



André Pessanha Fonseca

**Influência da salinidade e da composição
iônica de salmouras na adsorção estática da
cocoamidopropil betaína em rocha travertino**

Dissertação de Mestrado

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

Orientadora: Prof.^a Aurora Pérez Gramatges

Co-Orientadora: Prof.^a Patricia González Hernández

Rio de Janeiro
Março de 2022



André Pessanha Fonseca

**Influência da salinidade e da composição
iônica de salmouras na adsorção estática da
cocoamidopropil betaína em rocha travertino**

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

Prof^a. Aurora Pérez Gramatges

Orientadora

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof^a. Patricia González Hernández

Co-orientadora

Universidad de La Habana

Prof^a. Maria Isabel Pais da Silva

Departamento de Química – PUC-RIO

Dr. Santiago Gabriel Drexler

Halliburton Serviços

Prof. Jose Marcus de Oliveira Godoy

Departamento de Química – PUC-RIO

Rio de Janeiro, 17 de março de 2022

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

André Pessanha Fonseca

Graduou-se em Engenharia Química na PUC-RIO em 2020. Antigo estagiário do Laboratório de combustíveis e óleos lubrificantes no Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Atual membro do Laboratório de Surfactantes na PUC-rio no projeto "Desenvolvimento de formulações contendo surfactantes e nanopartículas para controle de mobilidade de gás usando espumas para Recuperação Avançada de Petróleo".

Ficha Catalográfica

Fonseca, André Pessanha

Influência da salinidade e da composição iônica de salmouras na adsorção estática da cocoamidopropil betaína em rocha travertino / André Pessanha Fonseca ; orientadora: Aurora Pérez Gramatges ; co-orientadora: Patricia González Hernández. – 2022.

121 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2022

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Adsorção. 3. Surfactantes. 4. PHREEQC. 5. Travertino. I. Pérez Gramatges, Aurora. II. González Hernández, Patricia. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Agradecimentos

Às minhas orientadoras, Prof^a. Aurora Pérez Gramatges e Prof^a. Patrícia Gonzáles Hernández pelo apoio, estímulo e pela confiança depositada.

Aos meus pais, tios e avós pela educação, atenção e carinho e suporte dado desde sempre.

À minha tia Vânia Cristina Pessanha

A todos os membros do LASURF, em específico Caio, Bruno, Juliana, Maqueira, Felipe e Daniel por todo a ajuda fornecida durante este período de mestrado

Ao CPNQ, a SHELL e a PUC-RIO, pelos auxílios financeiros e pela oportunidade concedida, sem os quais o trabalho não poderia ser realizado

Aos professores da banca examinadora

Aos meus amigos que sempre estiveram nas horas em que eu mais precisava

Aos meus colegas da PUC-RIO, tanto da época da graduação quanto da pós, que passaram pelas mesmas tribulações que eu

A todos os professores e funcionários do departamento que me forneceram ajuda

A todas as pessoas que de uma forma ou de outra contribuíram para que esse trabalho pudesse se tornar realidade

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

Resumo

Fonseca, André Pessanha; Pérez Gramatges, Aurora. González Hernández, Patricia. **Influência da salinidade e da composição iônica de salmouras na adsorção estática da cocoamidopropil betaína em rocha travertino.** Rio de Janeiro, 2022. 121p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O uso de surfactantes zwitteriônicos em métodos de recuperação avançada de petróleo é um tema atual, devido ao potencial de aplicação em reservatórios do Pré-sal. No entanto, há a possibilidade destes sofrerem o processo de adsorção na superfície das rochas do reservatório, o que pode tornar a injeção destas substâncias inviável economicamente. O objetivo deste trabalho foi investigar a adsorção estática do surfactante cocoamidopropil betaína (CAPB) na superfície de uma rocha análoga do Pré-sal (travertino), em fluídos de diferentes salinidades. Inicialmente, realizou-se a determinação da concentração micelar crítica do surfactante, assim como da área superficial, composição e morfologia da rocha, e o potencial zeta em solução. A partir destes resultados, foi desenvolvido um procedimento para obter as isotermas de adsorção do CAPB sobre a superfície do travertino, à temperatura de 30°C e utilizando como fase aquosa soluções micelares preparadas em diferentes salmouras. Os resultados indicaram que a adsorção do surfactante aumentou com o aumento na salinidade. Os dados experimentais foram ajustados para os modelos clássicos de isotermas e o melhor ajuste foi obtido com o modelo de Langmuir. Para uma melhor compreensão do mecanismo de adsorção e do efeito da salinidade, foram realizadas simulações de especiação de superfície no software PHREEQC. Os resultados sugerem que a adsorção é superior nos cenários onde há maior quantidade de sítios superficiais resultantes da adsorção iônica dos íons determinantes de potencial (PDI). A partir destes resultados, pode-se concluir que a adsorção do CAPB é governada pela composição iônica do meio e pelo impacto desses íons na especiação química da superfície da rocha de travertino.

Palavras-Chave

Adsorção; Surfactantes; PHREEQC; Travertino.

Abstract

Fonseca, André Pessanha; Pérez Gramatges, Aurora (Advisor). González Hernández, Patricia (Co-Advisor). **Influence of brine salinity and ionic composition on the static adsorption of cocoamidopropyl betaine on travertine rock.** Rio de Janeiro, 2021. 121p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The use of zwitterionic surfactants in advanced oil recovery methods is a current topic, due to its potential application in pre-salt reservoirs. However, there is a possibility that they may adsorb on the surface of the reservoir rocks, which can make the injection of these substances economically unfeasible. The objective of this work was to investigate the static adsorption of the surfactant cocoamidopropyl betaine (CAPB) on the surface of a pre-salt analogous rock (travertine), in fluids of different salinity. Initially, the critical micelle concentration of the surfactant was determined, as well as the surface area, composition and morphology of the rock, and its zeta potential in solution. From these results, a procedure was developed to obtain the isotherms of CAPB adsorption on the travertine surface, at a temperature of 30°C while using micellar solutions prepared in different brines. The results indicated that surfactant increased with salinity. The experimental data were fitted to the classical isotherm models and the best fit was obtained with the Langmuir model. For a better understanding of the adsorption mechanism and the salinity effect, surface speciation simulations were performed in the PHREEQC software. The results suggest that the adsorption is superior in scenarios where there is a greater amount of surface sites resulting from the ionic adsorption of potential determining ions (PDI). From these results, it can be concluded that CAPB adsorption is governed by the ionic composition of the medium and by the impact of these ions on the chemical speciation of the travertine rock surface.

