento das suspensões de partículas mistas foi comparado com o das suspensões de partículas individuais, e modelos que descrevem os sistemas foram construídos. Os autores mostraram que a sílica parece afetar as propriedades da mistura em suspensões binárias melhorando a separação.

ESKANDAR *et al.* (2011) investigaram a estabilidade, formação, e estrutura interfacial da parafina em emulsões óleo-em-água estabilizadas lecitina ou oleilamina, na ausência e na presença de nanopartículas de sílica hidrofílica (Aerosil® 380). A presença de nanopartículas na alimentação determinou um aumento ou uma diminuição do valor da tensão interfacial (surfactante para atrair ou esgotar os surfactantes da interface óleo-água), mas a energia de fixação de nanopartículas de sílica foi principalmente regulada pela carga e concentração do tensoativo.

HANNISDAL *et al.* (2006) estudaram as propriedades de estabilização de quatro diferentes tipos de nanopartículas de sílica comercialmente disponíveis. Dois destes produtos são hidrofóbicos, um é extremamente hidrofílico, e outro pode ser molhado até certo grau tanto por óleo quanto por água. Essas partículas secas foram modificadas com resinas e asfaltenos e o efeito sobre a estabilidade da emulsão do tipo e tamanho das gotas da emulsão foi investigada. O estudo visa o desenvolvimento de uma melhor compreensão de como partículas inorgânicas nativas interagem com compostos de óleos pesados brutos para formar emulsões estáveis. A presença de partículas tais como sílica ( $\text{SiO}_2$ ) na interface óleo/água, em sedimentadores e electroalescedores, podem causar graves problemas de funcionamento se as emulsões forem muitos estáveis para serem desestabilizadas por métodos tradicionais. Mesmo se a concentração inicial de partículas inorgânicas for baixa, as partículas tendem a acumular-se no equipamento de processo ao longo do tempo e construir camadas de lodo/água/partículas. Inicialmente as partículas hidrofílicas mostram significativa adsorção de componentes de óleo bruto levando à alteração da molhabilidade e dos efeitos de perda de carga na superfície. Partículas hidrofóbicas adsorvem pequenas quantidades de asfaltenos e resinas e mostram apenas pequenas mudanças de molhabilidade. A eficiência da estabilização foi consideravelmente aumentada por adsorção de componentes de óleo bruto em sílica muito hidrofílica ou

muito hidrofóbica. Em geral, o desempenho das partículas como agentes de estabilização parece ser fortemente dependente da sua molhabilidade.

Um estudo semelhante foi publicado por KRALOVA *et al.* (2008). No seu trabalho, a estabilidade das emulsões de água em óleo bruto (emulsões a/o) foi estudada, com o objetivo final de projetar um processo de separação de tais emulsões. As propriedades dos estabilizantes à base de nanopartículas de sílica recebeu uma atenção especial. Uma variedade de partículas como nanopartículas de sílica (Aerosil ®) foram utilizadas e os autores mostraram que as nanopartículas de sílica hidrofílicas são mais propensas a aumentar a estabilidade de emulsões a/o do que nanopartículas de sílica hidrofóbicas.

NASSAR *et al.* (2010) mostraram que o  $H_2S$  (g) pode ser removido de correntes gasosas em matriz de areia carregada com óleo e com diferentes nanopartículas de óxidos metálicos, como uma alternativa para recuperação de óleo e melhoramento dos processos que contribuem diretamente para os problemas de poluição de ar. O  $H_2S$  é considerado um dos principais poluentes gasosos na recuperação e processamento de óleo e é formado quando o óleo pesado é tratado com vapor de água. Os autores testaram a adsorção de  $H_2S$  (g) em nanopartículas de óxido de zinco (ZnO). Um aumento da concentração do óxido metálico favoreceu a remoção de  $H_2S$  (g). As partículas ultradispersas de ZnO preparadas no local foram consideradas mais reativas do que as nanopartículas comerciais, com um resultado da sua capacidade de dispersão e reatividade intrínseca.

A adsorção e oxidação de asfaltenos - hidrocarbonetos residuais e constituinte problemático presente em óleos pesados – tem sido investigados em diferentes tipos de nanopartículas por NASSAR *et al.* (2011a; 2011b; 2011c), como NiO,  $CO_3O_4$ , CaO, MgO e  $Fe_3O_4$ . Todas as nanopartículas testadas apresentaram elevada afinidade de adsorção e atividade catalítica para a oxidação de asfaltenos. A temperatura de oxidação dos asfaltenos em presença de nanopartículas diminuiu  $140^\circ C$  em relação à oxidação não catalítica. Uma correlação parece existir entre a afinidade de adsorção e atividade catalítica, uma afinidade mais elevada, leva à maior a atividade do catalisador. A presença de nanopartículas de NiO com asfaltenos causaram uma diminuição significativa na temperatura da oxidação e da energia de ativação mostrando o seu efeito catalítico. Este estudo reforça que as nanopartículas podem ser aplicadas para melhoramento do óleo pesado e do processo com um bom custo benefício, pois poderiam ser preparados *in situ*.

O uso de nanozeólitas também tem sido proposto como uma alternativa para a adsorção de compostos específicos de petróleo. SEIFI *et al.* (2011b; 2011c, 2011a) investigaram a adsorção de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno em zeólita natural (clinoptilolite) modificada por agentes tensoativos. Os resultados revelaram que a quantidade de absorção de BTEX em nanopartículas zeólitas foi mais elevada do que na zeólita de tamanho natural (na ordem de quatro vezes).

Moléculas de surfactante são conhecidas por aumentar a ligação de nanopartículas em emulsões óleo-água. A adsorção de surfactantes nas superfícies das partículas modifica as interações entre as gotas e nanopartículas. Em altas concentrações de tensoativos, as moléculas de surfactante podem dominar a formação de emulsão e a fixação de partículas não ocorre. VASHISTH *et al.* (2010) mostrou como moléculas de surfactante misturadas com emulsões estabilizadas de nanopartículas de sílica causam desprendimento de partículas. Este modo alternativo de misturar moléculas de surfactante e partículas favorece a adsorção competitiva de moléculas de surfactante na interface óleo-água. As alterações macroscópicas e microscópicas na estrutura da emulsão causadas pela mistura de emulsões de partículas estabilizadas com soluções de surfactante revelam a extensão em que o agente tensoativo é adsorvido e o deslocamento das partículas a partir da interface. O resultado é um novo método para a recuperação de partículas fortemente ligadas a interfaces de líquidos indicando como as nanopartículas anexadas podem ser recuperadas a partir de interfaces em emulsões.

JU e FAN (2009) testaram nanopartículas de polissilício, que é constituído por sílica e um aditivo, para aumentar a recuperação de óleo em campos de petróleo. Segundo estes autores, a aplicação de nanopartículas em campos de petróleo aumenta a injeção de água em virtude da alteração da molhabilidade da rocha reservatório por sua adsorção em paredes porosas de arenitos. As nanopartículas de polissilício podem mudar a molhabilidade das superfícies porosas do arenito e, conseqüentemente, têm efeitos sobre os fluxos de água e na formação de óleo quando a suspensão das nanopartículas é injetada no reservatório.

### **3.5 – CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Na revisão bibliográfica apresentada neste capítulo, procurou-se relatar o estado da arte a respeito da recuperação de petróleo,

mostrando os tipos de recuperação, dando ênfase na recuperação avançada, e o uso da nanotecnologia neste tipo de aplicação. Os estudos têm demonstrado que o uso de nanopartículas na EOR pode apresentar benefícios. As nanopartículas diminuem a tensão superficial entre o óleo e a rocha, a viscosidade do óleo e a molhabilidade da rocha, facilitando o desprendimento do petróleo do substrato poroso e o escoamento para fora do poço de produção.

Estudos sobre a recuperação avançada de petróleo utilizando nanopartículas de carbonato de cálcio e dióxido de silício em solução com surfactante aniônico dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS) não foram encontrados na literatura. Embora o presente trabalho não tenha a pretensão de apresentar a formulação ideal do nanofluido, é proposto definir as principais características das nanopartículas na formulação de um nanofluido que garanta maiores taxas de recuperação de petróleo.

## 4.0 – MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 – MATERIAL

#### 4.1.1 – REAGENTES

Na tabela 4.1 estão relacionados os reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 4.1 – Lista de reagentes utilizados.

<b>Reagente</b>	<b>Marca</b>
<b>Surfactante aniônico dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS, grau técnico)</b>	Sigma Aldrich
<b>Nanopartícula de carbonato de cálcio* (CaCO<sub>3</sub>, diâmetro de partícula: 15-40 nm)</b>	Sky Spring Nanomaterials (SSNano)
<b>Nanopartícula de dióxido de silício* (SiO<sub>2</sub>, diâmetro de partícula: 10-25 nm)</b>	Sky Spring Nanomaterials (SSNano)

\*As fichas técnicas estão no Anexo 1.

Todos os experimentos foram realizados com água salina, cuja formulação é mostrada nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Tabela 4.2 – Formulação da água salina.

<b>Componente</b>	<b>Concentração (g/L)</b>
<b>Hidrogeno fosfato de potássio PA (Nuclear)</b>	0,088
<b>Sulfato de sódio PA (Vetec)</b>	4,41
<b>Cloreto de sódio PA (Vetec)</b>	24,86
<b>Cloreto de magnésio PA (Vetec)</b>	9,79
<b>Cloreto de potássio PA (Nuclear)</b>	0,82
<b>Cloreto de cálcio PA (Lafan)</b>	1,588
<b>Bicarbonato de sódio PA (Lafan)</b>	0,198
<b>Brometo de potássio PA (Vetec)</b>	0,076
<b>Iodeto de potássio PA ACS (Vetec)</b>	0,013
<b>Sulfato ferroso hepta-hidratado PA (Vetec)</b>	0,025
<b>Cloreto de estrôncio hexa-hidratado PA ACS (Vetec)</b>	0,03
<b>Solução elementos traço*</b>	1 mL/L

\* de acordo com a Tabela 4.3

Tabela 4.3 – Formulação da solução de elementos traço

<b>Componente</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>
<b>Sulfato de cobre penta-hidratado PA (Vetec)</b>	5
<b>Ácido bórico PA (Vetec)</b>	10
<b>Sulfato de manganês penta-hidratado PA (Vetec)</b>	10
<b>Sulfato de zinco hepta-hidratado PA (Vetec)</b>	70
<b>Trióxido de molibdênio PA (Vetec)</b>	10



## 4.1.2 – EQUIPAMENTOS

Na Tabela 4.4 estão relacionados os equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais.

Tabela 4.4 – Equipamentos utilizados nos procedimentos experimentais.

<b>Equipamento</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
<b>Centrífuga</b>	Presvac	DCS-16 RV
<b>Goniômetro</b>	Ramé – Hart Inst. Co.	250 – F1
<b>Reômetro</b>	Thermohaake	VT-550
<b>Espectrofotômetro</b>	Hach	DR 5000
<b>Carbono Orgânico Total</b>	Shimadzu	TOC-V CPH
<b>Tensiômetro</b>	Sigma	KSV 702
<b>Turbidímetro</b>	Instrutherm	TD-200
<b>pHmetro</b>	Quimis	Q400A
<b>Condutivímetro</b>	Digimed	DM – 32
<b>Jartest</b>	Alfa Tecnoquímica	AT – 700
<b>Bomba peristáltica</b>	Master Flex	7519-10

## 4.2 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 4.2.1 – PREPARO DAS SOLUÇÕES PARA OS TESTES DE ADSORÇÃO DE SDBS SOBRE AS NANOPARTÍCULAS

Foram preparadas soluções de SDBS em concentrações de 3,0; 5,94; 9,78; 13,50; 17,50; 22,62; 35,30 e 46,30 mg/L. Em seguida, foi adicionado  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{SiO}_2$  na dosagem de 30 mg/L. As suspensões eram mantidas sob agitação em um Jartest a uma velocidade de 30 rpm e, em intervalos de tempo de contato de 24, 48 e 72 horas eram retiradas alíquotas, que eram subsequentemente centrifugadas (15 minutos, 2800 rpm) e analisadas para determinação da tensão

superficial, absorvância UV-vis , viscosidade, ângulo de contato e concentração de carbono orgânico total (COT).

#### 4.2.2 – DETERMINAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL E DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA

As medidas da tensão superficial das soluções de SDBS foram determinadas no Laboratório de Tratamento Biológico de Resíduos (LTBR), à temperatura ambiente. A tensão superficial foi obtida pelo método de placa de Wilhelmy (LUZ & LIMA, 2007).

