



**Cecília Cavalcanti Ribeiro Gonçalves**

**Estabilidade de espumas de CO<sub>2</sub> a partir de  
formulações com óxidos de amina em  
ambiente altamente salino**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-  
graduação em Química do Departamento de Química da  
PUC-Rio.

Orientadora: Prof. Aurora Pérez Gramatges

Co-orientador: Bruno Giordano Alvarenga

Rio de Janeiro  
Julho de 2020



**Cecília Cavalcanti Ribeiro Gonçalves**

**Estabilidade de espumas de CO<sub>2</sub> a partir de  
formulações com óxidos de amina em  
ambiente altamente salino**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-  
graduação em Química do Departamento de Química da  
PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

**Prof. Aurora Pérez Gramatges**

Orientadora

Departamento de Química - PUC-Rio

**Dr. Bruno Giordano Alvarenga**

Co-orientador

Laboratório de Físico-Química de Surfactantes, ED-CTC, PUC-Rio

**Prof. Eduardo Rocha de Almeida Lima**

Instituto de Química, UERJ

**Prof. Edvaldo Sabadini**

Instituto de Química, UNICAMP

**Dr. Lucas Gomes Pedroni**

CENPES, Petrobras

**Prof. Ana Maria Percebom**

PUC-Rio

Rio de Janeiro, 31 de julho de 2020

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial, do trabalho é proibida sem autorização da universidade, da autora e do orientador

### **Cecília Cavalcanti Ribeiro Gonçalves**

Graduou-se em Engenharia Química na Universidade Federal Fluminense em 2017. É pesquisadora no laboratório de Físico-Química de Surfactantes (LASURF) da PUC-Rio. Atua, principalmente, na área de formulação contendo surfactantes para aplicação em recuperação avançada de petróleo (EOR).

#### Ficha Catalográfica

Gonçalves, Cecília Cavalcanti Ribeiro

Estabilidade de espumas de CO<sub>2</sub> a partir de formulações com óxido de amina em ambiente altamente salino / Cecília Cavalcanti Ribeiro Gonçalves ; orientadora: Aurora Pérez Gramatges ; co-orientador: Bruno Giordano Alvarenga. – 2020.

91 f.: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2020.

Inclui bibliografia

1. Química - Teses. 2. Espumas. 3. Surfactante zwitteriônico. 4. Óxido de amina. 5. CO<sub>2</sub>. 6. Pré-sal. I. Pérez Gramatges, Aurora. II. Alvarenga, Bruno Giordano. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

## Agradecimentos

Este trabalho encerra mais uma etapa da minha caminhada e, portanto, resta somente agradecer àqueles que de um modo ou de outro contribuíram para que fosse possível chegar até este ponto.

Agradeço a minha grande família, Ana Rita, Carol, Heron e Gabriel, que com amor me apoiaram e estiveram comigo durante toda essa etapa da minha vida, me dando todo o amor do mundo. Ao Phelipito, que eu não sei nem descrever a sua contribuição neste trabalho.

Aos meus orientadores, Aurora Pérez e Bruno Alvarenga, não somente pela orientação acadêmica e pela confiança na realização do trabalho, mas pelos ensinamentos e conversas que levarei para a vida toda.

Aos professores do Programa de Pós-graduação de Química da PUC-Rio que compartilharam seus conhecimentos e seu tempo para que eu pudesse ter a melhor formação possível no curso de mestrado.

Aos meus amigos de uma vida e aos que fiz ao longo do mestrado, que por vezes entenderam quando eu não poderia estar presente, pelas conversas, sugestões e incentivos que me ajudaram a seguir em frente. Vocês são especiais e me surpreenderam com seus atos em um momento que não esperava. Sintam-se todos homenageados, pois não quero ser injusto ao esquecer de mencionar alguém.

Aos amigos do grupo LASURF por sempre compartilharem suas experiências e por estarem abertos ao diálogo, compartilhamento de ideias e debate sobre áreas de nossas pesquisas, e pelas risadas durante os bolos que tornaram a pesquisa mais leve.

Às empresas que contribuíram com material para a realização do trabalho. À Stepan que cedeu as amostras de surfactante e à Kruss que, gentilmente, cedeu a câmera utilizada neste trabalho.

E, por fim, ao Programa de Pós-graduação de Química da PUC-Rio pelo apoio financeiro durante o mestrado e a Shell pelo financiamento do projeto ao qual este estudo faz parte.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## Resumo

Gonçalves, Cecília Cavalcanti; Alvarenga, Bruno Giordano; Pérez-Gramatges, Aurora. **Estabilidade de espumas de CO<sub>2</sub> a partir de formulações com óxidos de amina em ambiente altamente salino**. Rio de Janeiro, 2020. 91p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O uso de espumas de CO<sub>2</sub> em métodos de recuperação avançada de petróleo tem se mostrado promissor para a exploração dos reservatórios do Pré-sal no Brasil. Porém, o ambiente altamente salino destes reservatórios e as características físico-químicas do CO<sub>2</sub> influenciam na estabilidade das espumas, afetando o desempenho das mesmas. Surfactantes zwitteriônicos baseados em óxidos de alquildimetilamina (C<sub>x</sub>DAO) possuem predomínio de cargas positivas em pH ácido, tornando atrativa sua utilização devido à esperada baixa adsorção em rochas carbonáticas. Este trabalho avaliou a formação e a estabilidade de espumas de CO<sub>2</sub> formuladas com o óxido de dodecildimetilamina (C<sub>12</sub>DAO) em água deionizada e em salmoura, usando como referência um surfactante catiônico de igual cauda hidrofóbica. Os resultados mostraram que a presença de sais não afeta a espumabilidade, porém diminui a estabilidade da espuma, sendo o efeito menor para a espuma de C<sub>12</sub>DAO do que com o surfactante catiônico. Essa resistência à salinidade foi atribuída à maior compactação dos surfactantes no filme interfacial, como resultado da formação de ligações de hidrogênio entre as espécies neutra e catiônica do óxido de amina em pH ácido. Um efeito adicional na estabilidade das espumas foi verificado quando a cadeia alquílica do surfactante foi aumentada para 14 átomos de carbono (C<sub>14</sub>DAO). Em concentrações superiores a 0,5 %m/m em salmoura, o C<sub>14</sub>DAO gerou soluções altamente viscosas, possivelmente devido à formação de micelas alongadas. Em consequência, as espumas de C<sub>14</sub>DAO com CO<sub>2</sub> apresentaram uma redução drástica tanto na taxa de drenagem quanto de crescimento das bolhas, retardando a coalescência e levando a um aumento significativo da estabilidade da espuma no meio salino.

## Palavras Chaves

Espumas; surfactante zwitteriônico; óxido de amina; CO<sub>2</sub>; Pré-sal

## Abstract

Gonçalves, Cecília Cavalcanti; Gramatges, Aurora Pérez; Alvarenga, Bruno Giordano. **Stability of CO<sub>2</sub>-foams from formulations with amine oxides in a highly saline environment**. Rio de Janeiro, 2020. 91p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The use of CO<sub>2</sub> foams in advanced oil recovery methods has been promising for the exploration of Brazilian Pre-salt reservoirs. However, the highly saline environment of these reservoirs and the physico-chemical characteristics of CO<sub>2</sub> influence the stability of the foams, affecting their performance. Zwitterionic surfactants based on alkyldimethylamine oxides (C<sub>x</sub>DAO) have a predominance of positive charges in acidic pH, making their use attractive due to the expected low adsorption on carbonate rocks. This work studied the formation and stability of CO<sub>2</sub> foams formulated with dodecyldimethylamine oxide (C<sub>12</sub>DAO) in deionized water and in brine, using as a reference a cationic surfactant with the same hydrophobic tail. The results showed that the presence of salts did not affect the foamability, however it decreased the foam stability, with a lesser effect for C<sub>12</sub>DAO foam than with the cationic surfactant. This resistance to salinity was attributed to the greater compaction of surfactants in the interfacial film, due to the formation of hydrogen bonds between the neutral and the cationic species of amine oxide at acid pH. An additional effect on foam stability was seen when the surfactant alkyl chain was increased to 14 carbon atoms (C<sub>14</sub>DAO). At concentrations above 0.5 wt% in brine, C<sub>14</sub>DAO generated highly viscous solutions, possibly due to the formation of elongated micelles. As a result, CO<sub>2</sub> foams formed with C<sub>14</sub>DAO showed a drastic reduction in both the drainage and the bubble growth rates, delaying coalescence and leading to a significant increase in foam stability in the saline medium.

## Keywords

Foams; zwitterionic surfactant; amine oxide; CO<sub>2</sub>; Pre-salt

## Sumário

1.	Introdução	17
1.1.	Objetivo	18
1.2.	Objetivos Específicos	19
2.	Revisão Bibliográfica	20
2.1.	Recuperação Avançada de Petróleo (EOR)	20
2.1.1.	Uso do FAWAG no Pré-sal brasileiro	22
2.2.	Surfactantes	24
2.2.1.	Classificação dos surfactantes	24
2.2.1.	Adsorção em interfaces	25
2.2.2.	Auto-associação e formação de micelas	26
2.3.	Formação e estabilidade de espumas	29
2.3.1.	Mecanismos de desestabilização de espumas	31
2.4.	Espumas de CO <sub>2</sub> para aplicação nas técnicas de FAWAG	34
2.4.1.	Espumas de CO <sub>2</sub>	34
2.4.1.	Aplicação de espumas de CO <sub>2</sub> para EOR	35
2.4.2.	Óxidos de amina como surfactantes responsivos ao pH	37
3.	Materiais e Métodos	43
3.1.	Reagentes	43
3.2.	Grau de Protonação	44

3.3.	Formação de Espumas	45
3.4.	Medida de pH	46
3.5.	Viscosidade	47
4.	Resultados e Discussão	48
4.1.	Efeito do CO <sub>2</sub> no equilíbrio ácido-base do C <sub>12</sub> DAO	48
4.2.	Formação e estabilidade de espumas de CO <sub>2</sub> em soluções aquosas de óxido de dodecildimetilamina (C <sub>12</sub> DAO)	52
4.2.1.	Efeito dos mecanismos de desestabilização das espumas	54
4.3.	Comparação das espumas de CO <sub>2</sub> usando soluções aquosas de óxido de dodecildimetilamina (C <sub>12</sub> DAO) e de brometo de dodecilamônio (C <sub>12</sub> TAB) em ambiente salino	58
4.4.	Efeito do comprimento da cadeia carbônica do óxido de amina na formação e estabilidade de espumas de CO <sub>2</sub> em ambiente salino	63
4.4.1.	Efeito da concentração do surfactante na formação e estabilidade das espumas de C <sub>14</sub> DAO	70
4.4.2.	Viscosidade de soluções de surfactantes óxido de amina (C <sub>12</sub> DAO e C <sub>14</sub> DAO) em DSW	73
5.	Conclusões	78
6.	Referências bibliográficas	80
7.	Apêndice	86
8.	Anexo	91



## Lista de figuras

Figura 1: Classificação dos métodos de Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) simplificado. Fonte: Adaptado de Mandal (2015)	21
Figura 2: Esquema comparativo de injeção de gás vs. injeção de espuma.	22
Figura 3: Esquema Pré-Sal brasileiro (a) com destaque para a rocha carbonática constituinte (b) e sua forma heterogênea (c). Fonte: Adaptado de Petrobras (2020), Vidor (2009) e Huilca (2014)	23
Figura 4: Esquema de forças e interações na interface nos sistemas envolvendo (A) água e ar e (B) água, ar e surfactante.	26
Figura 5: Representação das variações das propriedades físico-químicas com a concentração de surfactante. Fonte: Argenton (2009)	27
Figura 6: Parâmetro de empacotamento crítico (cpp) de auto-organização de moléculas de surfactante. Fonte: Wang; Chen; Wang (2019)	28
Figura 7: Esquema de bolhas de uma espuma gás-líquido formada na presença de surfactante ligadas por bordas de Plateau que se encontram em um nó.	29
Figura 8: Série de Hofmeister e efeito na tensão superficial e a solubilidade. Fonte: Adaptado de Zhang; Cremer (2006)	33
Figura 9: Comportamento de micela gigante na fase líquida de uma espuma estável. Fonte: Wang et al. (2018)	34
Figura 10: Estrutura química geral dos óxidos de amina	38
Figura 11: Representação esquemática das ligações de hidrogênio entre (a) par catiônico-zwitteriônico e (b) par catiônico-catiônico. Fonte: Maeda (1996)	39
Figura 12: Evolução do volume, $V$ , de espuma no tempo (esquerda) e da fração de líquido, $\epsilon$ , (direita) em cinco diferentes pHs a uma vazão de 50 mL/min. Fonte: Schellmann et al. (2015)	40
Figura 13: Micrografia eletrônica de transmissão criogênica em soluções de 0,1 mol kg <sup>-1</sup> C <sub>14</sub> DAO em 0,1 mol kg <sup>-1</sup> de NaCl. (A) $\alpha$ = 0%, (B) $\alpha$ = 50% e (C) $\alpha$ = 100%. Fonte: Maeda et al. (2001).	42
Figura 14: Princípio de funcionamento do DFA 100 por espalhamento de luz. Fonte: Kruss (2018)	46
Figura 15: Grau de Protonação ( $\alpha$ ) do surfactante C <sub>12</sub> DAO (1,0 %m/m) em função do pH do meio	50
Figura 16: Esquema das interações entre as espécies do surfactante dependendo da relação entre o $pK_a$ e o pH do meio	51
Figura 17: Variação do volume de espuma em função do tempo para as espumas formadas com C <sub>12</sub> DAO 1,0 %m/m em diferentes	

condições de salinidade (DW e DSW), pela injeção de  $\text{CO}_2$  até 200 mm de altura total da coluna e a  $25^\circ\text{C}$ .

53

Figura 18: Variação do volume de líquido em função do tempo para as espumas formadas com  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  1,0 %m/m em diferentes condições de salinidade (DW e DSW), pela injeção de  $\text{CO}_2$  até 200 mm de altura total da coluna e a  $25^\circ\text{C}$ .

55

Figura 19: Estrutura e distribuição das bolhas formadas pela dispersão de  $\text{CO}_2$  em soluções de  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  1,0 %m/m, em DW e DSW, em diferentes tempos após cessada a dispersão do gás a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ). A barra da escala (em amarelo) representa 2 mm.

56

Figura 20: Raio médio de Sauter ( $R_{32}$ ) em função do tempo de espumas com  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  1,0 %m/m em diferentes condições de salinidade (DW e DSW), formadas pela injeção de  $\text{CO}_2$  até 200 mm de altura total da coluna à  $25^\circ\text{C}$ .

57

Figura 21: Variação do volume de espuma em função do tempo para as espumas formadas com diferentes surfactantes ( $\text{C}_{12}\text{DAO}$  e  $\text{C}_{12}\text{TAB}$ ) a 1,0 %m/m em DSW, pela injeção de  $\text{CO}_2$  até 200 mm de altura à  $25^\circ\text{C}$

59

Figura 22: Variação do volume de líquido na coluna do ensaio em função do tempo para as espumas formadas com diferentes surfactantes ( $\text{C}_{12}\text{DAO}$  e  $\text{C}_{12}\text{TAB}$ ) a 1,0 %m/m em DSW, pela injeção de  $\text{CO}_2$  até 200 mm de altura à  $25^\circ\text{C}$ .

60

Figura 23: Estrutura das bolhas formadas pela dispersão de  $\text{CO}_2$  em soluções de diferentes surfactantes ( $\text{C}_{12}\text{DAO}$  e  $\text{C}_{12}\text{TAB}$ ) 1,0 %m/m em DSW em diferentes tempos (0s, 25s, 50s, 75s e 100s) após cessada dispersão de gás ( $T = 25^\circ\text{C}$ ). A barra da escala (em amarelo) representa 2 mm.

61

Figura 24: Raio médio de Sauter ( $R_{32}$ ) em função do tempo em espumas formadas com diferentes surfactantes ( $\text{C}_{12}\text{DAO}$  e  $\text{C}_{12}\text{TAB}$ ) 1,0 %m/m em DSW, pela injeção de  $\text{CO}_2$  até 200 mm de altura total da coluna a  $25^\circ\text{C}$ .

62

Figura 25: Variação do volume de espuma em função do tempo para as espumas formadas com surfactantes de diferentes cadeias carbônicas ( $\text{C}_{10}\text{DAO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  e  $\text{C}_{14}\text{DAO}$ ) a 1,0 %m/m em DSW, pela injeção de  $\text{CO}_2$  até 200 mm de altura à  $25^\circ\text{C}$ .

64

Figura 26: Variação do volume de líquido na coluna do ensaio em função do tempo para as espumas formadas com surfactantes de diferentes cadeias carbônicas ( $\text{C}_{10}\text{DAO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  e  $\text{C}_{14}\text{DAO}$ ) a 1,0 %m/m em DSW, pela injeção de  $\text{CO}_2$  até 200 mm de altura à  $25^\circ\text{C}$ .

66

Figura 27: Estrutura das bolhas formadas pela dispersão de  $\text{CO}_2$  em soluções de surfactantes de diferentes cadeias carbônicas ( $\text{C}_{10}\text{DAO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  e  $\text{C}_{14}\text{DAO}$ ) 1,0 %m/m em DSW em diferentes tempos (0s, 50s, 100s e 150s) após cessada dispersão de gás ( $T = 25^\circ\text{C}$ ). A barra da escala (em amarelo) representa 2 mm.

67

Figura 28: Estrutura das bolhas formadas pela dispersão de  $\text{CO}_2$  em solução do surfactante  $\text{C}_{14}\text{DAO}$  1,0 %m/m em DSW em diferentes tempos (200s, 400s, 600s e 650s) após cessada a dispersão de gás ( $T = 25^\circ\text{C}$ ). A barra da escala (em amarelo) representa 2 mm.

67

Figura 29: Raio médio de Sauter ( $R_{32}$ ) em função do tempo em espumas com surfactantes de diferentes cadeias carbônicas ( $C_{10}$ DAO, $C_{12}$ DAO e $C_{14}$ DAO) 1,0 %m/m em DSW formadas pela injeção de $CO_2$ até 200 mm de altura total da coluna à 25°C.	68
Figura 30: Raio médio de Sauter ( $R_{32}$ ) em função do tempo em espumas formadas com $C_{14}$ DAO 1,0 %m/m em DSW, pela injeção de $CO_2$ até 200 mm de altura total da coluna a 25°C.	70
Figura 31: Variação do volume de espuma em função do tempo para as espumas formadas com o surfactante $C_{14}$ DAO a diferentes concentrações (0,1 %m/m, 0,5 %m/m e 1,0 %m/m) em DSW, pela injeção de $CO_2$ até 200 mm de altura total a 25 °C. Os dados da espuma de $C_{12}$ DAO a 1,0 %m/m aparecem a modo de comparação.	71
Figura 32: Variação do volume de espuma em função do tempo para as espumas formadas com o surfactante $C_{14}$ DAO a diferentes concentrações (0,1 %m/m, 0,5 %m/m e 1,0 %m/m) em DSW, pela injeção de $CO_2$ até 200 mm de altura total a 25 °C. Os dados da espuma de $C_{12}$ DAO a 1,0 %m/m aparecem a modo de comparação.	73
Figura 33: Viscosidade da solução em função da concentração de surfactante ( $C_{12}$ DAO e $C_{14}$ DAO) em DSW antes e depois da dispersão de $CO_2$ (a 25 °C).	74
Figura 34: Curvas de grau de protonação ( $\alpha$ ) dos surfactantes $C_{10}$ DAO, $C_{12}$ DAO e $C_{14}$ DAO (1,0 %m/m) em função do pH do meio, em DSW.	75
Figura 35: Esquema simplificado da estrutura de uma micela esférica (A) e uma micela alongada (B), formadas por surfactantes com a mesma cabeça polar e diferente cauda hidrofóbica	77
Figura 36: Curva de tensão interfacial vs. concentração de surfactante para o $C_{12}$ DAO em DSW a $T = 25^\circ C$ , obtida com auxílio do Drop Shape Analyser (DSA) a pressão ambiente.	86
Figura 37: Curva de pH vs. Volume de HCl (a) obtida da titulação do surfactante $C_{12}$ DAO em DW, com suas respectivas primeira ( $\Delta pH/\Delta V$ ) (b) e segunda ( $\Delta pH^2/\Delta V^2$ ) (c) derivadas.	87
Figura 38: Curva de pH vs. Volume de HCl (a) obtida da titulação de surfactante $C_{12}$ DAO em DSW, com suas respectivas primeira ( $\Delta pH/\Delta V$ ) (b) e segunda ( $\Delta pH^2/\Delta V^2$ ) (c) derivadas	87
Figura 39: Curva de pH vs. Volume de HCl (a) obtida da titulação de surfactante $C_{10}$ DAO em DSW, com suas respectivas primeira ( $\Delta pH/\Delta V$ ) (b) e segunda ( $\Delta pH^2/\Delta V^2$ ) (c) derivadas.	88
Figura 40: Curva de pH vs. Volume de HCl (a) obtida da titulação de surfactante $C_{14}$ DAO em DSW, com suas respectivas primeira ( $\Delta pH/\Delta V$ ) (b) e segunda ( $\Delta pH^2/\Delta V^2$ ) (c) derivadas	88
Figura 41: Variação do volume de espuma em função do tempo para as espumas formadas com o surfactante $C_{12}$ DAO a 0,1 mol.L <sup>-1</sup> a diferentes vazões (0,2 L.min <sup>-1</sup> , 0,4 L.min <sup>-1</sup> , 0,6 L.min <sup>-1</sup> , 0,8 L.min <sup>-1</sup> e 1,0 L.min <sup>-1</sup> ) em DSW pela injeção de 150 mL de $CO_2$ a 25 °C.	89
Figura 42: Variação do volume de líquido na coluna em função do tempo para as espumas formadas com o surfactante $C_{12}$ DAO a 0,1 mol.L <sup>-1</sup> a diferentes vazões (0,2 L.min <sup>-1</sup> , 0,4 L.min <sup>-1</sup> , 0,6 L.min <sup>-1</sup> , 0,8 L.min <sup>-1</sup> e 1,0 L.min <sup>-1</sup> ) em DSW pela injeção de 150 mL de $CO_2$ a 25 °	90

## Lista de tabelas

Tabela 1: Classificação e categorias pertencentes a cada classe de surfactante. Fonte: Adaptado de Cui (2014)	25
Tabela 2: Constante de Henry para gases dissolvidos em água à 20°C. Fonte: *SILVA, et al. (2017) e **(SANDER, 2015)	35
Tabela 3: Surfactantes utilizados e suas características	44
Tabela 4: Composição da água do mar dessulfatada (DSW) sintetizada em laboratório.	44
Tabela 5: Valores de $pK_a$ do surfactante $C_{12}DAO$ (1,0 %m/m) obtidos por meio da titulação com HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> em DW e DSW. Valores da literatura (DW, 0,1 mol.L <sup>-1</sup> NaCl e 0,2 mol.L <sup>-1</sup> NaCl) foram incluídos a modo de comparação.	49
Tabela 6: Valores do pH da solução de $C_{12}DAO$ (1,0 %m/m) antes e após a dispersão de CO <sub>2</sub> gasoso em solução, e do grau de protonação ( $\alpha$ ) após CO <sub>2</sub> , a temperatura ambiente (25°C)	51
Tabela 7: Parâmetros de espumabilidade ( $V_{gás}$ ) e estabilidade ( $t_{1/2}$ ) de espumas formadas com solução aquosa de $C_{12}DAO$ 1,0 %m/m em diferentes salinidades (DW e DSW) formadas pela injeção de CO <sub>2</sub> até 200 mm de altura total da coluna.	53
Tabela 8: Parâmetros do ajuste linear ( $y = ax + b$ ) obtida utilizando os dados de $R_{32}$ vs tempo (Figura 21), no intervalo entre 70 s e 150 s.	58
Tabela 9: Parâmetros de espumabilidade ( $V_{gás}$ ) e estabilidade ( $t_{1/2}$ ) de espumas formadas com soluções aquosas de diferentes surfactantes ( $C_{12}DAO$ e $C_{12}TAB$ ) 1.0 %m/m em DSW formadas pela injeção de CO <sub>2</sub> até 200 mm de altura total da coluna à 25°C.	59
Tabela 10: Parâmetros do ajuste linear ( $y = ax + b$ ) obtida utilizando os dados de $R_{32}$ vs Tempo (Figura 24), no intervalo entre 30 s e 80 s.	63
Tabela 11: Parâmetros de espumabilidade ( $V_{gás}$ ) e estabilidade ( $t_{1/2}$ ) de espumas formadas com soluções aquosas de surfactantes de diferentes cadeias carbônicas ( $C_{10}DAO$ , $C_{12}DAO$ e $C_{14}DAO$ ) 1,0 %m/m em DSW formadas pela injeção de CO <sub>2</sub> até 200 mm de altura total da coluna à 25°C.	65
Tabela 12: Parâmetros do ajuste linear ( $y = ax + b$ ) obtida utilizando os dados de $R_{32}$ vs Tempo (Figura 29), no intervalo entre 30s e 150s	69
Tabela 13: Parâmetros do ajuste linear ( $y = ax + b$ ) obtido utilizando os dados de $R_{32}$ vs Tempo (Figura 30), no intervalo entre 550 s e 700 s	70
Tabela 14: Parâmetros de espumabilidade ( $V_{gás}$ ) e estabilidade ( $t_{1/2}$ ) de espumas formadas com soluções aquosas do surfactante $C_{14}DAO$ a diferentes concentrações (0,1 %m/m, 0,5 %m/m e 1,0% m/m) em DSW, pela injeção de CO <sub>2</sub> até 200 mm de altura total a 25 °C. Os	

dados da espuma de C <sub>12</sub> DAO a 1,0 %m/m aparecem a modo de comparação.	72
Tabela 15: Valores de pK <sub>a</sub> dos surfactantes C <sub>10</sub> DAO, C <sub>12</sub> DAO e C <sub>14</sub> DAO (1,0 %m/m) obtidos por meio da titulação com HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> em DSW.	75
Tabela 16: Valores do pH das soluções dos surfactantes C <sub>10</sub> DAO, C <sub>12</sub> DAO e C <sub>14</sub> DAO (1,0 %m/m) antes e após a dispersão de CO <sub>2</sub> gasoso em DSW, e do grau de protonação ( $\alpha$ ) após CO <sub>2</sub> , a temperatura ambiente (25°C)	76
Tabela 17: Dados obtidos da curva de tensão interfacial vs. concentração de surfactante para o C <sub>12</sub> DAO em DSW e a temperatura ambiente	86
Tabela 18: Valores de pK <sub>a</sub> dos surfactantes (C <sub>10</sub> DAO, C <sub>12</sub> DAO e C <sub>14</sub> DAO) em DW e DSW calculados a partir da equação do grau de protonação ( $\alpha$ ) (CHEN et al., 2016b) para corroborar com resultados obtidos graficamente.	89
Tabela 19: Dados da literatura de <i>cmc</i> , $\gamma_{cmc}$ , $\Gamma_B$ , $a_s$ e $N_{agg}$ do surfactante C <sub>12</sub> DAO em função do pH e grau de protonação ( $\alpha$ ) em diferentes concentrações de NaCl no meio.	91

## Lista de símbolos, siglas e abreviaturas

AOS – Alquilolefina sulfonato

$a_s$  – Área interfacial ocupada por molécula

ASP – Álcali, surfactante e polímero

CAPB – Coco amido propil betaína

$C_i$  – Concentração do íon

*cmc* – Concentração micelar crítica

*c<sub>pp</sub>* – Parâmetro de empacotamento crítico

Crio-TEM – Microscopia eletrônica criogênica

CCSU – *Carbon Capture, Storage and Utilization*

DCE – Dupla camada elétrica

DDAO – Óxido de dodecildimetilamina

DFA – Analizador de espumas dinâmico

DLS – Espalhamento de luz dinâmico

DLVO – Teoria nomeada a partir dos cientistas Boris Derjaguin, Lev Landau, Evert Verwey and Theodoor Overbeek

DSW – Água do mar dessulfatada

DW – Água deionizada

EAPB – Erucil amido propil betaína

$E_H$  – Eficiência de varrido horizontal

$E_M$  – Eficiência Microscópica

EO – unidade de óxido de etileno ( $-C_2H_4O-$ )

EOR – Recuperação avançada de petróleo

$E_v$  – Eficiência de varrido vertical

FAWAG – *Foam Assisted Water Alternating Gas*

IFT – Tensão Interfacial

$K_a$  – Constante de acidez

$K_b$  – Constante de basicidade

$K_H$  – Constante de Henry

LDAO – Óxido de laurildimetilamina

LED – Diodo emissor de luz

$N_{agg}$  – Número de agregação da micela

OAPB – Oleil amido propil betaína

pH – Potencial hidrogeniônico

$pK_a$  – Potencial da constante de acidez

PO – unidade de óxido de propileno ( $-C_3H_6O-$ )

$R_{32}$  – Raio médio de Sauter

SAXS – Espalhamento de raios-X a baixo ângulo

SP – Surfactante e Polímero

$t_{1/2}$  – Meia vida da espuma

TERGITOL® TMN-6 – Álcool etoxilado da Dow

Tween®80 – Monooleato de polioxietilen-20-sorbitano

WAG – *Water Alternating Gas*

$Z_i$  – Carga do íon

$\alpha$  – Grau de protonação

$\gamma$  – Tensão superficial

$\gamma_{cmc}$  – Tensão superficial na *cmc* do composto

$\Delta A$  - Variação da área interfacial na espuma

$\varepsilon$  – Fração de líquido na espuma

$\eta_0$  – Viscosidade do fluido em repouso

$\Pi$  – Pressão de disjunção

$\Pi_{DCE}$  – Contribuição das repulsões eletrostáticas à pressão de disjunção

$\Pi_{Sr}$  – Contribuição das repulsões estéricas à pressão de disjunção

$\Pi_{vdW}$  – Contribuição das forças de atração de Van der Waals à pressão de disjunção

$\Gamma_B$  – Excesso superficial



## 1. Introdução

Espumas são utilizadas na recuperação avançada de petróleo (EOR – Enhanced Oil Recovery) com o objetivo de aumentar o fator de recuperação de óleo. Uma opção pela espuma é usá-la na técnica de EOR conhecida como FAWAG (Foam Assisted Water Alternating Gas) que combina a utilização de surfactante com injeção de gases para mudar, por trapeamento, a permeabilidade do gás no meio poroso e apresenta, então, vantagens no controle de mobilidade do gás no reservatório além de reduzir os gastos com produtos químicos (MA, 2013).

Uma outra vantagem para a utilização desta técnica nos reservatórios do Pré-Sal é a presença de quantidades significativas de  $\text{CO}_2$  que variam entre 10% no campo de Lula e 79% no campo de Júpiter, e pode ser aproveitado para formação da espuma, em concordância com as estratégias sustentáveis de captura, armazenamento e utilização de carbono (CCSU) (HAUVILLE; RUEDA TERRAZAS; HENRIQUE, 2014). Porém, o uso do dióxido de carbono como fase gasosa se torna um desafio no FAWAG, pois ele apresenta uma alta solubilidade em água, o que aumenta a difusão do gás no meio aquoso, diminuindo a estabilidade da espuma. Outra consequência da utilização de  $\text{CO}_2$  no processo de FAWAG é a acidificação do ambiente devido ao equilíbrio ácido-base do gás em meio aquoso que, na presença de rochas carbonáticas e salmoura, diminui o pH para uma faixa entre 5 e 6 (AL; VINOGRADOV; JACKSON, 2017).