Keywords

Adsorption; Surfactants; PHREEQC; Travertine.

Sumário

1. Introdução	15
2. Aspectos Teóricos	18
2.1. Método de recuperação avançada de Petróleo	18
2.1.1. Uso de surfactantes em EOR	19
2.1.2. Perdas de Surfactante em reservatório	20
2.2. Rochas de reservatório	21
2.2.1. Rochas carbonáticas	22
2.3. Surfactantes	22
2.3.1. Tipos de Surfactante	23
2.3.2. Comportamento de surfactantes em solução	26
2.4. Adsorção	29
2.4.1. Equilíbrio de adsorção	31
2.4.2. Isotermas de adsorção	31
2.4.2.1. Modelo de Langmuir	31
2.4.2.2. Modelo de Freundlich	32
2.4.2.3. Modelo de Temkin	33
2.4.2.4. Modelo de Redlich-Peterson	33
2.5. Adsorção de Surfactantes zwitteriônicos em carbonatos	34
2.5.1. Mecanismos de adsorção	34
2.5.2. Fatores que afetam a adsorção em rochas de calcário	35
2.6. Interações rocha-fluido	36
2.7. Dupla Camada Elétrica	38
2.8. Potencial Zeta de Carbonatos	39
2.8.1. Modelos de Complexação de Superfície	41
2.9. Simulação Hidrogeoquímica (Software PHREEQC)	43
3. Revisão Bibliográfica	46
3.1. Adsorção de surfactantes zwitteriônicos em carbonatos	46
3.2. Modelos de complexação de superfície para carbonatos	50
4. Metodologia	53
4.1. Materiais	53
4.1.1. Surfactante	53
4.1.2. Soluções	54
4.1.3. Rocha	55
4.2. Métodos	55
4.2.1. Tratamento da rocha	56
4.2.2. Caracterização da rocha	58
4.2.2.1. Difração de raios-x (DRX)	58
4.2.2.2. Isoterma BET	59
4.2.2.3. Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)	59
4.2.3. Determinação da CMC do surfactante	59
4.2.4. Ensaios de Adsorção Estática	60
4.2.5. Quantificação de surfactante via cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	62
4.2.6. Determinação do Potencial Zeta da Rocha	64
4.3. Simulação Hidrogeoquímica	64
4.3.1. Equilíbrio Químico	65

4.3.2. Potencial zeta e especiação de superfície	65
5. Resultados e discussão.....	68
5.1. Caracterização da rocha.....	68
5.1.1. Difração de raios-x.....	68
5.1.2. Microscopia de varredura eletrônica	69
5.1.3. Isoterma BET	71
5.2. Determinação da CMC do CAPB.....	72
5.2.1. DW	72
5.2.2. DSW	74
5.2.3. FW:DSW	75
5.3. Adsorção estática do CAPB na superfície de um travertino	76
5.3.1. Tempo de Equilíbrio para a Adsorção Estática.....	76
5.3.2. Isotermas de Adsorção	77
5.3.3. Ajustes das isotermas.....	80
5.3.3.1. Adsorção de CAPB em DW	80
5.3.3.2. Adsorção de CAPB em DSW	82
5.3.3.3. Adsorção de CAPB em FW:DSW	84
5.4. Simulação Hidrogeoquímica	87
5.4.1. Equilíbrio químico	87
5.4.2. Simulação do potencial zeta e da especiação de superfície do travertino	90
5.4.3. Potencial zeta simulado vs. experimental	96
5.5. Mecanismo de Adsorção	98
6. Conclusões e Trabalhos futuros.....	102
7. Referências bibliográficas	104
8. Anexo	113
8.1. Tabelas	113
8.2. Códigos.....	114
8.2.1. Implementação do SCM	114
8.2.2. Potencial Zeta e especiação da rocha em DW	115
8.2.3. Potencial Zeta e especiação da rocha em DSW	116
8.2.4. Potencial Zeta e especiação da rocha em FW:DSW	117
8.3. Padrão de difração de raios-x da amostra L3VA1	119
8.4. Permissões	120

Lista de figuras

Figura 2.1. Classificação dos métodos de EOR	19
Figura 2.2. Representação de uma molécula de surfactante	22
Figura 2.3. Representação dos tipos de surfactante	23
Figura 2.4. Exemplo de surfactante aniônico	23
Figura 2.5. Exemplo de surfactante catiônico.....	24
Figura 2.6. Exemplo de surfactante zwitteriônico	25
Figura 2.7. Exemplo de surfactante não iônico (Triton X-100)	26
Figura 2.8. Esquema representativo do desequilíbrio de forças na superfície água/ar.....	27
Figura 2.9. Comportamento de surfactantes em solução antes e após a CMC.....	28
Figura 2.10. Esquema representativo da adsorção de surfactantes zwitteriônicos em superfícies carregadas.....	35
Figura 2.11. Representação esquemática da dupla camada elétrica.	38
Figura 2.12. Representação esquemática da interface do sistema calcita-salmoura-CO ₂	41
Figura 2.13. Esquema representativo do modelo CD-MUSIC.	43
Figura 4.1 Fluxograma de atividades realizadas neste trabalho	56
Figura 4.2 Aspecto inicial da amostra de travertino.....	56
Figura 4.3. Disposição das peneiras na etapa de peneiramento.....	57
Figura 4.4. Sistema de extração Soxhlet.....	58
Figura 4.5. Tensiômetro utilizado na determinação da CMC.....	59
Figura 4.6. Exemplo de gráfico para a determinação da CMC de um surfactante.....	60
Figura 4.7. Experimento de adsorção estática	62
Figura 4.8. Sistema de HPLC utilizado para quantificar surfactantes em solução	62
Figura 4.9. Perfil do cromatograma do CAPB (solução de DSW)	63
Figura 4.10. Analisador de Potencial Zeta.....	64
Figura 5.1. Padrão de difração da amostra L3VA1	68
Figura 5.2. Imagens MEV da amostra L3VA1.	70
Figura 5.3. Isoterma de adsorção de Gibbs para a determinação da CMC do surfactante em DW (25°C)	73
Figura 5.4. Isoterma de adsorção de Gibbs para a determinação da CMC do surfactante em DSW (25°C)	74