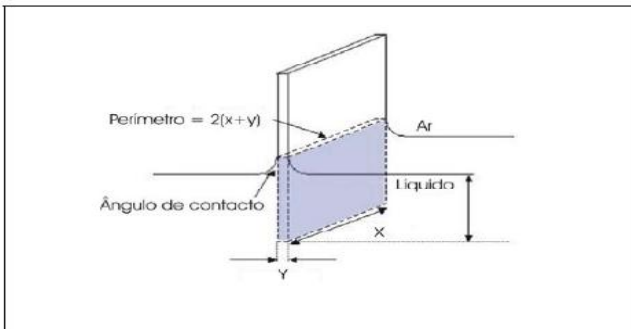
Neste método uma pequena placa de perímetro conhecido é suspensa pelo braço de uma balança e mergulhada no líquido cuja tensão superficial se deseja medir (Figura 4.1). O recipiente vai sendo gradativamente abaixado até o desligamento da placa do líquido em que esta está imersa. Nesse momento, o equipamento registra o valor do peso de destacamento,  $P_{des}$ . Considerando o ângulo de contato nulo para uma placa de comprimento  $x$ , largura  $y$  e peso  $P$ , a tensão superficial pode ser calculada de acordo com a equação 4.1:

$$\gamma = \frac{P_{des} - P}{2 \cdot (x + y)}$$

Equação 4.1

O material da placa utilizada é platina e possui dimensões de 2 cm de largura e 1 cm de altura. A unidade de tensão superficial é mN/m (mili Newton por metro).

Figura 4.1 – Diagrama esquemático do método do desprendimento da placa de Wilhelmy.



Fonte: SHAW, 1975 apud LUZ & LIMA, 2007.

Para a realização dos ensaios, foram utilizados 20 mL de solução para cada análise, em temperatura ambiente (20 – 25 °C). As análises de tensão superficial de soluções de SDBS em água salina em diferentes concentrações foram utilizadas para o cálculo da CMC do tensoativo. A partir dos valores do logaritmo da concentração ( $\log C$ ) *versus* tensão superficial ( $\gamma$ ) obtém-se um gráfico onde o ponto da intersecção de duas retas corresponde à CMC (Figura 4.2) (CURBELO, 2006).

#### 4.2.3 – DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO

Os ângulos de contato foram medidos no Laboratório de Controle de Processos (LCP) utilizando goniômetro, operado em ar e a temperatura ambiente (20-25 °C). Este equipamento é acoplado a um computador, conectado a uma câmera digital, sendo possível visualizar e registrar o perfil da gota sobre a superfície sólida. Para obtenção das medidas, uma gota da amostra foi colocada sobre uma placa de vidro, verificando-se a formação do ângulo de contato por meio da imagem obtida pela câmera (HANSEN, 2008).

O ângulo formado foi então mensurado utilizando a ferramenta “Contact Angle Tool”. Ela utiliza um procedimento de extrapolação numérica após a detecção do perfil da gota. Foram coletados os valores do ângulo em ambos os lados da gota, em intervalos de 1 s por um tempo total de 30 s. O valor final do ângulo de contato foi obtido calculando-se a média de todos os valores medidos (HANSEN, 2008)

#### 4.2.4 – DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE

As viscosidades das soluções foram determinadas no Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Vidros (CERMAT), no Departamento de Engenharia Mecânica, utilizando reômetro, o qual está baseado na variação rotacional de um sensor do tipo cilindro concêntrico (*spindle* – CP48) imerso em um fluido (amostra). O viscosímetro é utilizado na caracterização de larga faixa de materiais e seu sistema é adaptado a um banho termostaticado, trabalhando com pequenas quantidades de amostra (aproximadamente 9 mL). As amostras foram colocadas no recipiente do reômetro e submetidas a um torque suficiente para manter a rotação do *spindle*, que fica imerso na amostra. A temperatura utilizada foi ambiente (25°C), a uma taxa de cisalhamento de 0 a 4000 s<sup>-1</sup>, avaliando-se a viscosidade das soluções utilizadas.

#### 4.2.5 – CARBONO ORGÂNICO TOTAL

As medidas de carbono orgânico total (COT) foram realizadas em um analisador de carbono equipado com um dispositivo de medida de carbono inorgânico e outro de carbono total. O carbono dissolvido num meio aquoso passa através de um leito catalítico de platina suportado sobre alumina, conseguindo-se uma mineralização completa do carbono a 680 °C. O CO<sub>2</sub> é arrastado por uma corrente de nitrogênio e passa por um detector à base de radiação na região do infravermelho (MESTRE, 2011).

A quantidade de carbono orgânico total dissolvido por unidade de massa de SDBS é 0,6622 mg COT/mg SDBS. Assim, era possível calcular a quantidade de SDBS adsorvida na superfície das nanopartículas de CaCO<sub>3</sub> ou SiO<sub>2</sub> em função do tempo de contato. A massa adsorvida (**q**) foi calculada utilizando a equação 4.2:

$$q = \frac{v(c_0 - c_f)}{m} \quad \text{Equação 4.2}$$

Sendo **C<sub>0</sub>** é a concentração inicial de tensoativo (mg/L); **C<sub>e</sub>** é a concentração de tensoativo no equilíbrio (mg/L); **V** é o volume da solução (L) e **m** é a massa do adsorvente (mg).

#### 4.2.6 – ESPECTROSCOPIA ÓTICA

A absorvância das soluções com AMS e SDBS foi determinada usando um espectrofotômetro no comprimento de onda de 254 nm. Foram utilizadas cubetas de quartzo de 10 mm de comprimento.

#### 4.2.7 – CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

As medidas de condutividade elétrica foram determinadas utilizando um condutivímetro digital. O equipamento foi calibrado com uma solução padrão de 1412 µS/cm.

#### 4.2.8 – pH

A determinação dos valores de pH foram realizadas com um pHmetro a 25 °C . O equipamento foi regularmente calibrado com soluções padrão de pH 4,00 e 7,00.

#### **4.2.9 – TURBIDEZ**

A determinação dos valores de turbidez foi realizada em um Turbidímetro. O equipamento foi calibrado com soluções padrão de 0 a 1000 NTU.

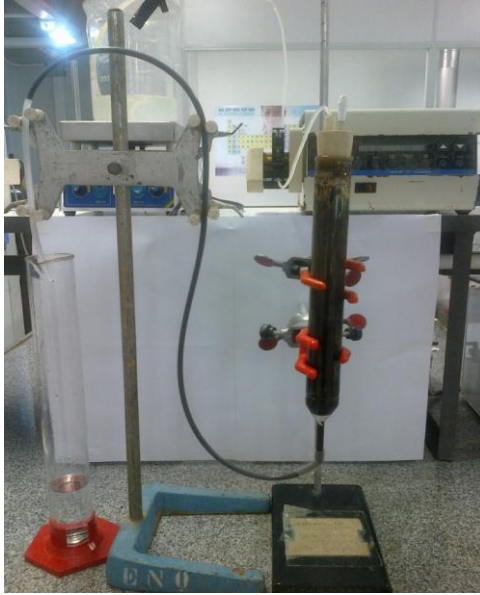
#### **4.2.10 – MONTAGEM DA COLUNA DE LEITO FIXO**

Os testes de deslocamento de óleo em meio poroso foram realizados em uma coluna de leito fixo impregnada com petróleo, visando simular um reservatório natural de petróleo.

A coluna foi fabricada em vidro borossilicato com 25,5 cm de altura total e 3,5 cm de diâmetro interno. Esta foi preenchida com 303,6 g de areia proveniente da região de Florianópolis (SC). A areia foi classificada em duas frações. A fração 1 apresentava diâmetro de partícula entre 150 e 400  $\mu\text{m}$ . A segunda fração foi aquela com diâmetro menor que 150  $\mu\text{m}$ . A mistura utilizada na coluna consistiu de 85% (em massa) da fração 1 e 15% da fração 2.

A coluna foi tampada com uma rolha de borracha conectada a um tubo de polipropileno. Este foi conectado a um tubo de silicone, ajustado no cabeçote de uma bomba peristáltica. Este sistema pode ser visualizado na Figura 4.5

Figura 4.5 – Aparato experimental



Para os ensaios de mobilidade e retenção das nanopartículas no meio poroso foram utilizados 3 litros de suspensão aquosa contendo 5 mg/L de nanopartículas ( $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{SiO}_2$ ), que percolava a coluna em sentido descendente, à vazão de 30 mL/min. Em intervalos regulares de tempo (30, 60, 90 e 100 min) eram recolhidas amostras na saída da coluna (amostra instantânea) e no tanque de recepção da solução (amostra acumulada). A suspensão de alimentação era agitada continuamente para evitar a decantação das nanopartículas. O experimento foi realizado à temperatura ambiente.

As amostras recolhidas eram submetidas a análises de pH, condutividade elétrica e turbidez.

#### 4.2.11– ANÁLISE DE REMOÇÃO DE PETRÓLEO NO MEIO POROSO

Para simular um reservatório poroso de petróleo 303,6 g areia foi misturada com 60 g de petróleo, até formar uma massa homogênea. Em seguida, a mistura foi adicionada lentamente dentro da coluna e compactada de tal forma que se conseguisse retirar a maior quantidade de ar possível, e que o leito estivesse homogeneamente formado. A recuperação do petróleo no meio poroso foi realizada em três estágios. Primeiramente, a recuperação secundária foi realizada pela alimentação de água salina até que não houvesse mais petróleo à saída da coluna. Em seguida, realizou-se a recuperação avançada, pela alimentação de uma solução de SDBS (46,3 mg/L) em água salina, até que não houvesse saída de petróleo à saída da coluna. E, por fim, novamente a recuperação avançada foi realizada, agora pela alimentação de suspensão do nanofluido, sendo que a formulação do nanofluido era composta de nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{SiO}_2$  (5 mg/L) em solução de SDBS (46,3 mg/L) em água salina. A vazão utilizada para este ensaio foi de 3 mL/min.

A duração média dos ensaios era de 15 dias, sendo que a determinação do óleo recuperado era realizada gravimetricamente.

#### 4.3.12 – CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO

Para caracterização do petróleo foram feitas análises de densidade, viscosidade e determinação do grau API.

A densidade foi medida em picnômetro a 20° C previamente calibrado com água ultra pura. A análise de viscosidade foi feita em um viscosímetro Haake Viscotester à temperatura ambiente na Central de Análise do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos.

O cálculo do Grau API foi feito através da equação 4.3:

$$^{\circ}\text{API} = \left( \frac{141,5}{\rho} \right) - 131,5 \quad \text{Equação 4.3}$$

Onde  $\rho$  é a densidade da amostra em gramas por mililitro (g/mL).



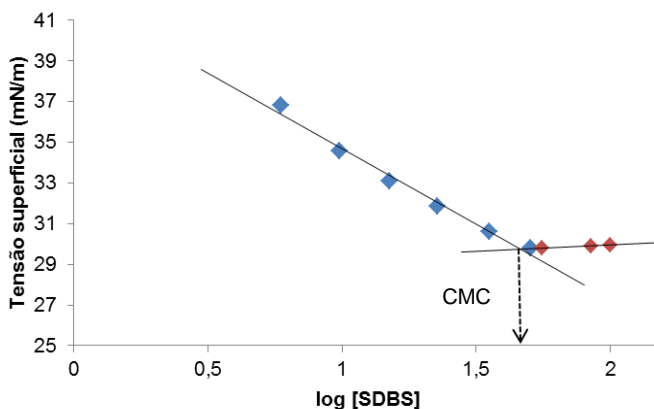


## 5.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 – TENSÃO SUPERFICIAL E CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DE SDBS EM ÁGUA SALINA

A Figura 5.1 apresenta a relação entre a tensão superficial da solução de SDBS em água salina e a concentração. O ponto de intersecção entre as duas retas representadas na Figura 5.1 indica a concentração do SDBS correspondente à CMC, que é igual a 46,30 mg/L ( $1,33 \times 10^{-4}$  M).

Figura 5.1 – Tensão superficial de soluções de SDBS em água salina em temperatura ambiente.



Alguns autores têm estudado o efeito salino na CMC do SDBS, sendo alguns resultados reportados na Tabela 5.1. É esperado que, na presença de eletrólitos, a CMC seja reduzida pela compressão da dupla camada elétrica que rodeia as micelas, diminuindo as forças de repulsão entre os grupos hidrofílicos, e, como consequência, permitindo a agregação dos íons do tensoativo na micela em concentração mais baixa de tensoativo. Isso explicaria o baixo valor da CMC encontrado neste trabalho (Figura 5.1).

Para tensoativos iônicos, a variação da CMC com o número de carbonos da cadeia apolar é muito mais evidente em soluções com altos teores de sal do que em soluções mais diluídas, já que o efeito de redução de solubilidade é acentuado em moléculas com cadeias carbônicas maiores (DALTIM, 2011).

Tabela 5.1 – Concentração micelar crítica do SDBS na presença de eletrólitos e em água destilada.

Eletrólito	CMC, mol.L <sup>-1</sup> (x 10 <sup>-3</sup> )	Referência
-	1,60	TAHIRAT <i>et al.</i> (2011)
-	1,40 - 1,60	(Fachini and Joeques (2002); Manousaki (2004) <i>apud</i> OZDEMIR <i>et al.</i> (2007),
-	1,2	CHAUDHURI & PARIA (2009)
-	2,30	REIS (2004)
-	1,15	Este trabalho
KNO <sub>3</sub> , NaCl e Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,43	TAHIRAT <i>et al.</i> (2011)
0,12 mol.L <sup>-1</sup> de NaCl	0,12	CHAUDHURI & PARIA (2009)
0,1 mol.L <sup>-1</sup> de NaCl	0,40	REIS (2004)
Água salina	0,13	Este trabalho

## 5.2 – CARACTERÍSTICAS DA SUSPENSÃO DE NANOPARTÍCULAS EM SOLUÇÃO SALINA DE SDBS

### 5.2.1 – TENSÃO SUPERFICIAL

Na recuperação avançada do petróleo, espera-se que o fluido injetado apresente baixa tensão interfacial. No caso de altas tensões interfaciais, a capacidade do fluido injetado em desalojar o óleo do reservatório para fora dos poros é bastante reduzida, deixando saturações residuais elevadas de óleo nas regiões já contatadas pelo fluido injetado.