Além desta característica ácida ao utilizar o  $\text{CO}_2$ , os reservatórios de petróleo do Pré-sal apresentam condições de alta temperatura, pressão e salinidade. Neste sentido, estudos mais aprofundados precisam ser feitos a fim de selecionar formulações que sejam eficientes na formação e estabilização das espumas para FAWAG (NEGIN; ALI; XIE, 2017). Estas formulações devem ainda conter compostos com baixa adsorção nas rochas carbonáticas (carga superficial positiva) para aumentar a eficiência, e diminuir os custos do processo e o impacto ambiental (CHEN et al., 2016a).

Surfactantes são tipicamente utilizados em EOR para diminuir a tensão interfacial entre a água e o óleo e alterar a molhabilidade do reservatório; porém, existem limitações na sua utilização, pois podem haver perdas tanto pela

anteriormente mencionada adsorção nas rochas, como pela precipitação devido às condições extremas (FARAJZADEH et al., 2012). Dentre os surfactantes possíveis para serem utilizados em formulações para FAWAG, os aniônicos são considerados melhores como agentes espumantes, mas possuem a desvantagem de adsorver na rocha carbonática presente no Pré-sal e/ou, em geral, precipitar em meios muito salinos (SUN et al., 2019). Por outro lado, os surfactantes catiônicos e não iônicos apresentam menor adsorção nesse tipo de rocha, mas em geral não são bons agentes espumantes (NEGIN; ALI; XIE, 2017). Surfactantes não iônicos possuem solubilidade em meio aquoso (ponto de névoa) sensível às altas temperaturas de reservatório (MYERS, 2006). Alternativamente, os surfactantes zwitteriônicos têm potencial aplicação em FAWAG-EOR pois apresentam bons resultados como agentes espumantes e possuem uma carga resultante zero, o qual tende a reduzir a adsorção nas rochas, diminuindo as perdas (SUN et al., 2019).

Os óxidos de amina são surfactantes zwitteriônicos que possuem carga positiva permanente na amina quaternária de sua estrutura molecular e uma carga negativa pH-responsiva no seu grupo óxido. Essa característica responsiva se dá pelo comportamento de base fraca dos óxidos de amina, que em pH neutro/básico apresentam o grupo óxido desprotonado (tornando a carga global da molécula neutra) enquanto em pH ácido a molécula se torna carregada positivamente devido à protonação (SINGH; BAJPAI; TYAGI, 2006). Este tipo de surfactante tem sido aplicado em espumas de N<sub>2</sub> apresentando bons resultados em pH ácido em razão da formação de ligações de hidrogênio entre as espécies protonadas e não protonadas no meio, que estabilizam o filme interfacial das bolhas (SCHELLMANN et al., 2015).

Neste contexto, a aplicação de espumas de óxido de amina em FAWAG utilizando dióxido de carbono como fase gasosa tem grande potencial de aplicação, uma vez que o pH ácido do meio tanto estabilizaria as espumas como reduziria a perda do surfactante por adsorção nas rochas carbonáticas do Pré-sal.

### 1.1. Objetivo

Este trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade de espumas formadas com óxidos de amina em meio salino (água do mar dessulfatada, DSW), utilizando CO<sub>2</sub> como fase gasosa.

## 1.2. Objetivos Específicos

- Estudar o equilíbrio ácido-base do surfactante óxido de dimetilamina ( $C_{12}DAO$ ) em água deionizada e em meio salino, determinando a distribuição das espécies de surfactante com a variação do pH do meio devido à presença do  $CO_2$ .
- Determinar os parâmetros que caracterizam as espumas de  $CO_2$  formadas com o surfactante  $C_{12}DAO$  em água deionizada (DW) e na presença de sais (DSW), identificando os principais mecanismos de desestabilização que influenciam na estabilidade da espuma.
- Comparar as espumas de  $CO_2$  formadas em ambiente salino com o surfactante  $C_{12}DAO$  e com um surfactante catiônico de igual cadeia carbônica e diferente cabeça polar ( $C_{12}TAB$ ).
- Avaliar a influência da cadeia carbônica ( $C_{10}$ ,  $C_{12}$  e  $C_{14}$ ) e da concentração de surfactante na estabilidade das espumas de  $CO_2$  formadas em ambiente salino com óxidos de alquilamina, fazendo ênfase no impacto nos mecanismos de desestabilização.

## 2. Revisão Bibliográfica

Os tópicos expostos a seguir tratarão de itens relevantes para a compreensão do conteúdo desenvolvido no presente trabalho, revisando de forma crítica materiais disponíveis na literatura sob a forma de livros e artigos científicos.

### 2.1. Recuperação Avançada de Petróleo (EOR)

Recuperação avançada de petróleo, do inglês *Enhanced Oil Recovery* (EOR), é aplicada em poços de petróleo a fim de recuperar o óleo que não foi possível ser obtido nas recuperações primária e secundária. Essas duas estratégias consistem em utilizar a energia existente no reservatório para recuperar de 5% a 25% do óleo, na primária, e, na secundária, injetar algum tipo de fluido (água ou gás) a fim de aumentar a pressão do reservatório e, assim, recuperar até 40% do óleo contido no poço. Os métodos de EOR têm o objetivo de recuperar até 70% do óleo do poço (ENICK et al., 2012; GURGEL et al., 2008; REGINA et al., 2016).

Os métodos de EOR são um conjunto de técnicas baseadas em diferentes princípios, que visam aumentar a produção de óleo (Figura 1). Todas essas técnicas são aplicadas a fim de aumentar as eficiências de varrido vertical ( $E_V$ ) e horizontal ( $E_H$ ), que estão relacionadas à capacidade do fluido em atingir todas as regiões do poço através de um deslocamento macroscópico. Já em relação a um deslocamento microscópico, define-se a eficiência microscópica ( $E_M$ ) que determina o quanto o fluido deslocante consegue entrar em contato com partes específicas da rocha (KOKAL; AL-KAABI, 2010).

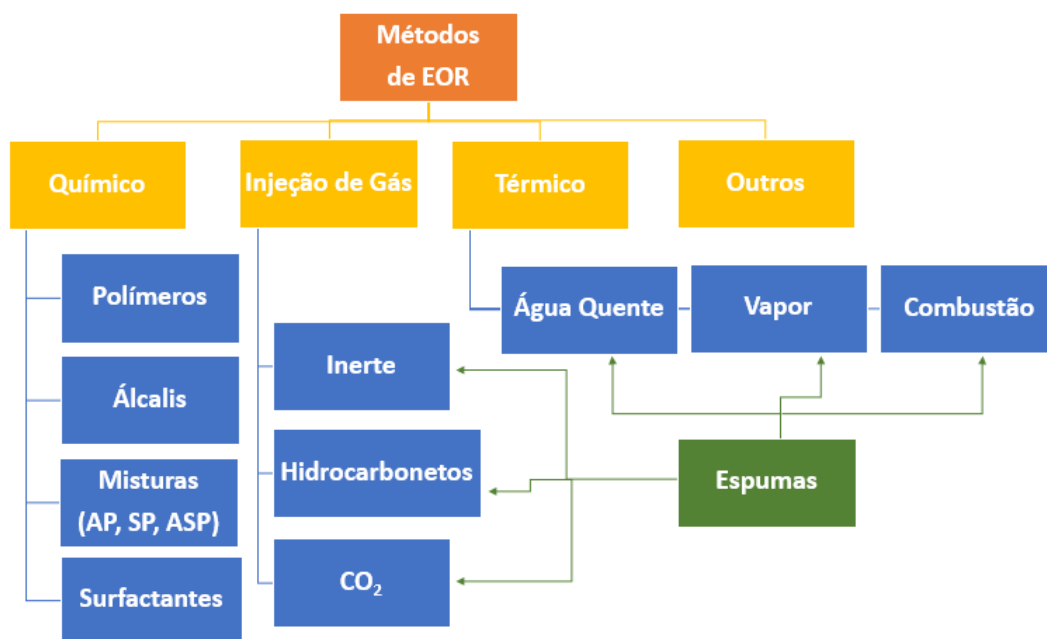


Figura 1: Classificação dos métodos de Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) simplificado.

Fonte: Adaptado de Mandal (2015)

Os métodos térmicos têm o objetivo de reduzir a viscosidade do óleo a partir do aquecimento dele com a injeção de água quente ou vapor, já os métodos de injeção de gás buscam reduzir a tensão interfacial a partir da injeção de fluidos miscíveis e/ou utilizar a pressão do gás para deslocar o óleo. Outra opção são os métodos químicos, que utilizam fluidos contendo surfactante, uma microemulsão ou um polímero, para que essas substâncias interajam com o fluido de reservatório, reduzindo a tensão interfacial ou aumentando a viscosidade do fluido injetado (GURGEL et al., 2008; REGINA et al., 2016).

Além desses, existem os métodos que utilizam mais de uma técnica de EOR e são conhecidos como híbridos. A técnica de WAG (do inglês, *Water Alternating Gas*) tem o objetivo de aproveitar o gás recuperado do poço reinjetando-o de forma alternada com água. Os gases injetados podem ser  $N_2$ ,  $CO_2$  e hidrocarbonetos, dependendo da disponibilidade do campo (CUI, 2014; KOKAL; AL-KAABI, 2010; REGINA et al., 2016). Apesar de ser uma técnica que combina a eficiência de varredura da injeção de água com a eficiência de deslocamento do gás, pode haver a produção de gás devido a caminhos preferenciais que são formados no reservatório pela alta permeabilidade do gás no meio e a heterogeneidade da rocha, o que é conhecido como *breakthrough* precoce de gás (Figura 2) (MANDAL, 2015; REGINA et al., 2016).

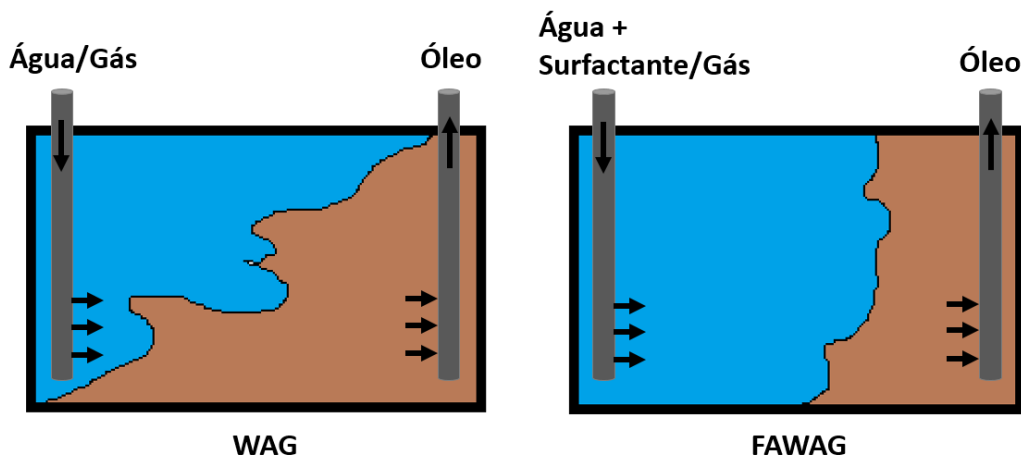


Figura 2: Esquema comparativo de injeção de gás vs. injeção de espuma.

O uso de espumas em EOR (FAWAG, *Foam Assisted Water-Alternating Gas*) também é considerado uma técnica híbrida que usa a aplicação de ativos químicos e pode ser combinada com diferentes técnicas a fim de controlar a mobilidade do gás. Essa técnica alterna a injeção de gás com a de uma solução aquosa de surfactante a fim de se obter espuma. Por apresentar maior viscosidade do que o fluido separado, aprisionando o gás em filmes líquidos, a espuma evita o caminho preferencial tomado pelo mesmo e, assim, reduz sua mobilidade no meio poroso, e isso faz com que seja aumentada a eficiência de varrido e todo o poço seja contemplado com a aplicação da técnica (Figura 2) (FARAJZADEH et al., 2012; PEDRONI, 2018; REGINA et al., 2016).

### 2.1.1. Uso do FAWAG no Pré-sal brasileiro

Devido ao processo de formação geológica, o óleo a ser retirado do pré-sal hoje está localizado em até 7000 m de profundidade abaixo de uma camada de 2000 m de sal (Figura 3 - a). Sua estrutura foi criada há mais de 100 milhões de anos durante a separação dos continentes africano e americano a partir de um grande lago que permitiu que uma grande quantidade de matéria orgânica se depositasse no fundo. As águas do Oceano Atlântico que foram ocupando o lugar desse lago durante a separação permitiram que a camada de sal fosse formada no fundo acima da camada de matéria orgânica por milhões de anos. Através de processos termoquímicos (em condições de temperatura e pressão favoráveis), a camada orgânica se transformou em hidrocarbonetos retidos em uma rocha reservatório formada de, basicamente, carbonato de cálcio (PETROBRAS, 2020; OSCAR; BRANCO, 2012).

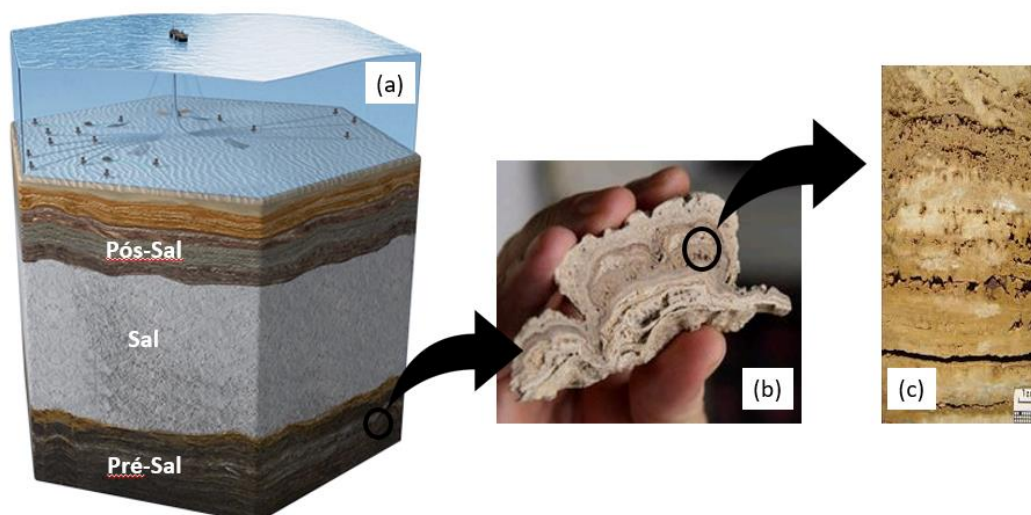


Figura 3: Esquema Pré-Sal brasileiro (a) com destaque para a rocha carbonática constituinte (b) e sua forma heterogênea (c). Fonte: Adaptado de Petrobras (2020), Vidor (2009) e Huilica (2014)

A composição da rocha reservatório contribui para que exista uma grande quantidade de  $\text{CO}_2$  retido no poço, porque o equilíbrio do carbonato em água favorece a formação desse gás (AL; VINOGRADOV; JACKSON, 2017). A presença de  $\text{CO}_2$  nos fluidos produzidos cria a oportunidade para sua utilização como fluido gasoso na técnica de WAG. Entretanto, o carbonato, que foi acumulado por anos e prensado em forma de lâminas no fundo do oceano, possui uma estrutura muito heterogênea (Figura 3 – b), ou seja, apresenta poros de diferentes tamanhos e formas (Figura 3 – c), o que dificulta a utilização da técnica de WAG para retirada do óleo devido à ocorrência de *breakthrough* precoce de gás, como discutido no item anterior (HUILLCA, 2014). Neste caso, a utilização da técnica de FAWAG passa a ser uma alternativa viável mesmo apresentando um custo maior.

O alto custo da operação está associado à administração de agentes espumantes para formação de uma espuma estável durante a varredura. A rocha carbonática tem grande importância neste processo pois possui carga superficial positiva e exerce forças eletrostáticas atrativas entre a superfície e as cargas negativas dos princípios ativos usados nas formulações convencionais baseadas em surfactantes aniônicos. Logo, essa força atrativa influencia na escolha das moléculas que serão utilizadas, a fim de evitar perdas do produto por adsorção no reservatório (AL; VINOGRADOV; JACKSON, 2017).

Os agentes espumantes mais tipicamente utilizados são os surfactantes, moléculas orgânicas comerciais disponíveis em uma ampla variedade de estruturas e propriedades. Para realizar uma escolha adequada do princípio ativo de uma formulação para espumas em EOR é preciso primeiro avaliar como as

características do surfactante e as condições do meio irão influenciar no seu desempenho e, para isso, se faz necessário compreender as propriedades físico-químicas que determinam seu comportamento em solução e nas interfaces.

## **2.2. Surfactantes**

Por definição, os surfactantes são substâncias superficialmente ativas que apresentam uma natureza anfifílica devido à presença de uma cabeça hidrofílica polar e uma cauda hidrofóbica apolar. Por isso, as moléculas de surfactante tendem a ocupar as interfaces, diminuindo a tensão interfacial do sistema (ROSEN, 2004). Tal efeito faz com que essas substâncias sejam capazes de formar e estabilizar as espumas e, por isso, são usados como agentes espumantes.

### **2.2.1. Classificação dos surfactantes**

Dentre algumas classificações, os surfactantes podem ser identificados com base na natureza de suas cabeças polares, podendo ser aniônicos (quando possuem carga negativa), catiônicos (quando possuem carga positiva), não iônicos (quando não possuem cargas) e zwitteriônicos (quando possuem as duas cargas, mas a molécula é neutra) (MYERS, 2006; ROSEN, 2004). Dentro destes últimos, há uma classe de surfactantes que são chamados de reversíveis (switchables, em inglês) por alterarem sua carga quando aplicado um estímulo como, por exemplo, alteração no pH. As betaínas e os óxidos de amina são exemplos de surfactantes reversíveis pois podem apresentar grupos protonados ou desprotonados de acordo à variação da acidez do meio (NEGIN; ALI; XIE, 2017). A Tabela 1 apresenta a classificação dos surfactantes e algumas das categorias de moléculas que pertencem a cada um dos tipos.



Tabela 1: Classificação e categorias pertencentes a cada classe de surfactante. Fonte: Adaptado de Cui (2014)

<b>Tipo</b>	<b>Carga da cabeça polar</b>	<b>Categoria</b>
Aniônico	Negativa	Carboxilatos, sulfonatos, sulfatos e fosfatos
Catiônico	Positiva	Sais de amônio quaternário e piridina
Não-iônico	Sem Carga	Álcoois etoxilados, glicóis e glucosídeos
Zwitteriônico	Negativa e positiva	Aminoácidos, betaínas, sultaínas e óxidos de amina

### 2.2.1. Adsorção em interfaces

As interfaces são definidas pelo encontro de duas fases imiscíveis. Essas fases podem ser, por exemplo, dois líquidos imiscíveis (líquido-líquido), um sólido e um líquido (sólido-líquido), entre outros. Quando uma das fases é um gás, passa a ser chamada como superfície. A diferença de interações intermoleculares entre as moléculas de uma mesma fase em relação às interações que ocorrem entre as moléculas das duas fases gera uma energia livre interfacial mínima que separa essas fases e cria a interface (Figura 4 - a). Essa energia livre interfacial por unidade de área é determinada quando medida a tensão interfacial do sistema (IFT) ou, no caso de uma das fases ser um gás, tensão superficial (MYERS, 2006; ROSEN, 2004).

A adsorção de surfactantes na interface gás-líquido é dirigida termodinamicamente, apesar de aspectos cinéticos também estarem envolvidos, e tem, como consequência, a redução da tensão superficial. A causa desta redução está relacionada à menor interação entre a cabeça polar do surfactante e as moléculas de água, quando comparado com a interação entre duas moléculas de água. Consequentemente, as forças de coesão na superfície se tornam mais brandas e a interface menos energeticamente desfavorável (Figura 4 – b). Apesar da adsorção levar a uma orientação das moléculas de surfactantes na superfície, onde as cabeças polares estão orientadas à fase aquosa, e as caudas à fase gasosa, o processo é entropicamente dirigido na temperatura ambiente. A razão é o aumento do número de configurações possíveis das moléculas de água (e sua

estrutura tetraédrica) uma vez que as caudas apolares dos surfactantes não estão mais solvatadas (ROSEN, 2004).

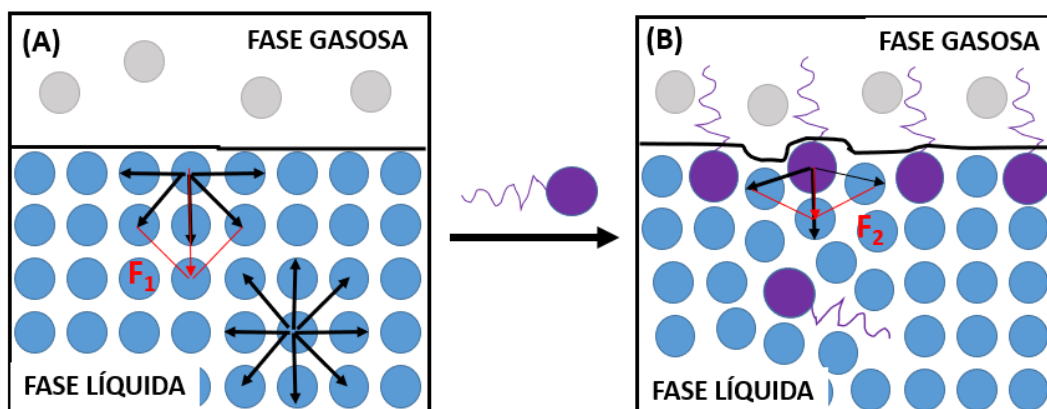


Figura 4: Esquema de forças e interações na interface nos sistemas envolvendo (A) água e ar e (B) água, ar e surfactante.

A concentração do surfactante na interface influencia na eficiência destas moléculas em muitos processos industriais como detergência, formação de emulsões e formação de espumas. Essa concentração depende da natureza do surfactante e da orientação na interface e é geralmente determinada pelo excesso superficial ( $\Gamma_B$ ), que é a razão entre a quantidade de surfactantes adsorvidos na interface e a área da interface, e pela área da interface ocupada por molécula de surfactante ( $a_s$ ) (MYERS, 2006; ROSEN, 2004).

Porém, a adsorção de moléculas na interface é um equilíbrio limitado energeticamente pela adsorção em uma monocamada, ou seja, o excesso superficial apresenta um valor máximo de moléculas que estarão adsorvidas na interface formando apenas uma camada de surfactante que estão em equilíbrio com as moléculas no interior da fase. Quando a concentração de surfactante é maior que esse limite termodinâmico, as moléculas de surfactante passam a se auto-associarem em micelas no interior do líquido, a fim de diminuir a energia livre do sistema (MYERS, 2006).

### 2.2.2. Auto-associação e formação de micelas

O fenômeno de micelização é um processo termodinâmico que ocorre de forma espontânea e consiste na auto-associação dos surfactantes em micelas. Este processo é dependente das condições do meio em que se encontram os surfactantes, tais como salinidade, temperatura, pressão, concentração de surfactante e pH. Mudanças nessas condições podem alterar a interação que

ocorre entre as moléculas de surfactante, conhecidas como monômeros, o que pode levar à mudança no tamanho e formato das micelas, afetando suas propriedades termodinâmicas e de transporte, como ocorre quando há aumento de viscosidade (FREITAS, 2017).

Os agregados micelares são formados a fim de diminuir a energia do sistema devido às longas caudas do surfactante que necessitam de uma alta energia de solvatação pelas moléculas de água presentes no meio. As micelas começam a se formar na concentração micelar crítica (*cmc*), a partir da qual a solução fica saturada de monômeros na interface e as moléculas de surfactante passam a se organizar em micelas no seio da solução. Tal fenômeno vai gerar uma mudança nas propriedades químicas e físicas do sistema (Figura 5), quando marca o momento de transição das propriedades como condutividade, tensão superficial e pressão osmótica (ABBOTT, 2015).

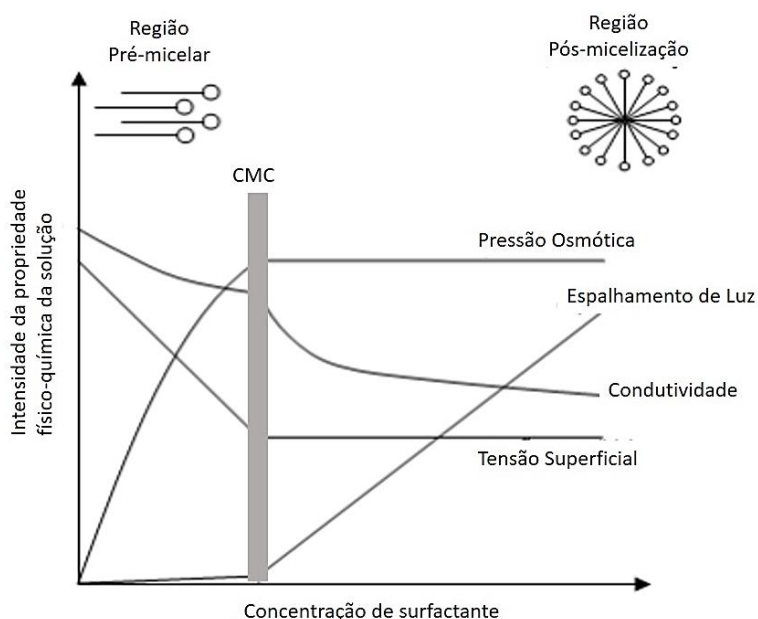


Figura 5: Representação das variações das propriedades físico-químicas com a concentração de surfactante. Fonte: Argenton (2009)

Além das tradicionais micelas esféricas, os surfactantes podem se auto-associar em outros agregados micelares com diferentes estrutura e propriedades (Figura 6). A formação destes agregados depende da estrutura molecular e da concentração de surfactante, assim como das condições do meio e da presença de outros compostos. Estes estímulos agem na forma como os surfactantes estão empacotados como, por exemplo, na redução da repulsão cabeça-cabeça de surfactantes iônicos devido à presença de sais no meio, gerando então uma estrutura mais compacta. Neste contexto, um modelo geralmente utilizado para

prever forma/tipo do agregado micelar é o parâmetro de empacotamento crítico (*critical packing parameter, cpp*) que relaciona a área ocupada pelo surfactante na interface ( $a_s$ ), com o comprimento ( $l$ ) e o volume ( $v$ ) da cadeia carbônica do surfactante (Eq. 1) (MYERS, 2006).

$$cpp = v/a_s \cdot l \quad (1)$$

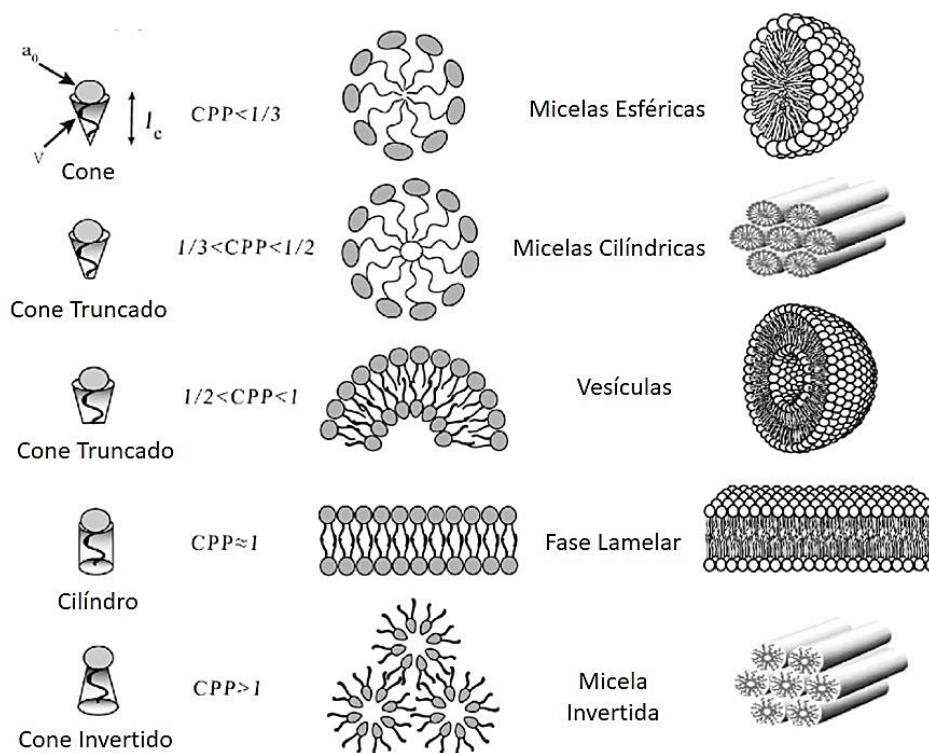


Figura 6: Parâmetro de empacotamento crítico ( $cpp$ ) de auto-organização de moléculas de surfactante. Fonte: Wang; Chen; Wang, 2019

A formação de agregados maiores que micelas esféricas, como as micelas alongadas ou cilíndricas, as vesículas e as bicamadas ou fase lamelar estão, portanto, relacionadas à variação da área da cabeça polar e/ou do volume da cauda hidrofóbica do surfactante. No caso extremo, onde o empacotamento do surfactante é semelhante a um cone invertido ( $cpp > 1$ ) podem ser formadas micelas invertidas, ou seja, com a cabeça polar em seu interior.

Portanto, a escolha do surfactante para cada aplicação deve ser feita levando em consideração a possível variação das condições do meio, tais como salinidade, temperatura e pressão. Assim, são necessários testes preliminares a escala de laboratório a fim de escolher aquele que tenha um melhor desempenho nas condições específicas de aplicação (NEGIN; ALI; XIE, 2017). No presente

trabalho, o comportamento dos surfactantes estudados foi analisado baseado na formação e estabilidade de espumas no contexto de algumas das condições específicas da aplicação como fluido para recuperação de óleo, ou seja, o ambiente altamente salino devido à presença de sais monovalentes e bivalentes, e o efeito do  $\text{CO}_2$  nas características do meio.

### 2.3. Formação e estabilidade de espumas

As espumas são dispersões de um gás em um líquido ou em um sólido. Quando disperso o gás em um líquido, na presença de substâncias superficialmente ativas, são formadas bolhas de gás separadas por filmes interfaciais finos de líquido, chamados de lamelas (Figura 7 – b), que quando se encontram são curvados para minimizar a energia do sistema, e são conhecidos como bordas de Plateau (Figura 7- c) (MYERS, 1999; ROSEN, 2004).