Figura 5.5. Isoterma de adsorção de Gibbs para a determinação da CMC do surfactante em FW:DSW (25°C).....	75
Figura 5.6. Variação da concentração do CAPB em função do tempo reacional	77
Figura 5.7. Comparação da adsorção estática do CAPB na superfície de um travertino em todos os sistemas estudados.....	78
Figura 5.8 Ajuste dos dados experimentais da adsorção do CAPB na superfície de um travertino em solução de DW aos modelos de isotermas de adsorção.....	81
Figura 5.9 Ajuste dos dados experimentais da adsorção do CAPB na superfície de um travertino em solução de DSW aos modelos de isotermas de adsorção.....	83
Figura 5.10. Ajuste dos dados experimentais da adsorção do CAPB na superfície de um travertino em solução de FW:DSW aos modelos de isotermas de adsorção	85
Figura 5.11. Previsão do potencial zeta da rocha em cada sistema utilizado nos testes de adsorção estática	91
Figura 5.12. Comparação entre o potencial zeta simulado e o experimental	97
Figura 5.13. Mecanismo de adsorção do CAPB na superfície de um travertino para os sistemas contendo FW:DSW	99
Figura 5.14. Mecanismo de adsorção do CAPB na superfície de um travertino para os sistemas contendo DSW.....	100
Figura 5.15. Mecanismo de adsorção do CAPB na superfície de um travertino para os sistemas contendo DW	101
Figura 8.1. Padrão de difração da amostra em pó	119
Figura 8.2. Permissão concedida para uso da Figura 2.10	120
Figura 8.3. Permissão concedida para uso da Figura 2.12	120
Figura 8.4. Permissão concedida para uso da Figura 2.13	121

Lista de tabelas

Tabela 2.1. Fisissorção x Quimissorção	30
Tabela 3.1. Revisão bibliográfica de artigos de adsorção de surfactantes zwitteriônicos.....	46
Tabela 3.2. Revisão Bibliográfica de artigos de SCM para carbonatos....	51
Tabela 4.1. Informações químicas gerais do CAPB [10]	54
Tabela 4.2. Composição das fases aquosas.....	54
Tabela 4.3. Parâmetros e condições da quantificação de surfactante via CLAE	63
Tabela 4.4. Reações do SCM de Bonto et al. [76]	66
Tabela 5.1. Composição e parâmetros de rede da amostra L3VA1	69
Tabela 5.2. Comparação dos valores de CMC do CAPB nas soluções de DW, DSW, FW:DSW (25°C)	76
Tabela 5.3. Dados experimentais da adsorção do CAPB	79
Tabela 5.4. Parâmetros obtidos para ajustes dos dados experimentais da adsorção do CAPB (em solução de DW) aos modelos de isotermas de adsorção.....	82
Tabela 5.5. Parâmetros obtidos para ajustes de dos dados experimentais da adsorção do CAPB (em solução de DSW) aos modelos de isotermas de adsorção.....	84
Tabela 5.6. Parâmetros obtidos para ajustes de dos dados experimentais da adsorção do CAPB (FW:DSW) às isotermas de adsorção.....	86
Tabela 5.7. Parâmetros relativos à adsorção estática e aos ajustes das isotermas	86
Tabela 5.8. Equilíbrio químico da calcita previsto pelo PHREEQC	88
Tabela 5.9. Composição e pH de equilíbrio simulado das soluções utilizadas nos testes de adsorção estática	90
Tabela 5.10. Resultados da simulação da especiação de superfície da calcita (apenas são mostradas as espécies com concentrações acima de 10^{-10} em pelo menos um dos sistemas.)	94
Tabela 5.11. Valores de potencial zeta simulado e experimental (média e desvio padrão)	97
Tabela 5.12. Comparação entre o Potencial Zeta e a adsorção experimental	98
Tabela 8.1. Dados experimentais da adsorção estática do CAPB na superfície de um travertino em solução de DW	113

Tabela 8.2. Dados experimentais da adsorção estática do CAPB na superfície de um travertino em solução de DSW. ($T = 30^{\circ}\text{C}$)	113
Tabela 8.3. Dados experimentais da adsorção estática do CAPB na superfície de um travertino em solução de FW:DSW	114

Lista de abreviaturas e símbolos

a – Coeficiente angular

b – Coeficiente linear

BET – Brauner-Emmet-Teller

C16DmCB-N-Hexadecyl-N,N-dimethyl-2-ammonio-1ethanecarbonate

CAHS - Cocoamidopropil Hidroxisultaína

CAPB – Cocoamidopropil Betaína

CD-MUSIC (Charge Multisite Distribution Complexation)