A Tabela 5.2 apresenta os valores de tensão superficial inicial e após 72 h de contato com NP de CaCO<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> com a solução salina de SDBS. Observa-se que, com exceção da menor concentração de SDBS, todas soluções apresentaram um leve aumento da tensão superficial após 72 h de contato com as NP. Os resultados indicam que pode ocorrer a adsorção do SDBS nas NP de SiO<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub>, resultando na diminuição da concentração de SDBS na fase aquosa e, conseqüentemente, aumento da tensão superficial do nanofluido.

Tabela 5.2 – Valores de tensão superficial inicial e após diferentes tempos de contato para a suspensão de  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{SiO}_2$ , em solução salina de SDBS.

Concentração inicial de SDBS (mg/L)	Tensão superficial (mN/m)						
	0	24 h		48 h		72 h	
	Sem NP	$\text{CaCO}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{CaCO}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{CaCO}_3$	$\text{SiO}_2$
5,94	36,80	38,14	38,38	37,61	37,70	36,85	36,51
9,78	34,55	34,19	33,38	33,43	33,77	33,98	35,14
13,50	31,11	31,49	34,52	33,00	34,96	31,60	35,51
17,50	31,78	31,59	33,29	33,50	36,76	33,01	37,53
22,62	31,85	34,19	33,38	33,43	33,77	33,98	32,94
35,3	30,60	33,43	32,12	32,92	31,68	33,44	32,35
46,3	29,18	30,67	31,36	31,16	31,62	31,35	31,73

Observa-se que a presença da sílica (hidrofóbica) conduz a um maior aumento da tensão superficial do que o  $\text{CaCO}_3$ . Estes resultados serão discutidos a seguir, juntamente com os resultados da adsorção do SDBS sobre as NP. O caráter hidrofóbico das NP de sílica utilizados neste trabalho poderia também ser fator determinante para o ligeiro aumento da tensão superficial da suspensão, ao contrário daqueles mostrados por RAVERA *et al.* (2006) e SULEIMANOV *et al.* (2011), cujos resultados indicaram a diminuição da tensão superficial de soluções de SDBS após contato com NP de sílica hidrofílica e metais não-ferrosos, respectivamente.

Desta forma, o desejado efeito da diminuição da tensão superficial pela adição de nanopartículas de sílica ou carbonato de cálcio ao fluido contendo o surfactante não foi alcançado.

## 5.2.2 – ESPECTROSCOPIA ÓTICA

Na Tabela 5.3 encontram-se os resultados de absorvância do sobrenadante de soluções de SDBS antes e após 72 h de contato com NP de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . Observa-se que em geral a absorvância diminuiu após o contato com as NP, confirmando a possibilidade de adsorção de SDBS nas NP.

Tabela 5.3 – Valores iniciais e finais de absorvância para a suspensão de nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . em solução salina de SDBS.

Concentração inicial SDBS mg/L	Absorvância a 254 nm		
		$\text{CaCO}_3$	$\text{SiO}_2$
	Inicial	72 h	72 h
5,94	0,008	0,002	0,0045
9,78	0,012	0,0095	0,0145
13,50	0,008	0,006	0,006
17,50	0,015	0,009	0,003
22,62	0,024	0,029	0,026
35,30	0,050	0,050	0,033
46,30	0,053	0,011	0,012

É esperado que a adição de nanopartículas de sílica ou carbonato de cálcio, na ausência de SDBS produza um aumento da absorção de luz, devido ao espalhamento da luz provocado pelo sólido. Entretanto, este efeito pode ser mais complexo, uma vez que ocorre a diminuição da concentração do surfactante pela adsorção no sólido.

### 5.2.3 – CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

A Tabela 5.4 apresenta os resultados de COT de soluções de SDBS antes e após o contato com NP de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . Observa-se que, tanto para o  $\text{CaCO}_3$  como para  $\text{SiO}_2$ , a partir da concentração 9,78 mg/L de SDBS, houve um decréscimo nos valores de COT já nas primeiras 24 h de contato, comprovando a adsorção do SDBS na superfície do sólido, o que justifica os resultados mostrados anteriormente da tensão superficial e espectroscopia ótica.

Tabela 5.4 – Concentração de Carbono orgânico total da solução de SDBS antes e após o contato com nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$

Concentração SDBS (mg/L)	Concentração de Carbono Orgânico total, mg/L						
	Inicial	$\text{CaCO}_3$			$\text{SiO}_2$		
		24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h
5,94	4,93	4,00	4,61	-	4,99	4,790	4,62
9,78	8,41	6,71	6,12	5,97	7,24	6,52	6,56
13,50	9,03	8,03	7,90	7,65	7,00	7,07	6,89
17,50	10,20	8,93	8,81	8,59	7,578	6,58	6,81
22,62	14,04	10,54	10,35	11,55	16,47	12,05	9,39
35,30	21,91	10,17	8,00	9,73	16,15	13,41	11,01
46,30	35,48	4,81	8,50	7,40	7,38	7,36	6,94

#### 5.2.4 – DETERMINAÇÃO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO SDBS EM NP DE $\text{CaCO}_3$ e $\text{SiO}_2$

Para a determinação da concentração do SDBS em solução aquosa, foram utilizados os dados de concentração de carbono orgânico total, considerando que a única fonte de COT era o SDBS na fase aquosa que não era adsorvido nas NP.

A Tabela 5.5 mostra a concentração de SDBS remanescente na fase aquosa após o contato com as NP por 72 horas. A partir desses resultados, foi determinada a quantidade de SDBS adsorvido em cada sólido.

Tabela 5.5 – Concentração inicial, concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida de SDBS com adição de  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{SiO}_2$ .<sup>a</sup>

Concentração SDBS inicial (mg/L)	Concentração SDBS (mg/L) após adsorção com $\text{CaCO}_3$	Quantidade adsorvida, mg/g	Concentração SDBS (mg/L) após adsorção com $\text{SiO}_2$	Quantidade adsorvida, mg/g
	$\text{CaCO}_3$		$\text{SiO}_2$	
3,00	4,56	-	2,90	3,32
5,94	5,18	25,28	5,77	5,51
9,78	7,29	82,97	7,88	63,37
13,50	11,76	58,14	10,45	101,57
17,50	15,06	81,50	11,99	183,60
22,62	17,42	173,28	15,13	249,72
35,30	15,68	654,11	17,74	585,37
46,30	9,66	1221,44	9,06	1241,45

a. Volume de solução salina: 1 litro; massa de NP: 30 mg; Temperatura: 25°C

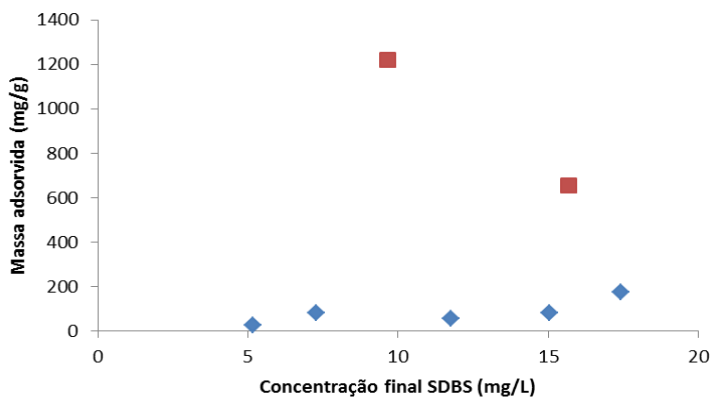
Os resultados mostrados na Tabela 5.5 indicam que o SDBS é adsorvido semelhantemente nas nanopartículas hidrofóbicas de sílica e carbonato de cálcio. Estes resultados de equilíbrio de adsorção foram confrontados com os modelos de equilíbrio de Langmuir e Freundlich.

O modelo de Langmuir não se ajustou aos dados experimentais e um razoável ajuste ao modelo de Freundlich foi encontrado para a adsorção do SDBS em  $\text{SiO}_2$ , e uma fraca correlação para descrever a adsorção do SDBS em nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$ , como mostrado na Figura 5.4.

Os gráficos utilizados no ajuste dos dados de adsorção de SDBS em  $\text{SiO}_2$  são apresentados no Anexo 2. Os parâmetros ajustados, para adsorção de SDBS em nanopartículas de sílica e carbonato de cálcio são mostrados na Tabela 5.6.

Figura 5.4 – (a) Isoterma de adsorção de SDBS em  $\text{CaCO}_3$  e (b) isoterma de adsorção de SDBS em  $\text{SiO}_2$ .

(a)



(b)

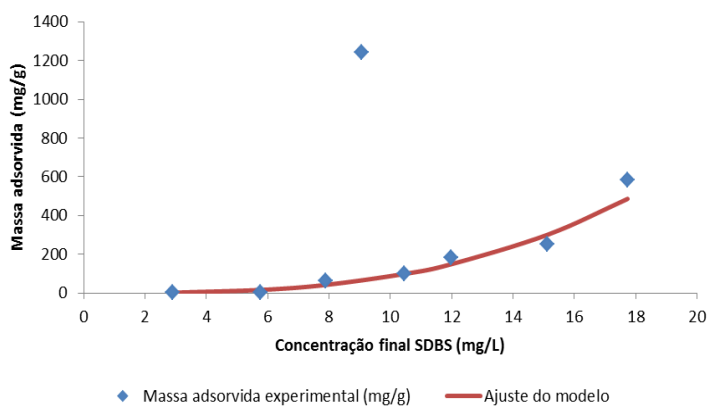


Tabela 5.6 – Parâmetros de equilíbrio da adsorção de SDBS em nanopartículas de sílica ou carbonato de cálcio, a 25°C.

	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
$K$ $\left(\frac{\text{mg}_{\text{SDBS}} \cdot \text{L}^n}{\text{mg}_{\text{solido}}}\right)$	5,19	0,0845
1/n	1,12	3,01
R <sup>2</sup>	0,66	0,93

Ainda que as nanopartículas de SiO<sub>2</sub> ou CaCO<sub>3</sub> apresentem baixa capacidade de adsorção de SDBS, este efeito tenderia a ser prejudicial para a recuperação do petróleo. A retenção do SDBS na superfície das nanopartículas tende a retirar o surfactante da fase aquosa, o que poderia explicar o aumento da tensão superficial. Sabe-se que o surfactante tem a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, que é uma propriedade termodinamicamente fundamental de uma interface, ampliando a eficiência de deslocamento, pois a tensão interfacial é uma medida de miscibilidade (CURBELO, 2006).

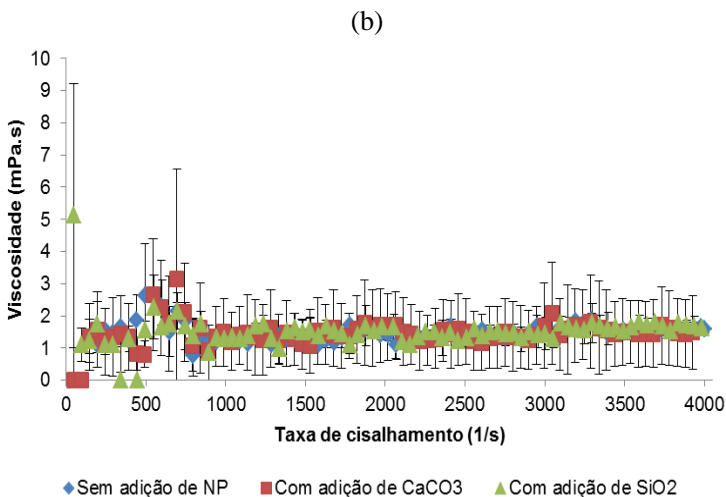
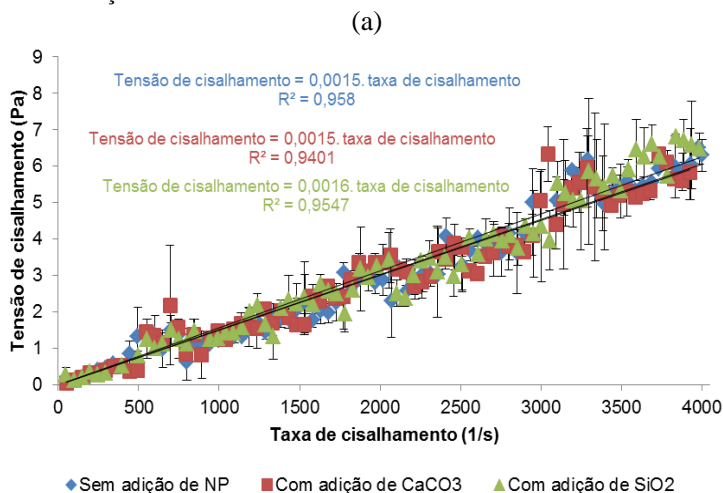
### 5.3 – VISCOSIDADE DOS NANOFLUIDOS

É desejável que a recuperação avançada de petróleo se dê pela injeção de um fluido com viscosidade elevada. Quando a viscosidade do fluido injetado é muito menor do que a do petróleo a ser deslocado, o primeiro se move muito mais facilmente no meio poroso através de canais preferenciais, sendo rapidamente permeado até os poços de produção. Desta forma, óleo não se desloca adequadamente no reservatório, e a recuperação é pequena. Portanto, seria vantajoso que o nanofluido apresentasse maior viscosidade do que a solução salina do SDBS.