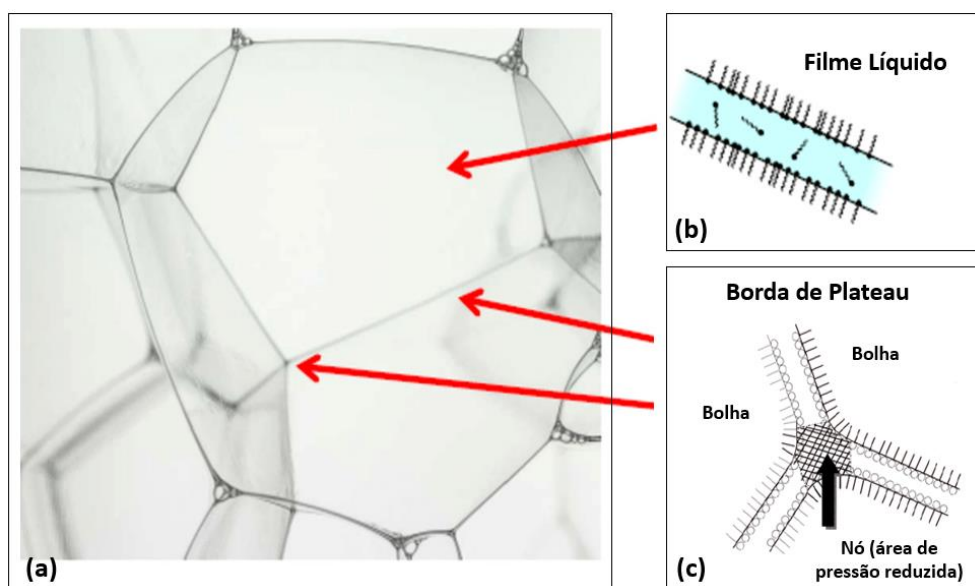


Figura 7: Esquema de bolhas de uma espuma gás-líquido formada na presença de surfactante ligadas por bordas de Plateau que se encontram em um nó.

As razões entre líquido e gás nas espumas vão classificá-las como molhadas, apresentando uma estrutura de bolha esférica, e secas, quando a estrutura apresenta faces poliedras. A forma geométrica que minimiza a energia de superfície em espumas secas é a face poliedra, que apresenta as bordas de Plateau separadas por ângulos de  $120^\circ$ . Nessa configuração poliedra, também há os nós que são os encontros de quatro bordas de Plateau, formando um ângulo de  $109,4^\circ$ , que geram uma área de pressão reduzida provocando um gradiente de pressão dentro do filme líquido (Figura 7- c) (ABBOTT, 2015).

As espumas são consideradas sistemas metaestáveis, ou seja, são estabilizadas por mecanismos cinéticos, uma vez que não se encontram em equilíbrio termodinâmico. A causa da não estabilidade termodinâmica é o aumento de área interfacial ( $\Delta A$ ) quando as bolhas são geradas em relação à completa separação entre as fases líquida e gasosa. Este fato causa um aumento da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) (Eq. 2) (ROSEN, 2004).

$$\Delta G = \gamma \cdot \Delta A \quad (2)$$

A presença de moléculas anfifílicas, tais como os surfactantes, capazes de se adsorver na interface líquido/gás torna possível a formação da espuma, porque ao formar uma monocamada dessas moléculas adsorvidas, há uma redução na energia livre pela redução da tensão superficial ( $\gamma$ ) entre o filme líquido da espuma e o gás presente na bolha, enquanto que outros mecanismos de estabilidade vão permitir o aumento da vida útil da mesma (ROSEN, 2004).

Os surfactantes vão também conferir estabilidade às espumas através do aumento da elasticidade e viscosidade do filme interfacial (efeito Gibbs-Marangoni), pois moléculas de surfactante tendem a recompor a ocupação da interface devido à ação de um gradiente de tensão superficial, retornando ao equilíbrio inicial de tensão sem romper o filme. Além disso, a presença de surfactante contribui a aumentar a pressão de disjunção do sistema ( $\Pi$ ), impedindo o afinamento imediato do filme graças às forças de repulsão que existem entre as duas lamelas paralelas do filme líquido (MYERS, 1999; SUN et al., 2019).

O comportamento das espumas é tipicamente avaliado mediante a determinação de parâmetros que caracterizam a sua espumabilidade e a estabilidade. A espumabilidade está relacionada com a quantidade de espuma formada em uma dada condição durante a dispersão do gás, ou seja, o volume de espuma gerado por um certo volume de gás, enquanto a estabilidade está relacionada à variação deste volume de espuma gerado em função do tempo. O principal parâmetro quantitativo utilizado na caracterização da estabilidade é a meia vida da espuma ( $t_{1/2}$ ), que representa o tempo em que uma espuma atinge a metade do volume inicial (MYERS, 1999; ABBOTT, 2015).

### 2.3.1. Mecanismos de desestabilização de espumas

O entendimento dos mecanismos que fazem com que as espumas colapsem mais rápido ou devagar são importantes para a obtenção de espumas estáveis. Os principais mecanismos de desestabilização das espumas são: drenagem gravitacional, sucção capilar, difusão do gás, envelhecimento de Ostwald e, por fim, a coalescência das bolhas (MYERS, 1999).

A drenagem está relacionada à quantidade de líquido na espuma e à taxa de diminuição desse líquido pela ação da gravidade e ação capilar, ocorre no início da vida de uma espuma. Um filme mais espesso estabiliza a espuma e, quanto menor a quantidade de líquido, mais fino é o filme, levando a uma desestabilização mais rápida (ABBOTT, 2015). Variações no sistema como na viscosidade, salinidade, concentração de surfactante e o tipo de gás são importantes na drenagem.

O efeito da sucção capilar está relacionado com a diferença de pressão entre as bordas de Plateau, regiões de menor pressão devido à maior curvatura, e das regiões mais “planas” do filme interfacial, que são regiões de maior pressão. Esta diferença de pressão gera um fluxo de líquido em direção às bordas de Plateau, com o consequente afinamento do filme interfacial. Porém, esse efeito de afinamento do filme é retardado pela existência de uma força contrária chamada pressão de disjunção ( $\Pi$ ) (ABBOTT, 2015).

A pressão de disjunção está relacionada à diferença entre as forças atrativas e repulsivas entre as duas lamelas adjacentes no filme interfacial e passa a ocorrer quando o filme atinge uma espessura onde ocorre interferência das forças intermoleculares. A Equação 3 descreve essa relação de equilíbrio entre as forças, que incluem as forças repulsivas ( $\Pi_{DCE}$ ) causadas pela dupla camada elétrica (DCE) existente com surfactantes iônicos e quando há íons presentes em solução, além da repulsões estéricas ( $\Pi_{Sr}$ ) causada especialmente por grupos polares volumosos. Ambos efeitos contribuem para diminuir o afinamento do filme, e se opõem às forças atrativas de van der Waals ( $\Pi_{vdW}$ ) que tendem a afinar o filme e desestabilizá-lo. Quando  $\Pi$  atinge valores negativos, o filme colapsa (ABBOTT, 2015; BEHERA; VARADE; GHOSH, 2014).

$$\Pi = \Pi_{DCE} + \Pi_{Sr} - \Pi_{vdW} \quad (3)$$

A difusão do gás é causada pela diferença de pressão que existe entre as bolhas, descrita pela equação de Young-Laplace (Eq. 4), que define que a pressão interna de uma bolha é inversamente proporcional ao seu raio ( $r$ ) (ROSEN, 2004).

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (4)$$

Esse efeito faz com que haja difusão do gás das bolhas menores para as bolhas maiores em espumas com larga distribuição de bolhas, causando a redução do volume das menores e o aumento do volume das maiores. Como consequência as bolhas menores encolhem de tamanho até desaparecer do sistema. Tal efeito é conhecido como envelhecimento de Ostwald (*Ostwald ripening*) e é diretamente dependente das propriedades do gás utilizado na formação da espuma, como a sua permeabilidade pelo filme interfacial e a solubilidade no meio líquido. Além disso, a compactação e espessura do filme interfacial e as propriedades dos surfactantes têm um papel importante, visto que fornecem uma barreira física para a difusão gasosa. (ABBOTT, 2015).

#### **2.3.1.1. Efeito da salinidade na estabilidade das espumas**

A adição de eletrólitos a uma solução de surfactantes afeta as propriedades da mesma, pois tanto a solubilidade do surfactante como as interações existentes tendem a serem alteradas. Em soluções de surfactantes iônicos, a presença de eletrólitos, geralmente, reduz a repulsão cabeça-cabeça existente nas lamelas do filme interfacial, tornando-os mais compactos e reduzindo a área ocupada por cada molécula de surfactante. Desta forma, as moléculas de surfactante podem ser melhor compactadas na interface aumentando o excesso superficial, ou seja, aumentando a quantidade de moléculas de surfactante presente na interface, além de reduzir a *cmc* do surfactante (BEHERA; VARADE; GHOSH, 2014; VARADE; GHOSH, 2019).

Ademais, a presença de íons em solução altera todas as interações intermoleculares, pois atua na modificação da estrutura tetraédrica da água. Uma série proposta por Hofmeister em seus clássicos estudos envolvendo proteínas, ordena os íons de acordo com sua polarizabilidade, tamanho e hidrofiliicidade. Atualmente a série é conhecida como Série de Hoffmeister e os íons são classificados como caotrópicos e cosmotrópicos (Figura 8) (HYDE et al., 2017). Os primeiros enfraquecem as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água de sua vizinhança, desordenando a estrutura tetraédrica e, conseqüentemente,



aumentando a solubilidade de analitos (efeito *salting-in*). Por outro lado, os íons cosmotrópicos intensificam as ligações de hidrogênio da água e sua estrutura, e as tornam menos disponíveis para solvatar cadeias hidrofóbicas, como as caudas de surfactantes, intensificando o efeito hidrofóbico e, portanto, diminuindo a solubilidade das mesmas (efeito *salting-out*), sendo este o mecanismo responsável na diminuição da *cmc* de surfactantes não-iônicos e zwitteriônicos em meios salinos (OMTA et al., 2003; VARADE; GHOSH, 2019; YAMASHITA; MAEDA; HOFFMANN, 2006; ZHANG; CREMER, 2006).

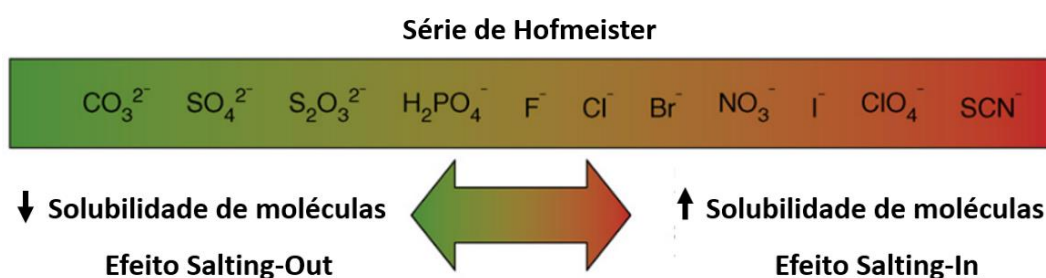


Figura 8: Série de Hofmeister e efeito na tensão superficial e a solubilidade. Fonte: Adaptado de Zhang; Cremer (2006)

Em filmes aquosos e espumas, o efeito da salinidade no filme interfacial é explicado pela teoria DLVO (nomeada a partir dos cientistas Boris Derjaguin, Lev Landau, Evert Verwey and Theodoor Overbeek), a qual é definida pela variação da energia resultante do balanço entre as forças atrativas de van der Waals e as repulsivas, devido ao efeito da dupla camada elétrica em função da distância de separação (ROSEN, 2004). A presença de sal, geralmente, diminui a repulsão eletrostática entre as superfícies do filme, diminuindo o valor da pressão de disjunção do sistema e, portanto, influenciando no termo  $\Pi_{DCE}$  (Eq. 3), o qual é inversamente proporcional à força iônica do meio ( $\sum_{i=1}^n z_i^2 c_i$ , onde  $z_i$  é a carga do íon e  $c_i$  é a sua concentração) (BEHERA; VARADE; GHOSH, 2014; VARADE; GHOSH, 2017, 2019). Desta forma, a presença de sais no meio, como é comum em fluidos envolvidos nas operações de recuperação de petróleo, afeta negativamente a estabilidade da espuma, diminuindo o efeito de repulsão entre as bolhas e favorecendo a coalescência das mesmas.

### 2.3.1.2. Efeito da viscosidade na estabilidade das espumas

O aumento da viscosidade de uma solução de surfactante pode se dar de diversas maneiras, seja pela adição de polímeros ou de nanopartículas, ou pela modificação na estrutura dos agregados de surfactante através de estímulos que

afetam o *c<sub>pp</sub>*, gerando estruturas de tamanho maior, tais como micelas gigantes, vesículas, entre outras (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989). Micelas gigantes por exemplo, podem ser formadas pela adição de certos eletrólitos e são capazes de fornecer soluções altamente viscosas e com propriedades similares às de soluções de polímeros (BRINCHI et al., 2010; MAEDA et al., 2001; ROSEN, 2004).

Na estrutura de uma espuma líquida, as micelas gigantes ficam localizadas no interior do filme aquoso e nas bordas de Plateau, produzindo um aumento da viscosidade da fase líquida do sistema (Figura 9). Esse aumento de viscosidade é um fator importante na redução da taxa de drenagem por gravidade na lamela, mantendo a espessura do filme interfacial por maior tempo. Esses efeitos contribuem para limitar o envelhecimento de Ostwald e a coalescência, uma vez que o meio viscoso também diminui a difusão gasosa entre bolhas, e portanto, tendem a aumentar a estabilidade das espumas (ROSEN, 2004; SAFOUANE et al., 2006; WANG et al., 2018).



Figura 9: Comportamento de micela gigante na fase líquida de uma espuma estável. Fonte: Wang et al. (2018)

## 2.4. Espumas de CO<sub>2</sub> para aplicação nas técnicas de FAWAG

### 2.4.1. Espumas de CO<sub>2</sub>

O dióxido de carbono é um gás a temperatura ambiente, de massa molecular 44,01 g.mol<sup>-1</sup> e ponto crítico a 31,1°C e 73,8 bar, assumindo acima desses valores a condição supercrítica. É um gás pouco viscoso, de baixa densidade e alta mobilidade. A incorporação do CO<sub>2</sub> como fase gasosa em uma espuma líquida faz com que ele tenha sua mobilidade reduzida no meio poroso, o que favorece a

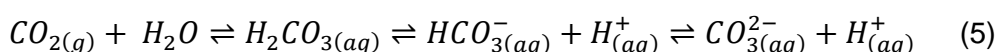
aplicação do gás em processos industriais, otimizando sua utilização e reduzindo emissões na atmosfera (SAGIR et al., 2018; SOLBAKKEN, 2015).

Comparada à espuma que utiliza  $N_2$  como gás, a espuma formada com  $CO_2$  é uma espuma menos estável devido à maior solubilidade deste gás na fase aquosa. Essa propriedade pode ser descrita, de forma simplificada, pela Lei de Henry, na qual a solubilidade de um gás em água depende da pressão parcial do gás exercida sobre o líquido e de sua constante de Henry (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007). A Tabela 2 mostra os valores das constantes de Henry ( $K_H$ ) para os principais gases utilizados nas técnicas de EOR em água, onde o gás com maior  $K_H$  apresenta uma maior solubilidade.

Tabela 2: Constante de Henry para gases dissolvidos em água à 20°C. Fonte: \*SILVA, et al. (2017) e \*\*(SANDER, 2015)

Gás	Constante de Henry ( $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ )
Dióxido de Carbono	230*
Metano	14**
Nitrogênio	7*

A solubilidade do  $CO_2$  no meio aquoso está relacionada à polarizabilidade da molécula. Em contato com a água, acontece uma reação química que tem como produto o ácido carbônico, um ácido fraco que se decompõe em bicarbonato e  $H^+$  diminuindo o pH do meio (eq. (5)).



Devido a estas particularidades do uso de  $CO_2$  em espumas líquidas, a escolha do agente espumante, neste caso um surfactante, é de grande relevância para garantir uma estabilidade adequada da dispersão nas condições da aplicação.

#### 2.4.1. Aplicação de espumas de $CO_2$ para EOR

A reinjeção do  $CO_2$  oriundo do reservatório nas estratégias de WAG e FAWAG contribui a abater a liberação deste gás na atmosfera e, portanto, constitui uma importante medida de mitigação ambiental. Contudo, a alta mobilidade do  $CO_2$  reduz a sua eficiência no varrido e, neste sentido, a utilização de espumas

torna-se interessante uma vez que este fluido apresenta maior viscosidade e densidade quando comparado ao gás puro. Consequentemente espera-se uma menor mobilidade e *breakthrough*, tornando a produção mais eficiente.

Surfactantes aniônicos são os mais estudados para aplicação de espumas em EOR, principalmente em arenitos, pois, de forma geral, apresentam baixa adsorção, boa espumabilidade e estabilidade térmica para as temperaturas encontradas em reservatórios (PUERTO et al., 2012; XUE et al., 2015). Porém, surfactantes aniônicos do tipo sulfato apresentam uma estabilidade baixa na presença de sais, principalmente sais bivalentes, pois estes aumentam consideravelmente a força iônica do meio e tendem a causar precipitação do surfactante, efeito menos observado nos outros surfactantes aniônicos. Grupos etoxilados (EO) ou propoxilados (PO) podem ser incluídos nestes surfactantes a fim de diminuir essa intolerância (SUN et al., 2019). Os sulfatos também apresentam uma estabilidade térmica mais baixa que os surfactantes com grupos sulfonatos, carboxilatos e etoxi, podendo até precipitar em altas temperaturas devido à hidrólise (NEGIN; ALI; XIE, 2017). Por esse motivo, muitos estudos envolvendo surfactantes aniônicos para aplicação de espumas em EOR utilizam surfactantes que têm sulfonatos como base, como os alfa olefina sulfonatos (AOS) que apresentam bons resultados como agentes espumantes em meios porosos (BATÔT; FLEURY; NABZAR, 2017; LEVITT et al., 2009; PEDRONI, 2018; XUE et al., 2015).

Já em rochas do tipo carbonáticas, a utilização de surfactantes aniônicos se torna inviável pela carga positiva que a rocha apresenta e a possível perda que pode ocorrer por adsorção do surfactante. Com isso, vários estudos focam em encontrar alternativas viáveis utilizando outros tipos de surfactantes, porém as altas temperaturas do reservatório se tornam uma limitação para a estabilidade desses surfactantes.

Surfactantes catiônicos apresentam carga positiva mas não são considerados bons espumantes quando comparados aos aniônicos, sendo que geralmente são utilizados em EOR para alterar a molhabilidade das rochas nos reservatórios de petróleo (NEGIN; ALI; XIE, 2017). Poucos são os estudos envolvendo espumas de CO<sub>2</sub> e surfactantes catiônicos; dentre eles vale destacar os sais quaternários de amônia, que produzem espumas razoavelmente estáveis quando cadeias alquílicas maiores são utilizadas (CHEN et al., 2016a). Contudo, estes apresentam degrabilidade em temperaturas maiores que 100°C (SUN et al., 2019) e são geralmente utilizados em misturas com outros surfactantes.

Visando a redução de perda de surfactante por adsorção em rochas, surfactantes neutros (não iônicos e zwitteriônicos) são estudados como agentes espumantes para aplicação em espumas de CO<sub>2</sub>. Dentre os possíveis surfactantes não iônicos, os que possuem grupos etoxilados (EO) e propoxilados (PO) como os polissorbatos (Tween®80) e os álcoois etoxilados (Tergitol®TMN 6), se destacam para essa aplicação, pois esses grupos implementam uma alta resistência à salinidade do meio. Porém, apresentam a desvantagem de ter baixa resistência à temperatura devido ao seu baixo ponto de nuvem (NEGIN; ALI; XIE, 2017; SUN et al., 2019). Surfactantes reversíveis de amina são surfactantes não iônicos também estudados para aplicação em espumas de CO<sub>2</sub> pois apresentam baixa adsorção em rochas carbonáticas em condições de baixo pH no qual a amina de sua estrutura se torna protonada. A sua resistência à salinidade e à temperatura pode ser melhorada com a adição de grupos EO e PO, de forma análoga à descrita anteriormente (SUN et al., 2019). Alguns estudos também relacionam essas moléculas de surfactantes de amina etoxilados com propriedades reológicas que aumentam a estabilidade de espumas de CO<sub>2</sub> (CHEN et al., 2016b; WANG et al., 2018)

Apesar das características interessantes dos zwitteriônicos (baixa toxicidade, baixa adsorção em rochas carbonáticas e relativa estabilidade de espumas nas condições de reservatórios (NEGIN; ALI; XIE, 2017)), existem poucos estudos que envolvem sua aplicação em FAWAG. Dentre eles, as moléculas mais empregadas em espumas de CO<sub>2</sub> para EOR são as betaínas, que são surfactantes que apresentam alta solubilidade em diferentes pH, com alta tolerância à temperatura e à salinidade. Também são protonadas com a redução do pH do meio e apresentam carga positiva (SUN et al., 2019). Algumas betaínas (CAPB, OAPB e EAPB) estabilizam as espumas de CO<sub>2</sub> devido à formação de agregados grandes tais como micelas gigantes. Estas espumas são estáveis mesmo em altas temperaturas e salinidades devido à redução dos mecanismos de amadurecimento de Ostwald e de drenagem (ALZOBAYDI et al., 2017; DA et al., 2018). Outra classe de surfactante com potencial para utilização na formulação de espumas de CO<sub>2</sub> é baseada em óxidos de amina, foco deste trabalho, que será melhor descrita na próxima seção.

#### **2.4.2. Óxidos de amina como surfactantes responsivos ao pH**

Classificados como surfactantes zwitteriônicos reversíveis, os óxidos de amina possuem em sua estrutura molecular uma carga positiva permanente e uma

carga negativa (Figura 10). Essa característica torna os óxidos de amina pH-responsivos, uma vez que em pH fortemente ácido, o oxigênio é protonado e a molécula apresenta carga positiva. Portanto, os óxidos de amina se comportam como surfactantes catiônicos em meio fortemente ácido, enquanto que a espécie zwitteriônica (neutra) é observada em pH mais básicos (FAINERMAN; MOBIUS; MILLER, 2001). Contudo, há um equilíbrio existente entre ambas as espécies desse surfactante em uma grande faixa de pH (4-8), e as suas propriedades físico-químicas variam com o mesmo (IMAISHI et al., 1998; MAEDA; KAKEHASHI, 2000; SINGH; BAJPAI; TYAGI, 2006). Ainda relacionado à estrutura, as caudas desses surfactantes são compostas por cadeias alifáticas longas de 12 a 18 carbonos ( $R_1$ ) e os radicais  $R_2$  e  $R_3$  são grupos metila. Também podem haver caudas com radicais aromáticos e outros heteroátomos, como o enxofre no óxido de alquil benzeno sulfonamida (SINGH; BAJPAI; TYAGI, 2006).

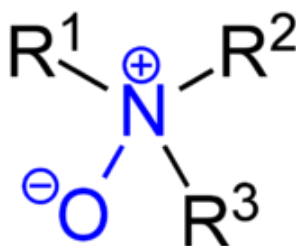
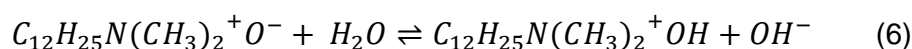


Figura 10: Estrutura química geral dos óxidos de amina

Dentre os óxidos de amina, o óxido de dodecildimetilamina ( $C_{12}$ DAO) é o mais estudado. Este surfactante possui 12 carbonos em sua cadeia alifática e é relatado na literatura como  $C_{12}$ DAO, DDAO, LDAO, lauramida óxida, além dos nomes comerciais. O equilíbrio ácido-base entre as espécies zwitteriônica e catiônica é bem conhecido na literatura, junto a sua dependência com o pH (Eq. 6) e a constante de basicidade ( $K_b$ , Eq. 7). Vale ressaltar que, apesar de ao longo deste trabalho se utilizar a constante de acidez ( $K_a$ ) expressa muitas vezes na sua forma logarítmica ( $pK_a$ ), os óxidos de amina são bases fracas e estão em um equilíbrio básico no meio aquoso. As constantes de acidez foram usadas por permitirem rápida comparação com dados da literatura.



$$K_b = \frac{[C_{12}H_{25}N(CH_3)_2^+OH][OH^-]}{[C_{12}H_{25}N(CH_3)_2^+O^-]} \quad (7)$$

De acordo com diversos trabalhos executados em temperatura ambiente (KAIMOTO et al., 1994; MAEDA, 1996; MAEDA et al., 1995), a espécie catiônica ( $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2^+OH$ ) é a única observada em  $pH \leq 2$ , enquanto que a espécie neutra ( $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2^+O^-$ ) está 100% presente em  $pH \geq 10$ . Na faixa de pH entre 2 e 10 há o equilíbrio anteriormente descrito (Eq. 6), e em pH aproximadamente 4 em água deionizada, existe 50% de cada espécie, ou seja, o grau de ionização ( $\alpha$ ) é 0,5 (IMAISHI et al., 1998). Este equilíbrio é perturbado pela adição de eletrólitos; por exemplo, o pH em que  $\alpha = 0,5$  varia para 4,70 e 5,00 na presença de 0,1 e 0,2 M de NaCl, respectivamente (KAIMOTO et al., 1994)

Essa mudança estrutural em decorrência da variação de pH tem reflexo nas propriedades físico-químicas interfaciais destes surfactantes em solução. A espécie catiônica tem maior capacidade tensoativa, apresentando valores menores valores de tensão superficial na cmc ( $\gamma_{cmc}$ ) e da área ocupada por molécula ( $a_s$ ), além de apresentar maior número de agregação ( $N_{agg}$ ) (Tabela 19 - anexo), quando comparado com a espécie zwitteriônica, em diversas condições de salinidade (IMAISHI et al., 1998; KAIMOTO et al., 1994; MAEDA, 1996; MAEDA et al., 1995). Contudo, quando há uma mistura entre as espécies neutra e catiônica (protonada) ocorre um sinergismo nas propriedades interfaciais devido à formação de ligações de hidrogênio entre os grupos óxidos das cabeças polares (veja esquema na Figura 11). Essa interação é maximizada próxima ao  $\alpha = 0,5$  e nessa condição “ideal” existe um mínimo de  $\gamma_{cmc}$ ,  $cmc$  e, especialmente,  $a_s$ , sendo, portanto, interessante para a formação de espumas estáveis pois pode gerar filmes interfaciais mais compactos.

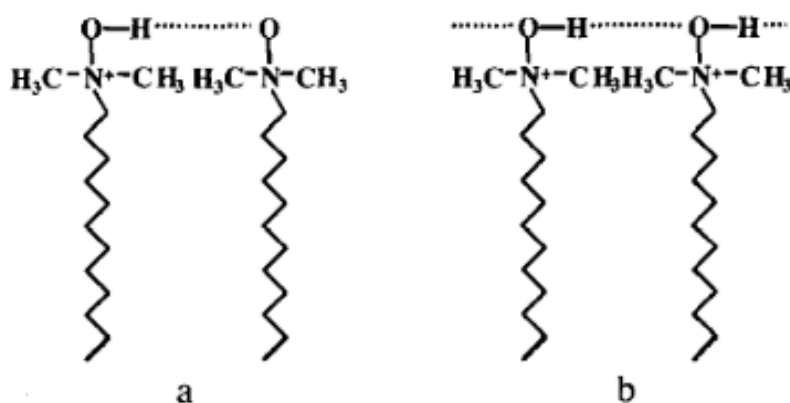


Figura 11: Representação esquemática das ligações de hidrogênio entre (a) par catiônico-zwitteriônico e (b) par catiônico-catiônico. Fonte: Maeda (1996)

Neste contexto, Schellmann e colaboradores avaliaram a formação e estabilidade de espumas formadas por soluções de  $C_{12}DAO$  (concentração igual

a 5 vezes a *cmc*) na presença de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl e utilizando  $\text{N}_2$  como fase gasosa em diferentes pH (2, 3, 5, 8 e 10) (SCHELLMANN et al., 2015). Os autores observaram que a variação de pH não afetou significativamente a capacidade do sistema de formar espumas, justificando que a mesma depende da taxa de difusão do surfactante até a superfície, a qual não varia com o pH. Por outro lado, houve clara variação da estabilidade das espumas com alteração do pH ( $5 > 3 > 2 \gg 8 \approx 10$ ), onde aquela em que  $\alpha$  se aproxima de 0,5 apresentou maior estabilidade, seguida pela forma catiônica pura e das espumas formadas pela forma zwitteriônica (pH 8 e 10), as quais colapsam significativamente mais rápido. Esta evidência está diretamente relacionada à capacidade de formação de ligação de hidrogênio de  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  nos pHs onde foram observadas maiores estabilidades das espumas, indicando que essas interações são capazes de proporcionar uma persistência adicional do filme interfacial. Os autores ainda correlacionaram a estabilidade da espuma com a taxa de drenagem representada pelo gráfico de decaimento da fração de líquido na espuma ( $\epsilon$ ) no tempo (Figura 12), que ocorre mais rápido nos pHs mais elevados. Concluíram então que os filmes interfaciais das espumas geradas com pHs 8 e 10 são menos rígidos e elásticos se comparados às espumas obtidas nos pHs 2, 3 e 5, corroborando a hipótese de maior estabilidade interfacial.

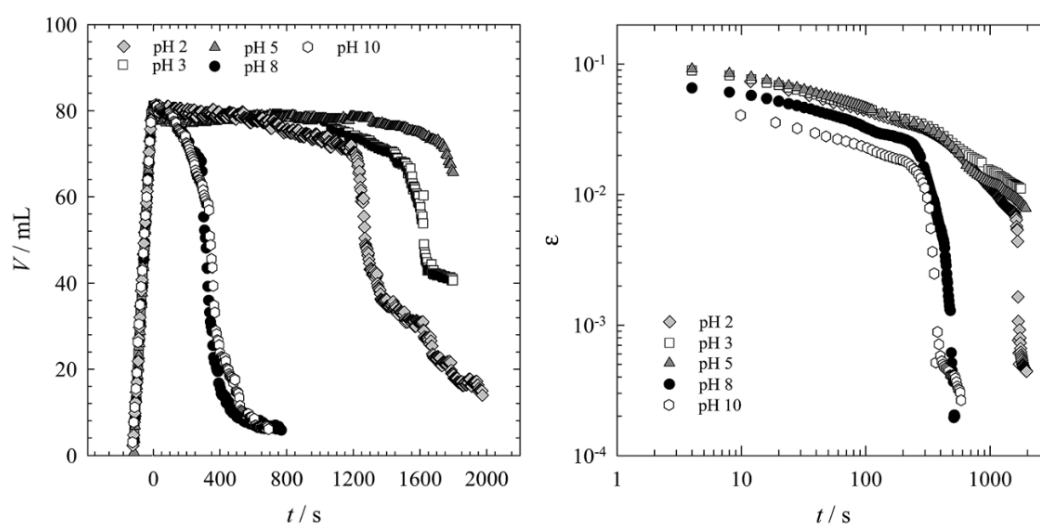


Figura 12: Evolução do volume,  $V$ , de espuma no tempo (esquerda) e da fração de líquido,  $\epsilon$ , (direita) em cinco diferentes pHs a uma vazão de 50 mL/min. Fonte: Schellmann et al. (2015)

Além dos estudos mencionados com o  $\text{C}_{12}\text{DAO}$ , existem alguns trabalhos envolvendo outro membro da família de óxidos de amina, de cadeia mais longa ( $\text{C}_{14}\text{DAO}$ ). Maeda e seu grupo observaram os efeitos da protonação na molécula de  $\text{C}_{14}\text{DAO}$  com a variação do pH em soluções salinas ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl), nas



quais foram obtidos comportamentos semelhantes ao C<sub>12</sub>DAO (MAEDA et al., 2000). Contudo, os autores observaram a capacidade do C<sub>14</sub>DAO em apresentar soluções altamente viscosas quando  $\text{pH} \approx \text{pK}_a$  ( $\alpha = 0,5$ ), o que atribuíram à formação de micelas gigantes causada pela redução da área da cabeça polar do C<sub>14</sub>DAO devido à formação das ligações de hidrogênio entre as cabeças polares das espécies em equilíbrio. Posteriormente, Maeda e colaboradores observaram que essas soluções são duas ordens de grandeza mais viscosas do que aquelas observadas nas condições de  $\alpha = 0$  e 1, ou seja quando apenas um tipo de espécie está presente (MAEDA et al., 2001). Através de micrografias obtidas por criomicroscopia eletrônica, os autores constataram a presença de micelas gigantes nas 3 condições citadas (Figura 13). No entanto, aquelas observadas quando  $\alpha = 0$  (Figura 13 - a) são muito menores quando comparadas às formadas no pH em que  $\alpha = 50\%$  (Figura 13 - b). Surpreendentemente, devido ao contraste de viscosidade, os autores também observaram a formação de micelas alongadas quando a molécula está na sua forma catiônica ( $\alpha = 100\%$ ) (Figura 13 - c) mas sugerem que ocorre a quebra rápida dessas micelas devido às propriedades dinâmicas.