C_{eq} – Concentração de equilíbrio

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta eficiência

CMC – Concentração micelar crítica

C_0 – Concentração inicial

DDAB – Didodecyldimethylammonium bromide

DRX – Difração de Raios-X

DSB - Dodecil hidroxipropil sulfobetaína

DSW- Água de Injeção

DW – Água deionizada

EOR – Recuperação avançada de petróleo

FAWAG - Injeção alternada de água e gás assistida por espumas

FW – Água de formação

FW:DSW – Mistura 1:1 de água de formação e água de injeção

IEP – Ponto isoelétrico

K_F – Constante de Freundlich

K_L – Constante de Langmuir

K_T – Constante de Temkin

MEV – Microscopia de Varredura eletrônica

PDI – Íon determinante de potencial

Q – Adsorção

$q_{máx}$ – Capacidade máxima de adsorção

R-P – Redlich Peterson

SCM – Modelo de Complexação de Superfície

SDS – Dodecil Sulfato de Sódio

SW – Agua do mar

TIC – Total de carbono inorgânico

V – Volume

ΔG - Energia livre de Gibbs

ΔH – Variação de Entalpia

ΔS – Variação de entropia

1. Introdução

O pré-sal é uma camada rochosa localizada abaixo de uma extensa camada de sal e que possui imenso potencial econômico, visto que este é composto por campos que possuem grandes acumulações de óleos leves de alto valor de mercado e de excelente qualidade [1]. Com o intuito de se maximizar a exploração deste reservatório e também garantir que este consiga manter uma capacidade produção de óleo estável, principalmente considerando uma operação de extração à longo prazo, diversas pesquisas na área de recuperação de petróleo avançada (EOR) têm sido realizadas ultimamente [2].

Neste contexto, os métodos de EOR que envolvem a injeção de surfactantes em reservatórios tem se mostrado alternativas valorosas. Surfactantes são substâncias químicas que possuem propriedades tensoativas, e atuam diretamente na interface entre duas fases [3]. A injeção destas substâncias em reservatórios acarreta em diversos benefícios para a extração de petróleo, já que estas são capazes de aumentar a mobilização do óleo, assim como alterar a molhabilidade das rochas porosas do reservatório, o que consequentemente melhora a varredura e recuperação de óleo [4].

Além disso, os surfactantes também são utilizados em métodos de injeção de espumas como agentes espumantes. A injeção de espumas é um método híbrido de EOR que visa o aumento da recuperação de óleo a partir da redução do efeito da digitação viscosa e da segregação gravitacional, que ocorrem comumente em processos de injeção de gás [5].

Um dos grandes desafios relacionados à injeção de surfactantes é a possível adsorção destes na superfície das rochas de reservatório. Isto é indesejável posto que quanto maior é a quantidade de surfactante que fica retida na superfície da rocha, menor é a quantidade de surfactantes disponível para atuar na interface água/óleo e para formar espumas. Sendo assim, a retenção de surfactantes em reservatórios tem impacto direto na eficiência produtiva e econômica dos métodos de EOR que contemplam a injeção destas substâncias [6].

A adsorção de surfactantes em superfícies sólidas é um processo físico-químico que decorre principalmente a partir das interações eletrostáticas entre a

carga presente na estrutura do surfactante e da carga presente na superfície da rocha. Se ambas as cargas forem opostas, o fenômeno de adsorção é favorecido; caso contrário, a adsorção tende a não ocorrer [7]. Logo, é notável que o fenômeno da adsorção será dependente do tipo de surfactante utilizado e do tipo de rocha presente nos reservatórios.

Surfactantes podem apresentar cargas positivas ou negativas em sua estrutura (catiônicos e aniônicos, respectivamente), ou até mesmo possuir ambas as cargas (zwitteriônicos) ou nenhuma carga (não iônicos) [3]. Em contrapartida, a carga superficial das rochas de reservatório é variável e depende do tipo da rocha, da salinidade (quantidade de sais dissolvidos) e da composição iônica do meio aquoso em contato com esta, assim como do pH do meio [8].

Os reservatórios do pré-sal são formados majoritariamente por rochas carbonáticas, em específico, minerais compostos por calcita (CaCO_3) [9]. A carga superficial destes minerais é extensivamente reportada como positiva em condições de reservatório, ainda que seja dependente da concentração em meio aquoso dos íons determinantes de potencial (PDI) [7, 8].

Devido às condições do meio na implementação de métodos de EOR no pré-sal, os surfactantes zwitteriônicos apresentam maior potencial de aplicação, pois estes surfactantes apresentam alta atividade interfacial, baixo custo, biodegradabilidade e baixa toxicidade ao meio ambiente, assim como alta estabilidade química em presença de sais [10]. No entanto, como esses surfactantes apresentam cargas positiva e negativa em sua estrutura molecular, pode ocorrer a adsorção na superfície das rochas através de interações eletroestáticas, acarretando em uma perda substancial de surfactante durante os processos de injeção. Essa perda de surfactante pode afetar os mecanismos de atuação, assim como elevar os custos de operação, o qual tornaria inviável o processo de EOR.

Logo, tem-se que para a aplicação destes surfactantes em métodos de EOR no pré-sal é de suma importância a quantificação da adsorção destes surfactantes na superfície de minerais carbonáticos, bem como a compreensão dos mecanismos de adsorção. Por este motivo, executam-se testes de adsorção estática e dinâmica em escala de laboratório, objetivando estudar o comportamento da adsorção, como parte dos estudos de triagem de surfactantes para métodos de EOR.

Baseado em tudo que foi discorrido acima, propõe-se como objetivo deste trabalho o estudo experimental e teórico do comportamento da adsorção estática do surfactante zwitteriônico cocoamidopropil betaína (CAPB) na superfície de uma rocha carbonática análoga ao pré-sal (travertino), em diferentes condições de salinidade e de composição iônica do meio, a pressão ambiente e temperatura de 30°C. Para cumprir o objetivo traçado visou-se:

- Determinar as isotermas de adsorção estática do CAPB na superfície de um travertino para distintas condições de salinidade e composição iônica do meio aquoso.
- Ajustar os resultados experimentais destes testes para as isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin, no intuito de se compreender melhor os mecanismos de adsorção e de estimar os parâmetros termodinâmicos de cada modelo.
- Implementar um modelo de complexação de superfície no software PHREEQC para estimar o potencial zeta e a especiação na superfície da rocha com os sistemas utilizados nos testes de adsorção estática.
- Fazer a correlação entre os dados experimentais obtidos nos testes de adsorção estática com os resultados de potencial zeta apresentados pelas simulações, e propor um mecanismo para a adsorção do CAPB na superfície do travertino.