A dependência da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento e a dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento para a solução de SDBS 46,30 mg/L com e sem adição de nanopartículas de CaCO<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> são apresentadas na Figura 5.6.



Figura 5.6 – Dependência da tensão de cisalhamento (a) e da viscosidade (b) com a taxa de cisalhamento para a solução de SDBS em água salina 46,30 mg/L com e sem adição de NP.

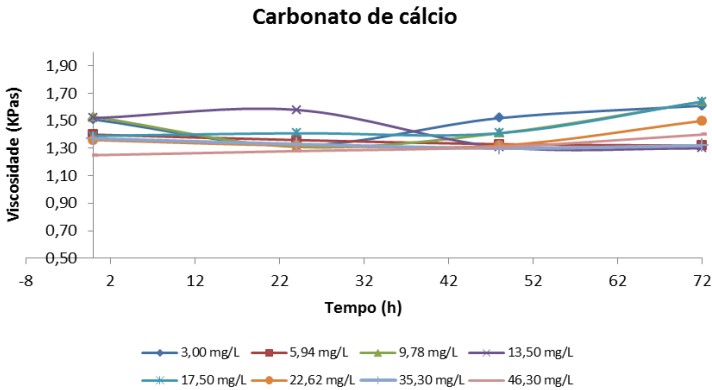


Pode-se observar que a solução de SDBS em água salina, tanto na presença de nanopartículas de sílica quanto de carbonato de cálcio, apresenta um comportamento típico de fluido newtoniano. Todas as concentrações de SDBS testadas apresentaram esse mesmo comportamento. Os gráficos com o comportamento reológico das

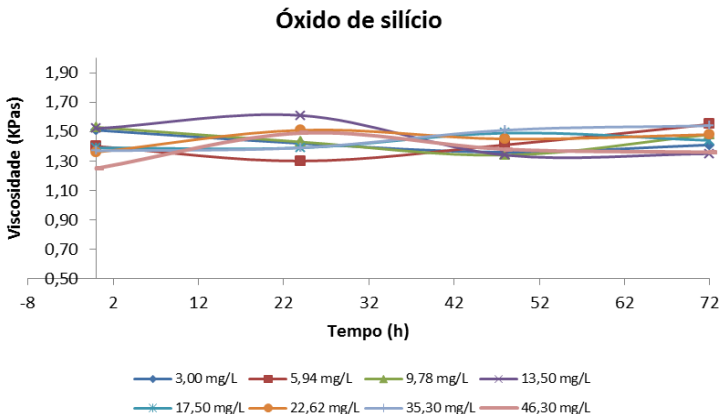
demais concentrações de SDBS estão no Anexo 3. Estes resultados indicam que a presença das nanopartículas de sílica ou carbonato de cálcio não altera a viscosidade do fluido (Figura 5.7). Neste aspecto, não seria esperado que estes nanofluidos resultassem em grande aumento da recuperação do petróleo, pois o fluido injetado teria que ter viscosidade maior do que da água salina para que este fosse deslocado adequadamente.

Figura 5.7 – Viscosidade da solução de SDBS com e sem adição de NP à temperatura ambiente – a)  $\text{CaCO}_3$  e b)  $\text{SiO}_2$ .

a)



b)



Este comportamento é distinto ao reportado por SULEIMANOV *et al.* (2011). Este autor mostrou que o comportamento da solução de SDBS mudou de newtoniano para pseudoplástico com a adição de nanopartículas de metais não ferrosos. A viscosidade newtoniana mínima da solução aquosa de surfactante aniônico foi 0,98 mPa.s, e aumentou para 2 mPa.s quando 0,001% (10 mg/L) de nanopartícula de metais não ferrosos foram adicionadas à solução. A concentração da solução aquosa do tensoativo aniônico era 0,05% em massa (aproximadamente 500 mg/L).

Essa diferença de comportamento pode ser devida à diferença de concentração do surfactante e das nanopartículas utilizadas, pois em nanofluidos em concentrações reduzidas, a viscosidade é constante, isto é, independe da taxa de deformação e do tempo de aplicação da tensão de cisalhamento (MOTTA, 2012).

MONDRAGON *et al.* (2012), CHEVALIER *et al.* (2007), CABALEIRO *et al.* (2013) e MOATAR & CEGINCARA (2013) observaram que os nanofluidos utilizados em seus trabalhos (sílica em água, sílica em etanol, óxido de zinco em etano-1,2-diol em água e óxido de ferro em polietilenoglicol, respectivamente) apresentaram comportamento Newtoniano em baixas concentrações de NP (4,4; 11, 78,9 e 25,00 g/L, respectivamente). Portanto, os resultados deste trabalho estão de acordo uma vez que a concentração de NP utilizada foi 5 mg/L, menor do que as utilizadas por pelos autores citados.

## **5.4 – MOBILIDADE E RETENÇÃO DO $\text{CaCO}_3$ E $\text{SiO}_2$ EM MEIO POROSO**

Na Tabela 5.7 são apresentados os resultados de turbidez, pH e condutividade elétrica da suspensão aquosa contendo  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  da água destilada. Estas análises foram realizadas para observar o comportamento das NP no deslocamento em coluna de leito fixo principalmente em relação à retenção e mobilidade destas. Estes experimentos foram realizados sem adição de SDBS.

Tabela 5.7 – Turbidez, pH e condutividade elétrica para a água destilada e para água destilada adicionada de 5 mg (a)  $\text{CaCO}_3$  e (b)  $\text{SiO}_2$  na saída da coluna.

(a)

Tempo (min)	Turbidez (NTU)		pH		Condutividade Elétrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	
	Água destilada	Água destilada com adição de $\text{CaCO}_3$	Água destilada	Água destilada com adição de $\text{CaCO}_3$	Água destilada	Água destilada com adição de $\text{CaCO}_3$
Entrada	0,50	6,42	7,70	6,48	1,48	8,43
30	0,50	8,00	7,70	6,00	1,48	2,92
60	0,50	6,44	7,70	6,72	1,48	3,59
90	0,50	5,80	7,70	5,56	1,48	4,30
100	0,50	4,62	7,70	4,35	1,48	4,60

\* turbidez da suspensão antes de permear o meio poroso:  $\text{CaCO}_3$ : 6,42.

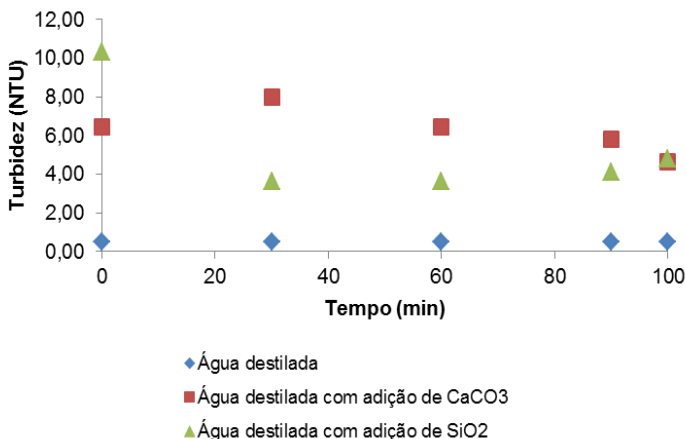
(b)

Tempo (min)	Turbidez (NTU)		pH		Condutividade Elétrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	
	Água destilada	Água destilada com adição de $\text{SiO}_2$	Água destilada	Água destilada com adição de $\text{SiO}_2$	Água destilada	Água destilada com adição de $\text{SiO}_2$
Entrada	0,50	10,30	7,70	4,60	1,48	1,63
30	0,50	3,63	7,70	5,95	1,48	2,43
60	0,50	3,64	7,70	5,98	1,48	4,53
90	0,50	4,13	7,70	6,07	1,48	3,72
100	0,50	4,81	7,70	6,21	1,48	3,43

\* turbidez da suspensão antes de permear o meio poroso:  $\text{SiO}_2$ : 10,30.

Observa-se que houve uma redução parcial da turbidez inicial para ambos os casos. Isto indica que as nanopartículas ficaram retidas no meio poroso da coluna. A Figura 5.8 mostra a medida da turbidez da suspensão eluente em função do tempo de permeação, das suspensões de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$ .

Figura 5.8 – Medida da turbidez da suspensão eluente em função do tempo de permeação das suspensões de  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{SiO}_2$ .



A determinação dos valores de mobilidade e retenção de NP foi realizada com os valores obtidos de turbidez. Na Tabela 5.8 estão apresentados os valores de retenção e mobilidade para ambas as nanopartículas. Observa-se que a retenção do  $\text{CaCO}_3$  foi ligeiramente maior do que a de  $\text{SiO}_2$ .

Segundo SEYMOUR (2012) existem vários estudos envolvendo a retenção de NP em coluna com meio poroso. Porém estes são incapazes de fazer observações diretas dos mecanismos que regem o transporte e, muitas vezes, exigem a destruição da coluna para se obter as concentrações médias de partículas.

SALERMO *et al.* (2006) e LIU *et al.* (2010) *apud* SEYMOUR (2012) estudaram a influência da forma da NP no transporte e retenção destas e concluíram que a forma afeta o transporte destas através dos meios porosos. Segundo PENNELL, *et al.* (2008), a difusão e a sedimentação são os mecanismos dominantes. Com base nestas afirmações, percebe-se que há controvérsias sobre os mecanismos que afetam o transporte e retenção de NP em meios porosos.

Os fatores que controlam a mobilidade das NP são a força iônica, íon de valência, pH, presença de ácido húmico, revestimentos de superfície ou agentes tensoativos. Conclui-se que vários mecanismos como, por exemplo agregação e desagregação, obstrução dos poros e deposição estão afetando o transporte de nanopartículas, indicando que

a teoria de filtração clássica muitas vezes não consegue descrever completamente o comportamento de transporte (HEIDMANN, 2013).

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que são necessários estudos adicionais para esclarecer os mecanismos dominantes de retenção das nanopartículas de sílica ou carbonato de cálcio, uma vez que há retenção apreciável no leito poroso (Figura 5.7 e Tabela 5.8), que pode levar à colmatação e obstrução dos canais de escoamento do leito.

Tabela 5.8 – Valores de mobilidade e retenção para o  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$ .

Nanopartícula	Concentração entrada NP (mg/L)	Concentração saída NP (mg/L)	Mobilidade %	% retenção (% de deposição)
$\text{CaCO}_3$	5,00	2,28	45,60	54,40
$\text{SiO}_2$	5,00	2,33	46,60	53,40

## 5.5 – DETERMINAÇÃO DA MOLHABILIDADE E ÂNGULO DE CONTATO

Na Tabela 5.9 encontram-se os valores de ângulo de contato com e sem adição de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . Observa-se que nas amostras sem adição de NP, os valores de ângulo de contato não apresentaram variação significativa, mesmo com o aumento da concentração de SDBS. ZHANG *et al.* (2012) estudaram a recuperação avançada de petróleo de reservatórios de óleo pesado utilizando um agente de deslocamento sendo este um surfactante aniônico e outro não iônico em concentrações variando entre 900 e 3000 mg/L. A água utilizada possui uma salinidade de, aproximadamente, 700 mg/L. Os resultados mostram que quanto maior a concentração de tensoativo menor é o ângulo de contato. Acredita-se que, os resultados apresentados neste trabalho, não variaram, pois a concentração utilizada de surfactante foi muito menor do que a utilizada por ZHANG *et al.* (2012).

Tabela 5.9 – Ângulos de contato de soluções de SDBS em água do mar com e sem adição de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . Medidas realizadas sobre placa de vidro.

Concentração SDBS (mg/L)	Ângulo de contato (°)		
	Sem adição de NP	Com adição de $\text{CaCO}_3$	Com adição de $\text{SiO}_2$
5,94	57,06	62,09	64,51
9,78	57,15	60,55	63,06
13,50	55,94	60,15	62,20
17,50	57,91	60,70	57,84
22,62	56,32	61,85	58,04
35,30	57,03	63,46	59,68
46,30	56,42	63,08	58,94

RADIOM *et al.* (2010) caracterizaram a tensão superficial e o ângulo de contato de nanofluido composto de água deionizada adicionada de  $\text{TiO}_2$  e surfactante ácido oleico (0,01% em volume). Estes observaram que o ângulo de contato do nanofluido com a superfície sólida aumenta com o aumento da concentração de nanopartículas. Porém, neste trabalho, foi utilizada somente uma concentração de NP. Portanto, não há como comparar os resultados encontrados neste.