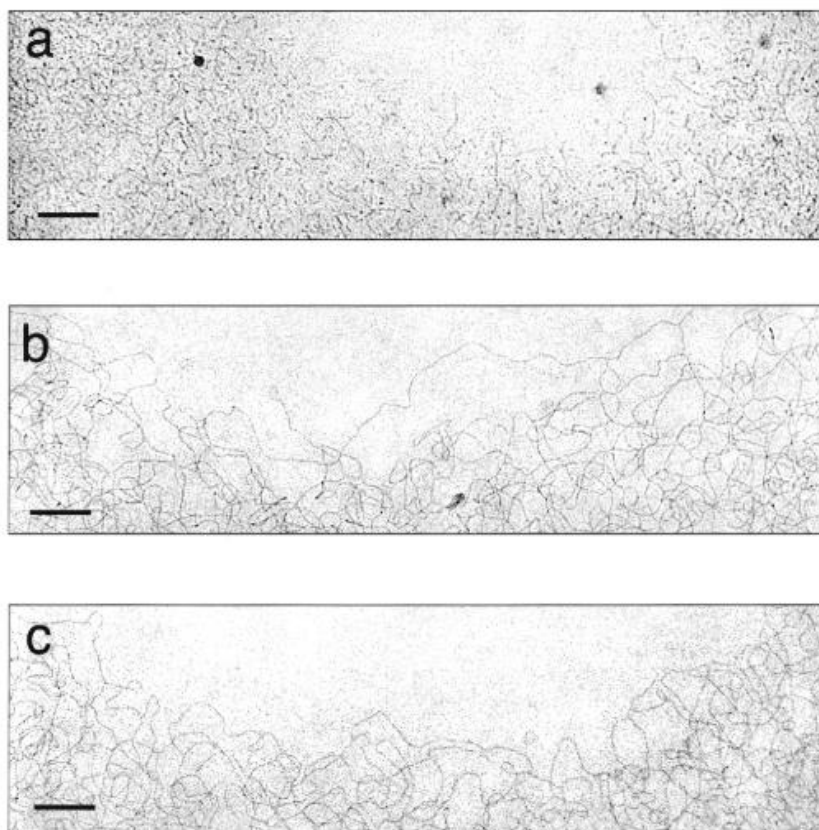


Figura 13: Micrografia eletrônica de transmissão criogênica em soluções de  $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$   $\text{C}_{14}\text{DAO}$  em  $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$ . (A)  $\alpha = 0\%$ , (B)  $\alpha = 50\%$  e (C)  $\alpha = 100\%$ . Fonte: Maeda et al. (2001).

Apesar dos muitos estudos realizados para entender as estruturas em solução deste surfactante e sua relação com a viscosidade do meio, não foram realizados estudos específicos para seu uso na estabilização de espumas. Em sentido geral, também não existem relatos sobre o uso destes surfactantes da família de óxidos de amina na formação de espumas com  $\text{CO}_2$  em condições de alta salinidade, onde a formação e estabilidade das espumas se encontra geralmente comprometida. Por isso, a proposta de pesquisa apresentada no presente trabalho envolve o uso de diferentes óxidos de amina para a formação e estabilização de espumas de  $\text{CO}_2$ , estudando seu desempenho em um meio altamente salino típico dos fluídos de injeção nos métodos de EOR.

### 3. Materiais e Métodos

Este capítulo irá tratar sobre os materiais e métodos utilizados neste trabalho, apontando reagentes, equipamentos e metodologias adotadas em todas as etapas do estudo, indicando parâmetros de ajuste, configuração e monitoramento para mimetização e reprodução futura dos resultados que serão apresentados posteriormente.

#### 3.1. Reagentes

Os tensoativos utilizados nesse trabalho foram os surfactantes óxido de dodecildimetilamina 30 %m/m ( $C_{12}$ DAO, Sigma-Aldrich) e o brometo de dodeciltrimetilamonio ( $C_{12}$ TAB, Fluka), e os produtos comerciais Ammonyx DO ( $C_{10}$ DAO, Stepan) e Ammonyx MO ( $C_{14}$ DAO, Stepan), que têm como produtos ativos óxidos de amina de diferentes cadeias alquila. A Tabela 3 apresenta algumas propriedades dos surfactantes. Nos ensaios com ajuste de pH, foi utilizado HCl 37,5 % (Sigma-Aldrich). O gás utilizado nos ensaios envolvendo espumas foi o  $CO_2$  (Linde gases) com pureza de 99,5%. Todos os produtos foram utilizados como recebidos e sem purificação.

Tabela 3: Surfactantes utilizados e suas características

Surfactante	Sigla	Princípio ativo	Fórmula molecular	Pureza (%m/m)	Fonte
Óxido de dodecil-dimetilamina	C <sub>12</sub> DAO	Óxido de dodecil-dimetilamina	C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> NO	30	Sigma
Ammonyx DO	C <sub>10</sub> DAO	Óxido de decil-dimetilamina	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> NO	32,5	Stepan
Ammonyx MO	C <sub>14</sub> DAO	Óxido de tetradecil-dimetilamina	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> NO	30	Stepan
Brometo de dodecil-trimetilamonio	C <sub>12</sub> TAB	Brometo de dodecil-trimetilamonio	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN	98	Fluka

A salmoura utilizada no ensaio foi preparada no laboratório, com base na composição da água do mar dessulfatada (DSW) utilizada em técnicas de WAG em poços de petróleo do Pré-sal (Tabela 4). Os sais utilizados foram NaCl, CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaHCO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich).

Tabela 4: Composição da água do mar dessulfatada (DSW) sintetizada em laboratório.

Íon	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	Sal
Na <sup>+</sup>	22016	NaCl
Ca <sup>2+</sup>	264	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O
Mg <sup>2+</sup>	302	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O
K <sup>+</sup>	786	KCl
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	78	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Cl <sup>-</sup>	35873	NaCl, CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O, MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O e KCl
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	72	NaHCO <sub>3</sub>

### 3.2. Grau de Protonação

O valores do grau de protonação ( $\alpha$ ) das moléculas de óxido de amina em concentração acima da *cmc* foram obtidos em triplicata a partir dos dados da titulação ácido-base de uma solução de surfactante com 0,1 mol.L<sup>-1</sup> HCl em água deionizada (DW) e em salmoura (DSW) a temperatura ambiente, a fim de entender

o efeito do pH no sistema em ambos os ambientes. Para isso, foi utilizado o titulador automático Mettler Toledo T9 e as soluções de ácido foram previamente padronizadas com tetraborato de sódio decahidratado (Sigma-Aldrich).

Os dados de  $pK_a$  foram obtidos graficamente, a partir do valor de pH na metade do volume do ponto de equivalência dos dados de pH vs. Volume HCl (Figuras 37,38, 39 e 40 – a – apêndice). Para isso, foram avaliados o ponto mínimo da primeira derivada (Figuras 37,38, 39 e 40 - b – apêndice) e a interseção do eixo x do gráfico da segunda derivada (Figuras 37,38, 39 e 40 – c – apêndice) para a obtenção deste ponto.

A partir do  $K_a$  (constante de ionização da espécie protonada), foi obtido o grau de protonação ( $\alpha$ ), definido como a fração de moléculas de surfactante protonadas ( $C_xDAOH^+$ ) em função do pH, pela equação 8, deduzida a partir de uma reação entre uma base fraca (surfactante) e um ácido forte (HCl) considerando que  $K_w = K_a \cdot K_b$ .

$$\alpha = \frac{C_xDAOH^+}{C_xDAOH^+ + C_xDAO} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad (8)$$

### 3.3. Formação de Espumas

Para a análise das espumas, foi utilizado o equipamento *Dynamic Foam Analyzer 100* (DFA 100) da Kruss. A Figura 14 apresenta o esquema de funcionamento pelo qual são obtidos os dados de altura da espuma e do líquido, através da utilização de um sensor luminescente que detecta a luz emitida por um painel de LED. A luz espalhada pela espuma não chega ao detector, chegando apenas as intensidades transmitidas nas regiões que não tem espuma, ou seja, nas regiões de líquido (abaixo da espuma) e de ar (acima da espuma).

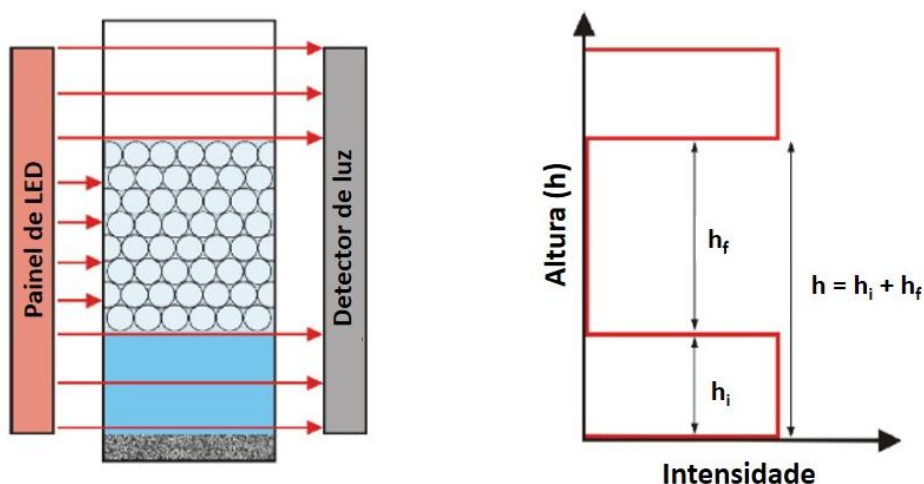


Figura 14: Princípio de funcionamento do DFA 100 por espalhamento de luz. Fonte: Kruss (2018)

Os ensaios foram feitos em duplicata. A altura da espuma foi medida usando uma luz de 469 nm de comprimento de onda com luminosidade de 20%. O gás ( $\text{CO}_2$ ) foi borbulhado em 50 mL de solução de surfactante até completar 200 mm de altura total na coluna. Todas as determinações foram realizadas a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ).

A distribuição de tamanho das bolhas foi determinada usando o *Foam Structure Module* do DFA (gentilmente cedido por Láctea-Kruss), com uma câmera capaz de obter 2 quadros por segundo (qps) a  $1280 \times 1024$  pixels, na qual o diâmetro da bolha detectável mínima é de  $50 \mu\text{m}$ . A câmera foi posicionada em uma altura de 100 mm da coluna.

O parâmetro de raio médio de Sauter ( $R_{32}$ ), que é a área total da superfície por unidade de volume da espuma, foi calculado pelo software da Kruss através da Eq. 9, utilizando a razão das somatórias dos diâmetros das bolhas ( $R_i$ ).

$$R_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n R_i^3}{\sum_{i=1}^n R_i^2} \quad (9)$$

### 3.4. Medida de pH

Para determinar os valores de pH em solução antes e depois dos ensaios de formação de espumas de  $\text{CO}_2$ , foi utilizado o pHmetro/conduvímetero modelo 914 (Metrohm). O equipamento foi calibrado com soluções padrão em pH 7, 4 e 10.

### 3.5. Viscosidade

As viscosidades no repouso ( $\eta_0$ ) das soluções com surfactantes foram obtidas a partir de curvas de fluxo de soluções a 0,01 %m/m, 0,1 %m/m, 0,3 %m/m, 0,5 %m/m, 0,7 %m/m e 1,0 %m/m, antes e depois da dispersão do CO<sub>2</sub>. A temperatura foi controlada em 25°C através de um sistema externo de banho com precisão de 0,1°C. Os experimentos foram realizados em duplicatas com soluções independentes.

Para as medidas, foi utilizado o reômetro HAAKE MARS 60 equipado com uma célula de gap duplo (volume: 3 mL; gap: 4 mm). A amostra foi cuidadosamente colocada no equipamento e deixada repousar por 10 min para atingir o equilíbrio antes do início da medição. As curvas de fluxo foram obtidas em uma taxa de cisalhamento de 1 a 100 s<sup>-1</sup>.

## 4. Resultados e Discussão

Este capítulo descreve e discute os resultados obtidos, começando pelo estudo do efeito do gás ( $\text{CO}_2$ ) no equilíbrio ácido-base do surfactante zwitteriônico do óxido de dodecildimetilamina ( $\text{C}_{12}\text{DAO}$ ). A seguir, foram apresentados os resultados de espumabilidade e estabilidade de espumas de  $\text{CO}_2$  utilizando soluções aquosas de  $\text{C}_{12}\text{DAO}$ , em água destilada e em presença de sais monovalentes e bivalentes. Estes resultados foram comparados com as espumas formadas usando um surfactante catiônico de igual comprimento de cadeia carbônica ( $\text{C}_{12}\text{TAB}$ ). Por último, será apresentado um estudo da influência do comprimento de cadeia carbônica do surfactante na estabilidade das espumas de  $\text{CO}_2$  em meio salino utilizando óxidos de amina contendo 10, 12 e 14 átomos de carbono na cauda hidrofóbica ( $\text{C}_{10}\text{DAO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  e  $\text{C}_{14}\text{DAO}$ ), assim como a importância da formação de agregados de surfactante na estabilização das espumas de  $\text{CO}_2$ .

### 4.1. Efeito do $\text{CO}_2$ no equilíbrio ácido-base do $\text{C}_{12}\text{DAO}$

O  $\text{CO}_2$  é atualmente o gás mais utilizado nos métodos de recuperação de petróleo do Pré-sal brasileiro, devido sua presença em altos teores (3-12%) no reservatório (REGINA et al., 2016). Porém, a alta solubilidade do  $\text{CO}_2$  em meio aquoso aumenta a acidez dos fluidos de injeção devido ao aumento dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  (Eq. 5), podendo comprometer o desempenho dos produtos químicos dissolvidos.

Nesse contexto, foi necessário estudar inicialmente o efeito da diminuição do pH devido à presença de  $\text{CO}_2$  dissolvido em meio aquoso no equilíbrio das espécies ácido-base do surfactante zwitteriônico objeto de estudo nesta dissertação. Os óxidos de amina são surfactantes que apresentam resposta ao pH do meio, comportando-se como uma base fraca em solução aquosa, segundo o equilíbrio químico representada na equação 6.

Portanto, um aumento do  $\text{CO}_2$  dissolvido no meio diminui a quantidade de íons hidroxila e o equilíbrio se desloca favorecendo a formação da espécie catiônica do surfactante. Quando o pH do meio é igual ao  $\text{pK}_a$  do  $\text{C}_{12}\text{DAO}$ , o grau de protonação ( $\alpha$ ) corresponde a 50%, e o surfactante se comporta como um surfactante misto, coexistindo moléculas catiônicas e zwitteriônicas em igual



proporção. Nessa condição, a monocamada interfacial de Gibbs é mais compacta (moléculas de surfactantes estão mais próximas na interface) e a *cmc* é alcançada a valores menores, devido ao aumento das forças atrativas entre as moléculas de surfactante, em particular através de ligações de hidrogênio (MAEDA, et. al., 1995). Ambas as condições são favoráveis para a formação de espuma líquidas, podendo impactar tanto a espumabilidade quanto a estabilidade das mesmas.

O primeiro estudo foi a determinação do  $pK_a$  do  $C_{12}DAO$  (1,0 %m/m) em água deionizada e um meio aquoso de alta salinidade (DSW). A concentração de 1,0 %m/m foi selecionada por ser um valor típico nas formulações para EOR e por estar acima da *cmc* do surfactante (IMAISHI et al., 1998; MAEDA et al., 1995).

As curvas da titulação ácido-base mostraram que em presença de sais a protonação ocorre a valores maiores de pH, comparado aos valores em DW (Figuras 37 e 38 - anexo). O  $pK_a$  encontrado para o sistema em DSW foi maior que o encontrado para o sistema em DW (5,38 e 4,06, respectivamente), devido ao efeito do aumento da força iônica no equilíbrio de protonação (Tabela 5). A presença de sais inorgânicos na solução aquosa diminui a solvatação do surfactante pela água, favorecendo a protonação a menores concentrações de  $H_3O^+$  (valores de pH mais altos). Estes resultados são compatíveis com os valores encontrados na literatura, que também relatam um aumento do  $pK_a$  dos óxidos de amina com o aumento da salinidade do meio.

Tabela 5: Valores de  $pK_a$  do surfactante  $C_{12}DAO$  (1,0 %m/m) obtidos por meio da titulação com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> em DW e DSW. Valores da literatura (DW, 0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaCl e 0,2 mol.L<sup>-1</sup> NaCl) foram incluídos a modo de comparação.

	DW	DW	0,1 mol.L <sup>-1</sup>	0,2 mol.L <sup>-1</sup>	DSW (0,5 mol.L <sup>-1</sup>
			NaCl	NaCl	NaCl)
<b><math>pK_a</math></b>	4,06	3,87*	4,75**	4,96**	5,38

\*(IMAISHI et al., 1998) \*\* (KAIMOTO et al., 1994)

A partir das curvas de titulação potenciométrica foi também possível obter o grau de protonação do  $C_{12}DAO$  em função do pH do meio (Eq. 8), para os dois meios estudados (DW e em DSW) (Figura 15). Como pode ser observado na figura, a presença de sais desloca o equilíbrio de protonação para valores maiores de pH e, por conseguinte, para um mesmo valor de pH a proporção da espécie catiônica do surfactante é maior no meio salino (DSW). Isso ocorre porque a energia livre de Gibbs para o processo de protonação é mais espontâneo na água

com sal. É possível protonar a molécula de surfactante em DSW em menores concentrações de  $H^+$ .

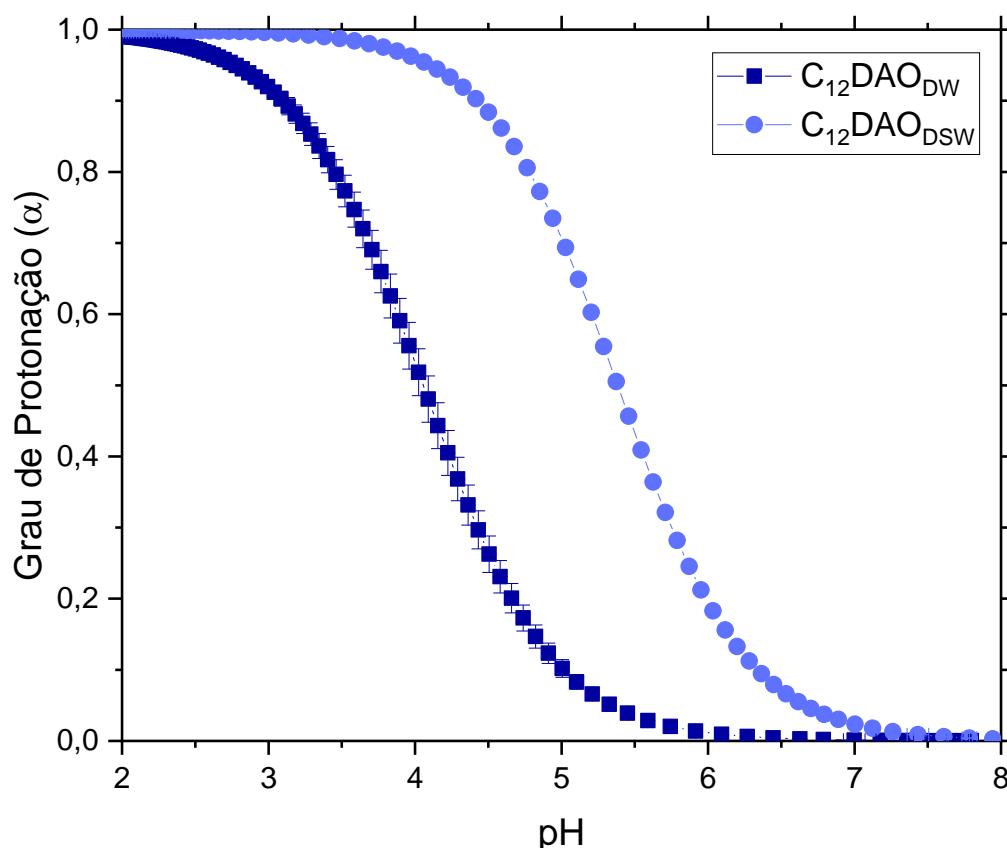


Figura 15: Grau de Protonação ( $\alpha$ ) do surfactante  $C_{12}DAO$  (1,0 %m/m) em função do pH do meio

Os resultados obtidos de  $pK_a$  e grau de protonação permitiram fazer uma análise preliminar das espécies do surfactante que poderiam estar presentes no filme interfacial, contribuindo na estabilidade das espumas formadas nas condições estudadas (Figura 16). Em meio básico ( $pH > pK_a$ ), haverá um predomínio da espécie neutra ( $C_{12}DA^+O^-$ ). Em meio ácido ( $pH < pK_a$ ), a espécie predominante será a espécie protonada ( $C_{12}DA^+OH$ ), e neste caso pode ocorrer a formação de ligações de hidrogênio através dos grupos hidroxila mas haverá também uma alta repulsão entre as cabeças carregadas positivamente. Quando o pH do meio atinge um valor próximo do  $pK_a$  do surfactante, ambas as espécies estarão presentes no filme interfacial, podendo formar o máximo de ligações de hidrogênio e mantendo uma carga positiva.

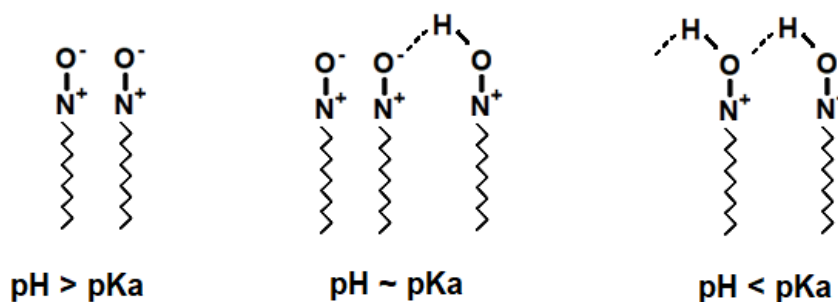


Figura 16: Esquema das interações entre as espécies do surfactante dependendo da relação entre o  $\text{pK}_a$  e o  $\text{pH}$  do meio

Considerando esta análise, foram obtidos experimentalmente os valores de  $\text{pH}$  nas soluções aquosas do surfactante  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  (1,0 %m/m) em DW e em DSW, antes e depois de borbulhar  $\text{CO}_2$  (Tabela 6). Como pode ser observado, o  $\text{pH}$  inicial (antes de dispersar o  $\text{CO}_2$  para a geração de espuma) tem valores acima de 7, característicos de bases fracas como os óxidos de amina. A presença do  $\text{CO}_2$  no meio reduz esses valores para  $\text{pH}$  mais ácidos (5,6 - 5,8), devido ao deslocamento do equilíbrio e à formação de um tampão entre o surfactante e o íon hidrogenocarbonato, mantendo o equilíbrio na mesma faixa de  $\text{pH}$  independente da salinidade no meio.

Tabela 6: Valores do  $\text{pH}$  da solução de  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  (1,0 %m/m) antes e após a dispersão de  $\text{CO}_2$  gasoso em solução, e do grau de protonação ( $\alpha$ ) após  $\text{CO}_2$ , a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ )

	$\text{pH}$ (inicial)	$\text{pH}$ (+ $\text{CO}_2$ )	$\alpha_{\text{CO}_2}$ (%)
$\text{C}_{12}\text{DAO}_{\text{DW}}$	7,46	5,57	3,2
$\text{C}_{12}\text{DAO}_{\text{DSW}}$	8,13	5,83	26

Embora o  $\text{pH}$  final em ambos os casos seja semelhante, o grau de protonação do surfactante em ambiente salino é maior, devido à maior proximidade ao valor do  $\text{pK}_a$  (5,38). Portanto, a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre as duas espécies do surfactante em valores de  $\text{pH}$  próximos ao  $\text{pK}_a$  sugere que a presença de  $\text{H}^+$  no meio devido à solubilidade do  $\text{CO}_2$  no meio aquoso (Eq. 5) poderia contribuir a uma maior estabilidade das espumas formadas. Resultados da literatura sobre a formação de espumas usando  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  em  $\text{NaCl}$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e  $\text{N}_2$  como gás mostraram que o melhor desempenho do surfactante acontece no  $\text{pH}$  5, o qual é próximo do valor do  $\text{pK}_a$  nessas condições (SCHELLMANN et al., 2015). Por outro lado, devemos também considerar que a presença de cargas positivas em excesso no filme interfacial

contribui com um aumento na repulsão entre as bolhas, retardando a coalescência das mesmas, razão pela qual os surfactantes iônicos possuem um melhor desempenho na obtenção de espumas estáveis.

Tendo em conta estes dois aspectos, foi realizado um estudo para avaliar o uso do C<sub>12</sub>DAO na obtenção de espumas estáveis usando CO<sub>2</sub> como gás em ausência e em presença de sais.

#### **4.2. Formação e estabilidade de espumas de CO<sub>2</sub> em soluções aquosas de óxido de dodecildimetilamina (C<sub>12</sub>DAO)**

A obtenção de espumas estáveis usando CO<sub>2</sub> como gás é de grande relevância em diversos processos industriais, pois a alta solubilidade intrínseca do gás na fase aquosa reduz a estabilidade da espuma através do mecanismo de amadurecimento de Ostwald. No caso do uso potencial das espumas de CO<sub>2</sub> na recuperação de petróleo nos reservatórios carbonáticos do Pré-sal, a presença de sais na fase aquosa contínua da dispersão também pode afetar os mecanismos de desestabilização da espuma, sendo que estes fluidos geralmente são formulados utilizando água do mar dessulfatada a fim de evitar a precipitação de sais formados por íons bivalentes.

A formação e a estabilidade das espumas do C<sub>12</sub>DAO foram testadas usando uma concentração de surfactante de 1,0 %m/m, em temperatura ambiente (25°C) e utilizando CO<sub>2</sub> como fase gasosa a uma vazão de 0,5 L.min<sup>-1</sup>, determinada a partir de um estudo de vazão com o mesmo surfactante (Figuras 41 e 42 – apêndice), por 10 min. As formulações foram preparadas usando água deionizada (DW) e salmoura (DSW). Os resultados obtidos mostram que, de forma geral, o volume de espuma apresenta um decaimento exponencial ao longo do tempo, sendo este comportamento o mesmo para ambos sistemas (com e sem sal) durante os primeiros 60 s do ensaio (Figura 17). Nesta fase inicial, a diminuição do volume de espuma está associada à drenagem do líquido como mecanismo inicial de desestabilização da espuma, ocorrendo a transição de uma espuma molhada para uma espuma seca. Depois desta fase inicial, as bolhas de gás encontram-se mais próximas umas das outras e a repulsão entre as mesmas é o mecanismo fundamental para evitar a coalescência. Como pode ser observado, para tempos maiores, a salinidade do meio passa a ser mais relevante devido ao efeito na redução da dupla camada elétrica, pelo qual a espuma contendo sais sofre um decaimento mais rápido.

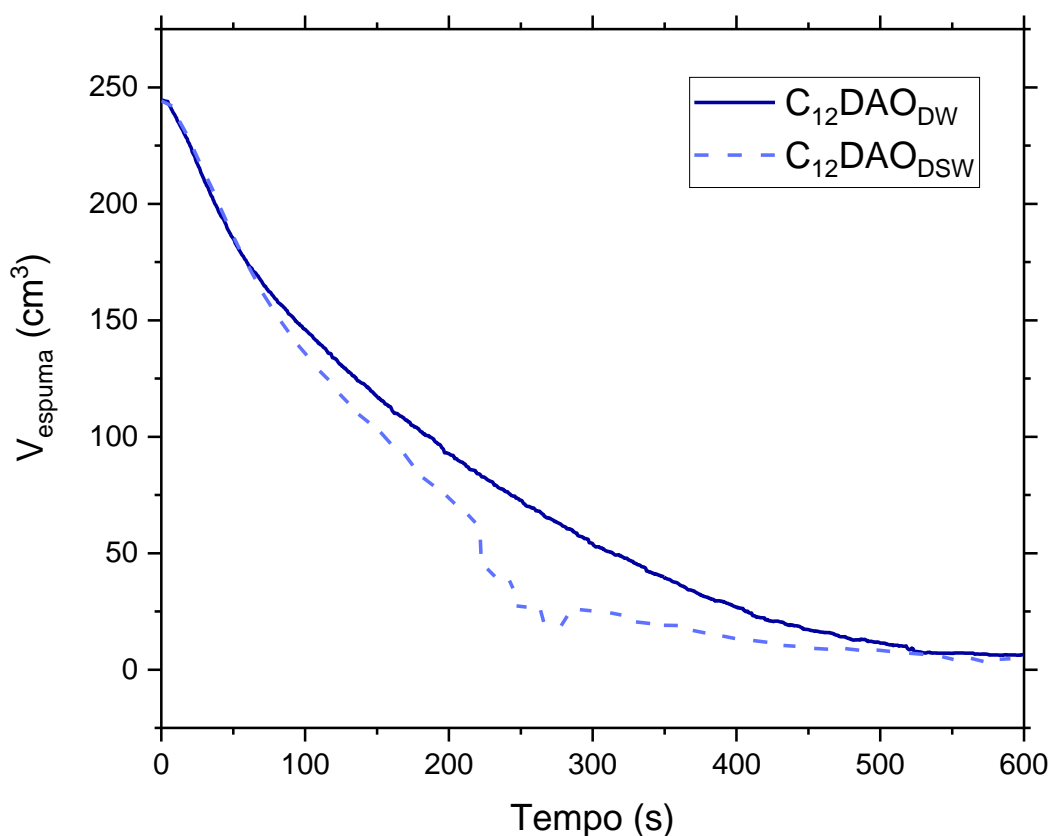


Figura 17: Variação do volume de espuma em função do tempo para as espumas formadas com  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  1,0 %m/m em diferentes condições de salinidade (DW e DSW), pela injeção de  $\text{CO}_2$  até 200 mm de altura total da coluna e a  $25^\circ\text{C}$ .

Para melhor compreensão do comportamento das espumas obtidas e o efeito da salinidade do meio, foram determinados os dois parâmetros mais comumente usados na avaliação da espumabilidade e a estabilidade de espumas, sendo eles o volume de gás utilizado ( $V_{\text{gás}}$ ) para uma altura fixa da coluna de espuma e a meia-vida ( $t_{1/2}$ ), que representa o tempo necessário para a espuma reduzir a altura inicial à metade. A Tabela 7 apresenta os resultados destes parâmetros para as espumas de  $\text{CO}_2$  formadas com soluções aquosas de  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  em água deionizada e em água salina.