2. Aspectos Teóricos

Nesta seção são apresentados os conceitos teóricos fundamentais que serão necessários na compreensão deste trabalho.

2.1. Método de recuperação avançada de Petróleo

Os métodos de recuperação de petróleo podem ser categorizados em três tipos: recuperação primária, recuperação secundária e recuperação avançada. A recuperação primária é empregada nos estágios iniciais de produção e consiste no uso da energia natural disponível no reservatório para que se possa deslocar o óleo para o poço produtor. [11-14]

Ao longo do tempo de vida de um reservatório, observa-se uma gradual queda na sua pressão interna, o que acaba inviabilizando a extração de petróleo a partir da recuperação primária. Neste contexto, faz-se uso da recuperação secundária de petróleo, fundamentado na injeção de água ou gás no reservatório no intuito de se regular a sua pressão interna e também de deslocar mecanicamente o óleo que está retido no meio poroso [12-14].

Os métodos de EOR são implementados quando as recuperações primárias e secundárias são insuficientes para realizar uma extração satisfatória de petróleo devido à alta viscosidade do óleo presente no reservatório e/ou pela elevada tensão interfacial entre o fluido injetado e o óleo [11, 15, 16]. Sendo assim, os métodos de EOR visam a minimização do impacto causado por esses dois fatores a partir da injeção de materiais que não estão presentes naturalmente no reservatório (com exceção de água e gás) [17].

Os métodos de EOR podem ser classificados em três tipos: Métodos Térmicos, Métodos de Injeção de Gás e os Métodos Químicos [15]. Além destes três métodos, existem outros que também são classificados como métodos de EOR, mas que não se encaixam em nenhum destes três tipos por apresentarem uma metodologia diferente, ou por serem híbridos. Ressalta-se também, que há uma grande divergência na literatura em relação à classificação destes métodos de EOR.

A Figura abaixo apresenta os tipos de métodos de EOR e alguns de seus exemplos [7, 17-21]:

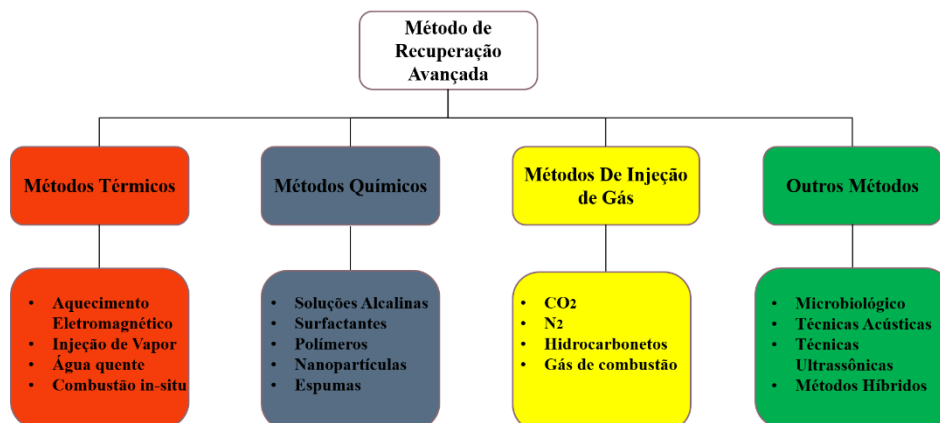


Figura 2.1. Classificação dos métodos de EOR. Adaptado de Massarweh & Abushaikh (2020)

2.1.1. Uso de surfactantes em EOR

Os surfactantes são substâncias muito utilizadas em técnicas de EOR, em particular na injeção química de surfactantes e na injeção alternada de água e gás assistida por espumas (FAWAG).

No método químico de injeção de surfactantes, o tensoativo é injetado no reservatório em solução ou em microemulsão, a fim de reduzir a tensão interfacial entre o fluido injetado e o óleo retido. Essa diminuição da tensão interfacial pode acarretar na deformação das gotas de óleo residual, o que favorece o deslocamento do mesmo ao longo da garganta dos poros, aumentando assim a eficiência na sua recuperação. Os surfactantes também podem auxiliar no aumento de recuperação de óleo a partir da alteração da molhabilidade das rochas do reservatório. Isto é especialmente relevante em contextos de reservatórios carbonáticos, já que as rochas destes reservatórios são geralmente molháveis a óleo [13, 16, 21, 22].

O método FAWAG é um método híbrido de EOR que consiste na injeção cíclica de soluções aquosas de surfactante e de gás no reservatório. Neste método, os surfactantes são utilizados para produzir a espuma injetada no meio poroso ao estabilizar a dispersão do gás na fase aquosa. O objetivo fundamental da formação da espuma é o controle da mobilidade do gás dentro do reservatório, a partir do aumento da viscosidade dos fluidos. A menor mobilidade da espuma auxilia na

melhoria da eficiência da varredura de óleo, ao reduzir o impacto causado pela digitação viscosa e a segregação gravitacional, problemas muito comuns em métodos de injeção de gás, e que são geradas pela grande diferença de mobilidade e viscosidade entre o fluido injetado e o óleo presente no reservatório. O método FAWAG é umas das tecnologias de EOR mais avançadas e vem sendo estudado extensivamente visando a sua implementação em reservatórios heterogêneos, cuja extração de petróleo apresenta maiores dificuldades [4, 5, 23-29].

2.1.2. Perdas de Surfactante em reservatório

Um grande entrave relacionado à injeção de surfactantes em reservatórios de petróleo é a possível retenção destas substâncias tensoativas na superfície das rochas. A retenção de surfactantes em meios porosos é indesejada visto que o surfactante retido fica indisponível para atuar na diminuição da tensão interfacial entre o fluido de injeção e o óleo (Injeção química de surfactantes) e também na formação e estabilização das espumas (FAWAG), o qual pode tornar a implementação destes métodos de EOR ineficiente e economicamente inviável [6].

