



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA – CT

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – CCET

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
PETRÓLEO - PPGCEP



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ANÁLISES DA MOLHABILIDADE E DA ADSORÇÃO DE
TENSOATIVOS EM ROCHA CALCÁRIA**

Allan Martins Neves

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Vanessa Cristina Santanna

Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Jennys Lourdes Meneses Barillas

Natal/RN, Junho 2017

**ANÁLISES DA MOLHABILIDADE E DA ADSORÇÃO DE
TENSOATIVOS EM ROCHA CALCÁRIA**

Allan Martins Neves

Natal / RN, Junho de 2017

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN
Sistema de Bibliotecas – SISBI
Catalogação da Publicação na Fonte - Biblioteca Central Zila Mamede

Neves, Allan Martins.

Análises da molhabilidade e da adsorção de tensoativos em rocha calcária / Allan Martins Neves. - 2017.

82 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Natal, RN, 2017.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Vanessa Cristina Santanna.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Jennys Lourdes Meneses Barillas.

1. Tensoativo - Dissertação. 2. Adsorção - Dissertação. 3. Molhabilidade - Dissertação. 4. Calcário - Dissertação. I. Santanna, Vanessa Cristina. II. Barillas, Jennys Lourdes Meneses. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 552.32

Allan Martins Neves

ANÁLISES DA MOLHABILIDADE E DA ADSORÇÃO DE TENSOATIVOS EM ROCHA CALCÁRIA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo PPGCEP, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Petróleo.

Aprovado em 28 de junho de 2017.

Vanessa C. Santanna

Prof^ª. Dr^ª. Vanessa Cristina Santanna
Orientadora – UFRN

Jenny's Lourdes Meneses Barillas

Prof^ª Dr^ª. Jenny's Lourdes Meneses Barillas
Membro Interno - UFRN

Jéssica Emanuela de A. Fernandes

Dr^ª. Jéssica Emanuela de Araújo Fernandes
Membro Externo - UFRN

NEVES, Allan Martins- Análises da molhabilidade e da adsorção de tensoativos em rocha calcária. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo. Linha de Pesquisa: Engenharia e Geologia de Reservatórios de Exploração de Petróleo e Gás Natural, Natal – RN, Brasil.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Vanessa Cristina Santanna

Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Jennys Lourdes Meneses Barillas

RESUMO

O cenário atual da indústria do petróleo envolve explorar e produzir reservas com desafios técnicos enormes. Desta forma, torna-se cada vez mais necessário o conhecimento dos mecanismos que impactam a produção do óleo. Um exemplo disso são as novas descobertas no mar brasileiro, como o pré-sal, composto por grandes acumulações de óleo leve, com alto valor comercial. Um fator determinante a ser considerado é o tipo de rocha reservatório predominante na formação destas reservas, que são rochas carbonáticas, principalmente o calcário, que em sua maioria apresenta molhabilidade favorável ao óleo, fator que diminui a recuperação do petróleo. Assim, estudos vêm sendo desenvolvidos com esse tipo de rocha visando inverter sua molhabilidade e melhorar a produtividade. Uma maneira de melhorar essas condições no reservatório é através dos métodos químicos envolvendo tensoativos, que pela sua natureza anfifílica, têm a capacidade de se adsorver em interfaces e superfícies de acordo com sua afinidade, diminuindo a energia livre interfacial, podendo inverter a molhabilidade da rocha, facilitando o fluxo de óleo e assim, melhorando sua recuperação. O objetivo desse trabalho foi estudar como diferentes tipos de tensoativos se adsorvem na rocha calcária, e se eram capazes de alterar sua molhabilidade. Para isso, foi utilizado o método de banho finito para três tensoativos: OCS (aniônico), C₁₆TAB (catiônico) e ULTRANEX 110 (não iônico), variando-se parâmetros como a temperatura, a massa de adsorvente (calcário), tempo de contato e concentração de tensoativo. Também foram feitas análises de ângulo de contato para analisar a molhabilidade e de potencial zeta. O OCS foi o único tensoativo que apresentou adsorção significativa na rocha, possivelmente por apresentar íons opostamente carregados aos da rocha. O aumento da temperatura de 30°C para 50°C ocasionou decréscimo na capacidade de adsorção. O calcário *in natura* apresentou molhabilidade mista, com forte afinidade ao óleo, que após tratamento ocorreu diminuição da molhabilidade ao óleo, no entanto também diminuiu em relação à água. As medidas de potencial zeta mostraram que as atrações eletrostáticas desempenharam papel importante na adsorção, obtendo-se maior valor em módulo para o OCS.

Palavras-Chaves: Tensoativo, adsorção, molhabilidade, calcário.

ABSTRACT

The current scenario of the oil industry involves exploring and producing reserves with big technical challenges, in this way, it becomes increasingly necessary to know the mechanisms that impact the oil production. An example of this is the new discoveries in the Brazilian sea, with the pre-salt, composed of large accumulations of high commercial value light oil. However, a determining factor to be considered is the type of reservoir rock predominant in the formation of its reserves. These rocks are composed almost of carbonates of calcium that form the carbonate rocks, mainly limestone, which in the majority of them are oil-wet, a factor that Decreases the recovery of oil. Thus, studies have been developed in this type of rock in order to reverse its wettability and improve productivity. One way of change the wettability of the reservoir is through the chemical methods involving surfactants, which by their amphiphilic nature have the ability to adsorb at interfaces and surfaces according to their affinity, reducing the free interfacial energy, which can reverse the wettability of the rock, facilitating the flow of oil and thus, improving its recovery. The objective of this work was to study how different types of surfactants adsorb in limestone, and if they were able to alter their wettability. For this, the finite bath method was used for three surfactants: OCS (anionic), C₁₆TAB (cationic) and ULTRANEX 110 (nonionic), varying parameters such as temperature, adsorption mass (limestone), contact time and concentration of surfactant. Contact angle analysis was also performed to analyze wettability and zeta potential. OCS was the only surfactant that presented significant adsorption in the rock, possibly due to the presence of electrically charged ions. The increase in temperature from 30 ° C to 50 ° C caused a decrease in the adsorption capacity. The limestone *in natura* presented mixed wettability, with strong affinity to the oil, after treatment the wettability decreased to oil, however it also decreased in relation to water. The measurements of zeta potential showed that the electrostatic attractions played an important role in the adsorption, obtaining greater value in the module for the OCS.

Keywords: Surfactants, adsorption, wettability, limestone.

Aos meus pais, Luiz Martins e Vera Lúcia.

Agradecimentos

A Deus, por estar comigo em todos os momentos da minha vida.

À minha família, pelo apoio incondicional, por todo o incentivo aos meus estudos e por estar presente nos momentos bons e ruins.

À professora Doutora Vanessa Cristina Santanna, pela orientação e dedicação durante a realização do trabalho.

Aos colegas Alisson Gabriel Brito Gois e Wesley Rodrigo Fernandes Barbosa, pela ajuda na execução dos experimentos.

À Mestre Katherine Carrilho de Oliveira, por toda ajuda e conhecimento compartilhado durante o trabalho.

Ao Mestre Rhaul Phillypi da Silva, pela a ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Aos professores do PPGCEP por todo conhecimento passado.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia de Tensoativos, pela convivência diária e ajuda no que era preciso.

À todos os meus amigos que estiveram comigo nos importantes momentos de descontração e ajudaram indiretamente nessa caminhada.

Ao NUPEG, NUPPRAR e DEMat, pela colaboração ao desenvolvimento do trabalho.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa – CNPq, pelo incentivo financeiro para realização deste projeto.

Enfim, a todos que me ajudaram de alguma forma na realização deste trabalho.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Aspectos teóricos.....	4
2.1. Rochas Reservatórios.....	4
2.1.1. Rochas Carbonáticas.....	4
2.2. Molhabilidade.....	5
2.2.1. Molhabilidade nos reservatórios de petróleo.....	6
2.2.2. Influência da molhabilidade na produção e recuperação do petróleo.....	7
2.3. Métodos de recuperação de petróleo.....	8
2.3.1. Métodos convencionais de recuperação.....	8
2.3.2. Métodos especiais de recuperação.....	9
2.4. Métodos químicos: Injeção de tensoativos.....	9
2.4.1. Tensoativos.....	9
2.5. Adsorção.....	18
2.5.1. Isotermas de adsorção.....	21
2.6. Potencial zeta.....	26
3. Estado da Arte.....	30
4. Materiais e métodos.....	35
4.1. Materiais.....	35
4.1.1. Calcário.....	35
4.1.2. Soluções de tensoativos.....	35
4.2. Métodos.....	35
4.2.1. Preparação das amostras de calcário.....	36
4.2.2. Preparação das soluções de tensoativos.....	38
4.2.3. Ensaio em Banho finito variando massa de adsorvente, tempo, temperatura e concentração de tensoativo.....	38
4.2.4. Análise do filtrado por medidas de tensão superficial.....	39
4.2.5. Medidas de potencial zeta.....	40
4.2.6. Coleta de frações retidas no filtro para confecção de pastilhas.....	41
4.2.7. Medidas de ângulo de contato com fase aquosa e oleosa.....	42
5. Resultados e Discussões.....	46
5.1. Ensaio de adsorção em banho finito.....	46
5.1.1. Tensões superficiais.....	46
5.1.2. Isotermas de adsorção.....	49
5.1.3. Tempo de equilíbrio.....	53
5.1.4. Variando a concentração.....	54
5.2. Análise do potencial zeta.....	55

5.3. Análise da molhabilidade	56
6. Conclusões e recomendações	60
6.1. Conclusões.....	60
6.2. Recomendações	61
7. Referências bibliográficas	63

Lista de Figuras

Figura 2.1. Representação dos estágios de molhabilidade em uma superfície sólida.	6
Figura 2.2. Distribuição mais comum nos poros de uma rocha.	6
Figura 2.3. Distribuição dos fluidos em uma rocha com molhabilidade favorável ao óleo, o mesmo ficando mais retido nos poros.	7
Figura 2.4. Ilustração de uma molécula de tensoativo.	10
Figura 2.5. Classificação dos tensoativos.	10
Figura 2.6. Estrutura geral de um tensoativo catiônico.	11
Figura 2.7. Estrutura química do C16TAB.	11
Figura 2.8. Estrutura química de um nonifenol etoxilado.	13
Figura 2.9. Comportamento inicial do tensoativo em solução.	14
Figura 2.10. Comportamento dos tensoativos antes da c.m.c.	15
Figura 2.11. Comportamentos dos tensoativos após a c.m.c.	15
Figura 2.12. Gráfico da c.m.c. para o tensoativo OCS.	16
Figura 2.13. Aumento do espalhamento do fluido na superfície com a diminuição da tensão superficial.	17
Figura 2.14. Esquemas de adsorção de tensoativos em superfícies com o aumento da concentração.	18
Figura 2.15. Exemplo de isoterma de adsorção.	21
Figura 2.16. Classificação das isotermas pela IUPAC.	22
Figura 2.17. Representação da dupla camada elétrica e da variação do potencial zeta com a distância de uma partícula com carga negativa.	27
Figura 2.18. Curva de potencial zeta em função do pH: positiva nos pHs baixos e negativa nos altos.	28
Figura 4.1. Fluxograma das atividades realizadas.	36
Figura 4.2. Rocha calcária utilizada.	37
Figura 4.3. Banho Dubnoff.	39
Figura 4.4. Esquema do equipamento SensaDyne.	40
Figura 4.5. Analisador de potencial zeta, ZetaPlus.	41
Figura 4.6. Pastilhas feitas com calcário.	42
Figura 4.7. Goniômetro Krüss, DSA100.	43
Figura 4.8. Software de análise de imagem mostrando uma gota espalhada na superfície de uma pastilha.	44
Figura 5.1. Isotherma de adsorção para o tensoativo OCS a 3g/L.	50
Figura 5.2. Isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para o tensoativo OCS a 3g/L e 30°C.	52
Figura 5.3. Isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para o tensoativo OCS a 3g/L e 50°C.	53
Figura 5.4. Variação da capacidade de adsorção com o tempo de contato para o OCS a 3,0 g/L nas temperaturas de 30°C e 50°C.	54
Figura 5.5. Variação da concentração do OCS a 30°C.	55

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Classificação do calcário.	5
Tabela 2.2. Porcentagens dos ácidos graxos mais comuns no óleo de coco.	12
Tabela 2.3. Fórmulas estruturais dos ácidos graxos mais comuns.	12
Tabela 2.4. Diferença da adsorção física e adsorção química.	19
Tabela 2.5. Classificação dos poros de acordo com os diâmetros.	22
Tabela 4.1. FRX do calcário.	37
Tabela 5.1. Tensões superficiais dos tensoativos na concentração de 3g/L.	46
Tabela 5.2. Tensões superficiais dos filtrados para o OCS.	47
Tabela 5.3. Tensões superficiais dos filtrados para o C ₁₆ TAB.	48
Tabela 5.4. Tensões superficiais dos filtrados para o Ultranex 110.	49
Tabela 5.5. Modelos das isotermas para o OCS.	51
Tabela 5.6. Medidas de potencial zeta.	56
Tabela 5.7. Ângulos de contato para as pastilhas feitas com calcário in natura.	57
Tabela 5.8. Ângulos de contato para as pastilhas feitas com calcário após banho finito a 30°C.	57
Tabela 5.9. Ângulos de contato para as pastilhas feitas com calcário após banho finito a 50°C.	58

Símbolos

OCS – Óleo de coco saponificado;

C16TAB – Brometo de hexadeciltrimetilamônio;

c.m.c. – Concentração micelar crítica;

Θ – Ângulo de contato;

$^{\circ}\text{C}$ – Graus Celsius;

Å – Ângström;

C_0 – Concentração inicial (g/mL);

C_e – Concentração final (g/mL);

q – Massa de soluto adsorvida sobre a superfície do adsorvente por unidade de massa de adsorvente (g tensoativo/g rocha);

V – Volume (mL);

m – massa (g);

ϕ - Diâmetro do poro (Å);

K_{ads} – Taxa de adsorção;

K_{des} – Taxa de dessorção;

k_l – Constante de Langmuir;

Q_m – Constante relacionada à energia de adsorção;

\bar{x} - Média aritmética.

Capítulo I

Introdução

1. Introdução

Na indústria petrolífera, o pré-sal pode ser considerado uma das maiores descobertas em todo o mundo. Uma área composta por grandes acumulações de petróleo, com bom valor de mercado, que exigiu, e requer ainda hoje, enormes desafios tecnológicos tanto na parte de exploração quanto na de exploração de suas reservas. A produção diária de petróleo no pré-sal passou da média de valores próximos a 41 mil barris por dia em 2010, para aproximadamente 1 milhão de barris por dia em 2016. Um crescimento considerável (Petrobras, 2017).

Um importante fator a ser considerado, é o tipo de rocha reservatório predominante na formação das reservas. São rochas constituídas praticamente por carbonatos de cálcio que formam as rochas carbonáticas, principalmente o calcário (Melo et al., 2011).

Uma característica fundamental das rochas reservatório é a molhabilidade, a qual influi decisivamente na produção e recuperação de óleo e, conseqüentemente, na economicidade dos projetos. As rochas carbonáticas, em sua grande maioria, apresentam molhabilidade favorável ao óleo, apresentando baixa produtividade (Rosa et al., 2006). Logo, estudos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de inverter a molhabilidade desse tipo de rocha e aumentar sua produtividade.

Os métodos de recuperação de petróleo surgiram para maximizar a recuperação de óleo em diversos tipos de reservatórios. Entre os métodos utilizados na recuperação avançada de petróleo está o método químico, do qual a injeção de tensoativo em solução faz parte. O uso de tensoativos no reservatório carbonático tem por finalidade inverter a molhabilidade dessa rocha, facilitando assim o fluxo de óleo e, conseqüentemente, aumentar sua recuperação (Rosa et al., 2006).