Tabela 7: Parâmetros de espumabilidade ( $V_{\text{gás}}$ ) e estabilidade ( $t_{1/2}$ ) de espumas formadas com solução aquosa de  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  1,0 %m/m em diferentes salinidades (DW e DSW) formadas pela injeção de  $\text{CO}_2$  até 200 mm de altura total da coluna.

	$V_{\text{gás}} (\text{cm}^3)$	$t_{1/2} (\text{s})$
$\text{C}_{12}\text{DAO}_{\text{DW}}$	$462 \pm 1$	$143 \pm 11$
$\text{C}_{12}\text{DAO}_{\text{DSW}}$	$471 \pm 3$	$120 \pm 1$

Observa-se que a espumabilidade foi levemente maior (~2%) em DW que em DSW, pois uma menor quantidade de gás foi necessária para alcançar um volume fixo de coluna. Esse efeito poderia estar relacionado com a ação dos sais na redução da DCE, porém não é muito acentuado porque a presença de sal também diminui a *cmc*, o que faz com que haja mais surfactante disponível no meio aquoso, favorecendo a espumabilidade.

A estabilidade das espumas também foi maior em DW que em DSW, mas neste caso a diferença foi de 10%. Pode-se observar que a diminuição da espessura da DCE em presença de sais, o que faz com que as bolhas fiquem mais próximas o que leva a uma coalescência mais rápida, tem um efeito maior na estabilidade da espuma; porém, uma análise mais completa deve levar em consideração também a influência do CO<sub>2</sub> na estabilidade das bolhas ao longo do tempo. Para isso, foram estudados em maior detalhe o papel dos mecanismos de desestabilização.

#### **4.2.1. Efeito dos mecanismos de desestabilização das espumas**

A compreensão do papel dos mecanismos que influenciam a perda da estabilidade das espumas está correlacionada com o estudo dos fenômenos físico-químicos envolvidos: a drenagem gravitacional e a sucção capilar, que causam o afinamento do filme interfacial e estão relacionados à elasticidade do filme, e a difusão gasosa e o envelhecimento de Ostwald ligados ao aumento do diâmetro das bolhas. Desde o ponto de vista prático, os primeiros dois mecanismos foram estudados através do acúmulo de líquido drenado, enquanto os dois últimos foram avaliados pelo crescimento das bolhas, usando uma câmera nos ensaios de formação de espuma que permitiu obter a distribuição do tamanho das bolhas.

Na Figura 18 são apresentados os dados de volume de líquido no fundo da coluna ao longo do ensaio. Pode-se observar que o aumento do volume de líquido é mais rápido na espuma formulada com DW do que em presença de sais (DSW). Este comportamento contrasta com os resultados obtidos para o decaimento do volume de espuma (Figura 17), onde durante os primeiros 60 s não foi observada uma diferença no perfil das formulações, enquanto para o mesmo tempo do experimento, observa-se uma diminuição de ~20% do volume de líquido drenado em presença de sais. Isto sugere que embora a drenagem seja mais rápida em água deionizada, a espuma seca formada é capaz de manter a integridade das

bolhas durante o período inicial (60 s) de decaimento, possivelmente devido a uma maior estabilidade da DCE em ausência de sais.

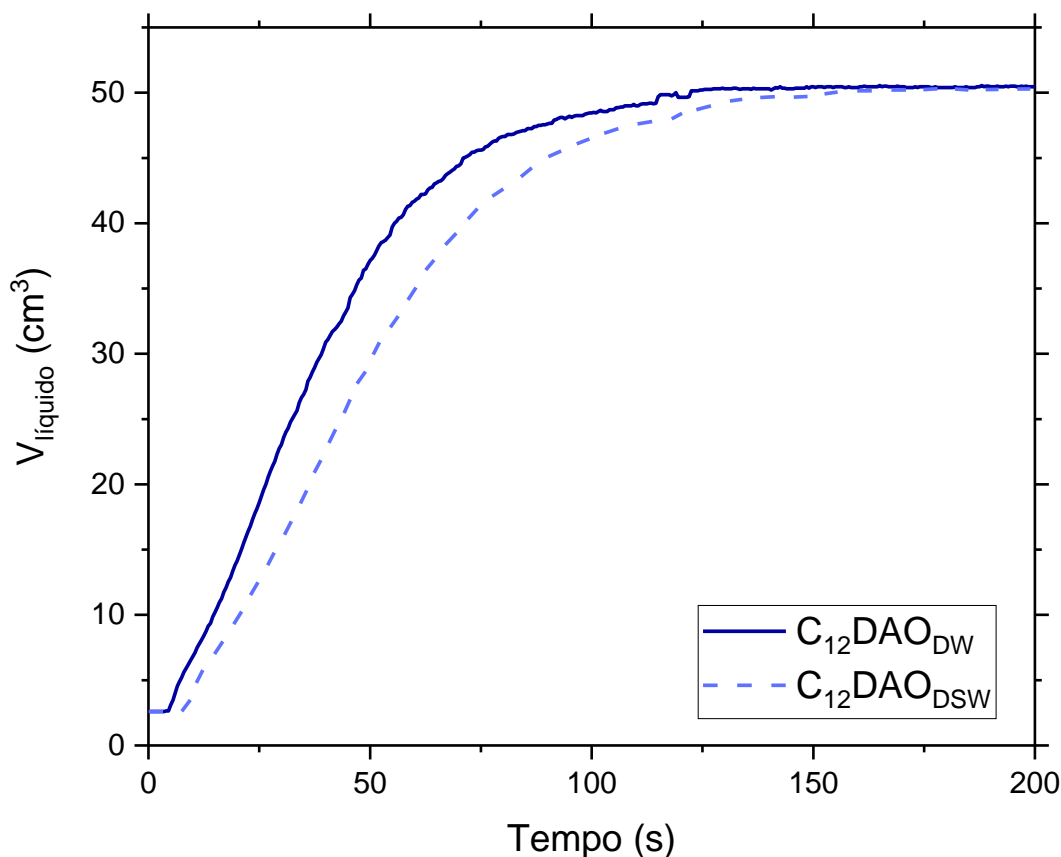


Figura 18: Variação do volume de líquido em função do tempo para as espumas formadas com  $C_{12}\text{DAO}$  1,0 %m/m em diferentes condições de salinidade (DW e DSW), pela injeção de  $\text{CO}_2$  até 200 mm de altura total da coluna e a  $25^\circ\text{C}$ .

O outro efeito associado à desestabilização das espumas, em particular às espumas de  $\text{CO}_2$ , está relacionado com o envelhecimento de Ostwald. Este fenômeno tem uma origem termodinâmica, devido à diferença de pressão interna entre as bolhas, mas mediada por fatores cinéticos relacionados à difusão do gás através do filme interfacial e do líquido na espuma. O acompanhamento qualitativo deste processo foi realizado utilizando imagens da câmera do equipamento a diferentes tempos de decaimento das espumas. A Figura 19 apresenta as imagens obtidas no intervalo de tempo compreendido entre o final da formação da espuma ( $t = 0$  s) e até os 100 s de duração do experimento. Como pode ser apreciado, desde o início as bolhas da espuma com DSW foram levemente maiores do que com DW, porém o crescimento das mesmas no tempo foi gradual e sem muita polidispersão. A partir de um tempo entre 50 s e 75 s, observa-se um

aumento na polidispersão das bolhas, mais acentuado no caso da formulação com DSW.

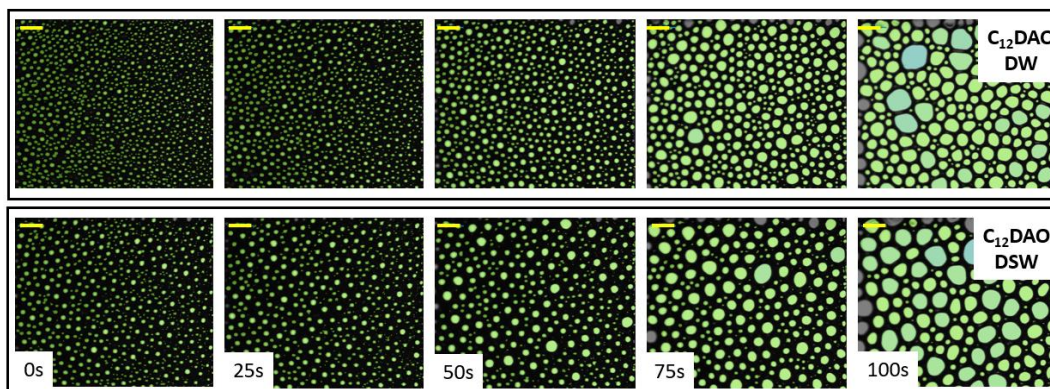


Figura 19: Estrutura e distribuição das bolhas formadas pela dispersão de  $\text{CO}_2$  em soluções de  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  1,0 %m/m, em DW e DSW, em diferentes tempos após cessada a dispersão do gás a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ). A barra da escala (em amarelo) representa 2 mm.

Esse aumento na polidispersão do tamanho de bolhas na espuma faz com que o fenômeno de difusão ocorra mais rápido, uma vez que as bolhas começam a ter pressões internas diferentes devido à diferença mais marcada entre os raios de curvatura. O fenômeno é descrito pela equação de Young-Laplace (Eq. 4) onde  $\Delta p$  é a diferença de pressão entre o interior e o exterior da bolha,  $\gamma$  é a tensão superficial e  $r$  é o raio da bolha. Neste caso, as bolhas menores, com maiores pressões internas, vão desaparecer enquanto as maiores vão aumentar seu tamanho e, portanto, uma distribuição de tamanho de bolhas uniforme vai fazer com que o fenômeno de difusão do gás entre as bolhas da espuma seja atenuado.

Nas imagens obtidas da evolução das bolhas de espuma no tempo (Figura 19) pode ser apreciado também o efeito da drenagem mais lenta no ensaio com DSW, visto pela maior distância entre as bolhas. Este efeito vai dificultar e, portanto, retardar a difusão gasosa entre as bolhas, o que vai contribuir também com a diminuição do envelhecimento de Ostwald e, assim, aumentar a estabilidade da espuma.

Uma análise mais quantitativa deste fenômeno foi obtida através da determinação do raio médio de Sauter ( $R_{32}$ ), definido como o raio médio da superfície do volume da bolha onde  $R_i$  é o raio médio das bolhas de raio  $i$  (tamanho da bolha) no tempo ( $t$ ) calculado (Eq. 9). O coeficiente angular do gráfico da variação do  $R_{32}$  em função do tempo é inversamente proporcional ao tempo característico do processo de envelhecimento de Ostwald nas espumas (GOLEMANOV et al., 2008). A Figura 20 mostra o gráfico de  $R_{32}$  desde o tempo inicial (após a formação da espuma) até 150 s, usando as formulações do



surfactante  $C_{12}DAO$  em DW e DSW. (Após esse tempo máximo, não foi possível observar a imagem da espuma, pois a câmera estava posicionada no meio da coluna).

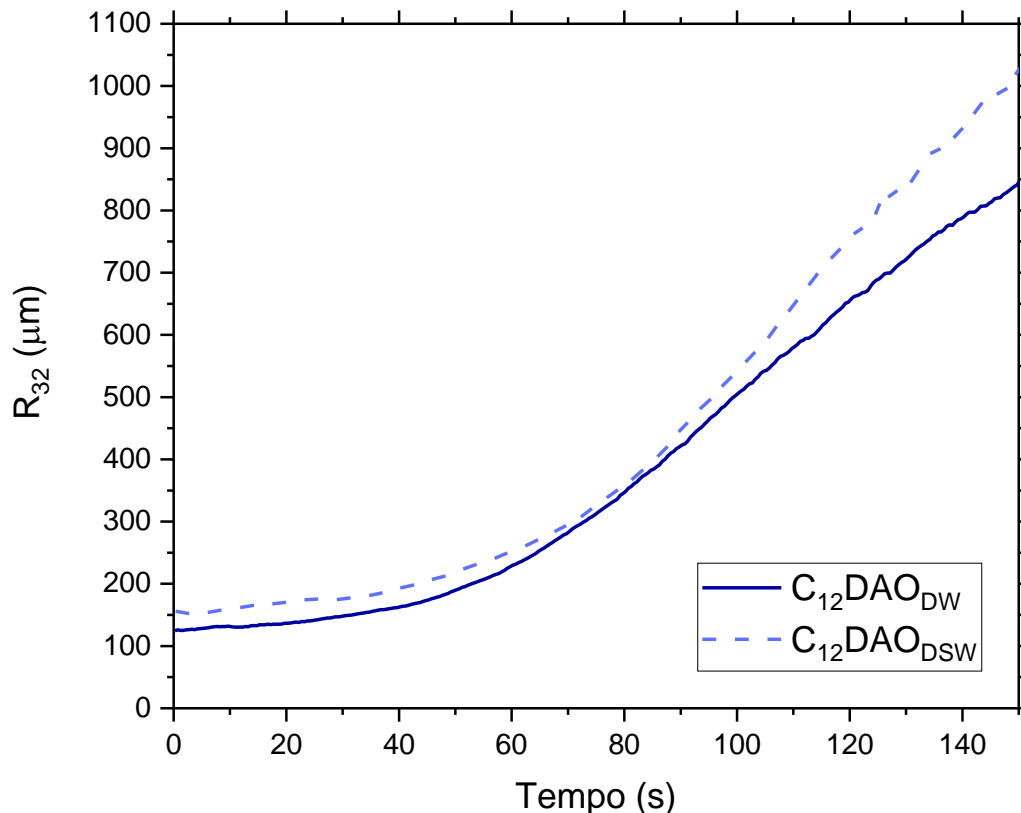


Figura 20: Raio médio de Sauter ( $R_{32}$ ) em função do tempo de espumas com  $C_{12}DAO$  1,0 %m/m em diferentes condições de salinidade (DW e DSW), formadas pela injeção de  $CO_2$  até 200 mm de altura total da coluna à 25°C.

Observa-se que a variação do raio médio segue a mesma tendência nas espumas formadas com ambas formulações, até aproximadamente os 70 s iniciais do ensaio. Depois desse tempo, o comportamento muda e a curva de DSW apresenta uma inclinação maior. Foi realizado um ajuste linear dos dados de  $R_{32}$  em função do tempo no intervalo entre 70 s e 150 s do experimento, comparando os resultados das duas formulações (Tabela 8). A análise deste ajuste permite constatar uma maior inclinação da reta (coeficiente angular,  $a$ ) no experimento em presença de sais, o qual está diretamente relacionado à velocidade com que ocorre o envelhecimento de Ostwald, indicando a influência deste fenômeno na desestabilização mais rápida da espuma em DSW, depois do período inicial de drenagem.

Tabela 8: Parâmetros do ajuste linear ( $y = ax + b$ ) obtida utilizando os dados de  $R_{32}$  vs tempo (Figura 21), no intervalo entre 70 s e 150 s.

$y = ax + b$			
	$a$	$b$	$R^2$
$C_{12}DAO_{DW}$	7,27	-227,9	0,9981
$C_{12}DAO_{DSW}$	9,56	-403,9	0,9981

Como conclusão parcial deste capítulo, podemos dizer que ainda quando a espumabilidade das soluções de  $C_{12}DAO$  não foi significativamente afetada pela presença de sais, o ambiente salino causou uma diminuição no tempo de meia-vida da espuma. Esta tendência observada na estabilidade pode ser interpretada considerando o menor tempo em que ocorre o fenômeno de amadurecimento de Ostwald em DSW, ou seja, um processo mais acelerado com um crescimento maior das bolhas e uma difusão mais rápida do gás através do meio aquoso, acelerando a coalescência.

#### 4.3. Comparação das espumas de $CO_2$ usando soluções aquosas de óxido de dodecildimetilamina ( $C_{12}DAO$ ) e de brometo de dodecilamônio ( $C_{12}TAB$ ) em ambiente salino

Analisando os resultados da seção 4.1, relacionados ao equilíbrio ácido-base do surfactante, uma conclusão foi que o aumento das espécies catiônicas devido à protonação do surfactante em presença de  $CO_2$ , que vai favorecer à formação das ligações de hidrogênio entre as moléculas, poderia contribuir com uma maior estabilidade frente à coalescência (aumento da repulsão entre as lamelas). Para avaliar melhor essa possibilidade, foi feito um estudo comparativo entre as espumas de  $CO_2$  em meio salino (DSW) usando o surfactante  $C_{12}DAO$  e as espumas formadas com o surfactante catiônico  $C_{12}TAB$ , o qual possui uma carga positiva permanente na cabeça hidrofílica, mantendo a mesma cauda hidrofóbica ( $C_{12}$ ).

A formação e a estabilidade das espumas do  $C_{12}DAO$  e  $C_{12}TAB$  foram testadas na concentração 1,0 %m/m, acima da *cmc* de ambos os surfactantes, e em temperatura ambiente (25°C), utilizando  $CO_2$  como fase gasosa a uma vazão de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$  (Figura 21). Como pode ser visto, a espuma formada com o surfactante catiônico apresentou um decaimento exponencial mais rápido, enquanto que a espuma formada pelo surfactante  $C_{12}DAO$  persistiu até os 300s do experimento.

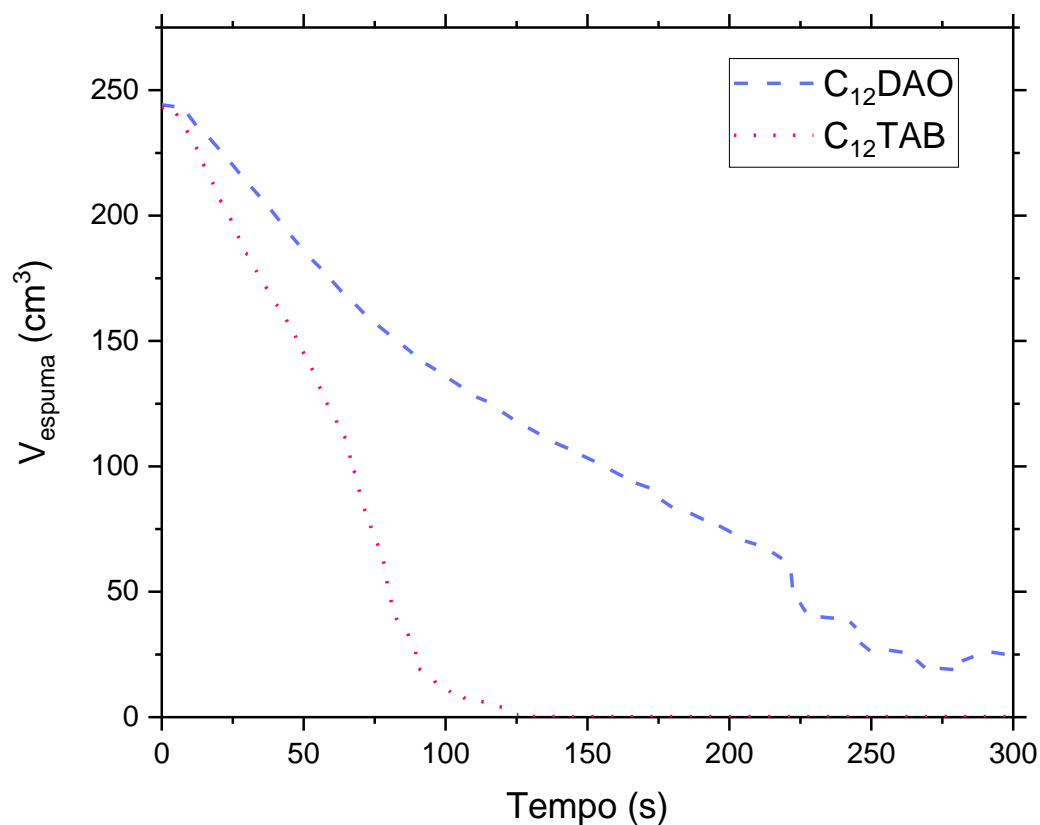


Figura 21: Variação do volume de espuma em função do tempo para as espumas formadas com diferentes surfactantes ( $\text{C}_{12}\text{DAO}$  e  $\text{C}_{12}\text{TAB}$ ) a 1,0 %m/m em DSW, pela injeção de  $\text{CO}_2$  até 200 mm de altura à 25°C

Analisando os parâmetros de espumabilidade e estabilidade, é possível observar que ambos os surfactantes apresentaram espumabilidade muito próximas (Tabela 9). Em contraste, a meia vida da espuma de  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  foi o dobro do apresentado pela espuma de  $\text{C}_{12}\text{TAB}$ , nas mesmas condições de salinidade.

Tabela 9: Parâmetros de espumabilidade ( $V_{\text{gás}}$ ) e estabilidade ( $t_{1/2}$ ) de espumas formadas com soluções aquosas de diferentes surfactantes ( $\text{C}_{12}\text{DAO}$  e  $\text{C}_{12}\text{TAB}$ ) 1.0 %m/m em DSW formadas pela injeção de  $\text{CO}_2$  até 200 mm de altura total da coluna à 25°C.

	$V_{\text{gás}} \text{ (cm}^3\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (s)}$
$\text{C}_{12}\text{DAO}_{\text{DSW}}$	$471 \pm 3$	$120 \pm 1$
$\text{C}_{12}\text{TAB}_{\text{DSW}}$	$458 \pm 6$	$60 \pm 1$

A análise detalhada dos mecanismos desestabilização das espumas confirmaram que a drenagem do líquido foi mais intensa com o surfactante  $\text{C}_{12}\text{TAB}$  (80 s), comparado com este processo para o  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  (140 s) (Figura 22).

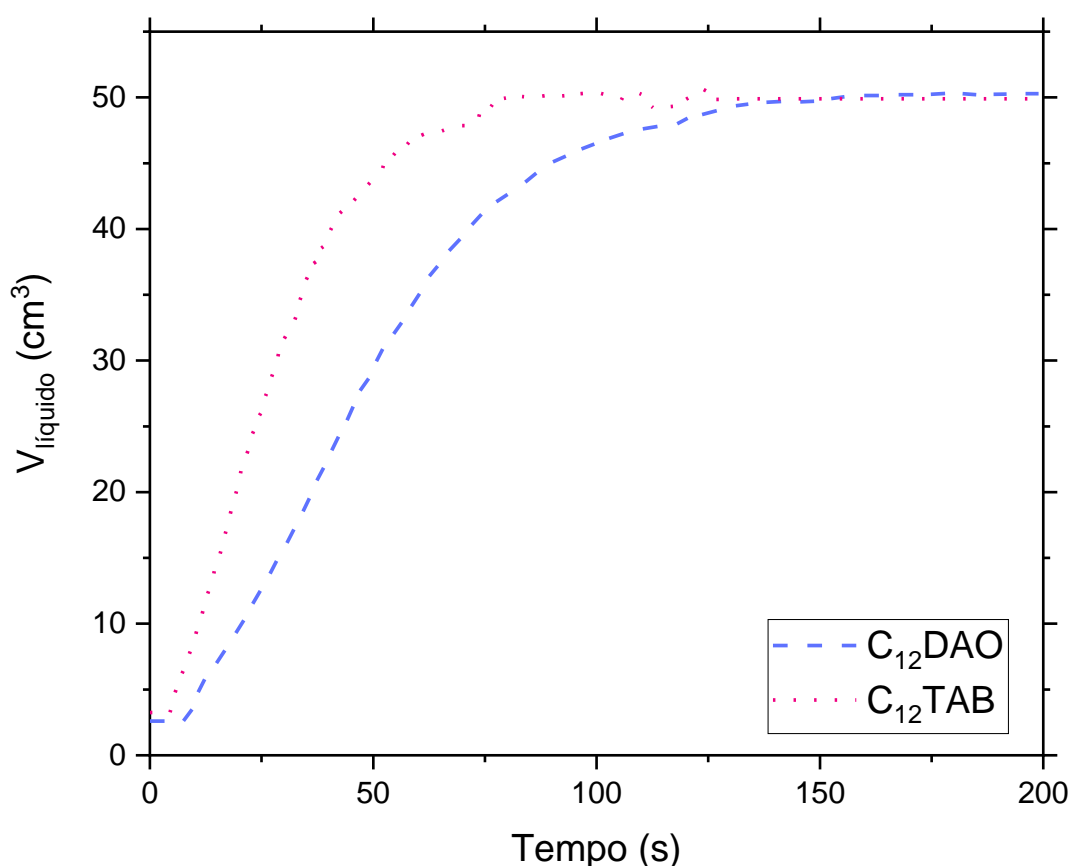


Figura 22: Variação do volume de líquido na coluna do ensaio em função do tempo para as espumas formadas com diferentes surfactantes (C<sub>12</sub>DAO e C<sub>12</sub>TAB) a 1,0 %m/m em DSW, pela injeção de CO<sub>2</sub> até 200 mm de altura à 25°C.

O efeito do processo de envelhecimento de Ostwald foi avaliado primeiramente pelas imagens das espumas obtidas em função do tempo (Figura 23). Diferentemente dos resultados obtidos com o óxido de amina, o crescimento das bolhas nas espumas de C<sub>12</sub>TAB foi observado em um tempo entre 25 s e 50 s, quando a espuma começa a ter uma aparência mais seca, correspondendo ao final do processo de drenagem (~45 cm<sup>3</sup> de líquido na coluna). Para esse mesmo tempo, a espuma com C<sub>12</sub>DAO ainda está na metade do processo (~25 cm<sup>3</sup> de líquido na coluna). Como discutido previamente, uma espuma molhada, ou seja, com um filme líquido mais espesso, dificulta a difusão do gás também retardando o processo de envelhecimento de Ostwald. Após esse tempo, foi possível observar uma espuma mais seca e muito polidispersa no ensaio com C<sub>12</sub>TAB, e aos 100 s a câmera não foi capaz de detectar mais as bolhas, o que indica que a espuma formada com o surfactante catiônico já alcançava altura abaixo da alcançada pela câmera.

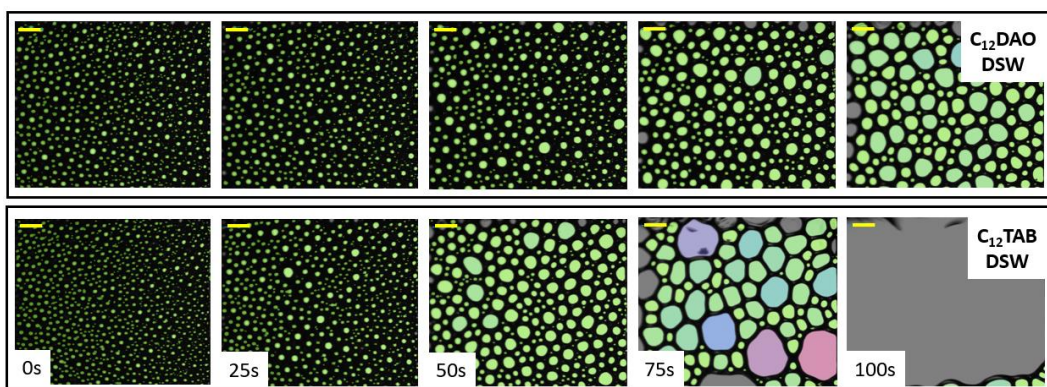


Figura 23: Estrutura das bolhas formadas pela dispersão de CO<sub>2</sub> em soluções de diferentes surfactantes (C<sub>12</sub>DAO e C<sub>12</sub>TAB) 1,0 %m/m em DSW em diferentes tempos (0s, 25s, 50s, 75s e 100s) após cessada dispersão de gás (T = 25 °C). A barra da escala (em amarelo) representa 2 mm.

Estes resultados qualitativos obtidos a partir das imagens foram corroborados realizando o ajuste linear dos valores dos raios médios de Sauter ( $R_{32}$ ) em função do tempo para as espumas formadas com ambos os surfactantes (Figura 24). Porém, apenas foi possível obter os dados até 80s de ensaio devido ao decaimento rápido da espuma de C<sub>12</sub>TAB.

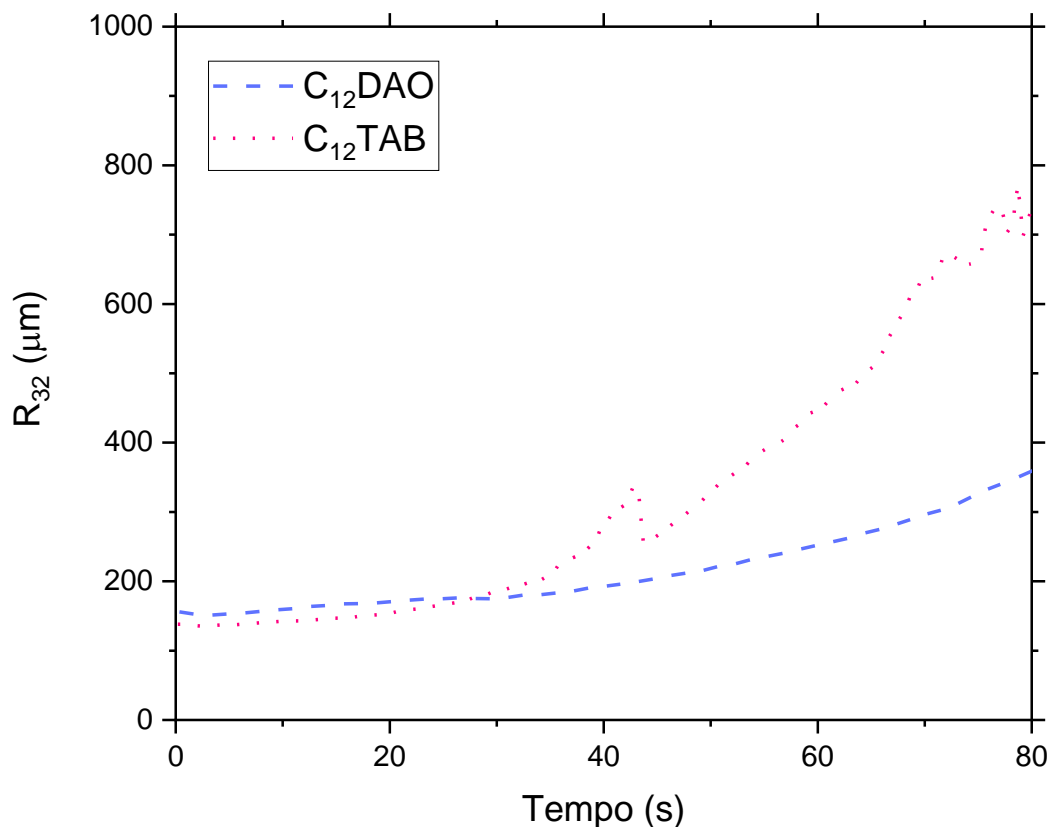


Figura 24: Raio médio de Sauter ( $R_{32}$ ) em função do tempo em espumas formadas com diferentes surfactantes ( $\text{C}_{12}\text{DAO}$  e  $\text{C}_{12}\text{TAB}$ ) 1,0 %m/m em DSW, pela injeção de  $\text{CO}_2$  até 200 mm de altura total da coluna a 25°C.