A retenção de surfactantes em reservatórios ocorre a partir de três mecanismos primários: precipitação, “*phase trapping*” e adsorção. A precipitação de surfactantes pode ocorrer quando o surfactante é incapaz de resistir às condições de alta salinidade e alta temperatura presentes em reservatórios. Esse mecanismo de retenção é observado principalmente para alguns surfactantes aniônicos. Estes surfactantes possuem tendência a precipitar quando se encontram em soluções com elevadas concentrações de íons bivalentes, típicas em reservatórios [7, 30].

A retenção por “*phase trapping*” também ocorre quando surfactantes menos resistentes estão expostos a condições de altas temperaturas e altas salinidades. Esse tipo de retenção ocorre principalmente em reservatórios com alta heterogeneidade, e seu possível mecanismo está relacionado à formação de macroemulsões e microemulsões [7]. Para evitar a ocorrências destes mecanismos de retenção, basta selecionar um surfactante que seja estável em condições extremas de temperatura e salinidade.

O tipo de retenção que mais pode afetar economicamente um método de EOR envolvendo a injeção de surfactantes é a adsorção. A adsorção ocorre a partir de diversos mecanismos; por exemplo, através de interações de tipo van der Waals entre a superfície da rocha e as moléculas do surfactante, forças de dispersão, polarização dos elétrons π , forças hidrofóbicas e trocas iônicas [7, 31].

Posto isto, o principal mecanismo de adsorção para surfactantes é a atração eletroestática entre a rocha e o surfactante. Quando uma rocha entra em contato com uma fase aquosa, a mesma adquire uma carga superficial ao adsorver os íons presentes em solução. Como a maioria dos surfactantes injetados em reservatório possuem cargas em sua estrutura, caso a carga do surfactante seja oposta à carga presente na superfície da rocha, ocorre a atração eletroestática entre estas, que resulta na adsorção do surfactante [7, 32].

Como a adsorção é o mecanismo que mais gera perdas de surfactante em reservatórios, é crucial a realização de uma triagem de surfactantes a partir da realização de testes de adsorção estática e dinâmica, pensando em uma implementação destes surfactantes em métodos de EOR.

2.2. Rochas de reservatório

As principais rochas de formação na maioria dos reservatórios de petróleo são arenitos ou carbonatos [6]. Os arenitos são rochas sedimentares clásticas formadas pelo transporte, deposição, compactação e cimentação de diferentes composições minerais de grãos de areia [33]. Estas rochas são compostas majoritariamente por quartzo (SiO_2), mas também podem ter em sua composição partículas de argila e fragmentos de outros minerais em menor quantidade [12, 16].

Os arenitos são rochas que tendem a adquirir uma carga negativa em sua superfície nas condições de reservatório. Portanto, pensando no contexto da adsorção, estas rochas tendem a adsorver substâncias que contêm cargas positivas em sua estrutura [7].

2.2.1. Rochas carbonáticas

As rochas carbonáticas são rochas sedimentares constituídas principalmente por calcita e dolomita e que podem apresentar como impurezas quartzo e argila. A calcita é um mineral cujo principal componente é o carbonato de cálcio (CaCO_3), ao passo que a dolomita é composta pelo carbonato de cálcio e magnésio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Quando em uma formação rochosa carbonática o principal componente for a calcita, essa rocha será chamada de calcário. Caso o contrário seja observado, a rocha será denominada calcário dolomítico [13, 19].

Nas condições de reservatório, as rochas carbonáticas são muito reativas, participando de processos diagenéticos como a solubilização e a precipitação, os quais têm grande influência na carga superficial das mesmas. Geralmente, as rochas carbonáticas adquirem nesses processos uma carga positiva em sua superfície, pelo qual as substâncias de carga negativa (tais como surfactantes iônicos) tendem a ser atraídas eletrostaticamente pela superfície destas rochas [7].

2.3. Surfactantes

Os surfactantes são substâncias anfifílicas e apresentam em uma mesma molécula um grupo hidrofóbico apolar (cauda do surfactante) que está diretamente ligado a um grupo hidrofílico polar (cabeça do surfactante) (Fig. 2.2). Os grupos hidrofóbicos podem ser constituídos de cadeias longas de hidrocarbonetos, siloxanos e fluorocarbonetos, na medida que a cabeça do surfactante é usualmente estruturada por grupos iônicos ou grupos neutros de alta polaridade [34].

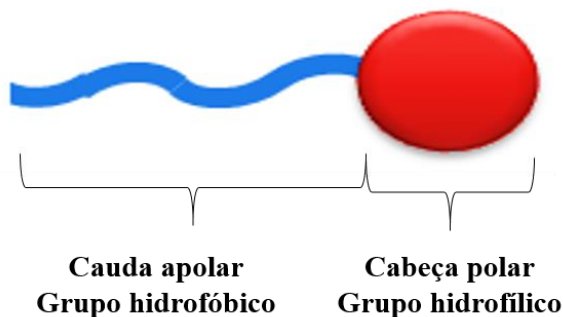


Figura 2.2. Representação de uma molécula de surfactante

2.3.1. Tipos de Surfactante

Os surfactantes são categorizados em quatro tipos: catiônicos, aniônicos, não iônicos e zwitteriônicos (Fig. 2.3). Essa classificação é determinada de acordo com a natureza iônica do grupo hidrofílico presente na estrutura do tensoativo [34].