Um dos fatores que influenciam a eficácia dos tensoativos é a adsorção, que acontece devido à sua natureza anfífila. Eles tendem a se adsorver em superfícies ou interfaces conforme suas afinidades, produzindo uma diminuição da energia livre interfacial (Daltin, 2011).

Assim, o desenvolvimento de estudos envolvendo as rochas carbonáticas é de fundamental importância, visando sempre otimizar processos, auxiliar projetos e contribuir para estudos futuros.

No presente trabalho foi estudado como três tipos de tensoativos (aniônico, catiônico e não-iônico) se adsorvem na rocha calcária, através da aplicação de diferentes modelos de adsorção, utilizando o método de banho finito. Também foram realizadas medidas de potencial zeta das interfaces rocha-soluções de tensoativo, visando se ter mais uma ferramenta para estudo do mecanismo de adsorção. Posteriormente, verificou-se o desempenho dos tensoativos na alteração da molhabilidade da rocha, através de medidas de ângulo de contato.

Este trabalho está dividido em 6 capítulos. Esta introdução referente ao capítulo I; o capítulo II contém os principais aspectos teóricos relacionados com o objetivo do estudo; no capítulo III encontra-se metodologias e técnicas utilizadas ao longo dos anos encontrados na literatura sobre o tema estudado; o capítulo IV mostra os materiais e toda a metodologia executada no trabalho; por fim, tem-se os resultados e discussões no capítulo V, seguido do capítulo VI com as referências bibliográficas.

Capítulo II

Aspectos Teóricos

2. Aspectos teóricos

Neste capítulo apresentam-se os principais aspectos teóricos que fundamentam a compreensão do trabalho.

2.1. Rochas Reservatórios

O material que compõe uma rocha reservatório de petróleo pode variar de areia não consolidada a um arenito denso, calcário ou dolomita. Os grãos podem ter uma série de materiais, os mais comuns são sílica, calcita ou argila. O conhecimento das propriedades físicas da rocha e a interação existente entre o hidrocarboneto e a formação são essenciais para entender e avaliar o desempenho de um reservatório (Ahmed, 2006).

2.1.1. Rochas Carbonáticas

Rochas carbonáticas são os calcários, as dolomitas e aquelas intermediárias entre os dois. A porosidade é provavelmente localizada, tanto lateral quanto verticalmente, dentro de uma camada. Por outro lado, seus poros podem ser bem maiores que os do arenito, o que lhe concede uma grande permeabilidade. A porosidade de uma rocha carbonatada pode ser primária ou secundária, a primária é aquela que se desenvolveu durante a deposição do material sedimentar; a secundária é oriunda de alguns processos geológicos que acontecem após a deposição dos materiais sedimentares (Rosa et al., 2006).

A classificação das rochas carbonáticas depende dos componentes mineralógicos essenciais que formam a rocha, ocorrendo em diferentes proporções e promovendo a classificação de calcários, onde ocorre o predomínio da calcita (CaCO_3), e dolomitos, onde o predomínio é da dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]. Também, associados e em nível de baixa porcentagem, podem ocorrer outros carbonatos tais como a siderita (FeCO_3), ankerita [$\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Mn})(\text{CO}_3)_2$], ankerita normal – [$\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$] e Magnesita (MgCO_3) (Souza e Vidal, 2005).

O calcário pode ser classificado de acordo com o teor de óxido de magnésio em sua composição (Pettijohn, 1957), como mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Classificação do calcário.

Classificação	Teor de MgO (%)
Calcário Calcítico	0 – 1,1
Calcário Magnesiano	1,1 – 2,1
Calcário Dolomítico	2,1 – 10,8
Dolomito Calcítico	10,8 – 19,5
Dolomito	19,5 – 21,7

Fonte: Pettijohn, 1957.

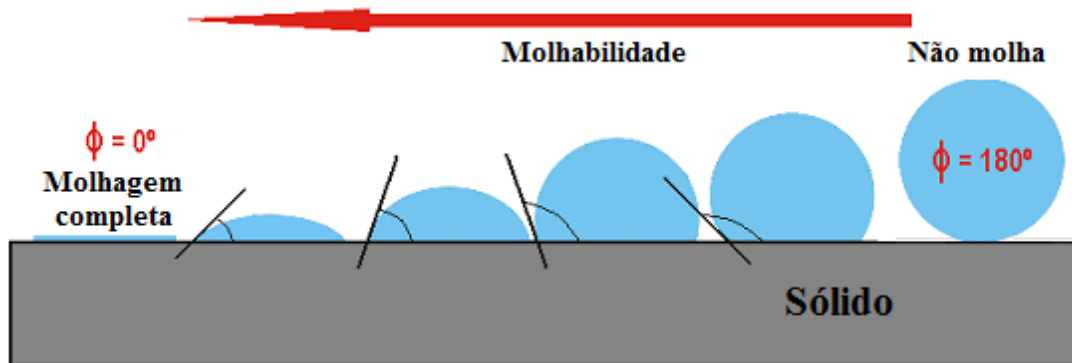
2.2. Molhabilidade

A molhabilidade pode ser definida como a “tendência de um fluido se espalhar ou aderir em uma superfície sólida na presença de outro fluido imiscível” (Craig, 1971). O correto entendimento da molhabilidade é de suma importância para o processo de recuperação de petróleo (Allen e Roberts, 1993).

Uma das maneiras de determinar a molhabilidade de uma rocha é através do ângulo de contato, que por definição é o ângulo (variando entre 0 e 180°) medido no líquido mais denso. Quando esse ângulo de contato é menor que 90°, diz-se que o líquido mais denso molha preferencialmente o sólido e quando é maior diz-se que o líquido menos denso molha preferencialmente o sólido (Rosa et al., 2006).

A Figura 2.1 representa uma superfície cuja molhabilidade varia entre os extremos de fortemente molhável à água (ângulo de contato de aproximadamente 0°) até não molhável a água (ângulo de contato de aproximadamente 180°), passando por situações intermediárias.

Figura 2.1. Representação dos estágios de molhabilidade em uma superfície sólida.



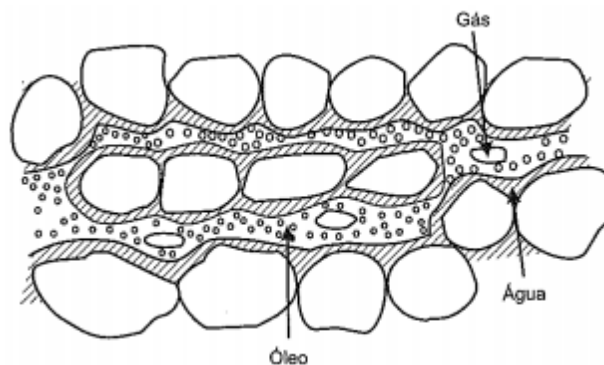
Fonte: ctborracha.com

2.2.1. Molhabilidade nos reservatórios de petróleo

Nos reservatórios de petróleo, observa-se que a rocha, na maioria dos casos, é molhada preferencialmente pela água em presença do óleo, e nunca pelo gás. Assim, a água estaria nas paredes dos poros, isto é, junto aos grãos que compõem a rocha, o gás em uma zona central, já que apresenta a menor tendência de molhabilidade à água, e o óleo em uma zona intermediária entre a água e o gás (Rosa et al., 2006).

A Figura 2.2 ilustra um desenho esquemático da distribuição mais comum nos poros da rocha reservatório.

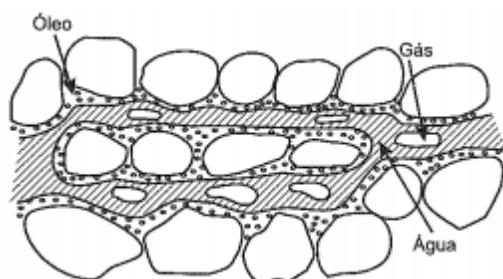
Figura 2.2. Distribuição mais comum nos poros de uma rocha.



Fonte: Rosa et al., 2006.

Apesar da maioria dos reservatórios apresentarem tendência de molhabilidade favorável à água, existem casos em que a rocha molha preferencialmente o óleo, o que pode dificultar a recuperação do petróleo (grande parte das rochas carbonatadas, por exemplo) (Ahmed, 2006). A Figura 2.3 mostra uma possível distribuição dos fluidos no interior do reservatório nesses casos.

Figura 2.3. Distribuição dos fluidos em uma rocha com molhabilidade favorável ao óleo, o mesmo ficando mais retido nos poros.



Fonte: Rosa et al., 2006.

2.2.2. Influência da molhabilidade na produção e recuperação do petróleo

A molhabilidade impacta fortemente a eficiência de projetos de injeção de água (Jerauld e Rathmell, 1997). Em reservatórios fortemente molháveis à água, os poros menores embebem a água e o óleo fica localizado nos poros maiores. O óleo residual após injeção de água permanece nos poros maiores, onde pode ficar aprisionado por estar desconectado de uma massa contínua de óleo (Raza, Treiber e Archer, 1968). Quase todo o óleo residual é irreduzível.

Em reservatórios fortemente molháveis ao óleo, a água forma canalizações pelos poros maiores, assim, empurrando o óleo para frente. Geralmente nestes casos a injeção de água é menos eficiente do que nos casos fortemente molháveis à água (Raza, Treiber e Archer, 1968). Por isso, é de fundamental importância o estudo sobre maneiras de inverter a molhabilidade da rocha.

A produção de petróleo em reservatórios naturalmente fraturados é fortemente impactada pela molhabilidade da rocha. Allan e Sun (2003) verificaram a distribuição dos fatores de recuperação em reservatórios fraturados molháveis ao óleo e à água e observaram que nos reservatórios molháveis ao óleo, os fatores de recuperação não passam de 25%, enquanto nos casos molháveis à água eles são maiores que 25%. A razão para a disparidade entre os fatores de recuperação deve-se ao fato de a água conseguir penetrar nos menores poros dos reservatórios molháveis à água, embebendo a rocha e expulsando o óleo da matriz para as fraturas. Nas rochas molháveis ao óleo a embebição não ocorre e o óleo fica aprisionado nos poros de menor tamanho. Pela mesma razão, a injeção de água em reservatórios molháveis à água é mais eficiente do que em reservatórios molháveis ao óleo, aumentando o fator de recuperação no primeiro caso e tendo pouco efeito no segundo.

2.3. Métodos de recuperação de petróleo

As três principais categorias de recuperação de hidrocarbonetos são chamadas de primárias, convencionais e especiais. A recuperação primária é o volume de óleo que pode ser produzido em virtude da utilização da energia natural disponível no reservatório. A recuperação convencional é o óleo obtido pela adição de energia para o sistema reservatório-fluido através da injeção de água ou gás. Já alguns métodos especiais de recuperação são os térmicos, os químicos e os miscíveis. Esses processos, de uma maneira geral, tentam interferir nas características do reservatório para que se possa obter um acréscimo na recuperação (Dake, 1978).

2.3.1. Métodos convencionais de recuperação

Os métodos convencionais de recuperação envolvem introduzir energia no reservatório por injeção de gás ou água sob pressão. Geralmente, os poços são separados em injetores e produtores. A adição de energia estimula o movimento do óleo no interior do reservatório, promovendo um aumento na recuperação (Haynes et al., 1976). Neste método, a água é o fluido mais utilizado por ser mais barato do que o gás natural (Lake, 1989).

Quando as recuperações resultantes de um processo convencional de injeção de fluidos não são satisfatórias, isso pode estar associado, basicamente, a dois aspectos: alta

viscosidade do óleo do reservatório e elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo. Portanto, para aumentar a recuperação, além de vários outros aspectos envolvidos, duas situações podem ajudar: 1) aumentar a viscosidade do fluido deslocante e/ou 2) reduzir a tensão interfacial entre as duas fases (Thibodeau e Neale, 1998).

2.3.2. Métodos especiais de recuperação

O método de recuperação avançada é empregado para atuar nos pontos onde através de estudos prévios, sabe-se que os métodos convencionais não serão efetivos. Mas também há casos onde os métodos convencionais podem fornecer informações importantes de como os métodos especiais podem ser projetados para o incremento da recuperação do óleo. Os métodos de recuperação avançada classificam-se em três categorias: métodos térmicos, métodos miscíveis e métodos químicos. (Rosa et al., 2006). O foco neste trabalho está nos métodos químicos, mais especificamente na injeção de tensoativos. Nos métodos químicos pressupõem-se processos em que há uma certa interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório.

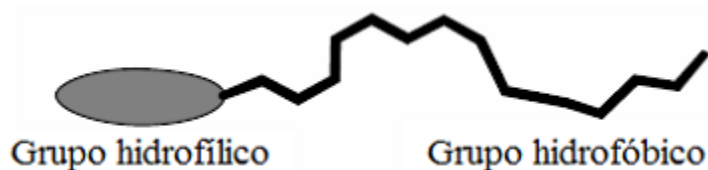
2.4. Métodos químicos: Injeção de tensoativos

A injeção de tensoativos é um dos processos em que moléculas anfifílicas são injetadas para reduzir a tensão interfacial entre os fluidos no meio poroso. Na verdade, ao se adicionar um tensoativo à água de injeção, está sendo realizado um deslocamento miscível com água, pois as tensões interfaciais são reduzidas devido à afinidade do tensoativo pela água e pelo óleo, promovendo a miscibilidade entre as mesmas e aumentando a eficiência de deslocamento (Lange, 1999).

2.4.1. Tensoativos

Tensoativos são caracterizados por serem uma molécula anfifílica. Uma extremidade dessa molécula é atraída pela água (extremidade hidrofílica) e a outra é atraída pelo óleo (extremidade oleofílica). É essa natureza atrativa dupla dos tensoativos que os capacita a solubilizar o óleo e a água (Rosa et al., 2006). Na Figura 2.4 mostra-se a representação de uma molécula de tensoativo.

Figura 2.4. Ilustração de uma molécula de tensoativo.



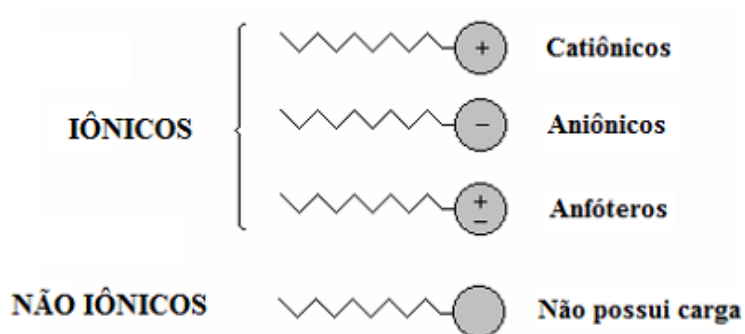
Fonte: Adaptado de Holmberg et al., 2002.

Pela sua estrutura química e por suas propriedades, os tensoativos podem se adsorver nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo a tensão interfacial (Mittal, 1979).

2.4.1.1 Classificação dos tensoativos

A classificação primária dos tensoativos pode ser feita de acordo com a carga de do seu grupo polar, eles são habitualmente divididos nas classes dos catiônicos, aniônicos, não iônicos e anfóteros (Holmberg et al., 2002). Na Figura 2.5 mostra-se um esquema dessa divisão.

Figura 2.5. Classificação dos tensoativos.



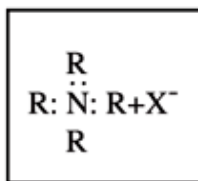
Fonte: Adaptado de Holmberg et al., 2002.