Os resultados mostram um comportamento parecido entre as espumas até, aproximadamente, 30 s de ensaio, quando a inclinação passa a ser mais acentuada para a espuma de  $\text{C}_{12}\text{TAB}$ . A Tabela 10 apresenta os dados da reta formada entre os 30 s e os 80 s de ensaio, onde é possível avaliar melhor a diferença na velocidade do processo de envelhecimento de Ostwald nas duas espumas, através da relação com o coeficiente angular do ajuste linear. Resulta evidente o grande impacto deste mecanismo de desestabilização na espuma de  $\text{C}_{12}\text{TAB}$ , pois um valor alto deste parâmetro se corresponde a um tempo muito curto de difusão do gás de bolhas menores para as bolhas maiores, aumentando a proporção destas últimas e acelerando a coalescência da espuma. Portanto, podemos dizer que este processo acontece 70% mais rápido em espumas de  $\text{CO}_2$  em DSW estabilizadas com  $\text{C}_{12}\text{TAB}$ , comparadas com as de  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  nesse intervalo de tempo. Nota-se também que a baixa linearidade indicada no valor de  $R^2$  para a equação da reta dos surfactantes estudados pode estar relacionada com o processo de drenagem que está ocorrendo simultaneamente nesse tempo do experimento.

Tabela 10: Parâmetros do ajuste linear ( $y = ax + b$ ) obtida utilizando os dados de  $R_{32}$  vs Tempo (Figura 24), no intervalo entre 30 s e 80 s.

$y = ax + b$			
	$a$	$b$	$R^2$
$C_{12}DAO_{DSW}$	3,59	47,15	0,9631
$C_{12}TAB_{DSW}$	11,7	-220,6	0,9595

Por outro lado, é interessante observar que o valor da inclinação da reta ( $a$ ) obtido para  $C_{12}TAB$  entre 30 s e 80 s (11,7) é mais próximo daquele obtido anteriormente para o  $C_{12}DAO$  no intervalo 70 s – 150 s (9,56). Ou seja, o processo de difusão do gás possui a mesma natureza em ambas as espumas, mas é retardado no caso da espuma estabilizada pelo óxido de amina, provavelmente devido à formação das ligações de hidrogênio entre as espécies catiônica e zwitteriônica do surfactante, aumentando a elasticidade do filme interfacial. No entanto, o aumento da repulsão eletrostática entre as bolhas devido ao aumento nas cargas positivas na superfície tem um papel menos importante na estabilidade das espumas de  $CO_2$  em DSW, devido à redução da espessura da DCE pelos sais e o efeito dominante da solubilidade do gás. Assim, o surfactante óxido de dodecildimetilamina se mostrou um surfactante capaz de formar uma espuma de  $CO_2$  mais persistente nas condições de salinidade estudadas, comparado a um surfactante catiônico de igual cauda. Uma vantagem adicional é que devido ao pH ácido imposto pelo  $CO_2$  no meio, existe um excesso de cargas positivas no filme interfacial e na superfície das micelas em solução, o qual deve diminuir a adsorção deste surfactante nas rochas carbonáticas típicas do Pré-sal brasileiro.

#### 4.4. Efeito do comprimento da cadeia carbônica do óxido de amina na formação e estabilidade de espumas de $CO_2$ em ambiente salino

Após os resultados promissores obtidos na obtenção de espumas de  $CO_2$  usando o  $C_{12}DAO$  em DSW, foi avaliada a possibilidade de melhorar a estabilidade do sistema investigado o efeito da hidrofobicidade das moléculas utilizando surfactantes com diferentes tamanhos de cadeias hidrofóbicas. Em particular, o comprimento da cadeia carbônica nestes surfactantes influencia diretamente na compactação do filme interfacial, uma vez que muda a interação entre as partes apolares do surfactante e do surfactante com a fase apolar do sistema, no caso o  $CO_2$  gasoso.

Para este estudo, o desempenho do surfactante  $C_{12}$ DAO (12 átomos de carbono ao longo cadeia alquílica linear) foi comparado com aquele obtido usando outros dois óxidos de amina de caudas contendo 10 e 14 átomos de carbonos ( $C_{10}$ DAO e  $C_{14}$ DAO, respectivamente). As espumas foram obtidas sob as mesmas condições dos experimentos anteriores, usando 1,0 %m/m de concentração de surfactante em DSW, a 25°C. O óxido de amina contendo 16 átomos de carbono na cadeia hidrofóbica foi cogitado para este estudo, porém a solubilidade em água deste surfactante é muito baixa, impedindo a formação das espumas líquidas.

Como pode ser observado na Figura 25, existe uma forte correlação entre a estabilidade das espumas de  $CO_2$  e o tamanho da cadeia carbônica, sendo o decaimento mais lento na espuma formada com o surfactante  $C_{14}$ DAO, seguido da espuma formada por  $C_{12}$ DAO e  $C_{10}$ DAO. Depois dos primeiros 10 min de ensaio, as espumas com  $C_{10}$ DAO e  $C_{12}$ DAO se colapsam totalmente, enquanto que a formulação com surfactante  $C_{14}$ DAO ainda possui, aproximadamente, 50  $cm^3$  de espuma na coluna.

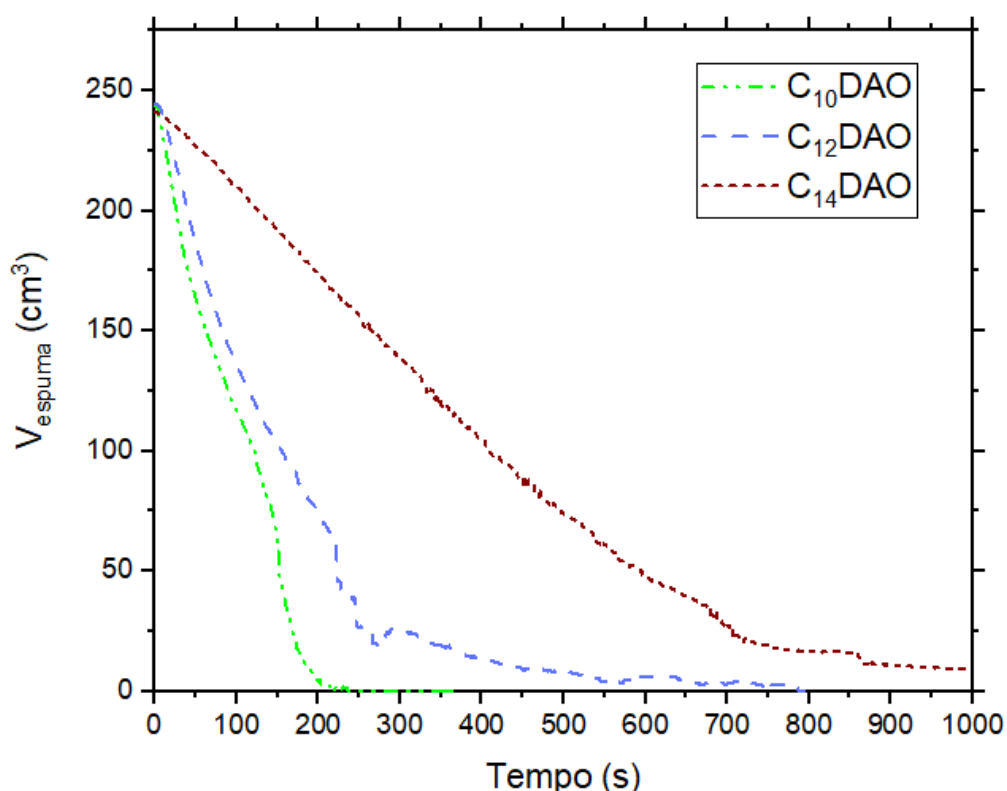


Figura 25: Variação do volume de espuma em função do tempo para as espumas formadas com surfactantes de diferentes cadeias carbônicas ( $C_{10}$ DAO,  $C_{12}$ DAO e  $C_{14}$ DAO) a 1,0 %m/m em DSW, pela injeção de  $CO_2$  até 200 mm de altura à 25°C.



Análogo às seções anteriores, uma comparação mais precisa foi realizada calculando os parâmetros de espumabilidade e estabilidade para as três espumas (Tabela 11). Diferentemente dos experimentos anteriores, o efeito do comprimento da cadeia carbônica é mais marcado no volume de gás necessário para produzir a coluna de espuma, sendo que a espumabilidade aumenta à medida que aumenta o número de átomos de carbono. Este efeito pode ser explicado considerando que a hidrofobicidade do surfactante tem uma influência direta na tensão interfacial, causando uma redução mais expressiva deste parâmetro e, portanto, favorecendo a formação da espuma.

Tabela 11: Parâmetros de espumabilidade ( $V_{\text{gás}}$ ) e estabilidade ( $t_{1/2}$ ) de espumas formadas com soluções aquosas de surfactantes de diferentes cadeias carbônicas ( $\text{C}_{10}\text{DAO}$ ,  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  e  $\text{C}_{14}\text{DAO}$ ) 1,0 %m/m em DSW formadas pela injeção de  $\text{CO}_2$  até 200 mm de altura total da coluna à 25°C.

Sistema	$V_{\text{gás}}$ (mL)	$t_{1/2}$ (s)
$\text{C}_{10}\text{DAO}_{\text{DSW}}$	$497 \pm 1$	$95 \pm 7$
$\text{C}_{12}\text{DAO}_{\text{DSW}}$	$471 \pm 3$	$120 \pm 1$
$\text{C}_{14}\text{DAO}_{\text{DSW}}$	$449 \pm 13$	$344 \pm 3$

No caso da estabilidade da espuma, embora seja observado um aumento quando o comprimento da cadeia é aumentado de 10 para 12 carbonos, o efeito é muito maior quando o número de carbonos na cauda passa de 12 para 14. Evidentemente, este aumento na estabilidade da espuma não pode ser explicado simplesmente atribuindo uma maior hidrofobicidade das moléculas de surfactante.

Analisando a taxa de drenagem nestas espumas (Figura 26), podemos observar que a drenagem da espuma de  $\text{C}_{14}\text{DAO}$  é muito mais lenta quando comparada aos outros sistemas estudados. Enquanto após os primeiros 150 s de ensaio todo o líquido já havia sido drenado nas espumas de  $\text{C}_{10}\text{DAO}$  e  $\text{C}_{12}\text{DAO}$ , a espuma de  $\text{C}_{14}\text{DAO}$  teve drenagem completa somente após de 1000 s (~16 min). Essa drástica redução na taxa de drenagem faz com que haja uma maior estabilização na espuma, pois retarda o momento de contato entre as bolhas e, portanto, a coalescência. É possível ainda observar que a espuma formada pelo surfactante  $\text{C}_{14}\text{DAO}$  permanece praticamente inalterada nos primeiros 100 s depois de ter parado a dispersão do  $\text{CO}_2$ , e só a partir desse momento começa a ser determinado um aumento no volume de líquido drenado.

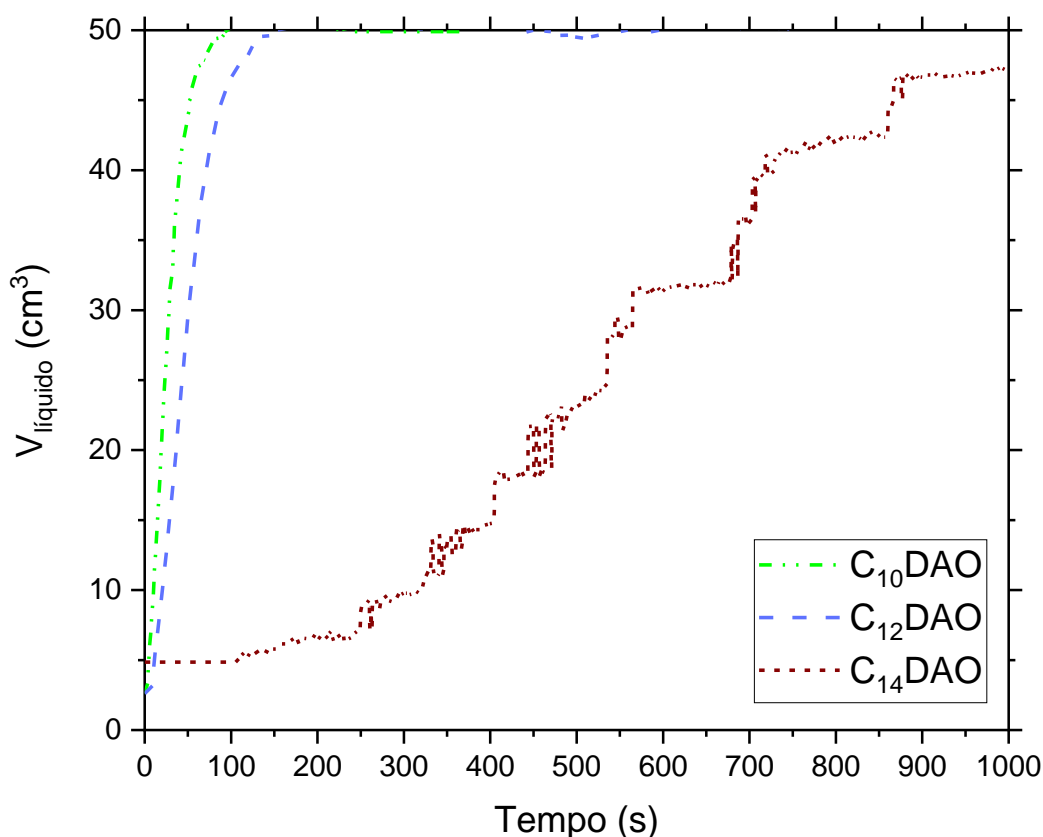


Figura 26: Variação do volume de líquido na coluna do ensaio em função do tempo para as espumas formadas com surfactantes de diferentes cadeias carbônicas (C<sub>10</sub>DAO, C<sub>12</sub>DAO e C<sub>14</sub>DAO) a 1,0 %m/m em DSW, pela injeção de CO<sub>2</sub> até 200 mm de altura à 25°C.

O processo de desestabilização por amadurecimento de Ostwald foi avaliado também nestas três formulações de surfactantes, tanto de forma qualitativa (imagens) como quantitativa ( $R_{32}$  vs. tempo). Nas imagens das espumas a diferentes tempos foi observado que o processo de crescimento das bolhas se corresponde com o aumento da cadeia carbônica, sendo a espuma formada com o surfactante C<sub>12</sub>DAO mais persistente no tempo do que a de C<sub>10</sub>DAO. Porém, enquanto as bolhas nas espumas desses surfactantes começam seu crescimento aproximadamente a partir dos 50 s após a interrupção da dispersão do gás, para o surfactante C<sub>14</sub>DAO este efeito começa a ser apenas levemente observado aos 150 s depois da espuma ser formada (Figura 27). Este comportamento é condizente com os resultados obtidos para a drenagem do líquido, e aponta à existência de um fenômeno diferente na solução de C<sub>14</sub>DAO, responsável pela alta estabilidade desta espuma. Uma taxa de drenagem mais lenta indica que um maior volume de filme líquido vai permanecer inalterado no

tempo, o qual irá dificultar a difusão do gás de uma bolha para a outra, diminuindo o crescimento médio do tamanho de bolhas no sistema.

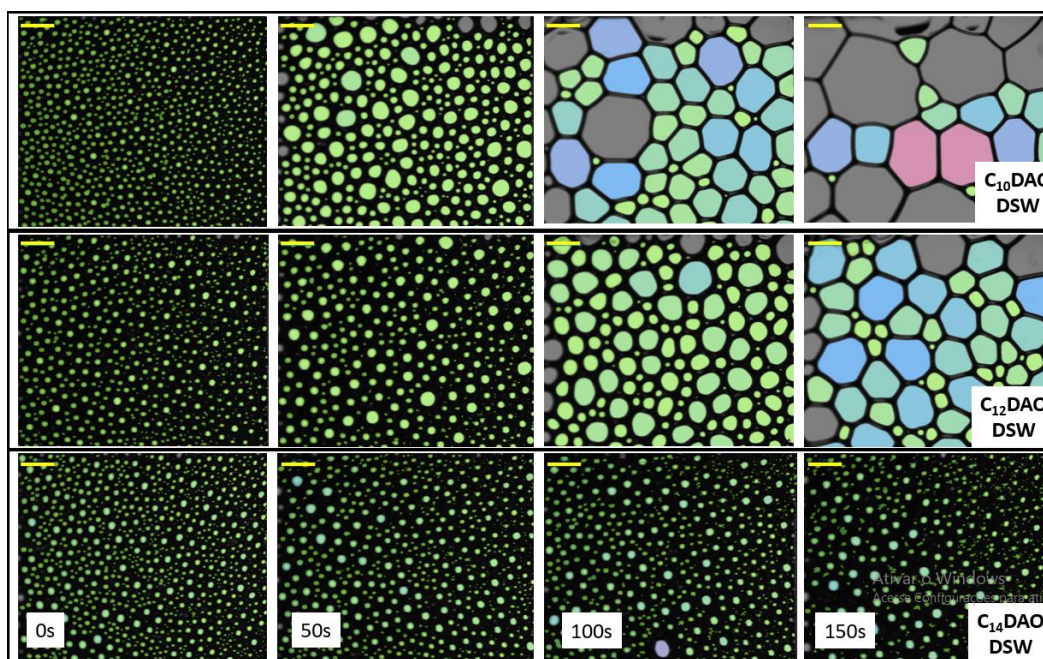


Figura 27: Estrutura das bolhas formadas pela dispersão de CO<sub>2</sub> em soluções de surfactantes de diferentes cadeias carbônicas (C<sub>10</sub>DAO, C<sub>12</sub>DAO e C<sub>14</sub>DAO) 1,0 %m/m em DSW em diferentes tempos (0s, 50s, 100s e 150s) após cessada dispersão de gás (T = 25 °C). A barra da escala (em amarelo) representa 2 mm.

Considerando a alta estabilidade da espuma formada com o surfactante C<sub>14</sub>DAO em DSW, a aquisição das imagens foi estendida para tempos maiores nesse ensaio (Figura 28). Após os 200 s, é possível observar o crescimento das bolhas maiores à custa das menores, e a partir dos 650 este crescimento é mais evidente, ocorrendo a coalescência da espuma próximo dos 1000 s.

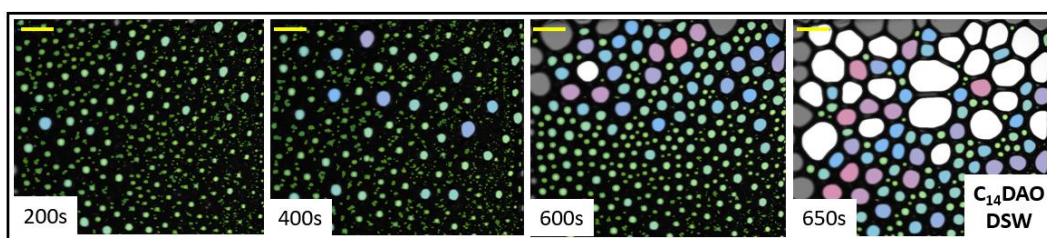


Figura 28: Estrutura das bolhas formadas pela dispersão de CO<sub>2</sub> em solução do surfactante C<sub>14</sub>DAO 1,0 %m/m em DSW em diferentes tempos (200s, 400s, 600s e 650s) após cessada a dispersão de gás (T = 25 °C). A barra da escala (em amarelo) representa 2 mm.

A taxa de crescimento das bolhas foi avaliada de forma mais quantitativa obtendo a variação do parâmetro  $R_{32}$  no tempo, e os valores foram usados para realizar um ajuste linear que permite a correlação com a velocidade do

envelhecimento de Ostwald (Figura 29, Tabela 12). Para poder realizar a comparação deste processo entre os três surfactantes estudados, o parâmetro foi avaliado até o tempo de 150s. Observa-se que o surfactante  $C_{14}DAO$  não apresenta nenhuma mudança no raio médio no período de tempo avaliado, enquanto que para os outros surfactantes, o processo de crescimento é iniciado em, aproximadamente, 30s de ensaio.

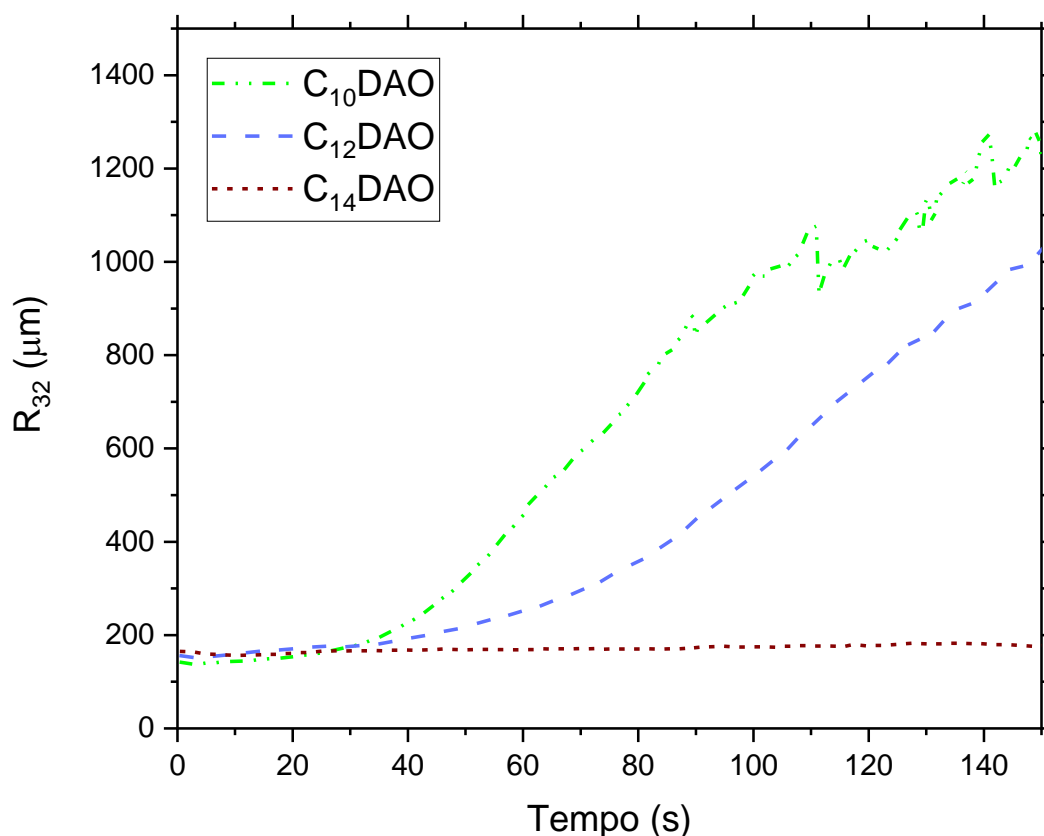


Figura 29: Raio médio de Sauter ( $R_{32}$ ) em função do tempo em espumas com surfactantes de diferentes cadeias carbônicas ( $C_{10}DAO$ ,  $C_{12}DAO$  e  $C_{14}DAO$ ) 1,0 %m/m em DSW formadas pela injeção de  $CO_2$  até 200 mm de altura total da coluna à 25°C.

A coalescência é mais rápida em  $C_{10}DAO$ , enquanto que as bolhas do  $C_{12}DAO$  crescem mais lentamente, o que pode estar relacionado com uma elasticidade maior do sistema contendo  $C_{12}DAO$  devido à formação de ligações de hidrogênio nas condições do experimento (como discutido nas seções anteriores). Além disso, as interações de van der Waals entre as cadeias carbônicas dos surfactantes na interface é mais intensa em moléculas com cadeias maiores, ou seja, o surfactante  $C_{12}DAO$  tem uma interação maior entre suas caudas do que o surfactante  $C_{10}DAO$ . Em geral, pode-se dizer que a cadeia carbônica afeta no crescimento médio das bolhas de forma inversa, diminuindo a taxa de crescimento conforme aumenta o tamanho da cadeia. Esta conclusão está

suportada também pelos valores dos coeficientes angulares do ajuste linear dos dados de  $R_{32}$  vs. tempo, os quais mostram que o envelhecimento de Ostwald ocorre mais rapidamente para o  $C_{10}$ DAO quando comparado com  $C_{12}$ DAO (Tabela 12). Já no caso da espuma de  $C_{14}$ DAO, a inclinação do gráfico tem um valor próximo de 0, para o mesmo intervalo de tempo.

Tabela 12: Parâmetros do ajuste linear ( $y = ax + b$ ) obtida utilizando os dados de  $R_{32}$  vs Tempo (Figura 29), no intervalo entre 30s e 150s

$y = ax + b$			
	$a$	$b$	$R^2$
$C_{10}DAO_{DSW}$	9,65	-101,57	0,9681
$C_{12}DAO_{DSW}$	7,66	-183,02	0,9644
$C_{14}DAO_{DSW}$	0,132	161,74	0,8844

Quando observado em um tempo maior de ensaio, o crescimento do raio médio da espuma formada pelo surfactante  $C_{14}$ DAO apresentou um leve crescimento ao longo do tempo e um rápido crescimento a partir dos 550 s de ensaio (Figura 30). Ainda assim, a inclinação obtida no gráfico de ajuste linear entre 550 s e 700 s de ensaio mostra que o processo de envelhecimento é mais lento que nos ensaios com os outros dois surfactantes de cadeias menores, na mesma concentração e nas mesmas condições de salinidade (Tabela 13). É interessante notar que o valor do coeficiente angular para o  $C_{14}$ DAO ( $a = 4,02$ ) no intervalo de tempo de 550-700 s é próximo do valor obtido anteriormente para o  $C_{12}$ DAO ( $a = 3,59$ ) no intervalo de 30-80 s. Em ambos os casos, podemos dizer que nesse período de tempo a estabilidade do sistema ainda tem grande influência da drenagem, e a difusão do  $CO_2$  está limitada pela fase líquida do sistema, sendo evidente que este processo acontece a tempos muito maiores para o surfactante de maior cadeia carbônica.

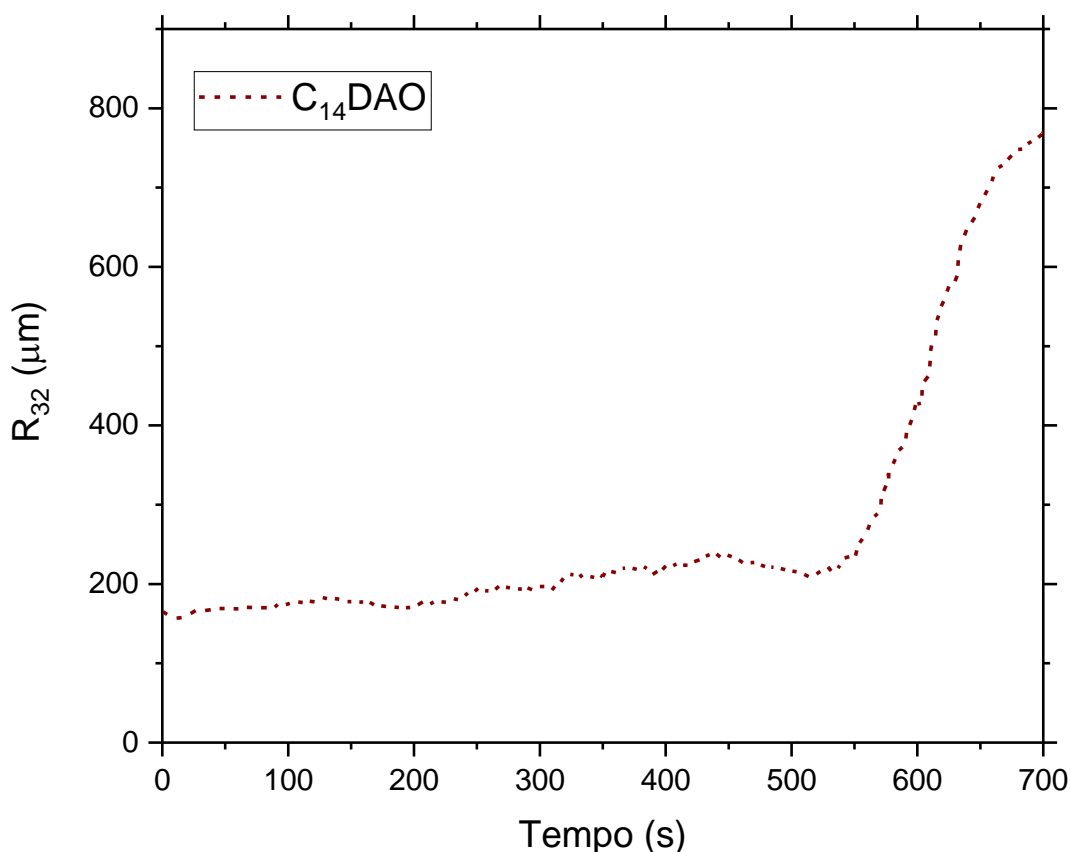


Figura 30: Raio médio de Sauter ( $R_{32}$ ) em função do tempo em espumas formadas com  $C_{14}DAO$  1,0 %m/m em DSW, pela injeção de  $CO_2$  até 200 mm de altura total da coluna a 25°C.

Tabela 13: Parâmetros do ajuste linear ( $y = ax + b$ ) obtido utilizando os dados de  $R_{32}$  vs Tempo (Figura 30), no intervalo entre 550 s e 700 s

$y = ax + b$			
	$a$	$b$	$R^2$
$C_{14}DAO$	4,02	-1971,9	0,9723

#### 4.4.1. Efeito da concentração do surfactante na formação e estabilidade das espumas de $C_{14}DAO$

Visando obter espumas estáveis com a maior eficiência, foi realizado um estudo usando concentrações menores do surfactante  $C_{14}DAO$ . As espumas foram obtidas nas concentrações 0,1 %m/m, 0,5 %m/m e 1,0 %m/m em DSW, utilizando uma vazão de 0,5 L.min<sup>-1</sup> e à temperatura ambiente, como nos outros ensaios. Os resultados mostraram que a estabilidade da espuma diminui com a concentração do surfactante  $C_{14}DAO$ , sendo a estabilidade a 0,1 %m/m próxima da estabilidade apresentada pelo surfactante  $C_{12}DAO$  à concentração 1,0 %m/m (Figura 31). Embora o uso de uma concentração menor tenha acarretado em uma estabilidade menor, resulta importante notar que foi possível obter uma espuma

estável com uma concentração 10 vezes menor do que seria necessário para um resultado similar usando o  $C_{12}$ DAO (surfactante mais usado e estudado na literatura). Da mesma forma, o aumento em estabilidade foi significativo quando a concentração foi reduzida à metade (0,5 %m/m) da espuma original com  $C_{14}$ DAO.