Em geral, com a adição das NP houve um aumento do ângulo de contato. Portanto, houve uma diminuição da molhabilidade da solução. Porém, quando o SDBS está acima de uma determinada concentração, este passa a exercer uma influência na molhabilidade da solução contendo NPs de sílica. Como o SDBS é uma molécula anfifílica, a parte apolar pode estar recobrando a superfície da NP de sílica hidrofóbica tornando-a mais hidrofílica, levando, então, à diminuição do ângulo de contato da solução com a placa de vidro. Portanto, para que a adição de NP de sílica hidrofóbica à solução de surfactante seja vantajosa para o EOR a concentração de SDBS na mistura deve ser otimizada. No entanto, a análise de variância dos resultados mostrou que, mesmo com o aumento do ângulo de contato, este não foi significativo à 5% de confiança. Os resultados deste trabalho vão de acordo com SULEIMANOV *et al.* (2011). Estes estudaram a recuperação avançada de petróleo utilizando nanofluido contendo metais não ferrosos. Os autores observaram que o ângulo de contato da solução com a superfície sólida praticamente não muda com a adição de NP.

## 5.6 – CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO UTILIZADO NA SATURAÇÃO DO MEIO POROSO

O petróleo utilizado para os experimentos foi cedido pela Petrobras. A Tabela 5.10 apresenta os valores encontrados de densidade, viscosidade e grau API.

Tabela 5.10 – Massa específica, viscosidade e grau API para o petróleo utilizado nos experimentos.

Propriedade	Resultado
Massa específica (g/mL)	0,9854
Viscosidade (mPa.s)	8862
Grau API	12,10
Classificação	Óleo pesado

Os resultados encontrados demonstram que o petróleo utilizado é do tipo pesado, ou seja, petróleo de base aromática, constituído praticamente apenas de hidrocarbonetos aromáticos (THOMAS, *et al.*, 2001).

A elevada viscosidade do óleo diminui a sua mobilidade podendo formar “fingers” e, conseqüentemente, caminhos preferenciais. Então, o deslocamento no meio poroso poderá ser prejudicado (ZHANG, *et al.*, 2012).

## 5.7 – RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO UTILIZANDO OS NANOFUIDOS

Os nanofluidos de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  foram utilizados como meio de recuperação terciária de petróleo. Os resultados de recuperação são apresentados na Tabela 5.11. Para os nanofluidos com NP de  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{SiO}_2$ , a recuperação incremental foi de 2,70% e 3,72%, respectivamente. Este resultado é menor comparativamente do que aqueles obtidos por SULEIMANOV *et al.*, (2011), que encontraram valores de 7 a 14% de recuperação incremental, com o uso do surfactante alquil aril sulfonato de sódio e nanopartículas não-ferrosas.



Tabela 5.11 – Recuperação de petróleo utilizando o método secundário e avançado.

	CaCO <sub>3</sub>		SiO <sub>2</sub>	
	Recuperação (mL)	Recuperação %	Recuperação (mL)	Recuperação %
Água salgada	17,19	28,65	21,66	36,10
Água salgada + SDBS	0,85	1,42	0,44	0,73
<b>Água salgada + SDBS + NP</b>	<b>1,65</b>	<b>2,75</b>	<b>2,27</b>	<b>3,78</b>
Recuperação total	19,69	32,82	24,36	39,95

ZAID *et al.* (2013) estudaram o efeito do tamanho de nanopartículas cristalinas na eficiência da recuperação com inundações de nanofluidos. As nanopartículas utilizadas foram óxido de zinco (ZnO) e óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ambas com concentração de 0,05% em massa. Estas foram estabilizadas por uma pequena quantidade de surfactante aniônico dodecil sulfonato de sódio (SDS). Os autores observaram que as soluções adicionadas de NP obtiveram uma porcentagem de recuperação maior do que com o surfactante puro. De acordo com VOLTATONI (2010) as nanopartículas podem se fixar na superfície da rocha causando o desprendimento do petróleo pela diminuição da molhabilidade.

HENDRANINGRAT *et al.* (2012) estudaram a melhoria na recuperação de petróleo utilizando inundação com nanofluidos em recuperação secundária e terciária. As nanopartículas utilizadas foram dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em concentrações de 0,01 e 0,05% em massa. O pH variou de 3,7 a 4,7. Primeiramente, utilizou o nanofluido com 0,01% em massa de NP como recuperação secundária e, em seguida, como recuperação terciária na mesma concentração. O mesmo foi feito com a concentração de NP 0,05%. Quando utilizado como recuperação secundária, o nanofluido alcançou índices de recuperação quase 8% maiores do que com a inundação com salmoura. Quando adicionado como recuperação terciária, a recuperação de petróleo não chegou a 2%. Segundo estes autores, ao se injetarem nanopartículas em solução, estas podem se fixar no interior de uma película de água entre a superfície e uma gotícula de óleo. As NP, então, irão executar uma

pressão adicional entre a gotícula de óleo e a película de água. O excesso de pressão na superfície do líquido pode separar as duas fases. Este fenômeno poderia explicar a mobilização de óleo que ocorreu no presente trabalho, durante a inundação terciária com nanopartículas. Cabe salientar que a concentração utilizada de NP utilizada no presente trabalho foi de 5 mg/L, muito menor que a utilizada por HENDRANINGRAT *et al.* (2012) (100 mg/L) e, ainda assim, foi possível se obter índices de recuperação de petróleo semelhantes.

Segundo GIRALDO *et al.* (2013) surfactantes induzem à alteração da molhabilidade e esta é governada por dois mecanismos principais: limpeza e revestimento. Argumenta-se que, uma vez que moléculas de óleo são removidas pelo surfactante da superfície da rocha, moléculas do agente tensoativo podem ser adsorvidas na superfície limpa. Se nanopartículas com alta afinidade pelo óleo são adicionadas ao surfactante, o desempenho do tratamento que modifica a molhabilidade pode ser melhorado. Estas NP serão facilmente adsorvidas em superfícies cobertas por uma fase óleo e pode contribuir para a durabilidade do tratamento. Também, as NP podem evitar uma posterior agregação das moléculas de óleo que foram removidas, mantendo-as em suspensão. Isto explicaria o motivo da recuperação avançada de petróleo ter sido maior com SiO<sub>2</sub> hidrofóbico, ou seja, com alta afinidade pelo óleo.

## 6.0 – CONCLUSÃO

A partir dos resultados encontrados neste estudo, pode-se concluir que:

1. A CMC encontrada para a solução de SDBS em água salina foi menor do que o valor encontrado em água destilada pura ( $1,3 \times 10^{-4}$  e  $1,15 \times 10^{-3}$  M, respectivamente).
2. Com exceção da menor concentração de SDBS, todas as soluções apresentaram um leve aumento da tensão superficial após 72 horas de contato com as NP indicando que ocorre adsorção do SDBS nas NP de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . Portanto, o desejado efeito da diminuição da tensão superficial pela adição de NP ao fluido contendo surfactante não foi alcançado. A adsorção do SDBS nas NP foi confirmada pelos resultados de espectroscopia ótica e de teor de carbono orgânico total.
3. Os resultados de adsorção do SDBS foram semelhantes para ambas as NP.
4. Um razoável ajuste ao modelo de Freundlich foi encontrado para a adsorção do SDBS em  $\text{SiO}_2$  ( $R^2 = 0,93$ ), e uma fraca correlação ( $R^2 = 0,66$ ) para descrever a adsorção do SDBS em nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$ ,
5. A adição de NP de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  na solução com SDBS não alteraram a viscosidade do fluido e o comportamento apresentado foi típico de fluido newtoniano.
6. Os resultados de mobilidade e retenção demonstraram que ambas as NP ficam parcialmente retidas no meio poroso. São necessários estudos adicionais para esclarecer os mecanismos dominantes de retenção das NP de carbonato de cálcio e sílica, uma vez que há retenção apreciável no leito poroso que pode levar à colmatação e obstrução dos canais de escoamento do leito.
7. A adição de NP acarretou um aumento do ângulo de contato, porém, não significativo. Porém, quando o SDBS está acima de uma determinada concentração, este também passa a exercer uma influência na molhabilidade da solução contendo NP de sílica. Portanto, para que a adição de NP de sílica hidrofóbica à solução de surfactante seja vantajosa para a EOR, a concentração de SDBS na mistura deve ser otimizada.
8. A adição de nanopartículas de carbonato de cálcio e sílica em solução com surfactante aniônico dodecil benzeno sulfonato de sódio apresentaram efeito significativo para a recuperação

avançada de petróleo, atingindo índices de recuperação incremental de 2,70 e 3,72 %, respectivamente.

## 7.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLAH, W. BUCKLEY, J. S.; CARNEGIE, A., HEROLD, J. E. B.; FORDHAM, E.; GRAUE, A.; SIGNER, T. H. N. S. C.; HUSSAIN, H.; MONTARON, B.; ZIAUDDIN, M. Fundamentals of Wettability, Oilfield Review. Wettability Workshop, Bahrain, May, 2007.

AMANULLAH, M.; TAHINI, A. M. A.; ARAMCO, S. Nano-Technology- Its Significance in Smart Fluid Development for Oil and Gas Field Application. Society of Petroleum Engineers, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), SPE 126102, May, 2009.

AYRANCI, E.; DUMAN, O. Removal of anionic surfactants from aqueous solutions by adsorption onto high area activated carbon cloth studied by in situ UV spectroscopy. Journal of Hazardous Materials, v. 148, p. 75 – 82, 2007.

BARBIERI, E.; PHAN, V. N.; GOMES, V. Efeito do LAS-C12, Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio Linear na Taxa Metabólica e na Capacidade de Natação de *Cyprinus carpio*. Ecotoxicology and Environmental Restoration v. 3, n. 2, p. 69 – 75, 2000.

BORGES, S. M. S. Recuperação avançada de petróleo (EOR) com a utilização da glicerina bruta (GB) co-produto da produção de Biodiesel. Dissertação. Universidade Federal da Bahia – Instituto de Química – Programa de Pós-graduação em Química, Salvador, 2009.

BURDA, C., CHEN, X., NARAYANAN, R., EL-SAYED M. A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. Chem. Rev., v. 105, p. 1025 –1102, 2005.

CABALEIRO, D.; GALLEGO, M. J. P.; PIÑEIRO, M. M.; LUGO, L. Characterization and measurements of thermal conductivity, density and rheological properties of zinc oxide nanoparticles dispersed in (ethane-1,2-diol + water) mixture. J. Chem. Thermodynamics, v. 58, p. 405 – 415, 2013.

CHAGAS, E. F.; VALENTIM, A. C. M.; GARCIA, R. B. Avaliação da tensão superficial e comportamento reológico de um complexo

polimérico para restauração de poços de petróleo. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, outubro, 2005.

CHAUDHURI, R. G.; PARIA, S. Dynamic contact angles on PTFE surface by aqueous surfactant solution in the absence and presence of electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 337, p. 555 – 562, 2009.

CHEN, H.; DING, Y.; TAN, C. Rheological behaviour of nanofluids. *New Journal of Physics*, v. 9, p. 367, 2007.

CHEVALIER, J.; TILLEMENT, O.; AVELA, F. Rheological properties of nanofluids flowing through microchannels. *Applied Physics Letters*, v. 91, 233103, 2007.

CHOWDHURY S. R., YANFUL E. K. Arsenic Removal from aqueous solutions by adsorption on magnetite nanoparticles. *Water and Environment Journal*, v. 25, p. 429 – 437, 2011.

CURBELO, F. D. S. Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos. Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Centro de Tecnologia – Departamento de Engenharia Química – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Março, 2006.

DALTIN, D. Tensoativos – Química, Propriedades e Aplicações. Editora Blucher, São Paulo, 2011.

DUDASOVA, D.; FLATEN, G. R.; SJOBLUM, J.; OYE, G. Stability of binary and ternary model oil-field particle suspensions: A multivariate analysis approach. *J. of Colloid and interface Science*, v. 337, p. 464 – 471, 2009.

DUDASOVA, D.; SIMON, S.; HEMMINGSEN, P.; SJOBLUM, J. Study of asphaltenes adsorption onto different minerals and clays Part 1. Experimental adsorption with UV depletion detection. *Colloids and Surfaces A*, v. 317, p. 1 – 9, 2008.

DURÁN, N., MATTOSO, L. H. C., MORAIS, P. C. Nanotechnology – Introduction, Preparation and characterization of nanomaterials and application examples. Publisher Artliber, 2006.

EMEGWALU, C. C. Enhanced Oil Recovery: Surfactant Flooding as a possibility for the Norne E-Segment. Reservoir Engineering specialization project report. Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics. Norwegian University of Science and Technology, 2009. Disponível em <http://www.ipt.ntnu.no/~norne/wiki/data/media/english/thesis/chinenyeclaraemegwalu.pdf>. Acessado em: setembro, 2013.

ESKANDAR, N. G.; SIMOVIC, S.; PRESTIDGE, C. A. Interactions of hydrophilic sílica nanoparticles and classical surfactants at non-polar oil-water interface. *J. of Colloids and interface Science*, v. 358, p. 217 – 225, 2011.

GIRALDO, J.; BENJUMEA, P.; LOPERA, S. CORTÉS, F. B.; RUIZ, M. A. Wettability Alteration of Sandstone Cores by Alumina-Based Nanofluids. *Energy Fuels*, vol. 27, p. 3659–3665, 2013.

GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Mater*, v. 48, n<sup>o</sup>. 1, p. 1 – 29, 2000.

FAERSTEIN, M. Impactos da Molhabilidade da Rocha na Produção e Recuperação de Petróleo. Tese, Universidade Federal do Rio de Janeiro – Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil, COPPE, Rio de Janeiro, 2010.