As características principais de cada tipo de tensoativo estão mostradas a seguir.

a) Tensoativos Catiônicos

Os tensoativos catiônicos apresentam em sua constituição carga positiva, característica de cátion e constituem a parte ativa em água (Borsato, 2004). Na classe dos tensoativos catiônicos, destacam-se sais de amônio quaternários (solúveis tanto em meio ácido como em meio alcalino) e aminas de cadeias longas (Rossi et al., 2006). A Figura 2.6 mostra a fórmula estrutural de um sal quaternário de amônio.

Figura 2.6. Estrutura geral de um tensoativo catiônico.

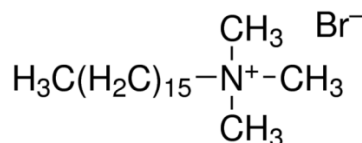


Fonte: Paiva, Morales e Díaz, 2008.

Onde: R representa o radical orgânico e X representa contra-íon negativo associado à molécula.

Na indústria do petróleo, um exemplo de tensoativo catiônico bastante utilizado é o Brometo de hexadeciltrimetilamônio (C₁₆TAB), cuja fórmula molecular é C₁₉H₄₂NBr, e sua estrutura está mostrada na Figura 2.7.

Figura 2.7. Estrutura química do C₁₆TAB.



Fonte: addexbio.com

b) Tensoativos Aniônicos

Os tensoativos aniônicos apresentam em sua constituição carga negativa, característica dos ânions e constituem a parte ativa em água (Borsato, 2004). Além da carga negativa já presente na parte polar da molécula, essa região possui átomos de oxigênio (de alta eletronegatividade) que atraem elétrons dos carbonos e hidrogênios

vizinhos, aumentando ainda mais a polaridade negativa dessa região. Portanto, por apresentar dois efeitos que, somados, concentram cargas, a parte polar desse tipo de tensoativo apresenta alta polaridade e alta capacidade de atração de moléculas de água. Isso faz com que os tensoativos aniônicos sejam muito solúveis em água (Daltin, 2011).

Um exemplo deste tipo de tensoativo é o óleo de coco saponificado cuja composição é de uma mistura de ácidos graxos em variadas porcentagens, provenientes do coco. As porcentagens dos ácidos graxos mais comuns estão representadas na Tabela 2.2 e suas fórmulas estruturais se encontram na Tabela 2.3.

Tabela 2.2. Porcentagens dos ácidos graxos mais comuns no óleo de coco.

Ácido	Óleo de coco
Cáprico	6%
Láurico	47%
Mirístico	18%
Palmítico	9%
Esteárico	3%
Oléico	6%
Linoléico	2%

Fonte: Adaptado de Santos, 2009.

Tabela 2.3. Fórmulas estruturais dos ácidos graxos mais comuns.

Ácido	Fórmula estrutural condensada
Cáprico	$H_3C - (CH_2)_8 - COOH$
Láurico	$H_3C - (CH_2)_{10} - COOH$
Mirístico	$H_3C - (CH_2)_{12} - COOH$
Palmítico	$H_3C - (CH_2)_{14} - COOH$
Esteárico	$H_3C - (CH_2)_{16} - COOH$
Oléico	$H_3C - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$
Linoléico	$H_3C - (CH_2)_4 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$

Fonte: Adaptado de Santos, 2009.

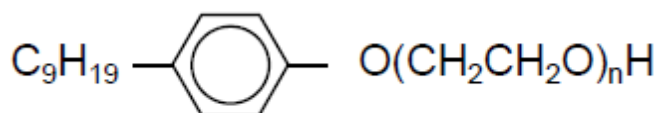
c) Tensoativos Anfóteros

Um tensoativo anfótero é aquele que suas propriedades dependem do valor do pH da solução, ele pode ser considerado aniônico com pH entre 9 e 10, ou catiônico com pH entre 4 a 9, ou ainda, se estiverem no ponto isoelétrico, como zwitteriônico. Portanto, pode-se dizer que são compostos cujas moléculas contêm ambos os tipos de grupos: o ácido e o básico. As espécies zwitteriônicas, mostram um mínimo de solubilidade, detergência e poder molhante. Como exemplo, podemos citar betaínas e aminoácidos como os principais tensoativos representantes desta classe (Rossi et al., 2006).

d) Tensoativos não iônicos

Esta classe de tensoativos não fornece íons em solução aquosa e a sua solubilidade em água se deve à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água. Como exemplos pode-se destacar o nonifenol etoxilado, álcoois graxos etoxilados e o propilenoglicoletoxilado (Rossi et al., 2006). A linha do nonifenol etoxilado é composta por tensoativos obtidos através da reação entre um nonifenol e um óxido de eteno, o grau de etoxilação é obtido em função do número de unidades de óxido de eteno, na qual exibem diferentes valores de BHL (balanço hidrófilo-lipófilo). Quanto maior o BHL, maior a solubilidade do tensoativo em água (Oxiten, 2017). A estrutura molecular pode ser observada na Figura 2.8.

Figura 2.8. Estrutura química de um nonifenol etoxilado.



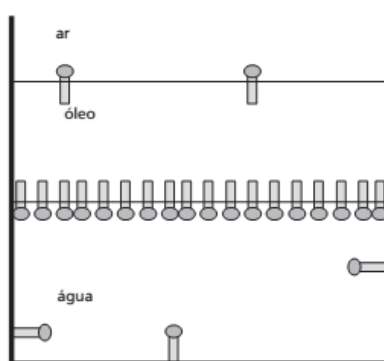
onde: n = grau de etoxilação

Fonte: Oxiten, 2007.

2.4.1.2. Comportamento dos tensoativos em solução

Em soluções as moléculas do tensoativo orientando-se, preferencialmente, nas interfaces, entre líquidos, líquido-sólido ou líquido ar, de forma a reduzir a tensão interfacial. A água atrai os grupos polares, por forças eletrostáticas, enquanto a parte hidrofóbica é repelida pela fase aquosa (Nome et al., 1982). A Figura 2.9 mostra o comportamento inicial do tensoativo em solução.

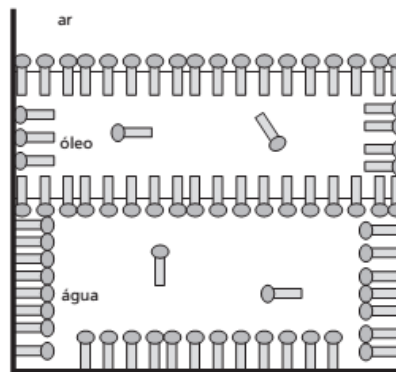
Figura 2.9. Comportamento inicial do tensoativo em solução.



Fonte: Daltin, 2011.

Quando aumenta-se a concentração do tensoativo em solução, suas moléculas tendem a ocupar toda a área das superfícies, até um momento que não encontram mais espaço. A partir desse momento, as moléculas em solução são mais estáveis quando se conectam entre si, iniciando o processo de formação de micelas. A concentração em que inicia a formação das micelas é chamada de concentração micelar crítica (c.m.c) (Daltin, 2011). A Figura 2.10 mostra o comportamento dos tensoativos antes da c.m.c., ainda sem o processo de formação das micelas.

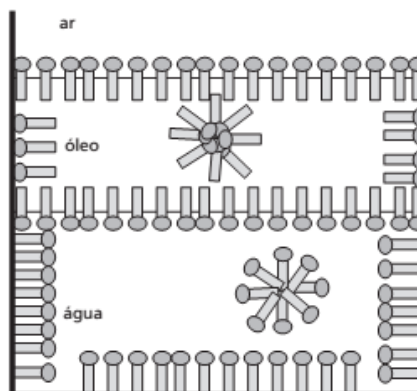
Figura 2.10. Comportamento dos tensoativos antes da c.m.c.



Fonte: Daltin, 2011.

Na Figura 2.11 têm-se o comportamento dos tensoativos após a c.m.c, onde percebe-se a formação das micelas.

Figura 2.11. Comportamentos dos tensoativos após a c.m.c.

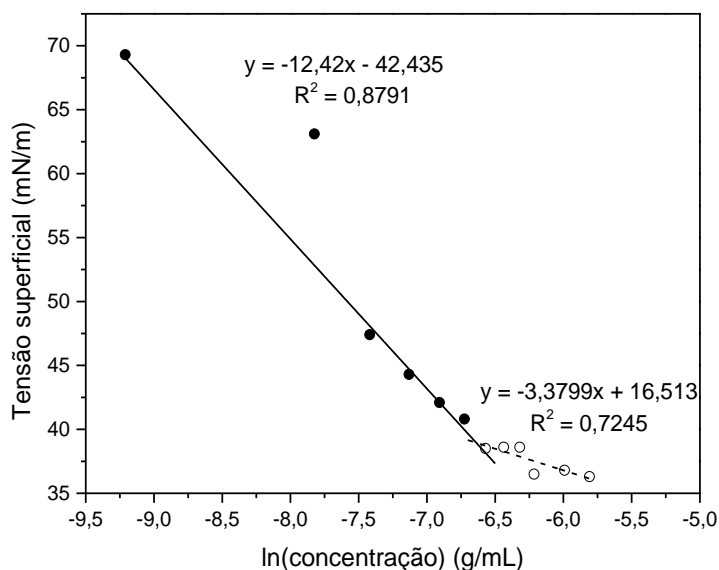


Fonte: Daltin, 2011.

Na concentração micelar crítica (c.m.c), ocorre uma mudança brusca das propriedades do tensoativo. Abaixo da c.m.c, as moléculas de tensoativo estão presentes na forma de monômeros dispersos e acima, estão presentes na forma de agregados (micelas). Este processo de formação é conhecido como micelização (Swarup e Schoff, 1993).

A c.m.c. pode ser determinada através do gráfico da concentração de tensoativo em função da tensão superficial (Ysambertt et al., 1998), onde obtêm-se duas retas e a intersecção corresponde à c.m.c. Na Figura 2.12 mostra-se um exemplo desse gráfico, para o tensoativo OCS.

Figura 2.12. Gráfico da c.m.c. para o tensoativo OCS.



Fonte: Xavier, 2016.

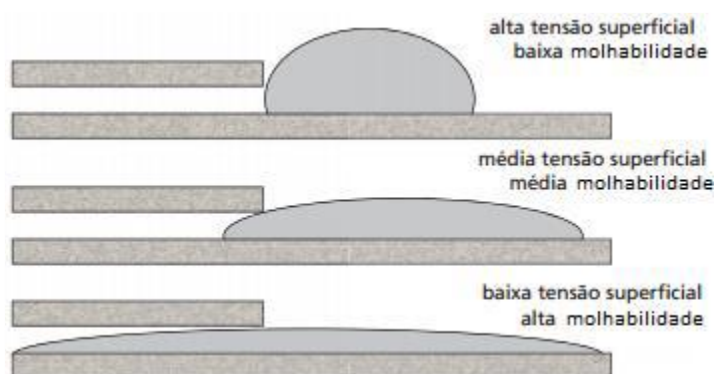
Na Figura 2.12 percebe-se uma diminuição acentuada na tensão superficial com o aumento da concentração do tensoativo em valores ainda acima da c.m.c., até que, no ponto de intersecção das duas retas (início de formação das micelas), já que todas as superfícies estão ocupadas pelas moléculas, a diminuição da tensão tende a ser mais suave.

2.4.1.3. Ação dos tensoativos na alteração da molhabilidade

Os tensoativos podem atuar na alteração da molhabilidade de uma superfície principalmente por dois efeitos: diminuição da tensão superficial da água, e adsorção na superfície do sólido (Daltin, 2011).

Quando um tensoativo é dissolvido em água e migra para as superfícies, ocorre uma separação parcial das moléculas de água da superfície entre si. As moléculas de água têm, então, novos vizinhos pelos quais não têm tanta atração. As forças de atração são reduzidas entre essas moléculas da superfície. A tensão superficial é reduzida quanto mais moléculas de tensoativo estiverem localizadas na superfície (até atingir o máximo de moléculas, quando chega na c.m.c.) (Daltin, 2011). A Figura 2.13 mostra como a diminuição da tensão superficial facilita o espalhamento da molécula de água ao sólido.

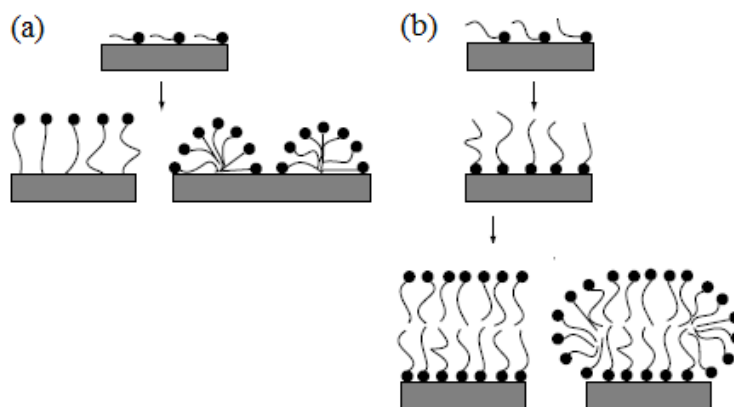
Figura 2.13. Aumento do espalhamento do fluido na superfície com a diminuição da tensão superficial.



Fonte: Daltin, 2011.

A adsorção dos tensoativos ocorre principalmente por dois fatores: interação eletrostática do tensoativo com a superfície (caso dos iônicos), onde a parte polar se adsorve na superfície, ou pelo efeito hidrofóbico (caso dos não iônicos), onde a parte hidrofóbica do tensoativo se adsorve na superfície. Dependendo da sua organização em solução, essa adsorção torna a superfície mais hidrofílica (Holmberg et al., 2002). A Figura 2.14 mostra um esquema geral da adsorção pelos dois efeitos principais.

Figura 2.14. Esquemas de adsorção de tensoativos em superfícies com o aumento da concentração.



Fonte: Holmberg et al., 2002.

Na Figura 2.14(a) tem-se a adsorção por efeito hidrofóbico, onde a parte hidrofóbica do tensoativo se adsorve a superfície, deixando a parte polar (mais atrativa para a água), voltada para a solução. Na Figura 2.14(b) o caso com atração eletrostática, onde a cabeça do tensoativo (com carga oposta), se adsorve na superfície. Percebe-se que para tornar a superfície mais hidrofílica, necessita-se de outra camada de tensoativo, que adsorve suas partes apolares nas dos outros tensoativos, assim deixando sua cabeça polar (mais atrativa pela água) voltada para a solução. Portanto, possivelmente os tensoativos iônicos precisam estar em uma concentração maior em solução para tornar a superfície mais hidrofílica (Holmberg et al., 2002).

2.5. Adsorção

A adsorção pode ser caracterizada como a interação entre um fluido, líquido ou gasoso, a uma superfície sólida. Ela pode ocorrer de duas maneiras: quimissorção e fisissorção. A primeira é baseada em interações químicas formadas devido a afinidade do adsorvente com a superfície, em que ocorre compartilhamento ou troca de elétrons. Já a segunda está relacionada às interações de forças de Van der Waals entre o adsorvente e a superfície (Gregg e Sing, 1982). A Tabela 2.4, baseada no estudo de Ruthven (1984), compara mais parâmetros em relação aos dois tipos de adsorção.

Tabela 2.4. Diferença da adsorção física e adsorção química.

Parâmetro	Adsorção física	Adsorção química
Especificidade	Especificidade baixa	Altamente específica
Calor de adsorção	Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Temperatura	Significante a baixas temperaturas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Natureza da fase adsorvida	A adsorção pode ocorrer em monocamadas e em multicamadas, não havendo dissociação.	Apenas ocorre em monocamadas
Forças de adsorção	Não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização do adsorvato.	Há transferência de elétrons e com formação de ligações entre adsorvente e adsorvato.
Reversibilidade	Rápida, não ou pouco ativada, e reversível.	Pode ser lenta e irreversível, é ativada.