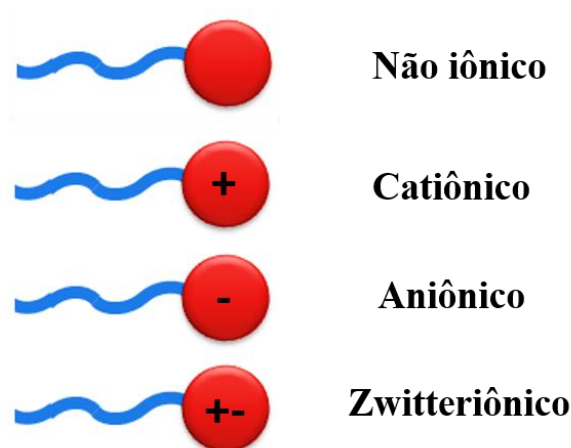


Figura 2.3. Representação dos tipos de surfactante

Os surfactantes aniônicos são caracterizados pela presença de uma carga negativa em sua estrutura quando solubilizados em solução aquosa. Estes surfactantes apresentam baixo preço e ótima capacidade de detergência. Por este motivo, estes são os mais utilizados na indústria, em específico nos setores de higiene, limpeza e cosméticos [11, 15, 17, 34-36]. Dentre os surfactantes aniônicos mais importantes, apresentam-se os sais de ácido carboxílico, os sais de ácido sulfônico e os sais de ésteres de ácidos sulfúricos. A figura 2.4 mostra um exemplo típico de surfactante aniônico.

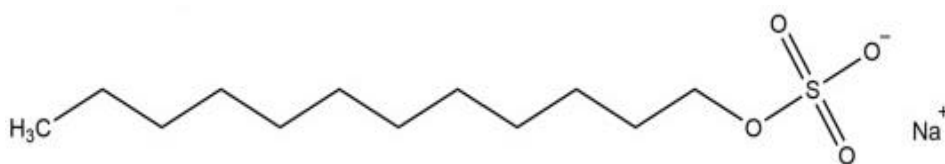


Figura 2.4. Exemplo de surfactante aniônico (Dodecil Sulfato de Sódio – SDS)

Algo relevante a se acrescentar é que, devido à carga negativa em sua estrutura, os surfactantes aniônicos tendem a ser atraídos eletrostaticamente por superfícies de carga positiva e a repelir superfícies negativamente carregadas. Como a carga de carbonatos é reportada como positiva em condições de

reservatório, o uso destas substâncias em métodos de EOR não é recomendado em reservatórios que possuem este tipo de rocha, devido à sua alta adsorção [7].

Os surfactantes catiônicos são aqueles que apresentam uma carga positiva em seu grupo hidrofílico. Estes surfactantes, por apresentarem esta carga em sua estrutura, tendem a se adsorver em superfícies negativas e a repelir superfícies positivas. Como principais representantes desta classe de tensoativos, têm-se as aminas de cadeias longas e os sais quaternários de amônio [7, 10, 15, 34, 36]. A figura 2.5 apresenta um exemplo típico de surfactante catiônico.

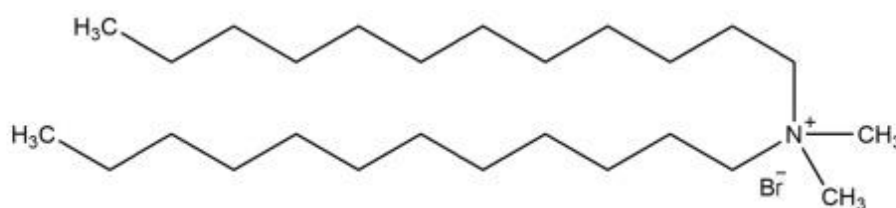


Figura 2.5. Exemplo de surfactante catiônico (Didodecyldimethylammonium bromide–DDAB)

Estes surfactantes são menos utilizados em escala industrial do que os surfactantes aniônicos devido a seu menor poder de detergência. Além disso, estes surfactantes também possuem um preço de mercado mais elevado do que os tensoativos aniônicos. Por fim, tem-se que um dos principais entraves relacionados a esse tipo de surfactante é a alta toxicidade que estes apresentam para os organismos marinhos, pelo qual o uso destes surfactantes em métodos de EOR não é recomendado [17, 34, 37]

Os tensoativos zwitteriônicos possuem em sua estrutura uma carga negativa e outra positiva. Dito isso, a carga líquida e o comportamento em solução que esta substância apresenta são altamente dependentes do pH do sistema. Em valores de pH próximos ao ponto isoeletrico (IEP) do tensoativo, este apresenta as duas cargas em sua estrutura, estando então eletricamente neutro. No entanto, para valores de pH ácidos e abaixo do IEP do surfactante, ocorre a protonação, adquirindo uma carga positiva e passando a se portar em solução como um surfactante catiônico. O cenário oposto é observado quando o surfactante se encontra em soluções alcalinas muito acima do IEP. Nestes casos, o surfactante adquire uma carga negativa e tende

a se comportar como um tensoativo aniônico em solução [17, 34, 38]. A figura 2.6 demonstra um exemplo de surfactante zwitteriônico.

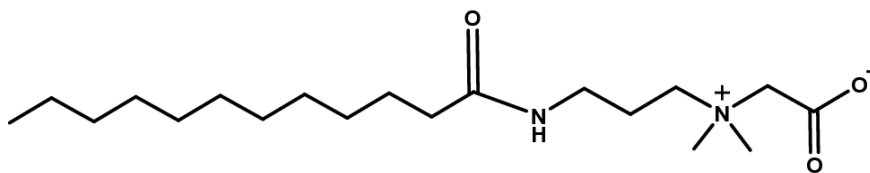


Figura 2.6. Exemplo de surfactante zwitteriônico (Cocoamidopropil Betaína)

A classe de surfactantes zwitteriônicos é muito utilizada na indústria em formulações de cosméticos. Isso se dá porque essas substâncias apresentam boa atividade interfacial, boa capacidade espumadora, além de serem biodegradáveis e apresentarem baixa toxicidade. Estas substâncias também possuem alta resistência às condições extremas de salinidade e temperatura e ótima compatibilidade com todos os tipos de surfactante. Estas vantagens trazidas por estes tipos de surfactante, são um dos motivos pelos quais há um grande interesse em seu uso em métodos de EOR [34, 35]. Adicionalmente, os surfactantes zwitteriônicos, por apresentarem ambas as cargas em sua estrutura, tendem a se adsorver em qualquer superfície independentemente da carga presente. Porém, a magnitude desta adsorção será inferior quando comparada à adsorção de um surfactante com apenas uma carga em sua estrutura, devido à maior estabilidade dos agregados de surfactante em solução. Vale relatar também que os tensoativos zwitteriônicos mais comuns e relevantes são as betaínas e os derivados de aminoácidos [7, 15, 39].