FLETCHER, A. J. P.; DAVIS, J. P. How EOR Can be Transformed by Nanotechnology. Society of Petroleum Engineers, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), SPE 129531, April, 2010.

HANNISDAL, A.; ESE, M-H.; HEMMINGSEN, V. P.; SJOBLOM, J. Particle-stabilized emulsions: Effect of heavy crude oil components pre-adsorbed onto stabilizing solids. *Colloids and Surfaces A*, v. 276, p. 45 – 48, 2006.

HANSEN, F. K. Manual Goniômetro Ramé-Hart. Ramé-Hart Instrument Co. A program System for Interfacial Tension and Contact Angle Measurements by Image Analysis. Advanced Edition, 2008.

HANSEN, G.; HAMOUDA, A. A.; DENOYEL, R. The effect of pressure on contact angles and wettability in the mica/water/n-decane system and the calcite + stearic acid/water/n-decane system. *Colloids and Surfaces*, v. 172, p. 7 – 16, 2000.

HEIDMANN, I. Metal oxide nanoparticle transport in porous media- an analysis about (un)certainities in environmental research. *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 429, conf. ser. 012042, 2013.

HENDRANINGRAT, L.; ENGESET, B.; SUWARNO, S.; TORSÆTER, O. Improved oil recovery by nanofluids flooding: an experimental study. SPE, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), SPE 163335, December, 2012.

HIRASAKI, G. J.; MILLER, C. A.; POPE, G. A.; JACKSON, R. E. Surfactant based enhanced oil recovery and foam mobility control. 1<sup>st</sup> Annual Technical Report, Rice University, The University of Texas, INTERA, Inc. February, 2004. Disponível em: <http://www.netl.doe.gov/KMD/cds/disk37/E%20-%20PRIME%20Program/15406%201st%20semi-annual%202003.pdf>. Acessado em: setembro, 2013.

HUSAIN Q., ANSARI S. A., ALAM F., AZAM A. Immobilization of *Aspergillus oryzae*  $\beta$  galactosidase on zinc oxide nanoparticles via simple adsorption mechanism. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 49, p. 37 – 43, 2011.

IBRAHIM, M. L.; IJAH, U. J. J.; MANGA, S. B.; BILBIS, L. S.; UMAR, S. Production and partial characterization of biosurfactant produced by crude oil degrading bacteria. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 81, p. 28 – 34, 2013.

INBARAJ B. S., CHEN B. H. Dye adsorption characteristics of magnetite nanoparticles coated with a biopolymer poly( $\gamma$ -glutamic acid). *Bioresource Technology*, v. 102, p. 8868 – 8876, 2011.

ION, A. C., ALPATOVA A., ION I., CULETU A. Study on phenol adsorption from aqueous solutions on exfoliated graphitic nanoplatelets. *Materials Science and Engineering*, v. 176, p. 588 – 595, 2011.



JIANG, C., LIU, R., SHEN, X., ZHU, L., SONG, F.  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles and their magnetic properties and adsorption of bovine serum albumin. *Powder Technology*, v. 211, p. 90 – 94, 2011.

JU, B.; FAN, T. Experimental study and mathematical model of nanoparticles transport in porous media. *Powder Technology*, v. 192, p. 195 – 202, 2009.

KANG, Q.; GAO, B. Y. Influence of Light Scattering by Residual Alumina Nanoparticles on the Analysis of Surfactants Adsorption Using Spectroscopy. *Adsorption*, v. 11, p. 519 – 527, 2005.

KARIMI, M.; MAHMOODI, M.; NIAZI, A.; WAHAIBI, Y. A.; AYATOLLAHI, S. Investigating wettability alteration during MEOR process, a micro/macro scale analysis. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 95, p. 129– 136, 2012.

KISS, F. D., MIOTTO, R., FERRAZ, A. C. Size effects on silver nanoparticles properties. *Nanotechnology*, v. 22, p. 1 – 9, 2011.

KRALOVA, I.; SJOBLUM, J.; OYE, G.; SIOMN, S.; GRIMES, B.; PASO, K. Heavy Crude Oils/Particle Stabilized Emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.169, p. 106 – 127, 2011.

KUMAR S., ASWAL V. K., KOHLBRECHER J. SANS and UV-vis Spectroscopy Studies of Resultant Structure from Lysozyme Adsorption on Silica Nanoparticles. *Langmuir*, v. 27, p. 10167 – 10173, 2011.

LI, N.; ZHANG, G.; GE, J.; LUCHAO, J.; JIANQIANG, Z.; BAODONG, D.; PEI, H. Adsorption behavior of betaine-type surfactant on quartz sand. *Energy Fuels*, v. 25, p. 4430 – 4437, 2011.

LUZ, J. A. M.; LIMA, R. M. Medida de tensão superficial. Comunicação teórica elaborada para o Livro de Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais. Parte VIII – Medições em laboratório, cap. 27, p. 473, Rio de Janeiro, 2007.

LUO, P.; ZHANG, Y.; HUANG, S. A promising chemical-augmented WAG process for enhanced heavy oil recovery. *Fuel*, v. 104, p. 333 – 341, 2013.

MAKIE, P., WESTIN, G., PERSSON, P., OSTERLUND, L. Adsorption of trimethyl phosphate on maghemite, hematite, and goethite nanoparticles. *J.Phys. Chem.*, v. 115, p. 8948-8959, 2011.

MESTRE, C. S. L. Avaliação de tensoativos de alto peso molecular para sua aplicação na Indústria de Petróleo. Lisboa, 2011. Dissertação, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, dezembro, 2011.

MILLIOLI, V. S. Avaliação da potencialidade da utilização de surfactantes na biorremediação de solo contaminado com hidrocarbonetos de petróleo. Tese. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2009.

MOATTAR, M. T. Z.; CEGINCARA, R. M. Stability, rheological, magnetorheological and volumetric characterizations of polymer based magnetic nanofluids. *Colloid Polym Sci* , vol. 291, p. 1977 – 1987, 2013.

MONDRAGON, R.; JULIA, J. E.; BARBA, A.; JARQUE, J. C. Determination of the packing fraction of sílica nanoparticles from the rheological and viscoelastic measurements of nanofluids. *Chemical Engineering Science* v. 80, p. 119 – 127, 2012.

MOTTA, F. C. Caracterização da condutividade térmica, viscosidade dinâmica e ângulo de contato de nanofluidos baseados em partículas de alumina-gama em água. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2012.

NASSAR, N.N.; HUSEIN, M. M.; PEREIRA-ALMAO, P. Ultradispersed particles in heavy oil: Part II, sorption of H<sub>2</sub>S(g). *Fuel Process. Technol.*, v. 91, n°. 2, p. 169–174., 2010.

NASSAR, N. N.; HASSAN, A.; PEREIRA-ALMAO, P. Application of nanotechnology for heavy oil upgrading: Catalytic steam gasification/cracking of asphaltenes. *Energy Fuels*, v. 25, n°. 4, p. 1566–1570, 2011a.

NASSAR, N. N.; HASSAN, A.; PEREIRA-ALMAO, P. Comparative oxidation of adsorbed asphaltenes onto transition metal oxide nanoparticles. *Colloids Surf.*, v. 384, p. 145 – 149, 2011b.

NASSAR, N. N.; HASSAN, A.; PEREIRA-ALMAO, P. Metal oxide nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation. *Energy Fuels*, v. 25, No. 3, p. 1017–1023, 2011c.

NOWACK, B., BUCHELI, T. D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution*, v. 150, p. 5-22, 2007.

NÚÑEZ, V. R. G. Análise do Processo de Recuperação de Óleo por Injeção de Emulsão. Tese, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Agosto, 2011.

OZDEMIR, O.; CINAR, M.; SABAH, E.; ARSLAN, F.; CELIK, M. Adsorption of anionic surfactants onto sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 625 – 632, 2007.

PENNELL, K. D.; COSTANZA, J.; WANG, Y. Transport and Retention of Nanomaterials in Porous Media. In: GRASSIAN, V. H. *Nanoscience and Nanotechnology – Environmental and Health Impacts*, p. 91 – 106, 2008.

Química Geral Sul – QGS. Disponível em: ([http://www.qgsquimica.com.br/qgs/det\\_comunicacao.php?id=55&det\\_comunic=3](http://www.qgsquimica.com.br/qgs/det_comunicacao.php?id=55&det_comunic=3)). Acessado em : agosto, 2013.

RADIOM, M.; YANG, C.; CHAW, W. K. Characterization of Surface Tension and Contact Angle of Nanofluids. Fourth International Conference on Experimental Mechanics. V. 7522, 2010. Disponível em: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org>. Acessado em: outubro, 2013.

RAVERA, F.; SANTINI, E.; LOGLIO, G.; FERRARI, M.; LIGGIERI, L. Effect of Nanoparticles on the Interfacial Properties of Liquid/Liquid and Liquid/Air Surface Layers. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, p. 19543 – 19551, 2006.

REIS, M. J., SILVERIO, F., TRONTO, J., VALIM, J. B. Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecil benzenesulfonate into Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered Double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 65, p. 487-492, 2004.

ROSEN, M. J. Surfactants and interfacial phenomena. Third Edition, WILEY-INTERSCIENCE, A John Wiley & Sons, INC., Publication. The City University of New York, EUA, 2004.

SALAGER, J. L. Cuaderno Firp S300-A. Modulo de enseñanza em fenômenos interfaciales. Surfactantes – Tipos y Usos. Laboratorio de Formulacion, interfases, reologia y procesos. Univesidad de Los Andes. Facultad de Ingenieria, Escuela de Ingenieria Quimica. Mérida, Version 2, Venezuela, 2002.

SANTOS, P. E. S.; ARAUJO, R. B.; LIMA, A. M. C.; SANTANA, A. P. S. C. Cadernos de Graduação – Ciências Exatas e Tecnológicas (ISSN 1980-1777), v 12, n°. 12, 2010.

SEIFI, L.; TORABIAN, A.; KAZEMIAN, H.; BIDHENDI, G.; AZIMI, A. A.; NAZMARA, S.; MOHAMMADI, M. Kinetic Study of BTEX Removal Using Granulated Surfactant-Modified Natural Zeolites Nanoparticles. Clean – Soli, air, Water, v. 39, p. 939 – 948, 2011a.

SEIFI, L.; TORABIAN, A.; KAZEMIAN, H.; BIDHENDI, G. N.; AZIMI, A. A.; CHARKHI, A. Adsorption of Petroleum Monoaromatics from Aqueous Solutions Using Granulated Surface Modified Natural Nanozeolites: Systematic Study of Equilibrium Isotherms. Water Air Soil Pollut, v. 217, p. 611 – 625, 2011b.

SEIFI, L.; TORABIAN, A.; KAZEMIAN, H.; BIDHENDI, G. N.; AZIMI, A. A.; FARHADI, F.; NAZMARA, S. Kinetic Study of BTEX Removal Using Granulated Surfactant-Modified Natural Zeolites Nanoparticles. Water Air Soli Pollut, v. 219, p. 443 – 457, 2011c.

SEYMOUR, M. Transport of Engineered Nanomaterials in Porous Media: Groundwater Remediation Application and Effects of P article Shape. Tese. University of Nebraska, Lincoln, Environmental Engineering Program, November, 2012.

SHARMA, M. K.; SHAH, D. O. Use of surfactants in oil recovery. In: DONALDSON, E. C. Enhanced Oil Recovery , II – Processes and Operations. Capítulo 10, p. 255 – 315, New York, 1989.

SHENG, J. J. Introduction to MEOR and Its Applications in China. In: SHENG, J. J. Enhanced Oil Recovery Field Case Studies, Capítulo 19, p. 543 – 559. Editora Gulf Professional Publishing, 2013.

SHIN, K. Y., HONG, J., JANG, J. Heavy metal ion adsorption behavior in nitrogen-doped magnetic carbon nanoparticles: isotherms and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, v.190, p. 36 – 44, 2011.

SHIRAN, B. S., SKAUGE, A. Enhanced Oil Recovery (EOR) by Combined Low Salinity Water/Polymer Flooding. *Energy Fuels*, v. 27, p. 1223 – 1235, 2013.

SKIRTACH, A. G., DEJUGNAT, C., Braun, D., SUSHA, A. S., ROGACH, A. L., PARAK, W. J., MO'HWALD, H., SUKHORUKOV, G. B. The role of metal nanoparticles in remote release of encapsulated materials. *Nano Lett.*, v. 5, p. 1371–1377, 2005.

SULEIMANOV, B. A.; ISMAILOV, F. S.; VELIYEV, E. F. Nanofluid for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 78, p. 431 – 437, 2011.

SUN S., MA M., QIU N., HUANG X., CAI Z., HUANG Q., HU X. Affinity adsorption and separation behaviors of avidin on biofunctional magnetic nanoparticles binding to iminobiotin. *Colloids and Surface B: Biointerfaces*, v. 88, pp. 246 – 253, 2011.

TAFFAREL, S. R.; GOMES, C. S.; RUBIO, J. Remoção de surfactante aniônico de soluções aquosas por organo-zeólita. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), Foz do Iguaçu, setembro, 2010.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. *Minerals Engineering*, v. 23, p. 771 – 779, 2010.

TAFFAREL, S. R. Mecanismos e parâmetros de adsorção de íons  $Mn^{2+}$  e dodecil benzeno sulfonato em zeólitas naturais modificadas. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2010.