Fonte: Ruthven, 1984.

Nos tensoativos a adsorção acontece devido à sua natureza anfifílica. Eles tendem a se adsorver em superfícies ou interfaces, de forma convenientemente orientadas, produzindo uma diminuição da energia livre interfacial (Daltin, 2011).

Um dos métodos para determinar a adsorção de tensoativos em superfícies sólidas é o de banho finito. Nessa técnica, uma massa de adsorvente conhecida é adicionada a um volume de solução de tensoativo a uma determinada concentração, sob agitação, durante um tempo de contato e temperatura definidos. Em seguida, a solução é filtrada e o filtrado

é analisado para verificar se houve diferença da concentração inicial (Holmberg et al., 2002).

A capacidade de adsorção é calculada de acordo com a equação 2.1.

$$q = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (2.1)$$

Onde:

q é a massa de soluto adsorvida sobre a superfície por unidade de massa de adsorvente (g/g);

V é o volume da solução (mL);

m é a massa de adsorvente (g);

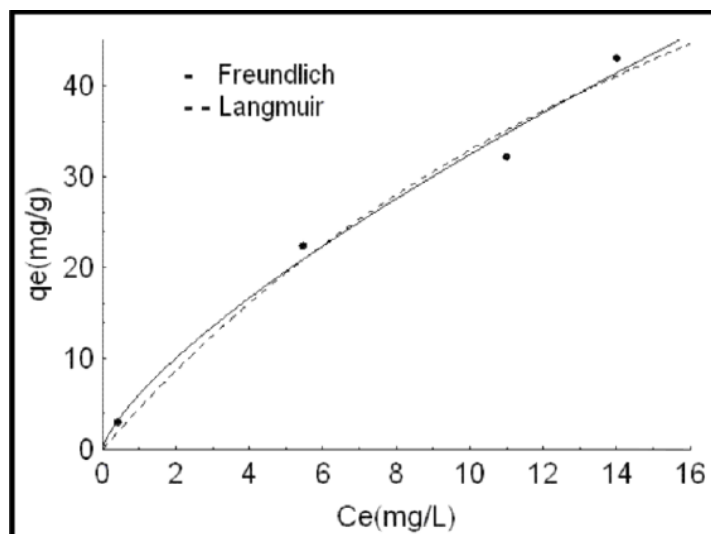
C_o é a inicial de soluto na solução (g/mL);

C_e é a concentração final de soluto na solução (g/mL).

Diz-se que o equilíbrio é estabelecido quando a quantidade de adsorvato retida sobre o adsorvente está em equilíbrio com o restante livre na solução, ou seja, quando não ocorre mais a transferência de massa (Cooney, 1999).

Baseando-se em dados experimentais, variando a massa de adsorvente ou a concentração da solução (a temperatura constante), podem ser geradas curvas da quantidade de soluto adsorvida (q) *versus* a concentração final na solução (C_e). Tais curvas são conhecidas como Isotermas de Adsorção (Holmberg et al., 2002). A Figura 2.15 mostra um exemplo dessas curvas.

Figura 2.15. Exemplo de isoterma de adsorção.

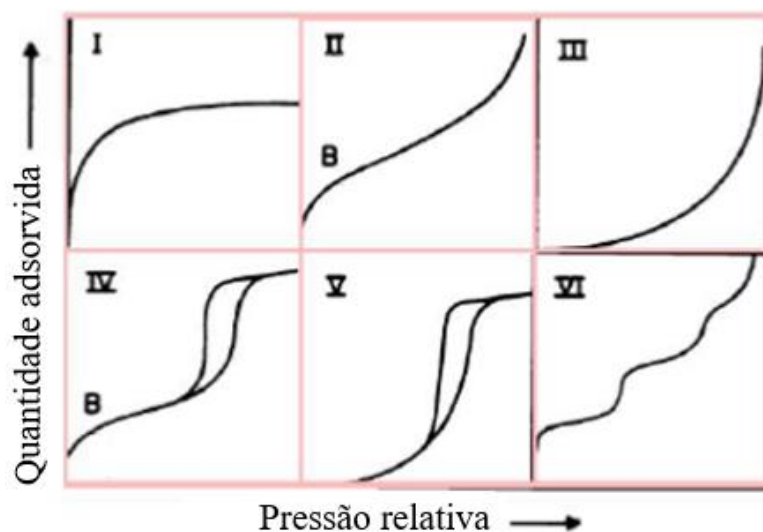


Fonte: Rodrigues et al., 2008.

2.5.1. Isothermas de adsorção

As isothermas de adsorção são curvas que podem indicar a forma como o soluto é adsorvido pelo adsorvente. Elas procuram estimar a quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e a viabilidade econômica do processo. A partir de vários experimentos de fisissorção com adsorção de nitrogênio sobre os variados tipos de isothermas, Brunauer; Emmet e Teller, em 1938, classificaram as isothermas de equilíbrio de adsorção em cinco diferentes tipos. Baseado nisso, a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) estendeu esta classificação com adição de um sexto tipo (Scheer, 2002). A classificação segundo a IUPAC está representada na Figura 2.16.

Figura 2.16. Classificação das isotermas pela IUPAC.



Fonte: Sing et al., 1985.

As curvas de adsorção podem ter relação com o tipo de porosidade da superfície ou com a ausência dela (Fulvio, 2009), onde a classificação dos tamanhos dos poros pode ser definida como mostrado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Classificação dos poros de acordo com os diâmetros.

Classificação	Diâmetro do poro(Å)
Microporo	$\phi < 20$
Mesoporo	$20 < \phi < 500$
Macroporo	$\phi > 500$

Fonte: Adaptado de Coutinho, Teixeira e Gomes, 2001.

As isotermas do tipo I são características de adsorventes microporosos, onde o tamanho do poro não é muito maior que o diâmetro molecular do adsorvato. Nesses casos pode ocorrer a formação de uma monocamada completa, devido ao limite de saturação definido pelo total preenchimento dos microporos (Curbelo, 2006).

Isotermas tipo II e III podem ocorrer em sólidos não porosos ou, então, nos macroporosos. Enquanto que as isotermas tipo II exibem um ponto de inflexão correspondente à completa formação da monocamada e o começo da multicamada, as isotermas tipo III não apresentam isso devido às fracas interações entre adsorvente e adsorvato (Fulvio, 2009).

As isotermas do tipo IV, assim como as do tipo V, estão associadas a adsorventes mesoporosos e são caracterizadas pelo fenômeno da histerese, que ocorre quando a curva de dessorção apresenta um valor de quantidade adsorvida menor do que a curva de adsorção para um mesmo valor de pressão relativa em equilíbrio, numa situação de irreversibilidade termodinâmica (Curbelo, 2006).

As isotermas do tipo VI são as menos comuns, sugerem a formação de monocamadas em degraus, onde cada degrau representa uma camada. Elas são características em sólidos homogêneos não porosos (Sing et al., 1985)

Somente os sistemas gás-sólido podem proporcionar exemplos de todas as formas de isotermas, mas nem todas ocorrem frequentemente (Shaw, 1975). Algumas equações foram desenvolvidas para interpretação dessas isotermas, sendo as mais utilizadas: *Langmuir* e *Freundlich* (Schons, 2017).

2.5.1.1. Modelo de Langmuir

Langmuir propôs uma teoria que tem como finalidade explicar o processo da adsorção sobre uma superfície uniforme, firme, simples, infinita e não porosa (Schons, 2015). A isoterma de Langmuir baseia-se nas seguintes suposições características: ocorre apenas adsorção em monocamadas, ou seja, cada sítio pode apenas abrigar uma molécula; a adsorção é localizada, as moléculas tem localização bem definida e são adsorvidas em um número fixo de sítios; a força de ligação gerada entre a superfície e as moléculas de adsorvato (energia de adsorção), é igual para todos os sítios; não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (Atkins, 1994; Cooney, 1999).

Esse modelo se baseia no movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas vão sendo adsorvidas, ocorre uma distribuição uniforme, onde se forma uma monocamada que recobre toda a superfície

sólida (Schons, 2015). Nessas configurações, o número total de sítios representa o máximo de moléculas que podem atuar diretamente na superfície sólida, e todos esses sítios possuem áreas iguais que fornecem informações sobre o formato do arranjo, sob o qual as moléculas foram adsorvidas na superfície (Rosen, 1989).

Esse tipo de isoterma deriva de considerações cinéticas, definidas no equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção aos sítios superficiais. A taxa de adsorção, conhecida por K_{ads} , é proporcional à concentração final de tensoativos na solução (C_e) e à fração de sítios superficiais não ocupados por tensoativos. A taxa de dessorção de tensoativo, K_{des} , é proporcional à fração de sítios superficiais ocupados por tensoativos, conhecido por θ (q/q_m), que, no equilíbrio, é dado pela Equação 2.2 (Holmberg et al., 2002):

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_{des}}{k_{ads}} C_e \quad (2.2)$$

A capacidade de adsorção, neste caso, é dada por q_m , e a constante de equilíbrio é dada pela Equação 2.3:

$$k_l = \frac{k_{des}}{k_{ads}} \quad (2.3)$$

Então, a isoterma de *Langmuir* se arranja segundo a Equação 2.4:

$$q = \frac{Q_m \cdot k_l \cdot c_e}{1 + Q_m \cdot k_l \cdot c_e} \quad (2.4)$$

Onde:

k_l é a constante de langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada;

Q_m é uma constante relacionada à energia de adsorção;

C_e é concentração do adsorbato no equilíbrio (g/mL);

q é a quantidade de soluto adsorvido por grama do adsorvente (g/g).

A equação pode ser linearizada e escrita segundo a Equação 2.5:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{Q_m \cdot kl} + \frac{1}{kl} C_e \quad (2.5)$$

Para que Q_m e kl sejam determinados, faz-se um diagrama C_e/q versus C_e . Nesse diagrama, a partir do coeficiente angular ($1/Q_m$) e da interseção da reta com o eixo das coordenadas, ($1/kl \cdot Q_m$), Q_m e kl são definidos (Holmberg et al., 2002).

2.5.1.2. Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. O modelo admite adsorção em multicamadas. É, frequentemente, a melhor representação teórica para os dados obtidos experimentalmente para adsorção em fase líquida (Treybal, 1980), dada pela equação 2.6.

$$q = K C_e^{1/n} \quad (2.6)$$

Onde:

q é a massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente (g/g);

C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio (g/ml);

K e n são constantes, n é, geralmente, maior que 1.

Uma forma linear dessa equação pode ser descrita como na equação 2.7:

$$\ln(q) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (2.7)$$

Obtendo-se o diagrama de $\ln q$ versus $\ln C_e$, pode-se determinar os valores de n e K a partir do coeficiente angular ($1/n$) e da interseção da reta com o eixo das coordenadas ($\ln K$) (Holmberg et al., 2002).

2.5.1.3. Fatores que influenciam na adsorção

Alguns fatores são determinantes no processo de adsorção. Foram analisados alguns deles e estão discutidos a seguir.

1.Temperatura: Geralmente, para que ocorra uma adsorção efetiva, faz-se necessário que as moléculas apresentem baixas energias vibracionais, mantendo uma maior interação com a superfície. Caso aumente-se essa energia (aumento da temperatura), pode ocorrer a dissorção das moléculas. No entanto, pode acontecer casos em que a adsorção aumente com o aumento da temperatura, o que pode estar relacionado com o aumento dos poros (Gupta, 1998).

2.Natureza das superfícies: A natureza da superfície sólida, assim como a distribuição dos poros e o seu tamanho, influenciam as propriedades de adsorção. Uma substância polar é mais adsorvida em superfícies polares (hidrofílicas), assim como substâncias não polares têm afinidade com superfícies apolares (hidrofóbicas) (Curbelo, 2006).

3.Natureza do solvente: O solvente no processo tem como objetivo aumentar a interação na interface líquido-sólido, assim ele não deve competir com a superfície sólida pela matéria a ser adsorvida. Por exemplo, uma solução de soluto e solvente orgânicos não seria adsorvida com tanta efetividade quanto se o soluto fosse solubilizado em um solvente polar (Gregg e Sing, 1982).

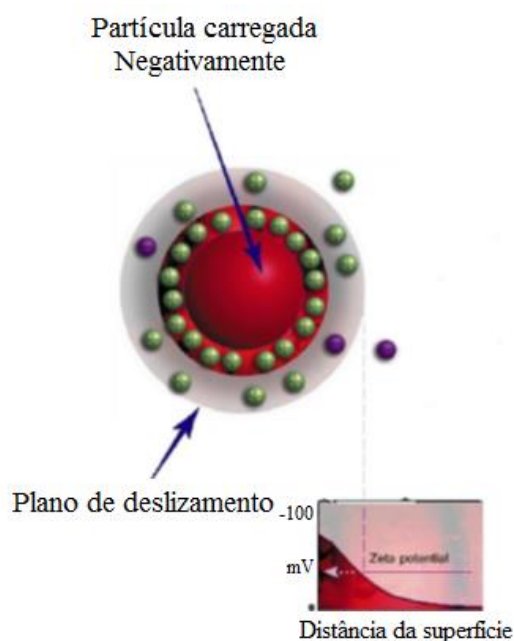
2.6. Potencial zeta

As partículas, em sua maioria, em uma dispersão coloidal aquosa carregam uma carga elétrica. Dependendo da natureza dessa partícula e do meio em seu redor, ela pode ter muitas origens (Alvarez-Puebla et al., 2005). Uma das origens pode estar relacionada à dissociação de grupos ácidos (H^+) ou básicos (OH^-), que deixa a superfície da partícula carregada negativamente ou positivamente, respectivamente. A magnitude dessa carga na superfície depende da força que ácidos e bases exercem, e do pH da solução (Alvarez-Puebla et al., 2005; Guingab et al., 2007).

O potencial zeta é o potencial elétrico que existe no plano de cisalhamento das partículas que tem um efeito importante nas propriedades de superfície. As partículas coloidais, dispersas em solução, são carregadas eletricamente devido às suas características iônicas e atributos dipolares. A carga líquida na superfície das partículas distribui íons na interface, resultando em uma concentração aumentada de contra-íons (íons de carga oposta) próximos à superfície (El-mofty, 2003).

Uma distribuição de cargas na superfície das partículas afeta a distribuição de íons em volta da região da interface, resultando um aumento da contagem de íons (de carga oposta àquela da partícula) perto da superfície, logo uma dupla camada elétrica se forma em volta de cada partícula (Andrade, 2008), como mostrado na Figura 2.17.

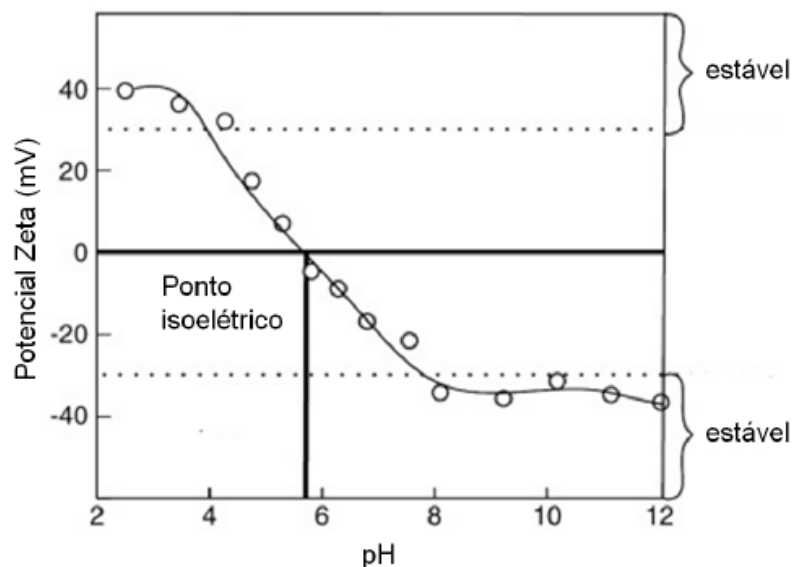
Figura 2.17. Representação da dupla camada elétrica e da variação do potencial zeta com a distância de uma partícula com carga negativa.