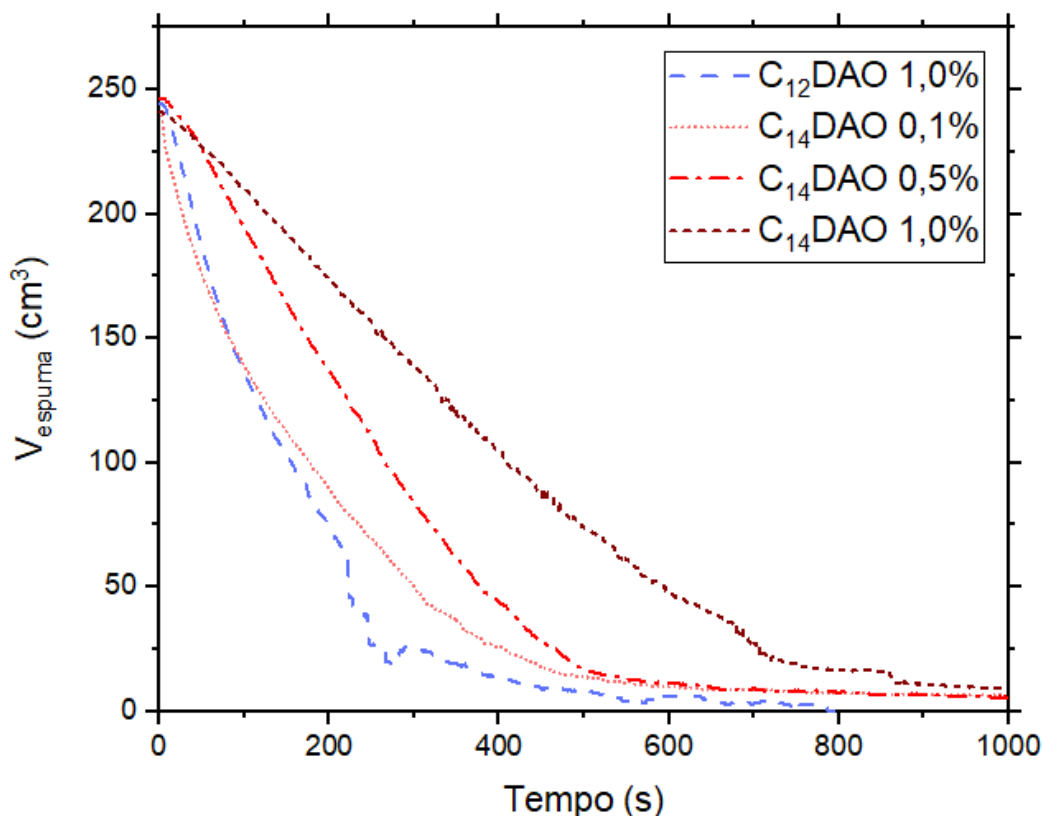


Figura 31: Variação do volume de espuma em função do tempo para as espumas formadas com o surfactante  $C_{14}$ DAO a diferentes concentrações (0,1 %m/m, 0,5 %m/m e 1,0 %m/m) em DSW, pela injeção de  $CO_2$  até 200 mm de altura total a 25 °C. Os dados da espuma de  $C_{12}$ DAO a 1,0 %m/m aparecem a modo de comparação.

Os parâmetros de espumabilidade ( $V_{gás}$ ) e estabilidade ( $t_{1/2}$ ) mostraram que a espumabilidade em todas as concentrações do surfactante  $C_{14}$ DAO foi maior do que para a espuma com  $C_{12}$ DAO, e a meia-vida também mostrou um aumento substancial usando metade da concentração (0,5 %m/m) (Tabela 14).

Tabela 14: Parâmetros de espumabilidade ( $V_{\text{gás}}$ ) e estabilidade ( $t_{1/2}$ ) de espumas formadas com soluções aquosas do surfactante  $\text{C}_{14}\text{DAO}$  a diferentes concentrações (0,1 %m/m, 0,5 %m/m e 1,0% m/m) em DSW, pela injeção de  $\text{CO}_2$  até 200 mm de altura total a 25 °C. Os dados da espuma de  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  a 1,0 %m/m aparecem a modo de comparação.

Concentração (%m/m)	$\text{C}_{12}\text{DAO}_{\text{DSW}}$		$\text{C}_{14}\text{DAO}_{\text{DSW}}$	
	$V_{\text{gás}}$ (mL)	$t_{1/2}$ (s)	$V_{\text{gás}}$ (mL)	$t_{1/2}$ (s)
0,1	-	-	$444 \pm 11$	$126 \pm 7$
0,5	-	-	$389 \pm 8$	$226 \pm 4$
1,0	$471 \pm 3$	$120 \pm 0$	$449 \pm 13$	$344 \pm 3$

Esse aumento na estabilidade da espuma, como discutido no item anterior, está muito relacionado com a redução da taxa de drenagem. Os resultados da variação do volume de líquido drenado mostraram que a taxa de drenagem a 0,5 %m/m do surfactante  $\text{C}_{14}\text{DAO}$  já é muito menor do que para o  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  a 1,0 %m/m (Figura 32). Esse efeito retardado foi até, aproximadamente, os 500 s do ensaio, quando ocorre a mudança na inclinação da curva de  $V_{\text{espuma}}$  vs. tempo.



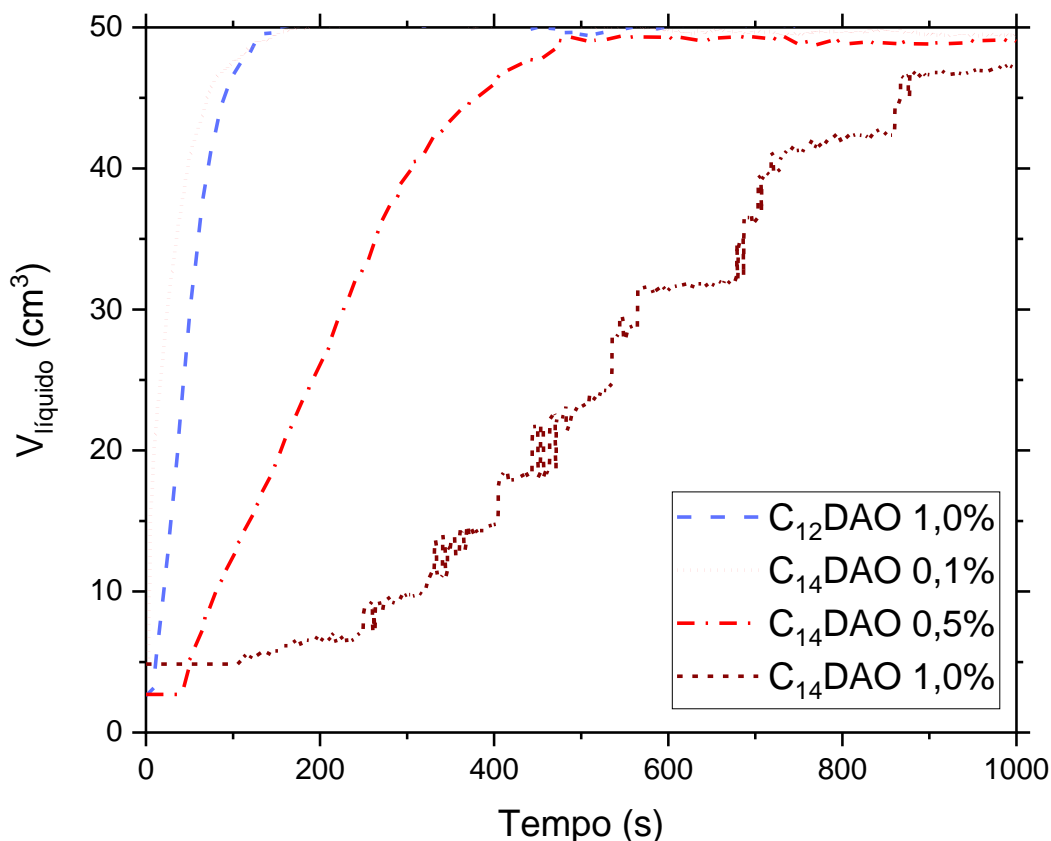


Figura 32: Variação do volume de espuma em função do tempo para as espumas formadas com o surfactante C<sub>14</sub>DAO a diferentes concentrações (0,1 %m/m, 0,5 %m/m e 1,0 %m/m) em DSW, pela injeção de CO<sub>2</sub> até 200 mm de altura total a 25 °C. Os dados da espuma de C<sub>12</sub>DAO a 1,0 %m/m aparecem a modo de comparação.

#### 4.4.2. Viscosidade de soluções de surfactantes óxido de amina (C<sub>12</sub>DAO e C<sub>14</sub>DAO) em DSW

A drenagem se mostrou um fator muito importante na estabilização da espuma formada com os óxidos de amina, especialmente nas espumas formadas com o surfactante C<sub>14</sub>DAO. Este processo está geralmente relacionado com propriedades de transporte da solução, tais como a viscosidade e a taxa de difusão das espécies através da fase líquida. Por esse motivo, optou-se por investigar a viscosidade das soluções aquosas de óxidos de amina em DSW, a fim de entender o mecanismo de estabilização das espumas estudadas.

Para isso, foram escolhidas as soluções de C<sub>12</sub>DAO e C<sub>14</sub>DAO, sendo aquelas que apresentaram os resultados mais relevantes. As viscosidades de soluções aquosas destes surfactantes em diferentes concentrações (0,01, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 e 1,0) %m/m foram medidas antes e após a dispersão de CO<sub>2</sub>, à temperatura ambiente. Como pode ser visto na Figura 33, o surfactante C<sub>12</sub>DAO

não apresentou nenhuma alteração entre os valores de viscosidades medidos antes e após a dispersão do  $\text{CO}_2$  no meio. Já o surfactante  $\text{C}_{14}\text{DAO}$  apresentou um leve aumento da viscosidade com o aumento da concentração, o qual se fez muito significativo após a redução do pH da solução (produto da solubilização do  $\text{CO}_2$ ). Este resultado justifica a diminuição drástica da drenagem nas espumas formadas com este surfactante a concentrações maiores de 0,1 %m/m. O aumento da viscosidade em relação à solução original (sem  $\text{CO}_2$ ) foi de 50 vezes para a concentração de 0,5 %m/m e mais de 100 vezes para a solução de 1,0 %m/m. Esta variação da viscosidade não apenas influencia a taxa de drenagem do líquido na espuma, retardando a coalescência devido à proximidade das bolhas, mas confere uma estabilidade maior da espuma de  $\text{CO}_2$  devido à limitação da difusão do gás entre as bolhas de tamanhos diferentes, reduzindo assim o efeito do amadurecimento de Ostwald, como foi discutido nas seções anteriores em base aos resultados experimentais.

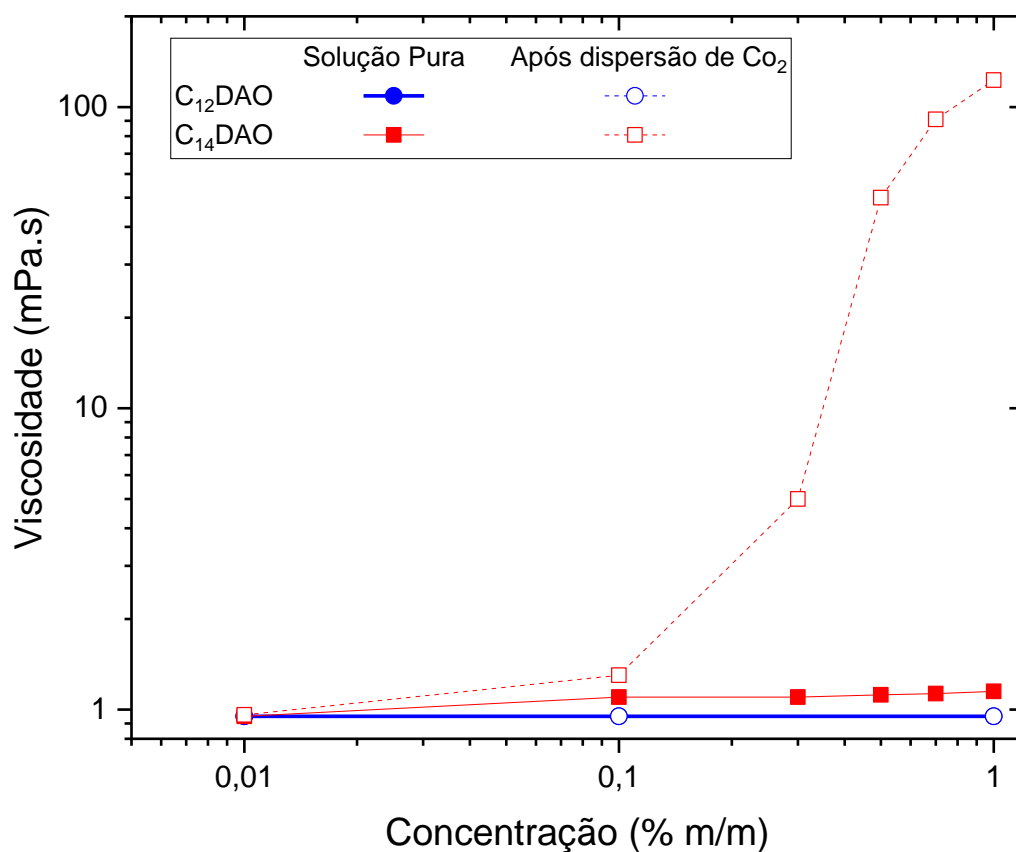


Figura 33: Viscosidade da solução em função da concentração de surfactante ( $\text{C}_{12}\text{DAO}$  e  $\text{C}_{14}\text{DAO}$ ) em DSW antes e depois da dispersão de  $\text{CO}_2$  (a 25 °C).

A fim de entender o motivo do aumento na viscosidade, o qual pode ser correlacionado com a formação de ligações de hidrogênio entre as espécies do

surfactante, foram realizados experimentos de titulação potenciométrica usando as soluções dos três óxidos de amina em DSW. As curvas obtidas para o grau de protonação dos surfactantes C<sub>10</sub>DAO, C<sub>12</sub>DAO e C<sub>14</sub>DAO em DSW mostraram que há um deslocamento da curva para valores maiores de pH, conforme aumenta o comprimento da cadeia carbônica (Figura 34). Esse efeito pode ser atribuído ao efeito hidrofóbico da água que, em presença de sais, afeta mais o surfactante de maior cadeia carbônica, deixando-o mais disponível para a protonação (pH mais alto), o qual é refletido nos valores de pK<sub>a</sub> obtidos para cada surfactante. Além disso, a energia coesiva das cadeias é maior no C<sub>14</sub>DAO que no C<sub>10</sub>DAO. Isto faz com que a protonação do surfactante com 14 carbonos na sua cauda ocorra em situações de menores concentrações de H<sup>+</sup> (Tabela 15).

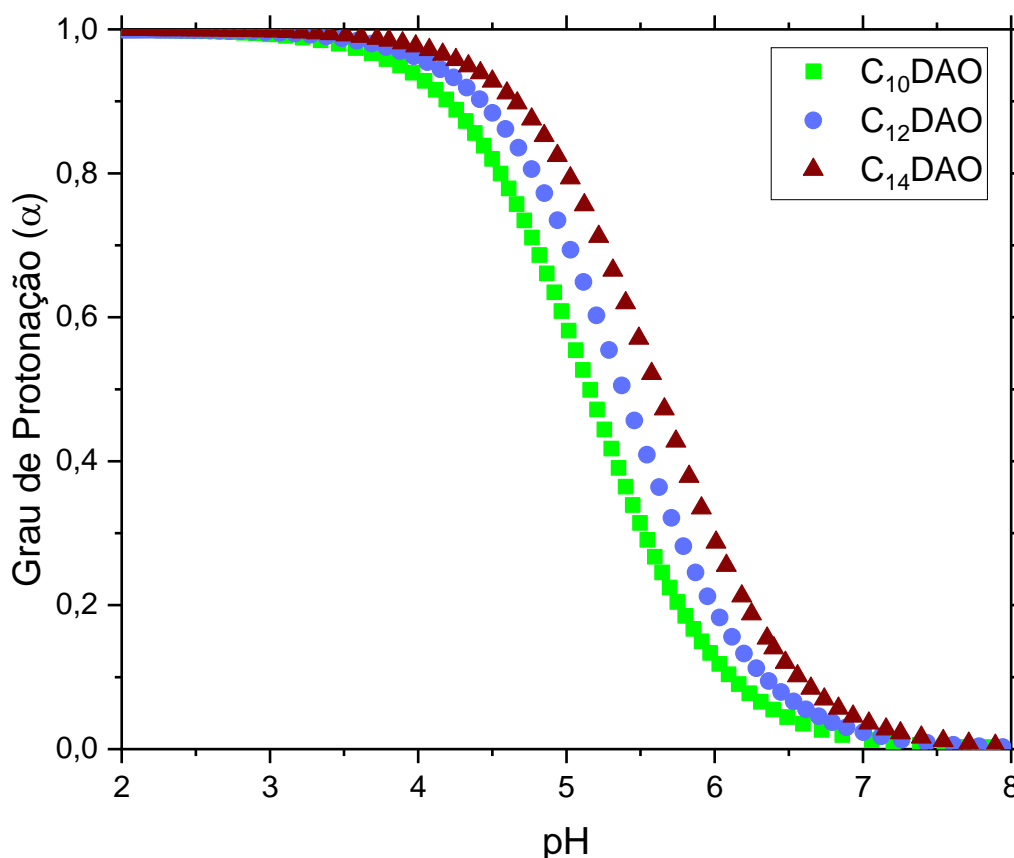


Figura 34: Curvas de grau de protonação ( $\alpha$ ) dos surfactantes C<sub>10</sub>DAO, C<sub>12</sub>DAO e C<sub>14</sub>DAO (1,0 %m/m) em função do pH do meio, em DSW.

Tabela 15: Valores de pK<sub>a</sub> dos surfactantes C<sub>10</sub>DAO, C<sub>12</sub>DAO e C<sub>14</sub>DAO (1,0 %m/m) obtidos por meio da titulação com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> em DSW.

	C <sub>10</sub> DAO	C <sub>12</sub> DAO	C <sub>14</sub> DAO
pK <sub>a</sub> <sub>DSW</sub>	5,15	5,38	5,61

Com os valores do pH antes e após a dispersão de CO<sub>2</sub> no meio, foi calculado o grau de protonação das moléculas de surfactante (Tabela 16). O maior grau de protonação foi o do surfactante C14DAO, pois o borbulhamento de CO<sub>2</sub> reduz o pH da solução para 5,5, o qual está muito próximo do seu pK<sub>a</sub> (5,61). Nessa condição, existe uma proporção semelhante das espécies zwitteriônica e catiônica ( $\alpha \sim 40\%$ ), sendo muito favorecida a formação de ligações de hidrogênio.

Tabela 16: Valores do pH das soluções dos surfactantes C<sub>10</sub>DAO, C<sub>12</sub>DAO e C<sub>14</sub>DAO (1,0 %m/m) antes e após a dispersão de CO<sub>2</sub> gasoso em DSW, e do grau de protonação ( $\alpha$ ) após CO<sub>2</sub>, a temperatura ambiente (25°C)

Sistema	pH (inicial)	pH (+ CO <sub>2</sub> )	$\alpha_{\text{CO}_2}$ (%)
C <sub>10</sub>	8,0	5,8	12,8
C <sub>12</sub>	7,5	5,6	26,4
C <sub>14</sub>	7,9	5,5	38,3

Por outro lado, esse valor de grau de protonação não só favorece o empacotamento e a elasticidade do filme interfacial nas bolhas de espuma, mas também à formação de agregados com um maior número de moléculas de surfactante na fase líquida (*bulk*) da dispersão. Na literatura há um estudo que sugere a formação de micelas alongadas do surfactante C<sub>14</sub>DAO em presença de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl, como foi discutido na revisão bibliográfica. Maeda e seu grupo estudaram as propriedades viscoelásticas dos óxidos de amina e observaram que elas aumentam com o aumento da cadeia carbônica, assim como quando o pH se aproxima do pK<sub>a</sub> do surfactante (MAEDA et al., 2001). A formação de micelas alongadas em solução foi proposta para explicar esse fenômeno, que foi atribuído à presença das ligações de hidrogênio entre as espécies catiônica e zwitteriônica do surfactante nas micelas em solução. A diminuição da distância entre as cabeças das moléculas de surfactante devido a esta interação faz com que o sistema consiga empacotar mais moléculas no agregado, adotando a forma de uma micela alongada. Esta forma vem dada pela mudança no parâmetro de empacotamento crítico (Eq. 1), pois a redução na área ocupada na interface pelas moléculas de óxido de amina ao formar as ligações de hidrogênio acarreta um aumento no *c<sub>pp</sub>*, levando a uma organização das micelas do surfactante em solução que se corresponde com uma micela cilíndrica alongada. O mesmo efeito pode ser obtido com o aumento no volume ocupado pelo surfactante, o que significa que um aumento no número de carbonos da cauda também leva a um

aumento do  $cpp$ , contribuindo na organização do surfactante na forma de longas micelas em solução. Em geral, um valor maior do parâmetro de empacotamento crítico é característico da mudança de formato do agregado de uma micela esférica (com as moléculas de surfactante representadas com formato simplificado de cone) para o de uma micela cilíndrica (com as moléculas de surfactante representadas com formato simplificado de cone truncado) (Figura 35).

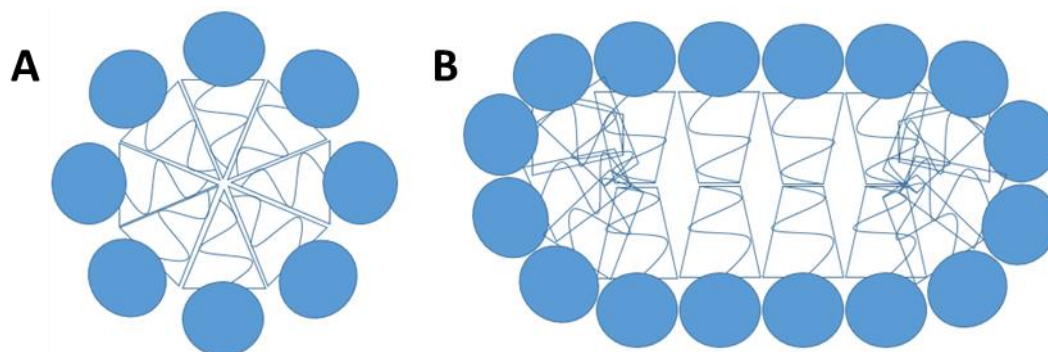


Figura 35: Esquema simplificado da estrutura de uma micela esférica (A) e uma micela alongada (B), formadas por surfactantes com a mesma cabeça polar e diferente cauda hidrofóbica

Analisando os resultados obtidos nesta dissertação com as considerações teóricas discutidas e os dados da literatura, podemos sugerir que ocorre a formação de micelas alongadas durante o processo de formação de espumas de  $\text{CO}_2$  em DSW com o surfactante  $\text{C}_{14}\text{DAO}$ , devido à ação combinada da redução do pH e à presença de sais no meio aquoso, que promovem a formação de ligações de hidrogênio entre as espécies do surfactante. A presença de micelas alongadas provoca o aumento observado na viscosidade da solução de  $\text{C}_{14}\text{DAO}$ , o que leva a um aumento na estabilidade da espuma formada usando  $\text{CO}_2$  como fase gasosa. Estudos mais aprofundados devem ser feitos a fim de identificar a presença de micelas alongadas, usando técnicas de espalhamento de luz (DLS) e/ou raios X (SAXS) e de microscopia (Crio-TEM).

## 5. Conclusões

Visando a aplicação de espumas como técnica de recuperação avançada de petróleo em reservatórios do Pré-Sal que apresentam rochas com carga superficial positiva, este trabalho focou no estudo de obtenção de espumas estáveis utilizando óxidos de amina que apresentam resposta ao pH. O uso do  $\text{CO}_2$  como fase gasosa levou a uma redução do pH, afetando as espécies de surfactante presentes em solução. O resultado do grau de protonação em função do pH mostrou que o  $\text{pK}_a$  do  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  em DW foi menor que em DSW. Desses resultados foi possível saber em qual pH estaria mais favorecida a formação de ligações de hidrogênio entre as espécies catiônicas e zwitteriônicas, nas duas condições estudadas de salinidade.

A espumabilidade de soluções aquosas de  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  não foi significativamente afetada em meio salino contendo íons mono e bivalentes, ao contrário da estabilidade das espumas formadas, a qual apresentou uma redução de 10% na meia vida. Nesse caso, o fenômeno de envelhecimento de Ostwald foi o responsável pela diferença na estabilidade observada entre as espumas em DW e DSW. Porém, o efeito da salinidade na estabilidade da espuma foi muito menor quando comparado às espumas formadas com  $\text{C}_{12}\text{TAB}$ , as quais apresentaram uma estabilidade 50% menor. Sendo a cauda apolar de igual comprimento em ambos os surfactantes, concluiu-se que as ligações de hidrogênio formadas entre as cabeças do óxido de amina estariam conferindo maior elasticidade ao filme interfacial, reduzindo a sensibilidade à presença de sais inorgânicos no meio. No caso do surfactante catiônico, o efeito de redução da dupla camada elétrica teve uma influência muito maior na desestabilização das espumas de  $\text{CO}_2$ .

Por outro lado, o aumento da cauda hidrofóbica do surfactante na mesma família de óxidos de amina teve uma influência direta na estabilidade da espuma, com um aumento expressivo quando há um aumento na cauda alquílica de 12 para 14 átomos de carbono. Houve uma redução significativa na drenagem da espuma formada com o surfactante  $\text{C}_{14}\text{DAO}$ , o que também dificultou o envelhecimento de Ostwald e a coalescência da espuma. Um comportamento semelhante foi obtido ao aumentar a concentração do surfactante, sendo a estabilidade da espuma mais acentuada para 0,5 %m/m e 1,0 %m/m.

Estes efeitos foram correlacionados com o aumento drástico da viscosidade (até 100 vezes) da solução de surfactante C<sub>14</sub>DAO após a dispersão do CO<sub>2</sub> no meio. O grau de protonação obtido para a concentração 1,0 %m/m em DSW foi 38%, valor próximo da condição de equivalência entre as espécies catiônica e zwitteriônica, o que favoreceu a formação de ligações de hidrogênio. A grande compactação do filme interfacial nessas condições, assim como os dados reportados na literatura para este sistema, sugere que o aumento da viscosidade na solução de C<sub>14</sub>DAO poderia estar relacionado com a formação de micelas gigantes no meio, explicando o aumento significativo da estabilidade das espumas de CO<sub>2</sub> neste sistema.

Como trabalhos futuros, se recomenda confirmar a presença de micelas gigantes por técnicas de reologia, Cryo-Tem e SAXS nas condições do estudo e realizar testes em alta temperatura da transição de fases e do comportamento das espumas. Após essas avaliações, podem ser feitos testes a alta pressão e diferentes temperaturas em condições de reservatório e testes de resistência ao óleo. Outra possibilidade é avaliar a adsorção dos óxidos de amina nas rochas carbonáticas para avaliar a esperada redução das perdas por adsorção.

## 6. Referências bibliográficas

ABBOTT, S. **Surfactant Science Principles and Practice**. 1. ed. Ipswich. Steven Abbott TCNF Ltd, 2015. 249p. Disponível em: <[https://www.stevenabbott.co.uk/\\_downloads/Surfactant%20Science%20Principles%20and%20Practice.pdf](https://www.stevenabbott.co.uk/_downloads/Surfactant%20Science%20Principles%20and%20Practice.pdf)>. Acesso em: 05 Jul. 2020.

AL, D.; VINOGRADOV, J.; JACKSON, M. D. Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 240, p. 60–76, 2017. DOI: 10.1016/j.cis.2016.12.006.

ALZOBAIDI, S. et al. High temperature ultralow water content carbon dioxide-in-water foam stabilized with viscoelastic zwitterionic surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 488, p. 79–91, 2017. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.10.054

ARGENTON, A. B. **Influência do Grau de Etoxilação no Comportamento de Álcoois Secundários Etoxilados**. São Paulo, 2009. 130p. Tese. Instituto de Química, Universidade de São Paulo. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46132/tde-30072009-142026/pt-br.php>>. Acesso em: 12 mai. 2020.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. F. R. S. **An Introduction to Rheology**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1989. v. 3

BATÔT, G.; FLEURY, M.; NABZAR, L. Reducing CO<sub>2</sub> Flow Using Foams. **Energy Procedia**, v. 114, 2016, p. 4129–4139, 2017. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.1553

BEHERA, M. R.; VARADE, S. R.; GHOSH, P. Foaming in micellar solutions: Effects of surfactant, salt, and oil concentrations. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 48, p. 18497–18507, 2014. DOI: 10.1021/ie503591v

BRINCHI, L. et al. Viscoelastic solutions formed by worm-like micelles of amine oxide surfactant. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 346, p. 100–106, 2010. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.02.035

CHEN, Y. et al. High Temperature CO<sub>2</sub>-in-Water Foams Stabilized with Cationic Quaternary Ammonium Surfactants. **Journal of Chemical and Engineering data**, 2016a. DOI: 10.1021/acs.jced.6b00135



CHEN, Y. et al. Phase behavior and interfacial properties of a switchable ethoxylated amine surfactant at high temperature and effects on CO<sub>2</sub>-in-water foams. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 470, p. 80–91, 2016b. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.02.028

CUI, L. **Application of Foam for Mobility Control in Enhanced Oil Recovery (EOR) Process**. Huston, 2014. 232p. Tese. Departament of Chemical and Biomolecular Engineering, Rice University. Disponível em: < <https://scholarship.rice.edu/handle/1911/76425>>. Acesso em: 12 fev. 2020.

DA, C. et al. Carbon dioxide/water foams stabilized with a zwitterionic surfactant at temperatures up to 150°C in high salinity brine. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 166, p. 880–890, 2018. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.03.071

ENICK, R. M. et al. **Mobility and Conformance Control for CO<sub>2</sub> EOR via Thickeners , Foams , and Gels - A Literature Review of 40 Years of Research and Pilot Tests**. Pittsburgh: Society of Petroleum Engineers, 2012

FAINERMAN, V. B.; MOBIUS, D.; MILLER, R. **Surfactants - Chemistry, Interfacial Properties, Applications**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science B.V, 2001. 661p. v. 13

FARAJZADEH, R. et al. Foam – oil interaction in porous media : Implications for foam assisted enhanced oil recovery. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 183–184, p. 1–13, 2012. DOI: 10.1016/j.cis.2012.07.002.

FREITAS, M. M. C. **Estudo da formação de micelas reversas em sistemas de tensoativos não iônicos/solventes orgânicos**. Natal, 2017. 106p. Dissertação. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Disponível em: < <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/25110>>. Acesso em: 13 mai. 2020.

GOLEMANOV, K. et al. Surfactant Mixtures for Control of Bubble Surface Mobility in Foam Studies. **Langmuir**, n. 27, p. 9956–9961, 2008. DOI: 10.1021/la8015386

GURGEL, A. et al. A Review on Chemical Flooding Methods Applied in Enhanced Oil Recovery. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 2, n. 2, p. 83–95, 2008. DOI: 10.5419/bjpg.v2i2.53

HAUVILLE, B.; RUEDA TERRAZAS, R.; HENRIQUE, S. **CO<sub>2</sub> from Southeast Asia to Brazil: Making Your Enemy Your Ally?** Offshore Technology Conference-Asia. **Anais...Offshore Technology Conference**, 25 mar. 2014. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.4043/25048-MS>>

HUILLCA, C. A. L. **Estudo experimental do comportamento geomecânico do travertino**. Rio de Janeiro, 2014. 149p. Dissertação. Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=24637@1>>. Acesso em: 15 jun. 2020.

HYDE, A. M. et al. General Principles and Strategies for Salting-Out Informed by the Hofmeister Series. **Organic Process Research & Development**, v. 21, p. 1355–1370, 2017. DOI: 10.1021/acs.oprd.7b00197.

IMAISHI, Y. et al. Dodecyldimethylamine oxide micelles in solutions without added salt. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 197, p. 309–316, 1998. DOI: 10.1006/jcis.1997.5242.

KAIMOTO, H. et al. Aggregation numbers of dodecyldimethylamine oxide micelles in salt solutions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 10243–10248, 1994. DOI: 10.1021/j100091a046

KOKAL, B. Y. S.; AL-KAABI, A. **Enhanced oil recovery: challenges & opportunities**. Word Petroleum Council, 2010. Disponível em: <[https://www.world-petroleum.org/docs/docs/publications/2010yearbook/P64-69\\_Kokal-Al\\_Kaabi.pdf](https://www.world-petroleum.org/docs/docs/publications/2010yearbook/P64-69_Kokal-Al_Kaabi.pdf)>

KRUSS. **Dynamic Foam Analyzer - DFA 100**. Manual. Kruss. 2018.