TAHIRAT, N.; LUIS, A.; MINDY, L. Determination of Critical Micelle Concentrations Using UV Visible Spectroscopy. *J. High School Res.*, v. 2, issue 1, 2011.

TANGA, M.; ZHANGA, G.; GEA, J.; JIANGA, P.; LIU, Q.; PEI, H.; CHEN, L. Investigation into the mechanisms of heavy oil recovery by novel alkaline flooding. *Colloids and Surfaces*, v. 421, p. 91 – 100, 2013.

THOMAS, J. E.; TRIGGIA, A. A.; FILHO, C. V.; MACHADO, J. C. V.; FILHO, J. E. S.; ROSSI, N. C. M.; GOUVEA, P. C. V. M.; BARRAGAN, R. V.; CORREIA, C. A.; XAVIER, J. A. D.; PAULA, J. L.; PITOMBO, N. E. S.; CARVALHO, R. S. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2001.

THOMAS S. Enhanced Oil Recovery – an overview. *Oil Gas Sci Technol*, v. 63, p. 9-19, 2008.

TRABELSI, S.; HUTIN, A.; ARGILLIER, J. F.; DALMAZZONE, C.; BAZIN, B.; LANGEVIN, D. Effect of Added Surfactants on the Dynamic Interfacial Tension Behaviour of Alkaline/Diluted Heavy Crude Oil System. *Oil & Gas Science and Technology*, p. 1 – 6, 2013.

TREYBAL, R. E. *Mass transfer operations*. McGrall Hill, 3° Edition, 1980.

TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; FILHO, C. V.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; THOMAS, J. E.; FILHO, J. E. S.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Petrobras. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.

United States Patent and Trademark Office. Disponível em: <http://www.uspto.gov/>.

Acessado em: agosto, 2013.

WANG, Q.; LEE, J. H.; JEONG, S. W.; JANG, A.; LEE, S.; CHOI, H. Mobilization and deposition of iron nano and sub-micrometer particles in porous media: A glass micromodel study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 192, p. 1466– 1475, 2011.

WENJIE, X.; LI, Y.; PING, W.; JIANLONG, X.; HANPING, D. Characterization of a thermophilic and halotolerant *Geobacillus pallidus* H9 and its application in microbial enhanced oil recovery (MEOR). *Ann Microbial*, v. 62, p. 1779 – 1989, 2012.

WEVER, D. A. Z., PICCHIONI F., BROEKHUIS, A. A. Polymers for enhanced oil recovery: a paradigm for structure – property relationship in aqueous solution. *Progress in Polymer Science*, v. 36, p. 1558 – 1628, 2011.

WIESNER, M. R., LOWRY, G. V., ALVAREZ, P., DIONYSIOU, D., BISWAS, P. Assessing the Risks of Manufactured Nanomaterials. *Environmental Science and Technology*, v. 40, p. 4336-4345, 2006.

VASHISTH, C.; WHITBY, C. P.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Interfacial displacement of nanoparticles by surfactant molecules in emulsions. *J. of Colloid and Interface Science*, v. 349, p. 537 – 543, 2010.

VIJAPURAPU, C. S. The Effects Of Rock And Fluids Characteristics On Reservoir Wettability. *Dissertação*, Andhra University, Department of Petroleum Engineering, December, 2002.

VOLTATONI, T. Emprego de Ciclodextrinas para a Recuperação Avançada de Petróleo. Santo André, SP, 2012. *Dissertação*, Universidade Federal do ABC – Centro de Engenharias, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas – Curso de Pós Graduação em Energia, Santo André, 2012.

ZAID, H. M.; YAHYA, N.; LATIFF, N. R. A. The Effect of Nanoparticles Crystallite Size on the Recovery Efficiency in Dielectric Nanofluid Flooding. *Journal of Nano Research*, v. 21, p. 103 – 108, 2013.

ZHANG, M.; LIAO X.; BI, S. Adsorption of surfactants on chromium leather waste. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, v. 90, p.1, 2005.

ZHANG D., NIU H., ZHANG X., MENG Z., CAI Y. Strong adsorption of chlorotetracycline on magnetite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, v. 192, p. 1088 – 1093, 2011.

ZHANG, F.; OUYANG, J.; MA, X.; ZHANG, H.; WANG, D.; FENG, X. Enhanced Oil Recovery from Heavy Oil Reservoirs utilizing a displacement agent. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, v. 48, n°. 3, July, 2012.

ZHAOXIA, D.; YI, L.; MEIQIN, L.; MINGYUAN, L. A study of the mechanism of enhancing oil recovery using supercritical carbon dioxide microemulsions. *Petroleum Science*, v. 10, p. 91 – 96, China, 2013.

ZHU, D. Y.; CHENGA, F.; CHENA, Y.; JIANG, S. C. Preparation, characterization and properties of anionic gemini surfactants with long rigid or semi-rigid spacers. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 397, p. 1 – 7, 2012.



## **8.0 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

1 – Simulação e escoamento de nanofluidos em meio poroso.

2 – Avaliar o efeito das nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  na recuperação avançada de petróleo sem a adição de surfactante SDBS.

3 – Estudar diferentes formulações de nanofluidos com concentrações diferentes de NP.



## **ANEXO 1**



## Calcium Carbonate Nanoparticles

**Product #:** 1951RH  
CaCO<sub>3</sub>, 97.5%, 15-40 nm

1951RH is a functional filler or opacifier in paint and coating with exceptional wettability, dispersibility, and rheological properties. Under high shear, 1951RH exhibits shear thinning in the coating, making it flow easily and facilitating the application of the coating onto a surface. Once shear is removed, viscosity returns and enables the coating to adhere to the surface without sagging or running.

### Typical Properties

Appearance	White nanopowder
Average Particle Size (nm)	15 – 40
Morphology	Cubic
Whiteness (%)	>90
Bulk density (g/mL)	0.68
pH	8.0 – 9.0
Moisture content (w%)	0.5
CaCO <sub>3</sub> dry basics (%)	>97.5
MgO (%)	<0.5
Surface modification	No

## Silicon Oxide Nanoparticles

**Product #:** 6864HN

Silicon Oxide Nanoparticles (SiO<sub>2</sub>, 99.8%, 10-25 nm, surface modified, super-hydrophobic, dispersible)

### Silicon Oxide Nanopowder (SiO<sub>2</sub>)

- Surface modified with single layer organic chain, super-hydrophobic;

- For applications of rubber, ink, lubricating greases, coatings, plastics, fibers, sealants, and adhesives

### **Properties**

---

loss on drying (%) (105 °C, 2h)	<3
loss on ignition (%) (950 °C, 2h)	<5
contents of SiO <sub>2</sub> (dry basis) (%)	>92
contents of SiO <sub>2</sub> (950 °C, 2h) (%)	>99.8
contents of carbon (%)	0.15
particle size (nm)	10-25
surface area (m <sup>2</sup> /g)	75-125
pH	6.5-7.5
bulk density (g/ml)	0.15

---

## **ANEXO 2**

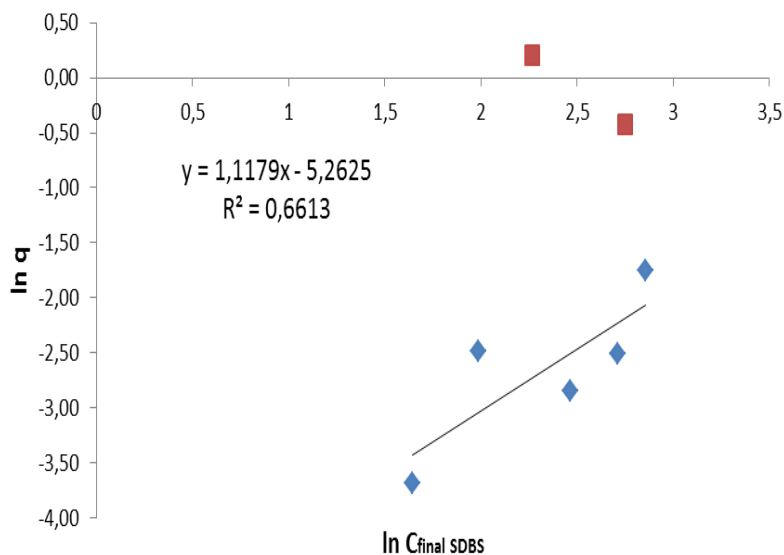




Valores de  $\ln$  da concentração de equilíbrio de SDBS *versus*  $\ln$  massa adsorvida de SDBS em  $\text{CaCO}_3$ .

$\ln C_{\text{final}}$	$\ln q$
1,644860736	-3,68
1,986568943	-2,49
2,464350553	-2,84
2,71171993	-2,51
2,857704013	-1,75
2,752137968	-0,42
2,267652804	0,20

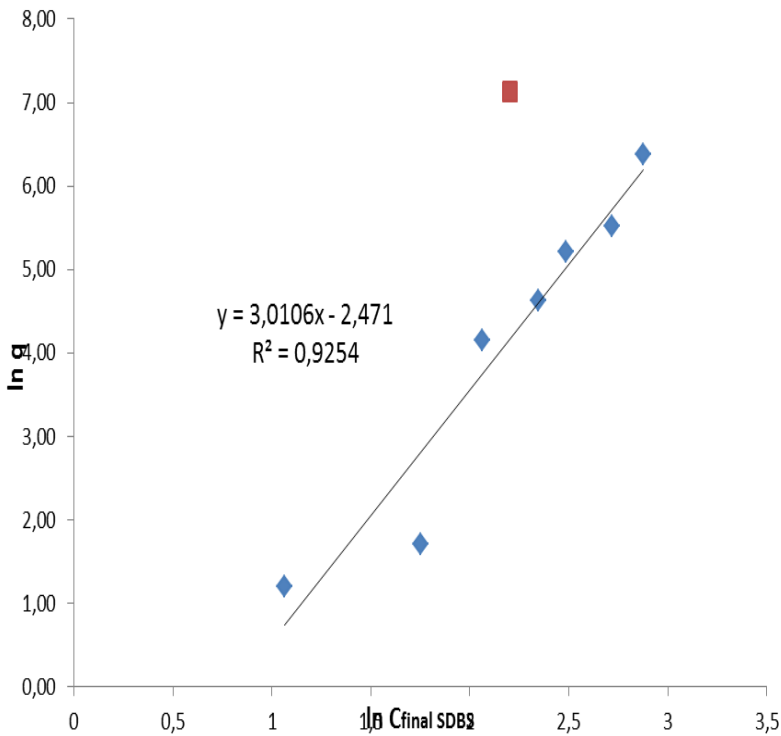
Gráfico de ajuste para a isoterma de adsorção de SDBS em  $\text{CaCO}_3$ .



Valores de  $\ln$  da concentração de equilíbrio de SDBS *versus*  $\ln$  massa adsorvida de SDBS em  $\text{SiO}_2$ .

$\ln C$ final	$\ln q$
1,064862529	-5,71
1,753237145	-5,20
2,064112889	-2,76
2,346885573	-2,29
2,484246029	-1,70
2,716569365	-1,39
2,875728023	-0,54
2,203474578	0,22

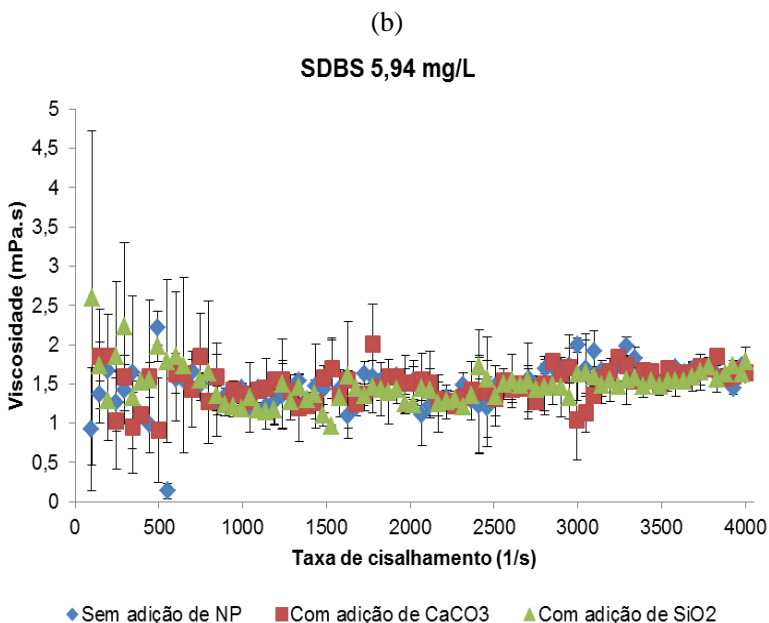
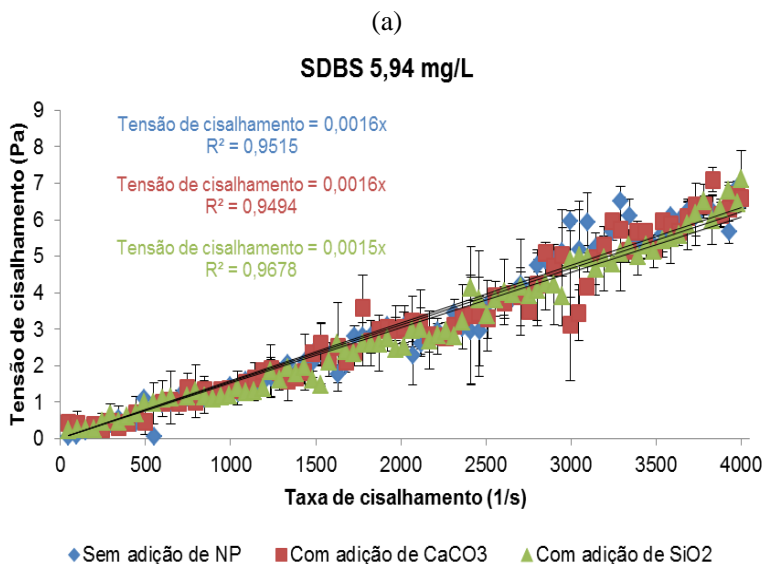
Gráfico de ajuste para a isoterma de adsorção de SDBS em  $\text{SiO}_2$ .