Fonte: Manual do Malvern Instruments Zetasizer Nano, 2007.

O potencial zeta é muitas vezes usado para avaliar a estabilidade de sistemas coloidais, e é um bom índice de magnitude da interação entre partículas coloidais. O aspecto mais importante que afeta o potencial é o pH. O valor do potencial tem que estar relacionado a um valor de pH. Por exemplo, se uma partícula apresenta potencial zeta negativo em solução e adiciona-se uma base (OH^-), então a tendência será a partícula adquirir mais cargas negativas; já se adicionado ácido (H^+), chegará um ponto em que as cargas serão neutralizadas, ou se aumentar a acidez, a partícula apresentará carga positiva (Guingab *et al.*, 2007). A Figura 2.18 mostra um gráfico da relação entre o potencial zeta e o pH.

Figura 2.18. Curva de potencial zeta em função do pH: positiva nos pHs baixos e negativa nos altos.



Fonte: Manual do Malvern Instruments Zetasizer Nano, 2007.

Na Figura 2.18 percebe-se o ponto isoeletrico, onde o potencial zeta é zero, neste ponto o sistema coloidal é menos estável, ou seja, não há nenhuma força para impedir que as partículas se juntem e floculem. Nos valores de pH entre 4 e 8, as partículas estão instáveis, fora deste intervalo as cargas são suficientes para conferir estabilidade às partículas (Andrade, 2008).

Nas aplicações de métodos químicos, principalmente se envolver injeção de tensoativos, a interação eletrostática pode realizar um papel importante para a adsorção das moléculas na rocha, assim, a carga superficial da superfície sólida desempenha uma função proeminente (Wang et al., 2015).

Capítulo III

Estado da Arte

3. Estado da Arte

Dentre outros fatores, um problema encontrado na recuperação de óleo em reservatórios carbonáticos é que sua grande maioria apresenta molhabilidade favorável ao óleo. Por isso, tem sido bastante explorado o estudo da alteração da molhabilidade da rocha calcária através do uso de tensoativos, bem como a forma como o tensoativo se adsorve na rocha.

A seguir, apresenta-se alguns trabalhos desenvolvidos sobre esses temas ao longo dos anos.

Thomas, Clouse e Longo, em 1993, estudaram uma variedade de compostos orgânicos, como os ácidos carboxílicos, álcoois, sulfatos, sulfonatos, aminas, amino ácidos e polímeros carboxilados, quanto à adsorção em superfícies carbonáticas, principalmente em calcita, e quais suas influências na alteração da molhabilidade da rocha. A adsorção foi monitorada por análise termogravimétrica e a molhabilidade através de medidas de ângulo de contato. Foi observado que a adsorção mais forte ocorreu com os ácidos carboxílicos, mas não foram eficientes em alterar a molhabilidade da rocha para favorável à água; os ácidos graxos formaram uma monocamada superficial. Os carboxilados aromáticos, ramificados e os sulfonatos de cadeia longa apresentaram adsorção de força intermediária, enquanto os álcoois e aminas obtiveram fracas interações. Porém, as aminas foram mais efetivas na alteração da molhabilidade para molhável à água, e essa condição aumentou com o aumento da temperatura (houve diminuição no ângulo de contato: a 20°C, ângulo de 60° e a 80°C, ângulo de 10°C) (Thomas, Clouse e Longo, 1993).

Legens et al., 1998, estudaram a adsorção de ácido benzanóico em um pó de carbonato de cálcio como superfície carbonática, através de análise de termogravimetria e análise da molhabilidade através de medidas de ângulo de contato. Foi observado uma boa adsorção, com forte interação entre o tensoativo e a rocha, com formação de monocamadas na superfície. Os resultados de ângulos de contato indicaram que a superfície se tornou menos hidrofílica com a adsorção do ácido (Legens et al., 1998).

Standnes e Austad, em 2003, verificaram que é possível melhorar a recuperação de óleo de reservatórios carbonáticos, com molhabilidade favorável ao óleo ou neutra, por embebição espontânea de água, utilizando aminas primárias de baixo custo e não tóxicas (da forma R-NH₂), como substâncias químicas de alteração de molhabilidade. A recuperação de óleo variou entre 50% e 75% de óleo original *in place*. As medições de ângulo de contato avançado em cristais de calcita tratadas com óleo confirmaram o potencial da solução C₁₀-amina para tornar a superfície fortemente molhável à água em pH = 6,5 e na faixa de temperatura de 20-90 °C (Standnes e Austad, 2003)

Strand *et al.*, em 2006, procuraram obter informações sobre o mecanismo químico por trás do processo de alteração da molhabilidade em amostras de carbonato. Para isso foram relacionados os estudos da molhabilidade, adsorção e potencial zeta. O tensoativo utilizado foi o catiônico C₁₂TAB. Foi observado que a modificação da molhabilidade utilizando o tensoativo era mais eficiente se a solução salina embebida apresentasse sulfato. Foi mostrado, que a elevadas temperaturas, o sulfato presente no fluido de injeção pode mudar o estado de molhabilidade da superfície de molhável ao óleo para molhável à água. Foi visto que o efeito do sulfato aumentou com o aumento da temperatura. A adsorção de sulfato aumentou à medida que a temperatura e a concentração de Ca²⁺ aumentaram. As medições de potenciais zeta da interface água-rocha também confirmaram que a concentração relativa de Ca²⁺ e SO₄²⁻ ditaram as propriedades de carga na superfície a um pH de 8,4. A taxa de embebição e a recuperação do óleo aumentaram de acordo com o aumento da adsorção de SO₄²⁻ e Ca²⁺ na superfície (Strand *et al.*, 2006).

Xue *et al.*, em 2006, estudaram a adsorção do tensoativo não iônico Triton X-100 (TX) em três tipos de superfícies inorgânicas (pó de sílica, γ -alumina e calcita). TX não apresentou adsorção apreciável na γ -alumina sobre a gama de pH 3,8 <pH <12,1 e uma temperatura de 15 °C ou sobre calcita à mesma temperatura e intervalo de pH 7,7 <pH <11,7. No entanto, a adsorção significativa e reversível das soluções foi encontrada para suspensões de pó de sílica. As isotermas de adsorção obtidas para o TX em pó de sílica foram melhores ajustadas pelo modelo de Freundlich. A adsorção de TX sobre o pó de sílica diminuiu à medida que a temperatura aumentou na gama de 15-45 °C, indicando que o processo de adsorção era exotérmico (Xue *et al.*, 2006).

Jarrahian *et al.*, em 2012, realizaram um extenso estudo mecanicista utilizando diferentes ferramentas analíticas para estudar os efeitos dos tensoativos na molhabilidade da rocha. Foi utilizado uma dolomita cristalizada para representar a rocha carbonatada, e ácido esteárico dissolvido em n-heptano como óleo. Estudou-se o efeito de três diferentes tensoativos, C₁₂TAB (catiônico), TritonX-100 (não iônico) e SDS (aniônico), todos dissolvidos em fase aquosa (água destilada). De acordo com os resultados, o tensoativo catiônico C₁₂TAB foi mais eficaz na alteração da molhabilidade, reduzindo de forma irreversível o ácido esteárico da superfície da rocha, através da interação iônica, de modo que a molhabilidade tornou-se mais molhável à água. O não iônico TritonX-100 foi adsorvido na superfície por polarização de elétrons e troca de íons. A molhabilidade da superfície da dolomita mudou para uma condição de molhabilidade à água mais fraca quando comparada ao C₁₂TAB. O SDS foi adsorvido na superfície da dolomita via interação hidrofóbica entre a cauda do tensoativo e o ácido adsorvido. Portanto, a molhabilidade da superfície foi mudada para uma condição de molhabilidade neutra (Jarrahian *et al.*, 2006).

Ma *et al.*, em 2013, estudaram a adsorção de um tensoativo catiônico (CPC) e um aniônico (SDS) em materiais carbonatados. Verificou-se que o CPC exibe adsorção insignificante sobre calcita sintética, em comparação com a adsorção do SDS. No entanto, uma quantidade substancial de adsorção de CPC é observada em carbonatos naturais, como dolomita e calcário. Foi visto que o platô de adsorção de CPC sobre carbonatos depende muito da composição de silício nas amostras de carbonato devido à forte interação eletrostática entre ele e o CPC e locais de ligação negativa em sílica e/ou argila (Ma *et al.*, 2013).

Wang *et al.*, em 2015, apresentaram uma nova metodologia para determinar a adsorção estática de dodecil hidroxipropil sulfobetaína (DSB) sobre calcário com o uso de HPLC, que são medições de cromatografia líquida de alta eficiência. Os resultados mostraram que com o aumento da concentração de NaCl, a adsorção de DSB na superfície calcária diminuiu devido ao aumento do potencial zeta (para menos negativo). Em contraste, com o aumento da concentração de CaCl₂, a adsorção de DSB diminuiu primeiro e depois aumentou, o que corresponde à mudança na tendência do potencial zeta da superfície calcária. Quanto à influência da temperatura, com um aumento da temperatura, a adsorção de DSB aumentou ligeiramente (Wang *et al.*, 2015).

O presente trabalho, considerando as literaturas consultadas, visou verificar os processos de alteração da molhabilidade da rocha e da adsorção dos tensoativos, analisando vários aspectos que podem influenciar nos processos, tais como o tipo do tensoativo; sua concentração; tempo de contato; a forma como se adsorvem na rocha; se são capazes de alterar a molhabilidade, através de estudos relacionando o método de banho finito com análises de potencial zeta e medidas de ângulo de contato.

Capítulo IV

Materiais e Métodos

4. Materiais e métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados para a realização dos experimentos, bem como os métodos empregados para a obtenção dos resultados.

4.1. Materiais

Os materiais utilizados nos experimentos realizados no decorrer deste trabalho foram a rocha calcária e os tensoativos sob forma de soluções ou sistemas micelares.

4.1.1. Calcário

A rocha carbonática utilizada no estudo foi o calcário proveniente da Formação Jandaíra/Bacia Potiguar, coletado na região de Touros/RN.

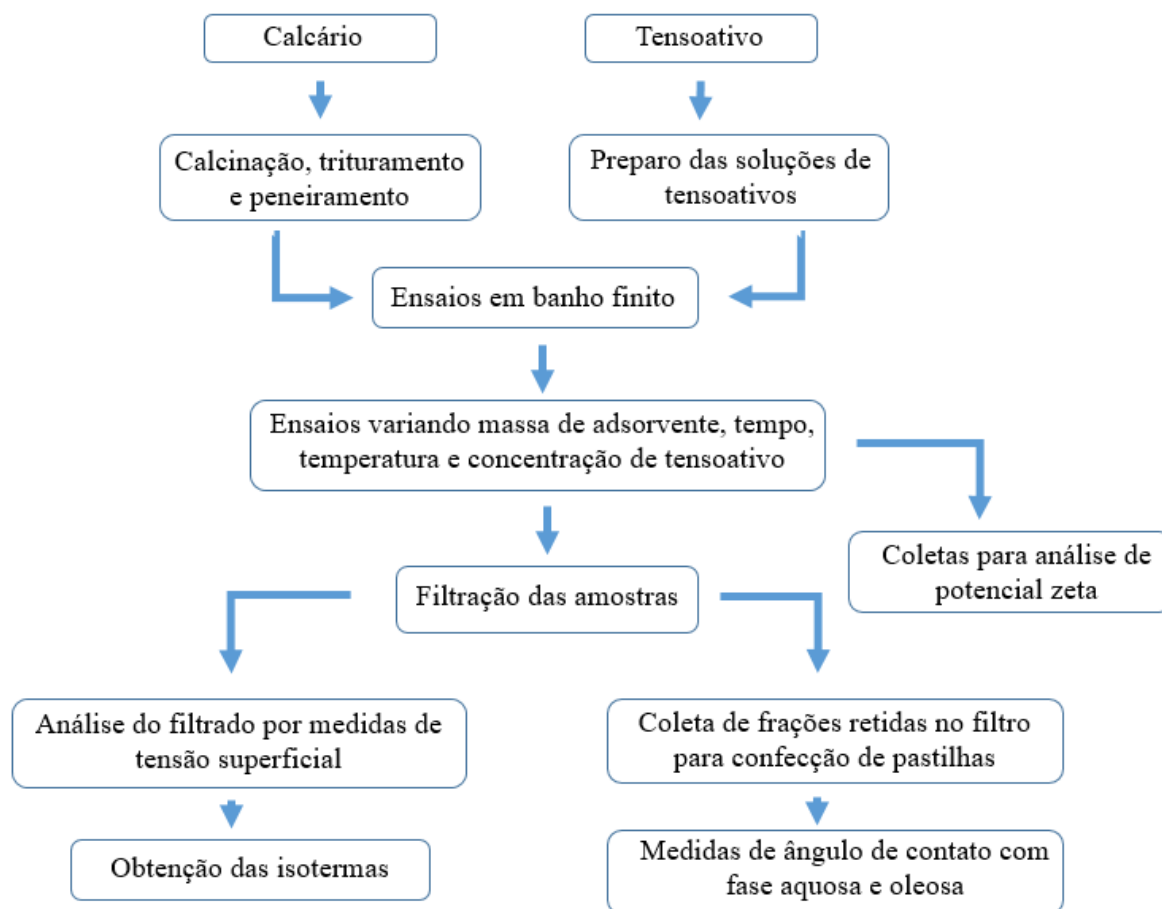
4.1.2. Soluções de tensoativos

Os tensoativos usados para os experimentos foram o óleo de coco saponificado (OCS), representando um tensoativo aniônico; O tensoativo C16TAB, representando um catiônico; e o Ultranex NP 110, como um não iônico.

4.2. Métodos

A metodologia simplificada dos experimentos realizados neste estudo está representada no fluxograma da Figura 4.1.

Figura 4.1. Fluxograma das atividades realizadas.



Fonte: Autor, 2017.

4.2.1. Preparação das amostras de calcário

Inicialmente foram selecionados pedaços de rochas do calcário, os quais foram quebrados em pequenas amostras para que pudessem passar pelo processo de calcinação, caracterizado pelo aquecimento a elevada temperatura com o intuito de eliminar a umidade e materiais orgânicos contidos nos poros da rocha. A Figura 4.2 mostra o calcário utilizado.

Figura 4.2. Rocha calcária utilizada.



Fonte: Autor, 2017.

No processo de calcinação foi utilizado uma mufla, da marca QUIMIS, modelo Q318S24, equipamento que possibilita aquecer as amostras a elevadas temperaturas. As amostras ficaram por 6 horas a uma temperatura de 250°C, com um gradiente de aquecimento de 10°C/min.

Deus (2015) realizou a análise de fluorescência de raios-X (FRX) com as amostras de calcário provenientes da mesma formação, passando pelo mesmo processo de calcinação, e obteve os resultados do FRX, mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. FRX do calcário.

Parâmetros	FRX (%)
CaO	99,330
Fe ₂ O ₃	0,472
K ₂ O	0,198

Fonte: Deus, 2015.

Os resultados do FRX mostrados na Tabela 6 indicam que o calcário é formado em sua quase totalidade de óxido de cálcio (CaO), com pequenas porcentagens de óxido de ferro III (Fe₂O₃) e óxido de potássio (K₂O), que o classifica como calcário calcítico de acordo com a Tabela 2.1.