LEVITT, D. B. et al. **Identification and evaluation of high-performance EOR surfactants**. SPE Reservoir Evaluation and Engineering. **Anais...Tulsa**: 2009

MA, K. **Transport of Surfactant and Foam in Porous Media for Enhanced Oil Recovery Processes**. Huston, 2013. 238p. Tese. Departament of Chemical and Biomolecular Engineering, Rice University. Disponível em: <<https://scholarship.rice.edu/handle/1911/71996>>. Acesso em: 11 abr. 2020

MAEDA, H. et al. Effects of ionization on the critical micelle concentration and the surface excess of dodecyldimethylamine oxide in salt solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 175, p. 498–505, 1995. DOI: 10.1006/jcis.1995.1481

MAEDA, H. Dodecyldimethylamine oxide micelles: stability, aggregation number and titration properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 109, p. 263–271, 1996. DOI: 10.1016/0927-7757(95)03459-5.

MAEDA, H. et al. Effects of Protonation on Tetradecyldimethylamine Oxide Micelles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 6174–6180, 2000. DOI:

10.1021/jp993380n

MAEDA, H. et al. Effects of Protonation on the Viscoelastic Properties of Tetradecyldimethylamine Oxide Micelles. **Journal of Physical Chemistry B**, V.105, p. 5411–5418, 2001. DOI: 10.1021/jp0101155.

MAEDA, H.; KAKEHASHI, R. Effects of protonation on the thermodynamic properties of alkyl dimethylamine oxides. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 88, p. 275–293, 2000. DOI: 10.1016/S0001-8686(00)00048-8.

MANDAL, A. Chemical flood enhanced oil recovery : A review Chemical flood enhanced oil recovery : a review. **International Journal of Oil Gas and Coal Technology**, v. 9, n. No. 3, p. 241–264, 2015. DOI: 10.1504/IJOGCT.2015.069001.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. 2. ed. New Jersey, John Wiley & Sons, 1999. 493p.

MYERS, D. **Surfactant Science and Technology**. 3. ed. New Jersey, John Wiley & Sons, 2006. 380p.

NEGIN, C.; ALI, S.; XIE, Q. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. **Petroleum**, v. 3, n. 2, p. 197–211, 2017. DOI: 10.1016/j.petlm.2016.11.007.

OMTA, A. W. et al. Negligible effect of ions on the hydrogen-bond structure in liquid water. **Science**, v. 301, p. 3, 2003. DOI: 10.1126/science.1084801.

OSCAR, J. DE S. P.; BRANCO, C. C. M. **Challenges in Implementing an EOR Project in the Pre-Salt Province in Deep Offshore Brasil**. Society of Petroleum Engineers Journal. **Anais**. 2012. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-155665-MS>>

PEDRONI, L. G. **Experimental study of mobility control by foams : potential of a FAWAG process in pre-salt reservoir conditions**. Paris, 2018. 187p. Tese. Département Fluides & Roches, Université Pierre et Marie Curie. Disponível em: <<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01879984/document>>. Acesso em: 15 mai. 2020.

PETROBRAS. **Pre-Salt**. 2020. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/en/our-activities/performance-areas/oil-and-gas-exploration-and-production/pre-salt/>>. Acesso em: 05 jul. 2020.

PUERTO, M. et al. **Surfactant systems for EOR in high-temperature, high-salinity environments**. SPE Journal. **Anais**. 2012.

REGINA, K. et al. Recuperação Avançada de Petróleo : Potencialidades da Injeção WAG ( Water Alternating Gas ). **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 723–738, 2016. DOI: 10.5935/1984-6835.20160055.

ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. 444p.

SAFOUANE, M. et al. Viscosity effects in foam drainage: Newtonian and non-newtonian foaming fluids. **European Physical Journal E**, v. 19, p. 195–202, 2006. DOI: 10.1140/epje/e2006-00025-4.

SAGIR, M. et al. CO<sub>2</sub> foam for enhanced oil recovery (EOR) applications using low adsorption surfactant structure. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 11, n. 24, p. 11:789, 2018. DOI: 10.1007/s12517-018-4132-z.

SANDER, R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 8, p. 4399-4981, 2015. DOI: 10.5194/acp-15-4399-2015

SCHELLMANN, K. et al. Effects of protonation on foaming properties of dodecyldimethylamine oxide solutions: A pH-study. **Soft Matter**, v. 11, p. 561–571, 2015. DOI: 10.1039/c4sm02476a.

SILVA, L. A. et al. Solubilidade e Reatividade de Gases. **Química Nova**. v. 40, n. 7, p. 824–832, 2017. DOI: 10.21577/0100-4042.20170034.

SINGH, S. K.; BAJPAI, M.; TYAGI, V. K. Amine Oxides: A Review. **Journal of Oleo Science**, v. 55, n. 3, p. 99–119, 2006.

SOLBAKKEN, J. S. **Experimental studies of N<sub>2</sub>- and CO<sub>2</sub>-foam properties in relation to enhanced oil recovery applications**. Bergen, 2015. 211p. Tese. Department of Chemistry, University of Bergen. Disponível em: <<https://bora.uib.no/bitstream/handle/1956/10110/dr-thesis-2015-Jonas-Stensbye-Solbakken.pdf?sequence=1%26isAllowed=y>>. Acesso em: 23 jun. 2020.

SUN, L. et al. Recent advances of surfactant-stabilized N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> foams in enhanced oil recovery. **Fuel**, v. 241, p. 83–93, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.12.016.

VARADE, S. R.; GHOSH, P. Foaming in aqueous solutions of zwitterionic surfactant: Effects of oil and salts. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 38, n. 12, p. 1770–1784, 2017. DOI: 10.1080/01932691.2017.1283509.

VARADE, S. R.; GHOSH, P. Foaming in aqueous solutions of mixtures of a zwitterionic and a cationic surfactant in presence of an electrolyte. **Journal of Dispersion Science and Technology**, p. 1–18, 2019. DOI: 10.1080/01932691.2019.1614944.

VIDOR, G. **Testemunho do Pré-Sal**. 25 Fev. 2009. Disponível em: <<https://blogs.oglobo.globo.com/george-vidor/post/testemunho-do-pre-sal-164116.html>>. Acesso em: 05 jul. 2020.

WANG, J. et al. CO<sub>2</sub>-switchable foams stabilized by a long-chain viscoelastic surfactant. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 523, p. 65–74, 2018. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.03.090.

WANG, N.; CHEN, M.; WANG, T. Liposomes used as a vaccine adjuvant-delivery system: From basics to clinical immunization. **Journal of Controlled Release**, v. 303 p.130 - 150, 2019. DOI: 10.1016/j.jconrel.2019.04.025

XUE, Z. et al. CO<sub>2</sub>-Soluble Ionic Surfactants and CO<sub>2</sub>-Foams for High-Temperature and High-Salinity Sandstone Reservoirs. **Energy and Fuels**, v. 29, p. 5750–5760, 2015. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b01568.

YAMASHITA, Y.; MAEDA, H.; HOFFMANN, H. Counterion specificity in the phase behavior of tetradecyldimethylamine oxides at different degrees of protonation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, p. 388–395, 2006. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.02.008.

ZHANG, Y.; CREMER, P. S. Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 10, p. 658–663, 2006. DOI: 10.1016/j.cbpa.2006.09.020.

## 7. Apêndice

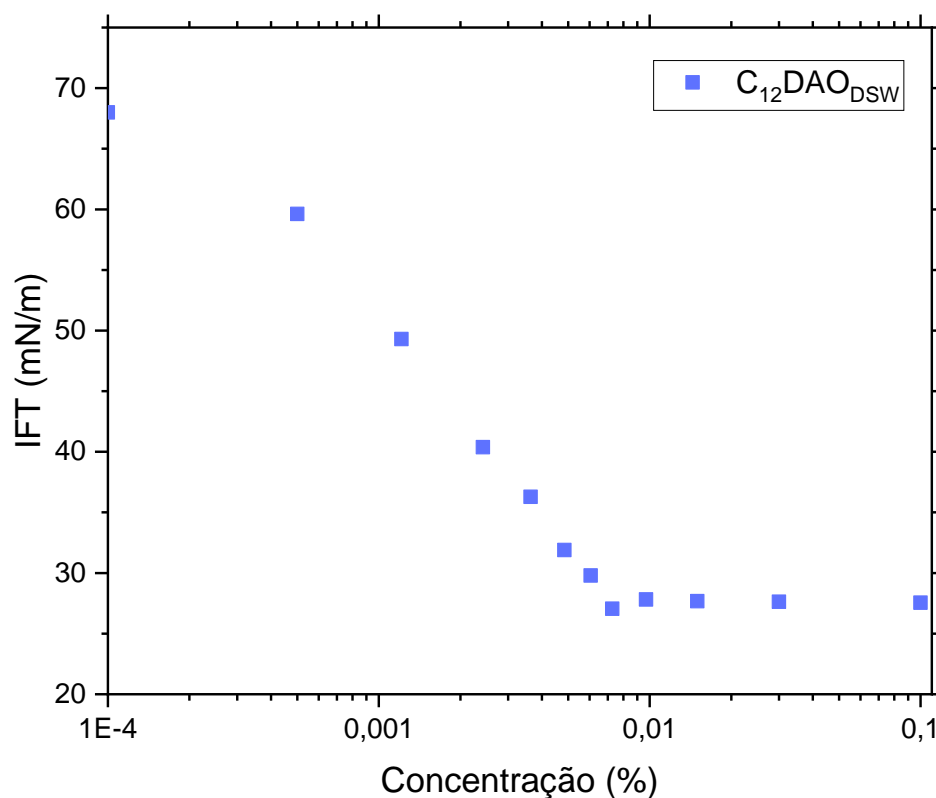


Figura 36: Curva de tensão interfacial vs. concentração de surfactante para o C<sub>12</sub>DAO em DSW a T = 25 °C, obtida com auxílio do Drop Shape Analyser (DSA) a pressão ambiente.

Tabela 17: Dados obtidos da curva de tensão interfacial vs. concentração de surfactante para o C<sub>12</sub>DAO em DSW e a temperatura ambiente

Dados do ajuste linear $y = ax + b$						
	a	b	R <sup>2</sup>			
Reta 1	-12,32	-33,48	0,9969			
Reta 2	-0,099	27,31	0,8495			
Dados físico-químicos do surfactante						
	pH	Grau de protonação	CMC (% m/m)	IFT <sub>min</sub> (mN.m <sup>-1</sup> )	Γ (10 <sup>-6</sup> mol.m <sup>-2</sup> )	a <sub>s</sub> (Å <sup>2</sup> )
C <sub>12</sub> DAO	5,13	0,64	0,00692	27,7	3,03	54,9
DSW						

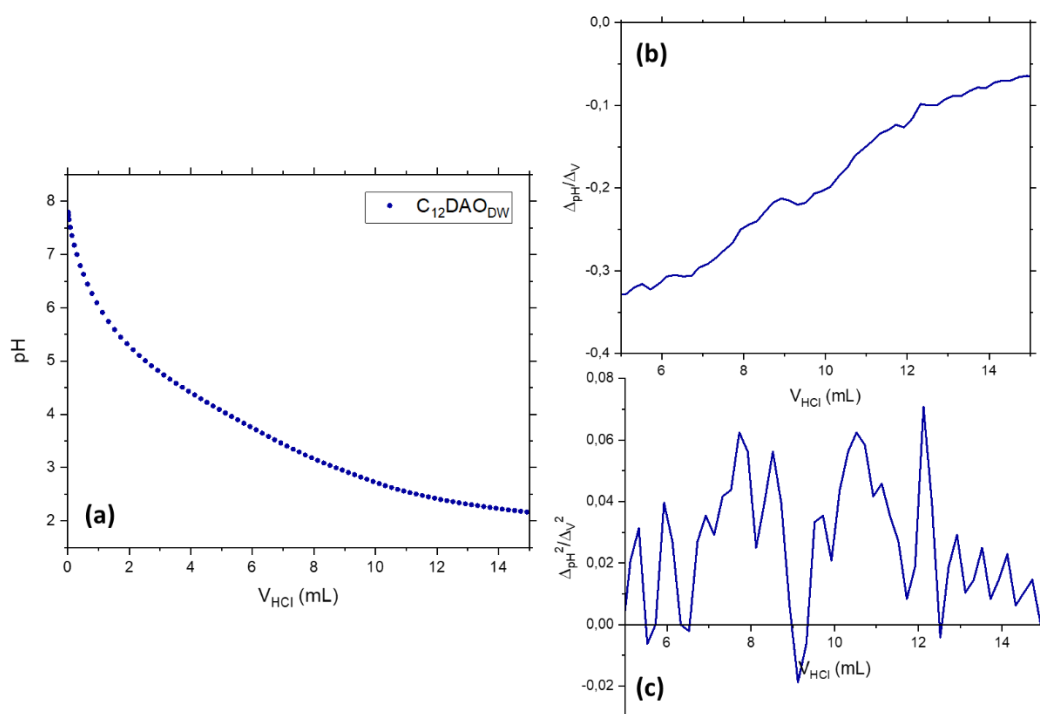


Figura 37: Curva de pH vs. Volume de HCl (a) obtida da titulação do surfactante  $C_{12}DAO$  em DW, com suas respectivas primeira ( $\Delta pH / \Delta V$ ) (b) e segunda ( $\Delta pH^2 / \Delta V^2$ ) (c) derivadas.

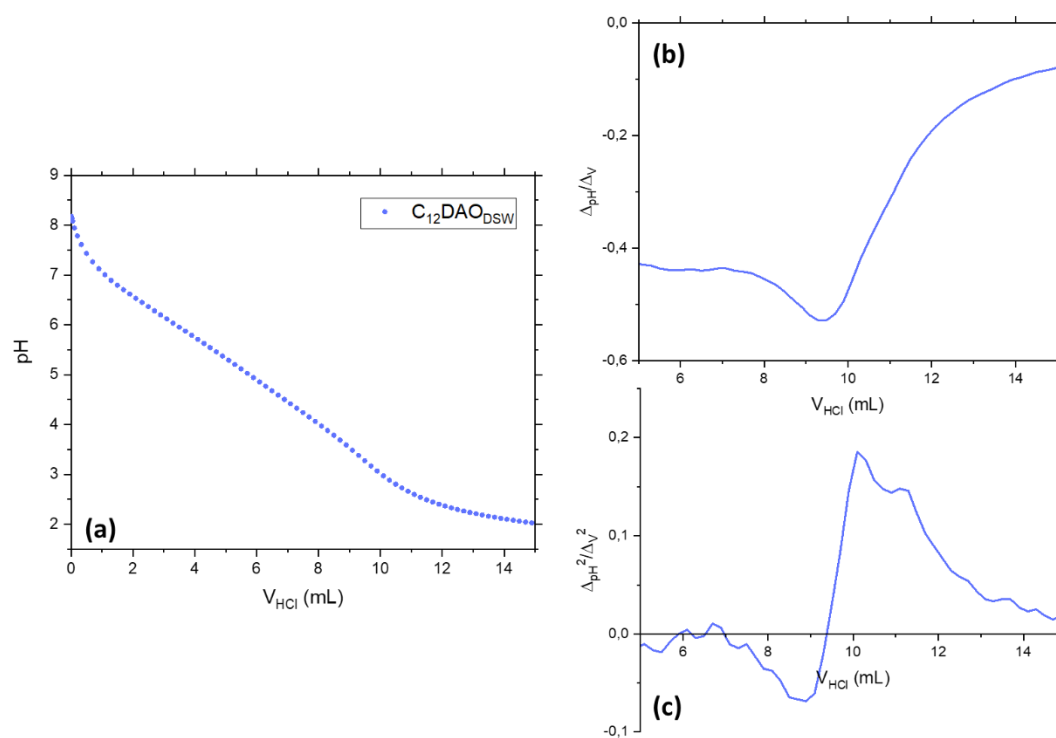


Figura 38: Curva de pH vs. Volume de HCl (a) obtida da titulação de surfactante  $C_{12}DAO$  em DSW, com suas respectivas primeira ( $\Delta pH / \Delta V$ ) (b) e segunda ( $\Delta pH^2 / \Delta V^2$ ) (c) derivadas

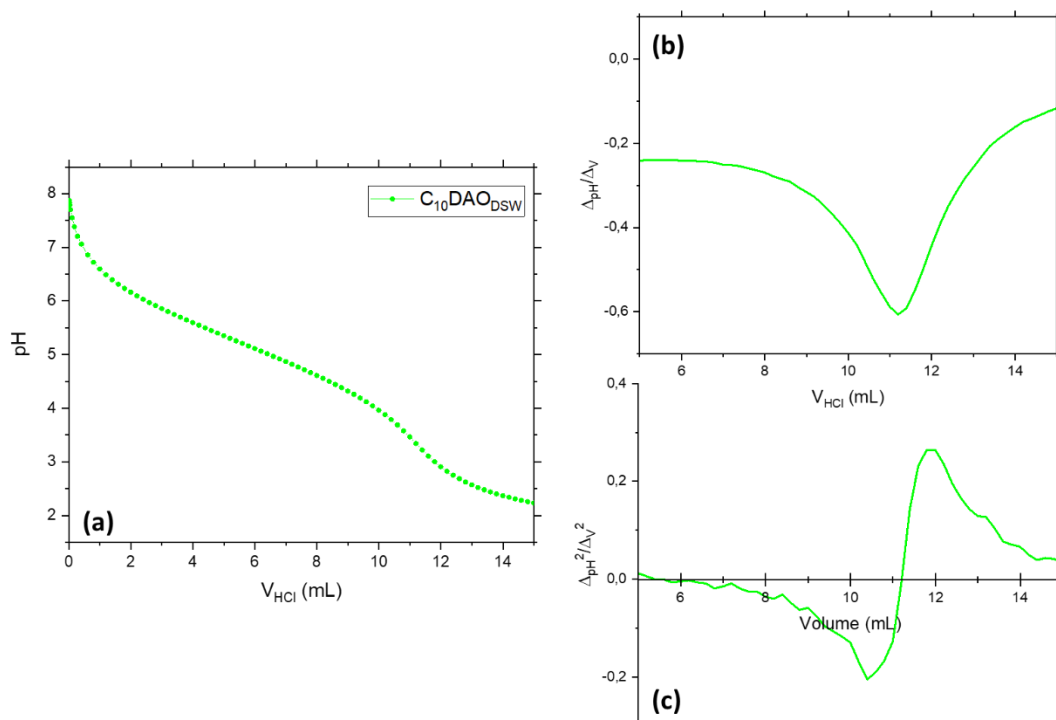


Figura 39: Curva de pH vs. Volume de HCl (a) obtida da titulação de surfactante  $C_{10}DAO$  em DSW, com suas respectivas primeira ( $\Delta pH / \Delta V$ ) (b) e segunda ( $\Delta pH^2 / \Delta V^2$ ) (c) derivadas.

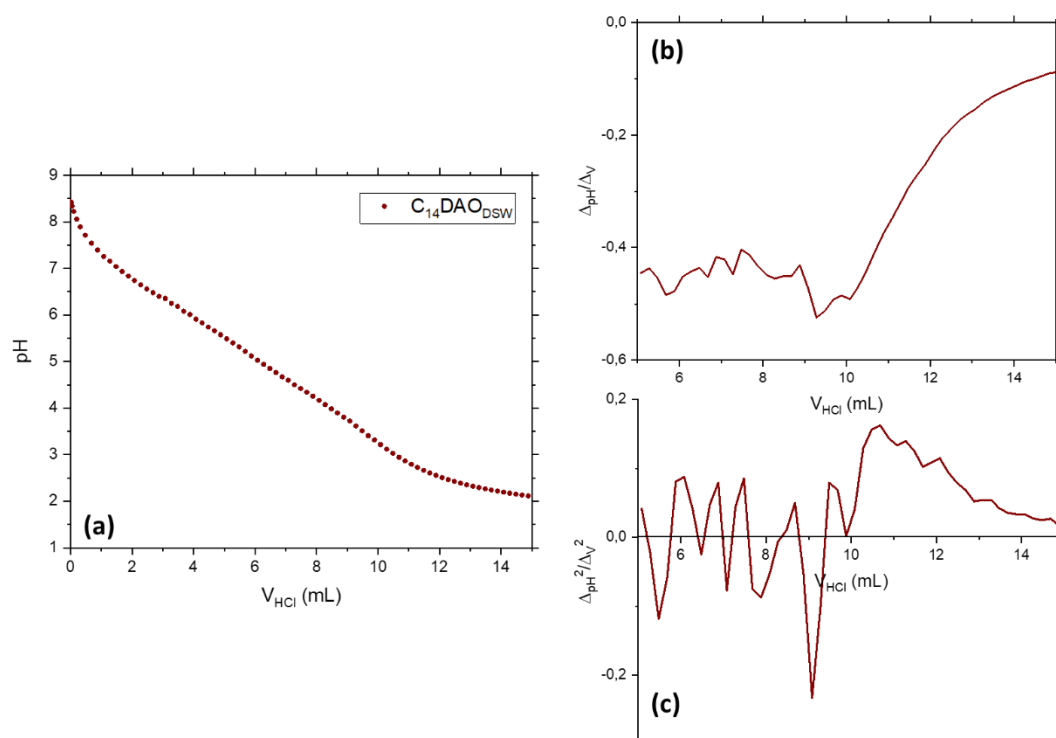


Figura 40: Curva de pH vs. Volume de HCl (a) obtida da titulação de surfactante  $C_{14}DAO$  em DSW, com suas respectivas primeira ( $\Delta pH / \Delta V$ ) (b) e segunda ( $\Delta pH^2 / \Delta V^2$ ) (c) derivadas



Tabela 18: Valores de  $pK_a$  dos surfactantes ( $C_{10}DAO$ ,  $C_{12}DAO$  e  $C_{14}DAO$ ) em DW e DSW calculados a partir da equação do grau de protonação ( $\alpha$ ) (CHEN et al., 2016b) para corroborar com resultados obtidos graficamente.

	$\alpha = \frac{C_{HCl} \times V_{HCl} + (C_{OH^-} - C_{H^+}) \times V_{surfactante}}{C_{surfactante} \times V_{surfactante}}$		
	<b><math>C_{10}DAO</math></b>	<b><math>C_{12}DAO</math></b>	<b><math>C_{14}DAO</math></b>
<b>DW</b>	-	4,05	-
<b>DSW</b>	5,17	5,32	5,53

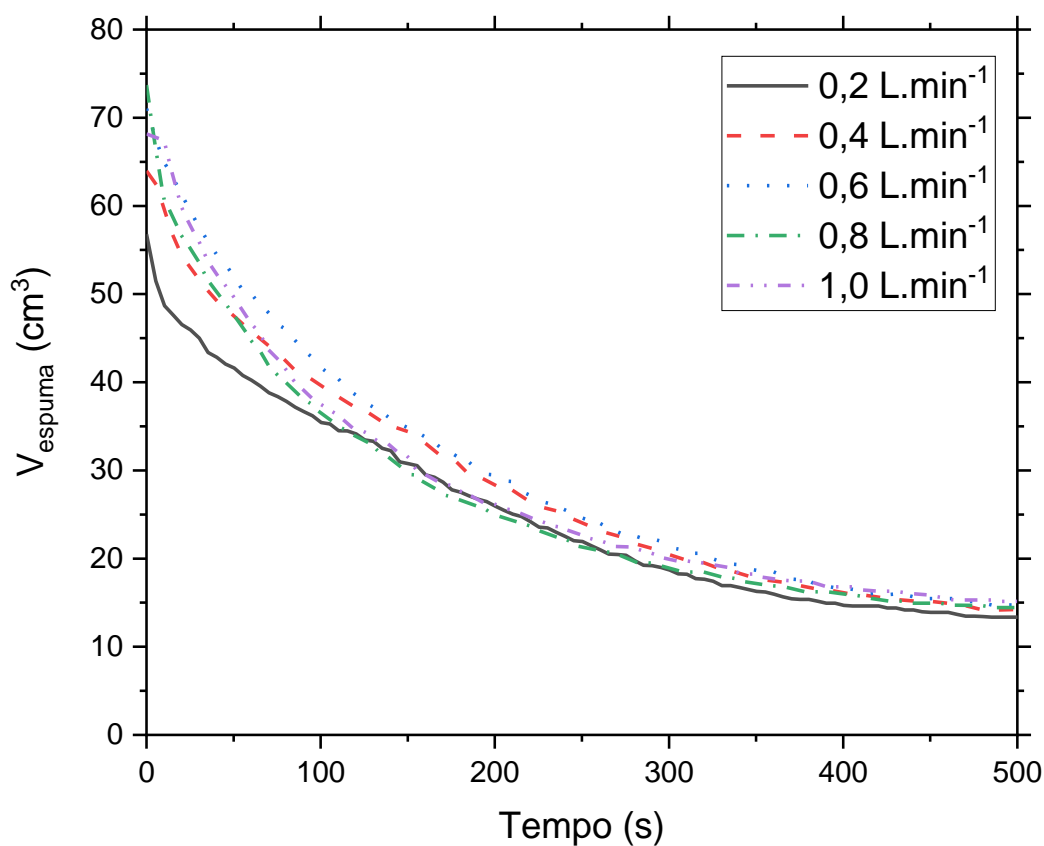


Figura 41: Variação do volume de espuma em função do tempo para as espumas formadas com o surfactante  $C_{12}DAO$  a  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  a diferentes vazões ( $0,2 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $0,4 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $0,6 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $0,8 \text{ L.min}^{-1}$  e  $1,0 \text{ L.min}^{-1}$ ) em DSW pela injeção de  $150 \text{ mL}$  de  $CO_2$  a  $25^\circ C$ .

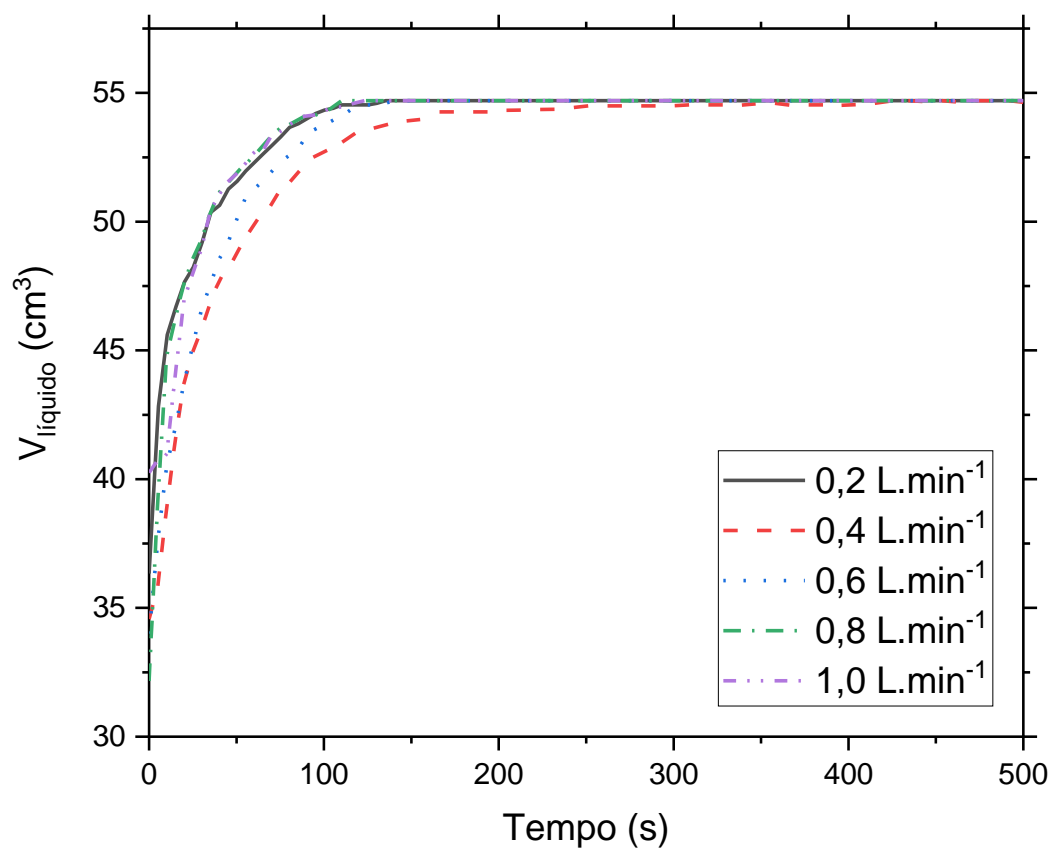


Figura 42: Variação do volume de líquido na coluna em função do tempo para as espumas formadas com o surfactante  $C_{12}DAO$  a  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  a diferentes vazões ( $0,2 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $0,4 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $0,6 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $0,8 \text{ L.min}^{-1}$  e  $1,0 \text{ L.min}^{-1}$ ) em DSW pela injeção de  $150 \text{ mL}$  de  $CO_2$  a  $25^\circ\text{C}$ .

## 8. Anexo

Tabela 19: Dados da literatura de  $cmc$ ,  $\gamma_{cmc}$ ,  $\Gamma_B$ ,  $a_s$  e  $N_{agg}$  do surfactante C<sub>12</sub>DAO em função do pH e grau de protonação ( $\alpha$ ) em diferentes concentrações de NaCl no meio.

	pH	$\alpha$	$cmc (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	$\gamma_{cmc} (\text{mN.m}^{-1})$	$\Gamma_B (10^{-6} \text{ mol.L}^{-1})$	$a_s (\text{nm}^2)$	$N_{agg}$
<b>DW*</b>	1,88	1	5,0	35,2	-	-	-
	3,11	0,75	7,5	34,6	-	-	-
	3,83	0,51	6,4	34,4	-	-	-
	5,09	0,25	2,1	36,3	-	-	-
<b>0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaCl**</b>	4,00	0,69	-	-	-	-	113
	4,50	0,57	-	-	-	-	156
	4,70	0,51	-	-	-	-	170
	5,20	0,39	-	-	-	-	161
	6,20	0,16	-	-	-	-	81
<b>0,2 mol.L<sup>-1</sup> NaCl**</b>	4,00	0,74	-	-	-	-	394
	4,70	0,54	-	-	-	-	683
	5,20	0,42	-	-	-	-	538
	6,20	0,21	-	-	-	-	109
<b>0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaCl***</b>	-	1,00	2,0	33,1	3,80	-	70
	-	0,50	1,0	29,9	4,40	-	98
	-	0,00	1,6	34,3	3,49	-	69
<b>0,2 mol.L<sup>-1</sup> NaCl***</b>	-	1,00	1,3	32,5	4,16	-	82
	-	0,50	0,8	30,1	4,80	-	148
	-	0,00	1,4	34,1	3,84	-	78
<b>0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaCl****</b>	2	1,00	-	-	3,80	0,44	-
	5	0,44	-	-	4,40	0,37	-
	10	0,00	-	-	3,49	0,48	-
<b>0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaCl****</b>	2	1,00	-	-	4,16	0,40	-
	5	0,47	-	-	4,80	0,34	-
	10	0,00	-	-	3,84	0,43	-

\* (IMAISHI et al., 1998) \*\* (KAIMOTO et al., 1994) \*\*\* (MAEDA, 1996) \*\*\*\* (MAEDA et al., 1995)