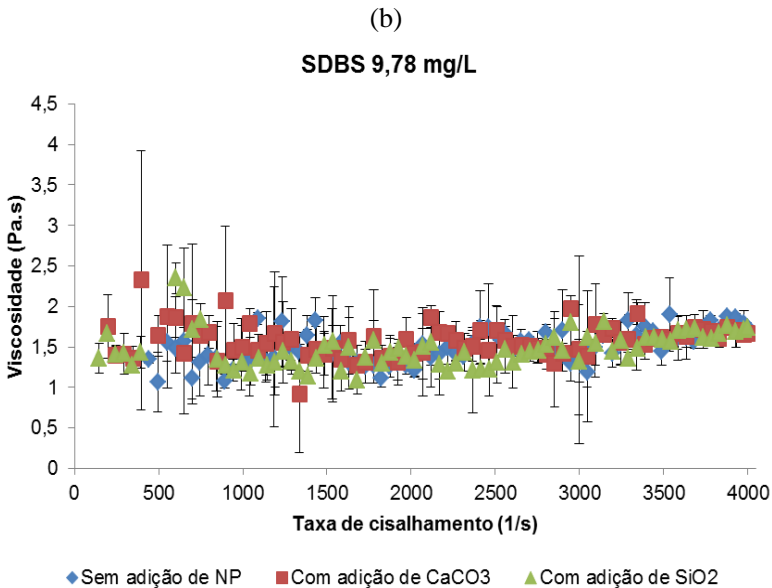
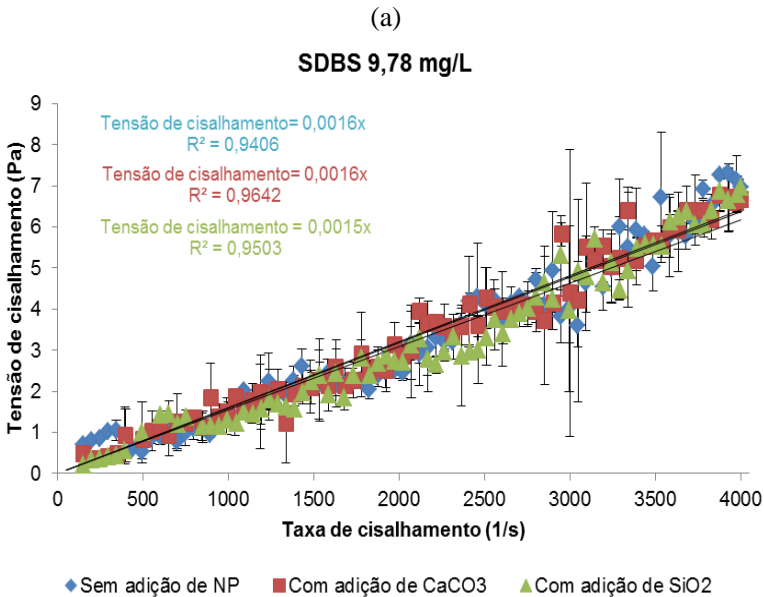
## **ANEXO 3**



Dependência da tensão de cisalhamento (a) e da viscosidade (b) com a taxa de cisalhamento para a solução de SDBS com concentração 5,94 mg/L em água salina.



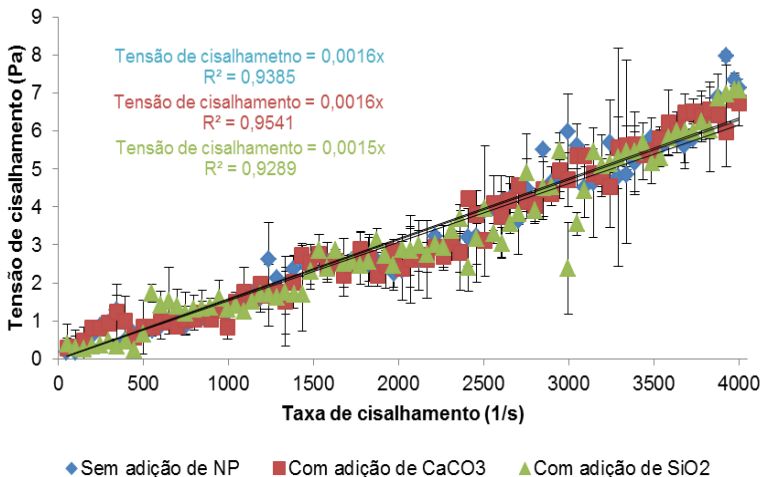
Dependência da tensão de cisalhamento (a) e da viscosidade (b) com a taxa de cisalhamento para a solução de SDBS com concentração 9,78 mg/L em água salina.



Dependência da tensão de cisalhamento (a) e da viscosidade (b) com a taxa de cisalhamento para a solução de SDBS com concentração 13,50 mg/L em água salina.

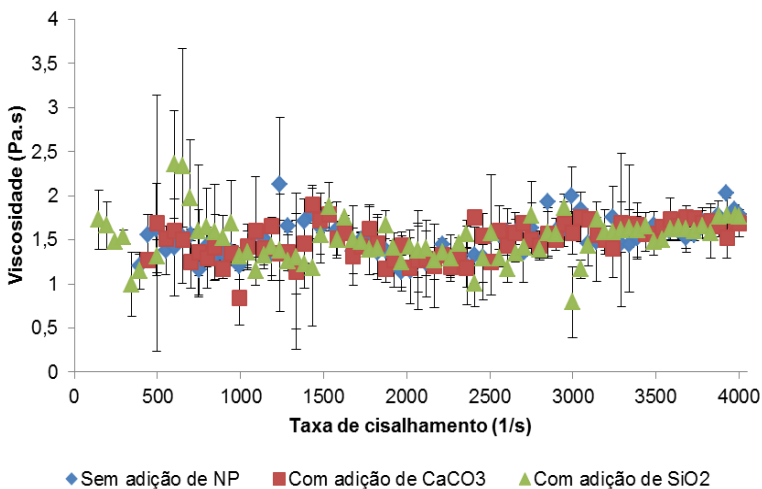
(a)

SDBS 13,50 mg/L

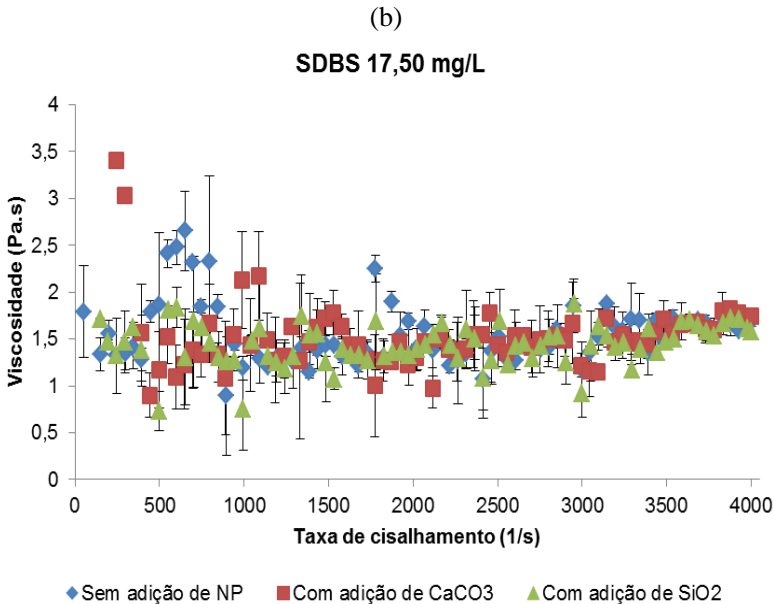
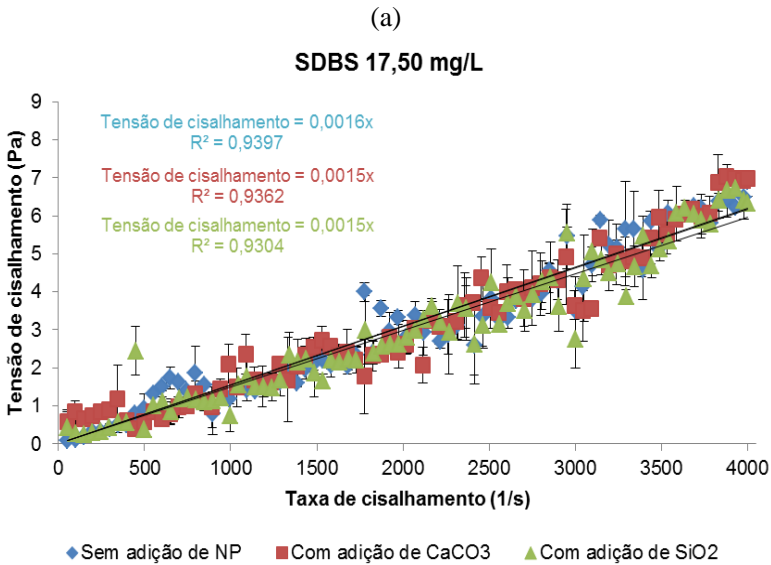


(b)

SDBS 13,50 mg/L



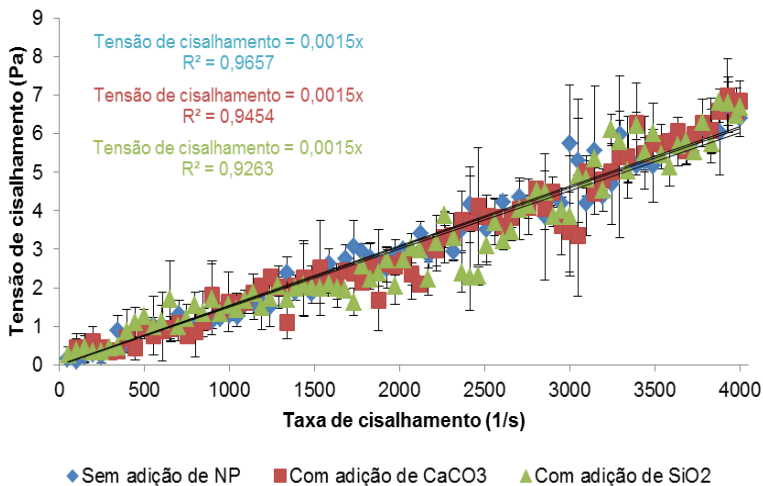
Dependência da tensão de cisalhamento (a) e da viscosidade (b) com a taxa de cisalhamento para a solução de SDBS com concentração 17,50 mg/L em água salina.



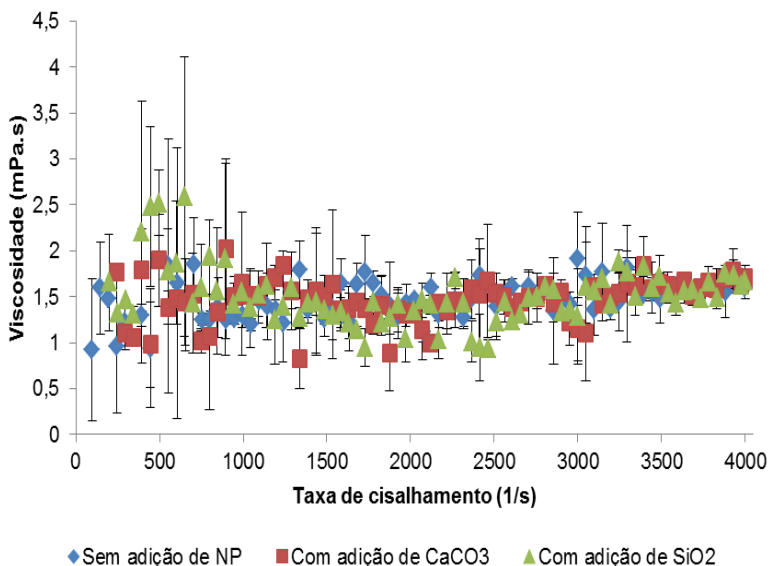


Dependência da tensão de cisalhamento (a) e da viscosidade (b) com a taxa de cisalhamento para a solução de SDBS com concentração 22,62 mg/L em água salina.

### SDBS 22,62 mg/L



### SDBS 22,62 mg/L



Dependência da tensão de cisalhamento (a) e da viscosidade (b) com a taxa de cisalhamento para a solução de SDBS com concentração 35,30 mg/L em água salina.