Após a calcinação, as amostras passaram por um processo de trituração. O procedimento foi realizado no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMat), na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), onde passaram primeiramente por um triturador. Após trituradas, as amostras passaram por um moinho de bolas, por 24 h, para redução em partículas menores. Por fim, o calcário obtido passou por peneiras vibratórias, com agitação mecânica, em processos que duravam 10 minutos, e foram coletadas as frações que ficavam retidas entre as peneiras de mesh de 48 e 100.

4.2.2. Preparação das soluções de tensoativos

As soluções de tensoativos foram preparados utilizando como fase aquosa o cloreto de potássio (KCl) a 2%. Inicialmente, para ensaios de banho finito variando massa e tempo, foram feitas soluções em uma concentração de 3g/L para os três tipos de tensoativos usados: OCS (tensoativo aniônico), C₁₆TAB (tensoativo catiônico) e Ultralex NP110 (tensoativo não-iônico). Depois, foram feitos ensaios variando a concentração do OCS em 2, 3, 4, 5, 6, 7, e 8 g/L.

4.2.3. Ensaios em Banho finito variando massa de adsorvente, tempo, temperatura e concentração de tensoativo

A adsorção dos tensoativos na rocha foi estudada através do método dinâmico do banho finito. Os experimentos foram realizados em um banho termostaticado com agitação do tipo Dubnoff (Tecnal, modelo 053), mostrado na Figura 4.3. Em cada corrida foram colocadas as soluções de tensoativos com volume fixo de 80 mL, junto com a massa escolhida de calcário, em erlenmeyes de 250 mL, nas temperaturas de 30°C e 50°C.

Figura 4.3. Banho Dubnoff.



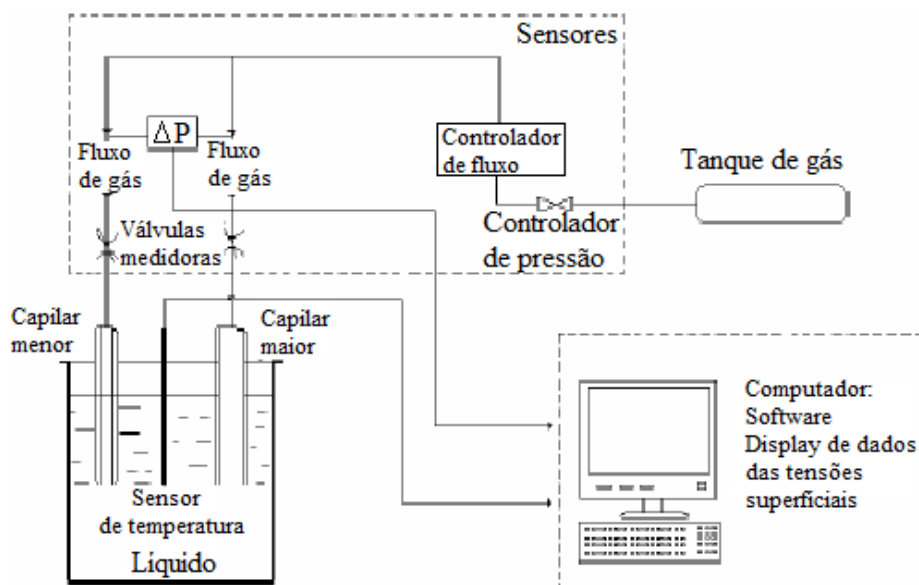
Fonte: Autor, 2017.

Primeiramente, para todos os tensoativos utilizados, foram feitos experimentos variando a massa de adsorvente (calcário) em 0,4 g; 0,6 g; 0,8 g e 1,0 g, em tempos fixos de 2 h. Depois, para o tensoativo que apresentou maior adsorção no calcário, foram realizados procedimentos fixando a massa de calcário e variando o tempo com o objetivo de verificar o tempo de equilíbrio. Posteriormente, também variou-se a concentração do tensoativo, mantendo-se a massa de adsorvente e o tempo fixos. Após o banho, as amostras foram submetidas à filtração simples (Castro Dantas, Dantas Neto e Moura, 2001; Marsalek, Pospisil e Taraba, 2011; Krivova, Grinshpan e Hedin, 2013) e coletados em erlenmeyers de 125 mL, para análise do filtrado por medidas de tensão superficial. Os procedimentos e as análises foram feitos em duplicatas.

4.2.4. Análise do filtrado por medidas de tensão superficial

A tensão superficial dos filtrados após os procedimentos de banho finito, foi determinada no equipamento Sensadyne Tensiometer, modelo QC 6000. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente e o método utilizado pelo equipamento é o da pressão máxima de bolha, o qual trabalha com dois capilares de diâmetros diferentes imersos no fluido analisado, por onde é bombeado um gás inerte (nitrogênio). Esse bombeamento produz um diferencial de pressão que é diretamente relacionado com a tensão superficial do fluido. Um esquema do equipamento é mostrado na Figura 4.4.

Figura 4.4. Esquema do equipamento SensaDyne.



Fonte: Adaptado de Curbelo, 2006.

4.2.5. Medidas de potencial zeta

Para análise das cargas elétricas das partículas de calcário dispersas em solução foram feitas medidas de potencial zeta com as soluções contendo o adsorvente, após banho finito de 2 horas, na temperatura de 30°C, para salmoura (KCl 2%), C₁₆TAB, Ultranex NP 110 e óleo de coco saponificado, todos em concentração 3 g/L. Primeiramente, utilizando um pHmetro de bancada, foi verificado o pH das soluções e, logo após, usando o equipamento analisador de potencial zeta, ZetaPlus, da Brookhaven Instruments Corporation (Figura 4.5), foram medidos os potenciais zeta. O procedimento no equipamento funcionou da seguinte maneira: cada amostra foi analisada através de 10 medições repetitivas e o valor médio foi escolhido como o valor final.

Figura 4.5. Analisador de potencial zeta, ZetaPlus.



Fonte: Autor, 2017.

4.2.6. Coleta de frações retidas no filtro para confecção de pastilhas

As pastilhas foram preparadas como forma de obter uma superfície adequada para realizar as medidas de ângulo de contato. As pastilhas foram feitas com o calcário modificado (retido no papel de filtro, após banho de 2 h) pelo tensoativo que apresentou maior adsorção e *in natura*, o qual passou por uma estufa por 24 h a 60°C para eliminar a umidade. Foram confeccionadas 12 pastilhas, 4 modificadas a 30°C, 4 modificadas a 50°C e 4 *in natura*.

Frações de aproximadamente 3 g de calcário foram colocadas no equipamento e submetidas a alta pressão através de uma prensa hidráulica da marca Shulz, até serem retiradas já apresentando seu formato final, como mostra a Figura 4.6.

Figura 4.6. Pastilhas feitas com calcário.



Fonte: Autor, 2017.

4.2.7. Medidas de ângulo de contato com fase aquosa e oleosa

O ângulo de contato é definido como o ângulo entre a interface sólido/líquido e a interface sólido/gás, e é importante para determinação da molhabilidade da rocha. As medidas foram realizadas no equipamento goniômetro (Marca Krüss, modelo DSA100), mostrado na Figura 4.7.

Figura 4.7. Goniômetro Krüss, DSA100.



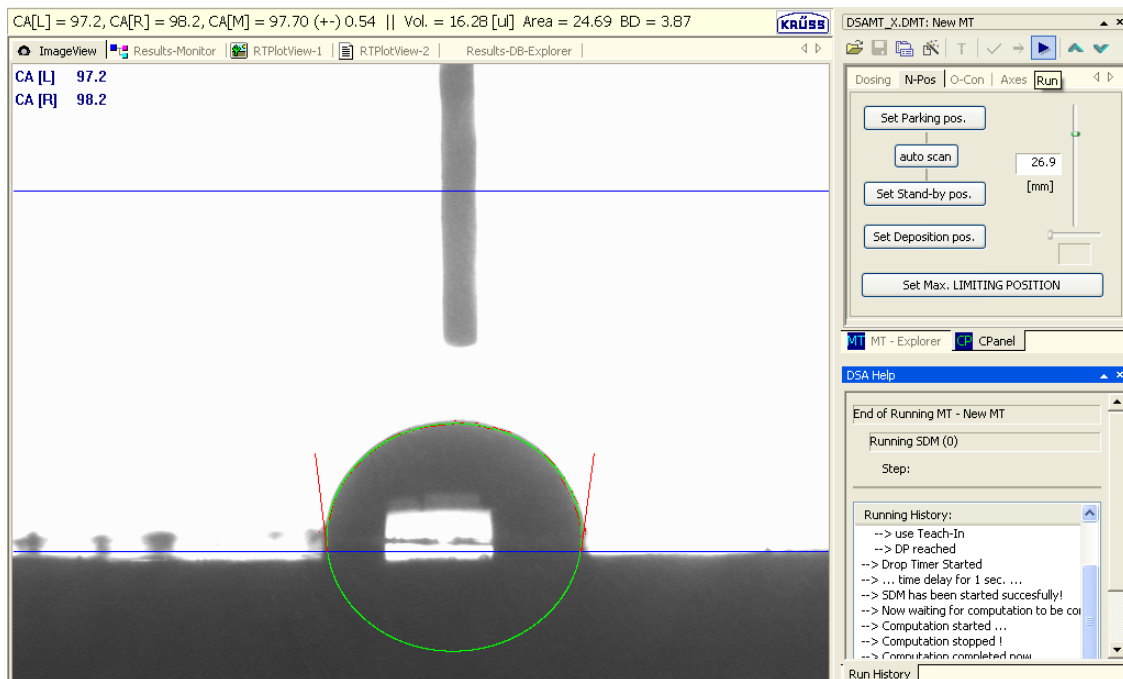
Fonte: Autor, 2017.

O equipamento permite efetuar as medidas de ângulo de contato através de um software de análise de imagem. O procedimento foi feito da seguinte maneira:

- As pastilhas foram colocadas em posição horizontal na plataforma do equipamento;
- Uma gota do fluido a ser analisado (salmoura ou óleo) foi cuidadosamente transferida para a superfície através de uma seringa;
- A imagem era projetada na tela do computador, onde era possível visualizar a formação da gota na superfície e a medida do ângulo feita pelo *software* de análise de imagem.

Na Figura 4.8 tem-se a imagem sendo projetada na tela do computador.

Figura 4.8. Software de análise de imagem mostrando uma gota espalhada na superfície de uma pastilha.



Fonte: Autor, 2017.

Capítulo V
Resultados e Discussões

5. Resultados e Discussões

Neste capítulo, mostra-se os resultados e discussões obtidos no trabalho a partir dos experimentos, que teve como objetivo estudar a adsorção dos tensoativos na rocha calcária, e a possibilidade da inversão de sua molhabilidade.

5.1. Ensaio de adsorção em banho finito

As medidas das tensões superficiais dos tensoativos puros comparadas com as dos filtrados; as análises dos gráficos das isotermas; dos modelos de adsorção; dos tempos de equilíbrio e da variação da concentração do tensoativo estão mostradas a seguir.

5.1.1. Tensões superficiais

Para verificar a adsorção dos tensoativos na rocha, analisaram-se as tensões superficiais dos filtrados. Os resultados das tensões das soluções dos tensoativos puros, na concentração de 3 g/L, antes de passar pelo procedimento do banho finito, estão mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Tensões superficiais dos tensoativos na concentração de 3g/L.

Tensoativo	Tensão Superficial (Dina/cm)
OCS	38,1
C ₁₆ TAB	44,9
ULTRANEX 110	37,5

Fonte: Autor, 2017.

Na Tabela 5.1 encontram-se os resultados das duplicatas e médias das tensões superficiais dos filtrados para o OCS, obtidos dos ensaios de banho finito, onde variou-se a massa do adsorvente (calcário) de 0,4 a 1,0 g em soluções de tensoativos na concentração de 3 g/L, nas temperaturas de 30°C e 50°C. A Tabela 5.2 mostra as tensões dos filtrados para o OCS.

Tabela 5.2. Tensões superficiais dos filtrados para o OCS.

Tensoativo	Massa de calcário (g)	Tensão superficial (dina/cm)					
		30°C			50°C		
		Duplicata		\bar{x}	Duplicata		\bar{x}
OCS	0,4	40,3	40,9	40,6	40,9	41,7	41,3
	0,6	55,7	49,6	52,6	50,1	48,1	49,1
	0,8	72,0	71,1	71,5	63,0	63,8	63,4
	1,0	72,1	72,1	72,1	72,1	67,7	69,9

Fonte: Autor, 2017.

Através da Tabela 5.2, observa-se, para as duas temperaturas analisadas, uma variação gradativa na tensão do tensoativo aniônico OCS, iniciando com um valor próximo ao puro (38,1 dina/cm) para uma massa de 0,4 g, até um valor igual ao da água (72,1 dina/cm), para 1,0 g de calcário. Isso indica uma adsorção efetiva para este tensoativo, pois quanto mais adsorvente foi colocado, mais alta foi a tensão do filtrado, o que significa menor concentração final do soluto em relação a inicial, mostrando que mais tensoativo ficou adsorvido na rocha, até atingir um limite máximo. A efetividade da adsorção pode estar associada ao fato de o tensoativo em questão ser aniônico, já que por possuir carga negativa em sua porção polar, as moléculas de tensoativo interagem por forças eletrostáticas com os íons Ca^{2+} do calcário.

A Tabela 5.3 apresenta os valores das tensões dos filtrados para o C_{16}TAB .

Tabela 5.3. Tensões superficiais dos filtrados para o C₁₆TAB.

Tensoativo	Massa de calcário (g)	Tensão superficial (dina/cm)					
		30°C			50°C		
		Duplicata		\bar{x}	Duplicata		\bar{x}
C ₁₆ TAB	0,4	45,9	45,2	45,5	44,0	45,1	44,5
	0,6	46,4	46,1	46,6	45,7	45,0	45,4
	0,8	45,3	45,7	45,5	44,4	45,3	44,9
	1,0	45,0	45,3	45,2	45,8	44,7	45,3

Fonte: Autor, 2017.

Analisando a Tabela 5.3, as tensões dos filtrados, para as duas temperaturas, não apresentaram variações consideráveis com o aumento das massas. Isso indica que a concentração final do soluto (filtrado), foi praticamente a mesma da inicial, o que significa uma fraca interação do tensoativo com a rocha, conseqüentemente não obtendo boa adsorção. O tensoativo catiônico C₁₆TAB pode ter tido esse comportamento por apresentar íons igualmente carregados como a superfície sólida. Ma et al. (2013) estudaram a adsorção de um tensoativo catiônico (CPC) e um aniônico (SDS) também em materiais carbonatados e verificaram que o CPC exibe adsorção insignificante na calcita sintética, em comparação com a adsorção do SDS, A ausência de adsorção do tensoativo catiônico é explicada pelos autores justamente como sendo conseqüência da repulsão eletrostática entre as cargas positivas do tensoativo e os íons cálcio também carregados positivamente da calcita.

A Tabela 5.4 mostra as tensões dos filtrados para o Ultranex 110.

Tabela 5.4. Tensões superficiais dos filtrados para o Ultranex 110.

Tensoativo	Massa de calcário (g)	Tensão superficial (dina/cm)					
		30°C			50°C		
		Duplicata		\bar{x}	Duplicata		\bar{x}
Ultranex 110	0,4	37,8	37,8	37,8	37,2	37,8	37,5
	0,6	37,6	38,2	36,9	37,6	36,9	37,3
	0,8	37,5	36,7	37,1	37,7	38,1	37,9
	1,0	38,1	37,6	37,9	37,8	37,5	37,7

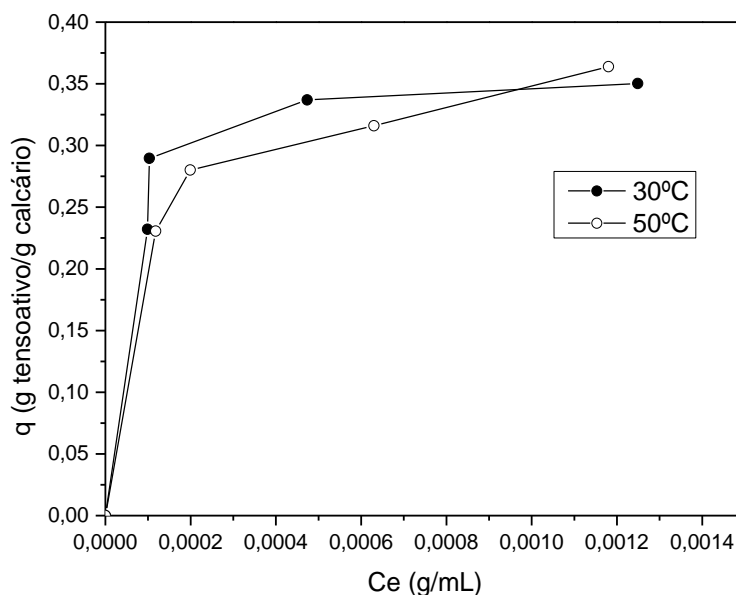
Fonte: Autor, 2017.

Como mostra a Tabela 5.4, os resultados foram semelhantes aos do C₁₆TAB, com os valores das tensões também não apresentando variações apreciáveis com o aumento das massas. Isso pode ter ocorrido pelo fato do tensoativo não se dissociar em solução, não apresentando íons, o que impossibilita a ocorrência de interações entre as moléculas do tensoativo e o sólido em estudo. Resultado parecido foi obtido por Xue *et al.* (2006), onde eles estudaram a adsorção do tensoativo não iônico Triton X-100 em calcita e verificaram que não houve adsorção em intervalo de pH 7,7 < pH < 11,7.

5.1.2. Isotermas de adsorção

Como, pelo método experimental do banho finito, apenas o tensoativo aniônico OCS apresentou adsorção satisfatória com a rocha, as análises mais detalhadas de adsorção foram feitas com ele. Para dar início aos estudos, usou-se a curva da c.m.c. para o tensoativo OCS apresentada na Figura 2.12. De posse das equações das retas obtidas da curva, foi possível calcular a c.m.c do tensoativo (1,87 g/L), a capacidade de adsorção (q) e construir as isotermas. As isotermas estão mostradas na Figura 5.1.

Figura 5.1. Isotherma de adsorção para o tensoativo OCS a 3g/L.



Fonte: Autor, 2017.

Na Figura 5.1, observa-se que para as duas temperaturas estudadas (30°C e 50°C), a capacidade de adsorção obteve um máximo de aproximadamente 0,35 g tensoativo/g rocha. Além disso, para este experimento, o aumento da temperatura ocasionou um leve decréscimo na adsorção (com exceção de um ponto), o que está de acordo com o estudo de Corkill, Goodman e Tate (1966), em que afirmaram que para os tensoativos iônicos o aumento da temperatura pode causar diminuição da adsorção. Gupta (1998) explicou que com o aumento das energias vibracionais ocasionadas com o aumento da temperatura, as moléculas podem ser dessorvidas da superfície, diminuindo a eficiência de adsorção.

Os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich foram utilizados para representar os dados experimentais obtidos. A Tabela 5.5 apresenta os coeficientes de correlações obtidos para as duas temperaturas.

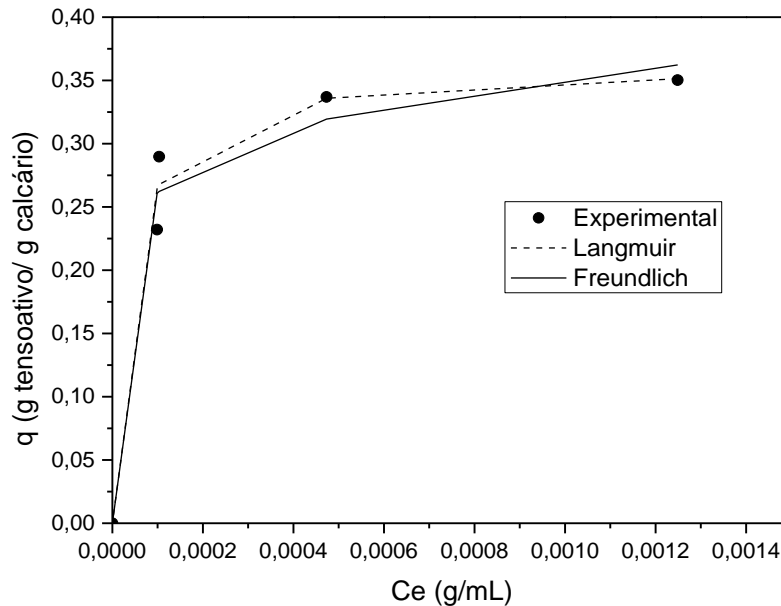
Tabela 5.5. Modelos das isotermas para o OCS.

Tensoativo	Temperatura	Modelos	Coefficiente de correlação
OCS	30°C	Langmuir, $q = \frac{27656 \cdot 0,3616 \cdot Ce}{1 + 27656 \cdot Ce}$	0,9995
		Freundlich, $q = 0,8717 * Ce^{(1/7,7170)}$	0,7375
	50°C	Langmuir, $q = \frac{12991,5 \cdot 0,3849 \cdot Ce}{1 + 121991,5 \cdot Ce}$	0,9957
		Freundlich, $q = 1,2113 * Ce^{(1/5,5866)}$	0,9472

Fonte: Autor, 2017.

Através da Tabela 5.5, percebe-se coeficientes de correlações bastante elevados de Langmuir para as duas temperaturas. A curva da capacidade de adsorção experimental, em comparações com os modelos de Langmuir e Freundlich para a temperatura de 30°C está mostrada na Figura 5.2.

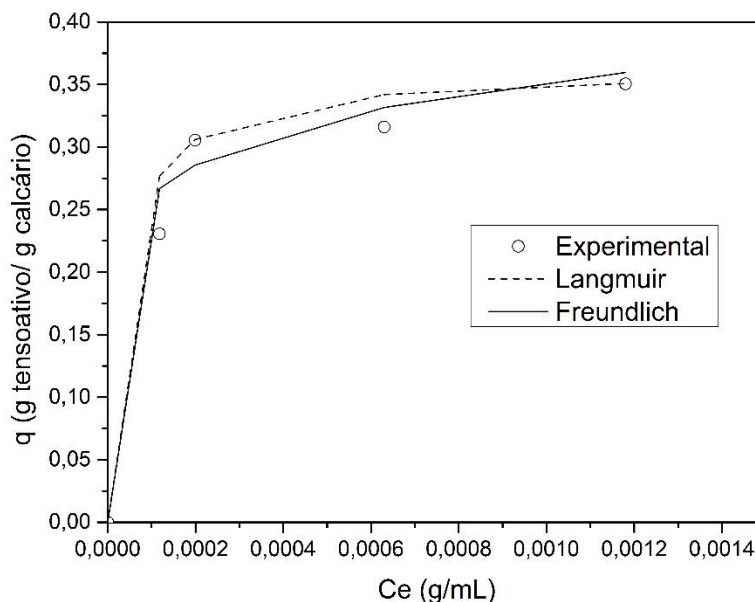
Figura 5.2. Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para o tensoativo OCS a 3g/L e 30°C.



Fonte: Autor, 2017.

Na Figura 5.2, percebe-se o melhor ajuste da curva experimental para o modelo de Langmuir, indicando adsorção em monocamadas. Na Figura 5.3, mostra-se o resultado para a temperatura de 50°C, e percebe-se que com o aumento da temperatura a curva permaneceu sendo melhor ajustada para o modelo de Langmuir.

Figura 5.3. Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para o tensoativo OCS a 3g/L e 50°C.

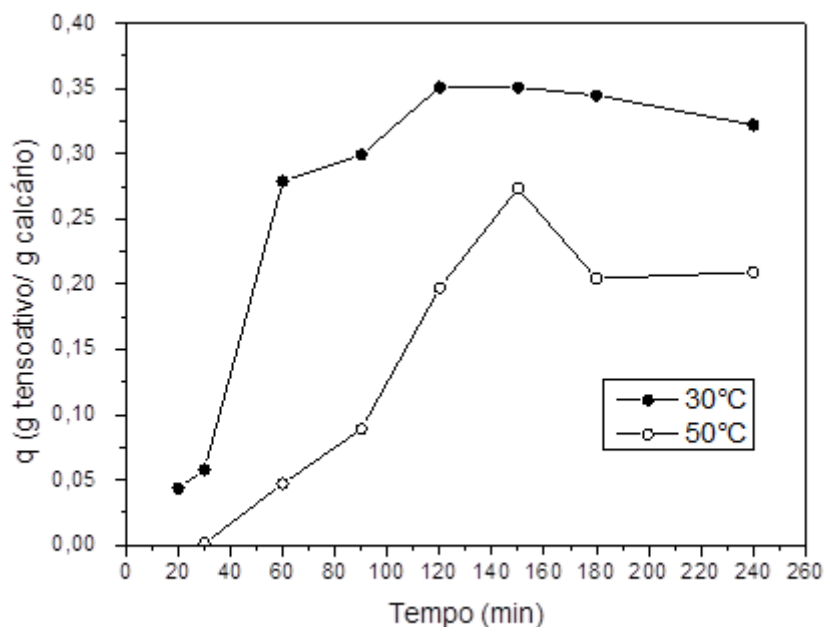


Fonte: Autor, 2017.

5.1.3. Tempo de equilíbrio

Para o estudo da adsorção variando o tempo foi fixada a massa de calcário em 0,8 g (porque a partir dessa massa a adsorção apresentou tendência a ficar constante), e o OCS em uma concentração de 3 g/L. Foi possível observar que o tempo teve influência na adsorção, conforme mostrado na Figura 5.4. Para a temperatura de 30°, a capacidade de adsorção iniciou em valores baixos em tempos menores, até atingir um máximo de aproximadamente 0,35 g tensoativo/g rocha em 120 min; em seguida, apresentou um leve declínio até o tempo máximo estudado (240 min). Para a temperatura de 50°C, a capacidade de adsorção também iniciou com valores menores, mas só atingiu um máximo (aproximadamente 0,27 g tensoativo/g rocha) no tempo de 150 min, em seguida teve um decréscimo e tendeu a estabilizar entre os tempos de 180 min e 240. O resultado também mostrou diminuição da adsorção com o aumento da temperatura como discutido anteriormente. Para avaliar o tempo de equilíbrio, se faz necessário estudos para tempos maiores.

Figura 5.4. Variação da capacidade de adsorção com o tempo de contato para o OCS a 3,0 g/L nas temperaturas de 30°C e 50°C.

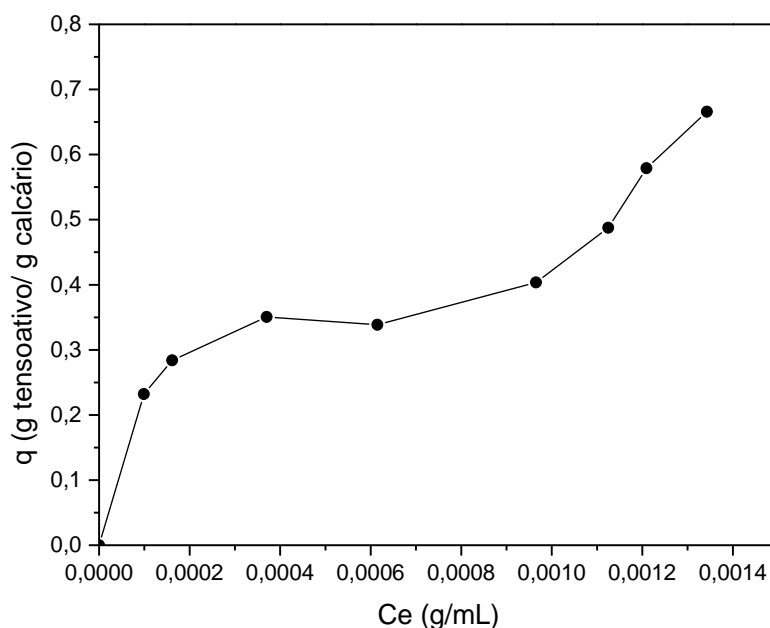


Fonte: Autor, 2017.

5.1.4. Variando a concentração

Para estender os estudos das isotermas, a concentração do tensoativo OCS foi variada, em tempo fixo de 2 horas, massa de 0,8 g de calcário e a uma temperatura de 30°C. Através da isoterma de capacidade de adsorção, Figura 5.5, foi possível verificar que o aumento da concentração possibilitou valores de adsorção maiores (o máximo atingido tinha sido próximo a 0,35 g tensoativo/g rocha para 3 g/L). A curva apresentou estabilidade entre as concentrações de 3 g/L e 5 g/L, mas voltou a crescer até valor próximo a 0,7 g tensoativo/g rocha para na concentração de 8 g/L.

Figura 5.5. Variação da concentração do OCS a 30°C.



Fonte: Autor, 2017.

Segundo Gregg e Sing, 1982, as isotermas de adsorção podem revelar características dos tamanhos dos poros do material. O comportamento da curva da Figura 31, sendo relacionada com a classificação das isotermas pela IUPAC, indica que pelo menos em parte a adsorção pode ter ocorrido por fisissorção e é uma isoterma do tipo IV. Esse tipo de isoterma é característico de materiais mesoporosos, com tamanhos de poros entre 20 e 500 Å. Mortari *et al.*, 2010, utilizando a técnica de porosimetria por adsorção de N₂ para um calcário calcinado calcítico, encontrou valor de diâmetro médio de poros de 0,0119 µm, ou 119 Å, indicando também que o calcário calcítico é mesoporoso.

5.2. Análise do potencial zeta

Para analisar as cargas elétricas na superfície sólida foram feitas medidas de potencial zeta nas soluções dos três tensoativos (OCS, C₁₆TAB e ULTRANEX 110) a 3 g/L e na solução de KCl 2%, após o ensaio em banho finito por 2 h e contendo massa de calcário de 0,8 g a 30°C. Os resultados estão mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Medidas de potencial zeta.

Solução	pH	Potencial zeta
KCL 2%	9,86	-4,61
OCS	10,55	-38,68
C ₁₆ TAB	9,59	-5,58
ULTRANEX 110	9,72	-15,49

Fonte: Autor, 2017.

Os resultados dos potenciais na Tabela 5.6 confirmam que as interações eletrostáticas desempenharam papel fundamental para a adsorção do tensoativo. Observa-se que a solução com potencial bem mais elevado (em módulo), que foi a do OCS, foi a única que apresentou adsorção significativa no presente trabalho. Na literatura (Wang et al., 2015), encontra-se resultado semelhante, onde os autores variaram a concentração de NaCl na solução, e observaram que com o aumento do potencial zeta (para menos negativo) a adsorção diminuiu quase que linearmente.

Pelos métodos estudados, não foi possível analisar se houve adsorção química no processo. No trabalho de Andersen et al. (1991) foi estudada a adsorção de dois tipos de tensoativos aniônicos em calcário e foi constatado que houve tanto interações eletrostáticas (como no presente trabalho) como também interações químicas, pois os autores variaram o potencial zeta e obtiveram boa adsorção dos tensoativos mesmo em condições com potencial zeta positivo.

5.3. Análise da molhabilidade

Para analisar a molhabilidade da rocha, foram realizadas medidas de ângulo de contato em pastilhas feitas com o calcário *in natura* e com pastilhas produzidas a partir do calcário retido no filtro após ensaio em banho finito. Foi utilizado apenas o OCS a 3 g/L porque foi o único tensoativo que apresentou boa adsorção. A Tabela 5.7 apresenta as medidas de ângulo de contato obtidas para as pastilhas de calcário *in natura*.

Tabela 5.7. Ângulos de contato para as pastilhas feitas com calcário in natura.

Pastilhas	Fluido Usado	Ângulo de contato(Θ)
1	Solução KCL 2%	38,8°
2	Solução KCL 2%	30,3°
3	Óleo	12,7°
4	Óleo	11,9°

Fonte: Autor, 2017.

Analisando a Tabelas 5.7, observa-se que o calcário *in natura* apresentou molhabilidade mista, com valores de ângulos menores que 90° para os dois fluidos de contato (salmoura e óleo), mas com alta molhabilidade ao óleo (o que ocorre na maioria dos reservatórios carbonáticos e um dos fatores que prejudica bastante a recuperação do petróleo), obtendo-se valores próximos a 0° (12,7° e 11,9°).

A Tabela 5.8 apresenta as medidas de ângulo de contato para as pastilhas de calcário retidas no filtro após banho finito na temperaturas de 30°C.

Tabela 5.8. Ângulos de contato para as pastilhas feitas com calcário após banho finito a 30°C.

Pastilhas	Fluido Usado	Ângulo de contato(Θ)
1	Solução KCL 2%	92,3°
2	Solução KCL 2%	100,9°
3	Óleo	35,5°
4	Óleo	38,3°

Fonte: Autor, 2017.

Através da Tabela 5.8, com os ângulos obtidos, percebe-se que o tensoativo conseguiu diminuir a molhabilidade da superfície em relação ao óleo, aumentando o ângulo de contato, no entanto, não tornou a superfície mais hidrofílica, também diminuindo a molhabilidade em relação à água.

A Tabela 5.9 apresenta as medidas de ângulo de contato para as pastilhas de calcário retidas no filtro após banho finito na temperaturas de 50°C

Tabela 5.9. Ângulos de contato para as pastilhas feitas com calcário após banho finito a 50°C.

Pastilhas	Fluido Usado	Ângulo de contato(Θ)
1	Solução KCL 2%	96,9°
2	Solução KCL 2%	97,7°
3	Óleo	34,4°
4	Óleo	29,2°

Fonte: Autor, 2017.

Na Tabela 5.9, percebe-se que os aumentos dos ângulos de contato com as pastilhas modificadas a 50°C, em relação aos das pastilhas com calcário *in natura*, foram similares aos de 30°C, indicando diminuição da molhabilidade em relação ao óleo e também em relação à água.

Os tensoativos conseguiram tornar a superfície do calcário menos molhável ao óleo, no entanto não conseguiram torná-la mais hidrofílica. Isso possivelmente ocorreu pelo fato da adsorção, para a concentração de tensoativo usada (3g/L), ter ocorrido em monocamadas, ocorrendo atração eletrostática da cabeça polar do tensoativo (carregada negativamente), com os íons positivos de cálcio do calcário, deixando sua parte apolar (hidrofóbica) voltada para superfície, tornando-a menos atrativa para a água.

Capítulo VI

Conclusões e Recomendações

6. Conclusões e recomendações

6.1. Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi estudar a adsorção dos tensoativos de diferentes tipos em rocha calcária, como também a forma como alguns aspectos influenciam nessa adsorção e se eram capazes de alterar a molhabilidade da rocha. Com os resultados obtidos, a partir dos experimentos feitos, pode-se concluir que:

- O tipo de tensoativo (iônico ou não iônico) foi decisivo na adsorção;
- O aumento da temperatura causou um decréscimo na capacidade de adsorção;
- O tensoativo aniônico OCS foi o único tensoativo estudado que apresentou adsorção considerável na rocha. Os tensoativos catiônico C₁₆TAB e não iônico ULTRANEX 110 não apresentaram adsorção com a rocha nos procedimentos realizados;
- Para as duas temperaturas estudadas (30°C e 50°C), as isotermas se ajustaram ao modelo de Langmuir, indicando adsorção em monocamada;
- Para 30°C, a capacidade de adsorção aumentou até um máximo no tempo de 120 min, depois apresentou leve declínio até 240 min. Para 50°C a adsorção aumentou até um máximo no tempo de 150 min, teve um declínio e apresentou tendência a estabilidade de 180 a 240 min;
- Com a variação da concentração do OCS foi possível observar que o comportamento da curva indicou isoterma do tipo IV pela classificação da IUPAC, característico dos materiais mesoporosos;
- Após tratamento com o OCS, observou-se aumento do ângulo de contato em relação ao óleo, indicando diminuição de sua molhabilidade ao mesmo. No entanto, também houve diminuição da molhabilidade à água;
- O valor do potencial do OCS confirmou que as interações eletrostáticas apresentaram papel importante na adsorção do tensoativo na rocha.

6.2. Recomendações

Algumas recomendações para aprimoramento do estudo realizado neste trabalho são:

- Realizar outro tipo de método para adsorção;
- Complementar os estudos com recuperação do petróleo para relacionar a perda de tensoativo na rocha por adsorção com a recuperação;
- Estudar o tempo de equilíbrio, variando até tempos maiores que os realizados;
- Nos ensaios de banho finito, separar o filtrado por decantação e centrifugação;
- Estender estudos variando o potencial zeta das soluções para verificar possibilidade de adsorção química;
- Realizar um estudo estatístico através de planejamento experimental;
- Estudar a alteração da molhabilidade para os tensoativos C₁₆TAB e Ultralex 110.

Capítulo VII

Referências Bibliográficas

7. Referências bibliográficas

ADDEXBIO. Innovative tools that drive biological and pharmaceutical research. Disponível em: < <http://www.addexbio.com/productdetail?pid=1645>>. Acesso em 09 de Abril de 2017.

AHMED, T. *Reservoir Engineering Handbook*. Third Edition, 2006.

ALLAN, J. & SUN, Q.S.: “*Controls on Recovery Factor in Fractured Reservoirs: Lessons Learned from 100 Fractures Fields*”, SPE 84590, Denver, Colorado, 2003.

ALLEN, T. O.; ROBERTS, A. P. *Production operations. Well completions, workover, and stimulation*. 4ª ed. Oklahoma: Tulsa, 1993.

ALVAREZ-PUEBLA, R. A.; ARCEO, E.; GOULET, P. J. G.; GARRIDO, J. J.; AROCA, R. F. *Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109, 3787-3792.

ANDERSEN, J. B.; EL-MOFTY, S. A.; SOMASUNDARAN, P. Using electrophoresis for determining the mechanism of amine, sulfate and oleate adsorption on calcite. *Colloids and Surfaces*, 55 (1991) 365-368 Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

ANDRADE, J. E. *Síntese, caracterização e modificação de nanopartículas de prata com 5-fluorouracil sob a influência do ph*. Dissertação de mestrado. Núcleo de pós graduação em física, Universidade Federal de Sergipe, 2008.

ATKINS, P. W. *Physical chemistry*, 5ª Edição, *Oxford University Press*, cap. 28, p. 961 - 1006, 1994.

BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MOREIRA, I. *Detergentes naturais e sintéticos: um guia técnico*. 2ª ed. rev. – Londrina: Eduel, v. 1, 182 p, 2004.

BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E.; Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*. V.60, p. 309-319, 1938.

CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A.; Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion. *Elsevier Science Ltd. All rights reserved. Wat. Res.* V. 35, N°. 9, pp. 2219–2224, 2001.

COONEY, D. O. *Adsorption design for wastewater treatment*. USA: Lewis Publishers, 1999.

CORKILL, J. M.; GOODMAN, J. F.; TATE, J. F. *Trans. Faraday Soc.*, v. 62, 979, 1966.

COUTINHO, F.B.M.; TEIXEIRA, V.G.; GOMES, A. S.; *Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno*. *Química nova*, V. 24, 808-818, 2001.

CTBORRACHA, disponível em http://ctborracha.com/?page_id=10540, acesso em 20 de maio de 2017.

CRAIG, F. *Reservoir Engineering Aspects Of Waterflooding*. 1971.

CURBELO, F. D. S. *Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos*. Tese (Doutorado em engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

DAKE, L. P. *Fundamentals of reservoir engineering*, 1978.

DALTIN, D., *Tensoativos: Química, Propriedades e aplicações*, 2011.

DEUS, M. S. *Estudo de sistemas microemulsionados utilizando água produzida na recuperação avançada de petróleo*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

EL-MOFTY, S. E.; EL, E. M.; SHOKIR M. Applying electrophoresis technique to study adsorption of surface active agents on reservoir rocks, in: *27th Annual SPE International Conference and Exhibition*, Abuja, Nigeria, August 4–6, 2003 (Paper 85649).

FULVIO, P. F. *Synthesis and characterization of ordered mesoporous inorganic nanocomposite materials*. Doctoral Thesis. Ohio, p. 210. 2009.

GREG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity*. London, Ed. Academic Press, 1982.

GUINGAB, J. D.; LAULY, B.; SMITH, B. W.; OMENETTO, N.; WINEFORDNER, J. D. *Talanta* 2007, 74, 271-274.

GUPTA, V. K. Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 37, p. 192, 202. 1998.

HAYNES, H. J.; THRASHER, L. W.; KATZ, M. L.; ECK, T.R.; *Enhanced oil recovery*, 1976.

HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B.; *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley & Sons, Ltd, 2002.

JARRAHIAN, Kh.; SEIEDIB, O.; SHEYKHANC, M.; VAFAIE SEFTI, M.; AYATOLLAHIB, Sh. Wettability alteration of carbonate rocks by surfactants: A mechanistic study. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 410 (2012) 1–10.

JERAUD, G.R.; RATHMELL, J.J.; Wettability and relative permeability of prudhoe bay: a case study in mixed-wet reservoirs. *SPE Reservoir Eng.* 58-65. 1997.

KRIVOVA, M. G.; GRINSHPAN, D. D.; HEDIN, N.; Adsorption of CnTABr surfactants on activated carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 436, 2013, 62– 70.

LAKE, L.W. *Enhanced oil recovery*. New Jersey: Prentice Hall, 1989.

LANGE, K. R. *Surfactants – A Practical Handbook*. Hanser Publishers. Cincinnati, 1999.

LEGENS, C.; PALERMO, T.; TOULHOAT, H.; FAFET, A.; KOUTSOUKOS, P.; *Carbonate rock wettability changes induced by organic compound adsorption*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1998.

MA, K.; CUI, L.; DONG, Y.; WANG, T.; DA, C.; HIRASAKI, G. J.; BISWAL, S. L. Adsorption of cationic and anionic surfactants on natural and synthetic carbonate materials. *Journal of Colloid and Interface Science* 408 (2013) 164–172.

Manual do Malvern Instruments Zetasizer Nano, 2007.

MARSALEK, R.; POSPISIL, J.; TARABA, B.; The influence of temperature on the adsorption of CTAB on coals. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 383, 2011, 80–85.

MELO, C. L.; Thedy, E. A.; Rocha, P. S.; de Almeida, A. S.; Musse, A. P.; The challenges on the CCGS monitoring in the development of Santos Basin Pre-salt Cluster. *Energy Procedia*, 2011. V.4, p.3394-3398.

MITTAL, K. L. *Solution chemistry of surfactantes*. V. 1, 1 ed., New York: Plenum Press, 1979.

MORTARI, D. A.; CRNKOVIC, P. M.; ÁVILA, I.; e MILIOLI, F. E. Interpretação do mecanismo de difusão no processo gás-sólido da reação de dessulfurização. *Quim. Nova*, 2010. Vol. 33, No. 9, 1887-1891.

NOME, F.; NEVES, A.; IONESCU, L. G. Solution Behavior of Surfactants: Theoretical and applied aspects. *Plenum Press, New York*. 1982.

OXITENO. Disponível em: <
http://flybit.com.br/trabalhos/produquim/ultranex_np.pdf>. Acesso em 09 de abril de 2017.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V.; Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, vol.54 no.330 São Paulo, 2008.

PETROBRAS, disponível em <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>, acesso em 05 de abril de 2017.

PETTIJOHN, F. J. *Sedimentary Rocks*. New York: Harper and Brothers, 1957.

RAZA, S. H.; TREIBER D. L.; ARCHER, W. W., *Wettability of reservoir rocks and its evaluation*, *Producers Monthly* 32 (4), 1968. 2-7.

RODRIGUES, P.L.M.; RUGGIERO, R.; DA SILVA, L.G., *Isotermas de adsorção de fosfato em lignina quimicamente modificada de bagaço de cana-de-açúcar*, 2008.

ROSA, A. J.; Carvalho, R. S.; Xavier, J. A. D. *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*. Editora Interciência. Rio de Janeiro, RJ, 2006.

ROSEN, M. J. “*Surfactantes and superficial phenomena.*” 2. ed. John Wiley & Sons, New York, 1989.

ROSSI, C. G. F. T., *Inibição a corrosão do aço AISI 1020, em meios ácido e salino, por tensoativos e substâncias nitrogenadas microemulsionados*. Tese (Doutorado em química) – Programa de pós graduação em química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. USA: John Wiley & Sons Inc., 1984.

SANTOS, F. K. G. *Avaliação do comportamento de fluidos micelares na recuperação avançada de petróleo*. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SCHEER, A. P. *Desenvolvimento de um Sistema para Simulação e Otimização do Processo de Adsorção para Avaliação da Separação de Misturas Líquidas*. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2002.

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

SCHONS, E. Fenômenos interfaciais. Disponível em <https://cetm_engminas.catalao.ufg.br/up/596/o/fen_int_5.pdf> Acesso em 07/04/2017.

SING, K. S. W. E. A. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. With special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chem.-IUPAC*, Great Britain, , v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SOUSA, J. F. D., VIDAL, F. W. H. *Rochas e minerais industriais do ceará. Rochas carbonáticas*. Centro de Tecnologia. P. 46-66. Rio de Janeiro/RJ, 2005.

STANDNES, D. C.; AUSTAD, T. Nontoxic low-cost amines as wettability alteration chemicals in carbonates. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 39 431– 446, 2003.

STRAND, S.; HOGNESEN, E. J. Wettability alteration of carbonates—Effects of potential determining ions (Ca^{2+} and SO_4^{2-}) and temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 275. (2006) 1–10

SWARUP, S.; SCHOFF, C. K. *Survey of surfactants in coatings technology. Progress in Organic Coatings*, 23, p. 1-22. 1993.

THOMAS, M. M.; CLOUSE, J. A.; LONGO, J. M.; *Adsorption of organic compounds on carbonate minerals 1. Model compounds and their influence on mineral wettability*. Chemical Geology, 1993.

THIBODEAU, L.; NEALE, G.H. Effects of connate water on chemical flooding processes in porous media. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 19, p.p. 159-169, 1998.

TREYBAL, R. E. Mass transfer operations, McGraw Hill, 3^o Edition, 1980.

WANG, Y.; GE, J.; ZHANG, G.; JIANG, P.; ZHANG, W. and LIN, Y. Adsorption behavior of dodecyl hydroxypropyl sulfobetaine on limestone in high salinity water. *Royal society of chemistry*, 2015.

XAVIER, M. M. A. *Análise da adsorção de tensoativo anionico em rocha arenítica*. Trabalho de conclusão de curso. Graduação em Engenharia de Petróleo. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2016.

XUE, X.; ZHOU, Y. and WANG, D. Adsorption of a Non-ionic Surfactant on Soils: A Model Study. *Chinese Academy of Sciences*, Box No. 2871, Beijing 100085, P. R. China. 2006.

YSAMBERTT, F.; VEJAR, F.; PAREDES, J.; SALAGER, J. L. The absorbance deviation method: a spectrophotometric estimation of the critical micelle concentration (CMC) of ethoxylated alkylphenol surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 137, p. 189-196. 1998.