Por último, tem-se os surfactantes não iônicos, que possuem como característica a ausência de cargas em sua estrutura. Estas substâncias apresentam uma baixa tendência a se adsorver em superfícies sólidas [34]. Entre os principais surfactantes não iônicos podem ser relatados os álcoois graxos etoxilados, as amidas de coco e os alquilpoliglicosídeos (APG) [35, 40]. A figura 2.7 apresenta um exemplo típico de tensoativo não iônico.

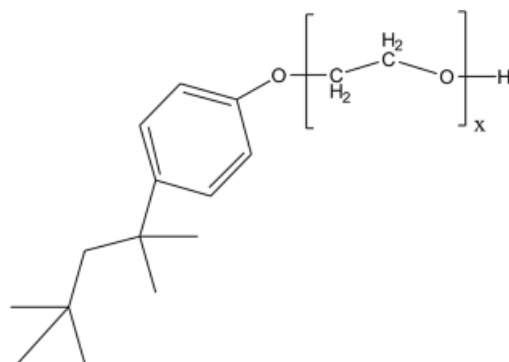


Figura 2.7. Exemplo de surfactante não iônico (Triton X-100)

Os surfactantes não iônicos são solúveis em soluções aquosas e orgânicas, possuem alta compatibilidade com todos os outros tipos de surfactante, além de serem resistentes às condições de alta quantidade de sais dissolvidos (salinidade) no meio aquoso. Por este motivo, estas substâncias são muito utilizadas como cosurfactantes em formulações. No entanto, a implementação destes surfactantes em métodos de EOR não atrai muito interesse por conta da menor redução na tensão interfacial que apresentam quando comparadas às observadas para surfactantes iônicos [34, 41].

2.3.2. Comportamento de surfactantes em solução

Uma das características mais relevantes dos surfactantes é a atuação destes na diminuição da tensão superficial. Considerando um sistema onde uma solução aquosa se encontra em contato com o ar, tem-se que as moléculas na superfície da fase líquida possuem uma energia potencial maior do que as moléculas que se encontram no “bulk” [34]. Isso ocorre devido que as interações entre as moléculas de água na superfície e as moléculas da fase gasosa são incapazes de compensar o excesso de energia superficial. Sendo assim, há um desequilíbrio de forças intermoleculares na superfície água/ar [17, 34], como é representado na figura 2.8.

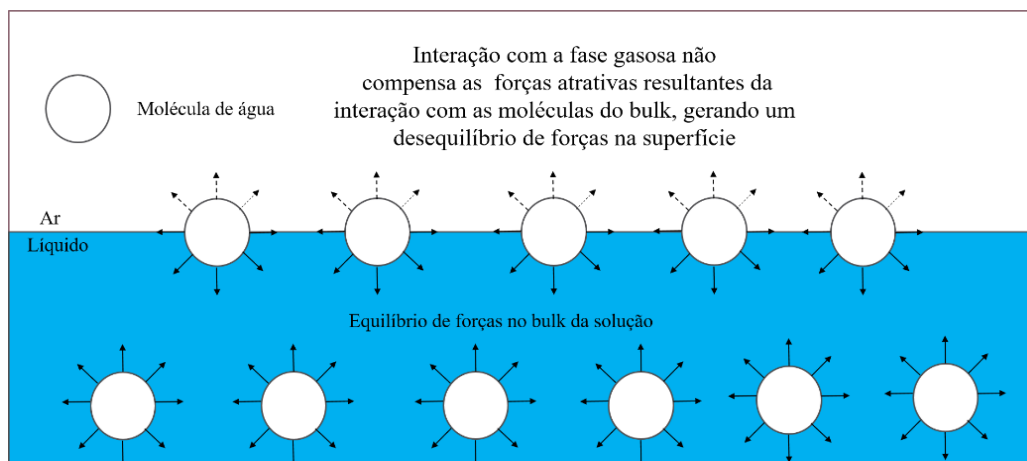


Figura 2.8. Esquema representativo do desequilíbrio de forças na superfície água/ar.

Por causa dessa diferença de potencial químico, é necessário realizar-se um trabalho energético no intuito de se levar uma molécula do bulk à interface. O trabalho mínimo realizado para levar moléculas suficientes do bulk para a superfície, a ponto de expandi-la em uma unidade de área (cm^2), é denominado tensão superficial [17, 34].

Os surfactantes, quando em solução aquosa e em concentrações baixas, tendem a se adsorver espontaneamente na superfície. Devido à natureza anfifílica de suas moléculas, os surfactantes se orientam na superfície de forma que a cauda apolar fique voltada para a fase gasosa e a cabeça polar fique voltada para fase aquosa. Como estes dois grupamentos (cauda e cabeça) possuem boa afinidade com as fases que ambas estão interagindo, há uma compensação do desequilíbrio de forças intermoleculares da superfície, o que acarreta na diminuição da tensão superficial [15, 17, 34].

A diminuição da tensão superficial pelos surfactantes é o que atrai grande interesse no estudo destas substâncias. Isto acontece já que a redução no valor deste parâmetro auxilia no aumento da miscibilidade de fases imiscíveis, favorece a estabilização de dispersões como espumas e emulsões, e também pode alterar a molhabilidade de superfícies [15, 17, 34].

Como mencionado anteriormente, a alteração da tensão superficial pela atuação de surfactantes na superfície de um sistema acontece apenas para baixas concentrações de tensoativo. Este fato decorre porque a partir de uma concentração crítica, o surfactante deixa de se adsorver na superfície do sistema e passa a ter a tendência espontânea de se alocar no bulk da solução, formando agregados

moleculares denominados micelas. Nestes agregados, os surfactantes se orientam de forma a evitar o contato de sua cauda hidrofóbica com a fase aquosa e a maximizar o contato da cabeça hidrofílica com o solvente. A concentração na qual o surfactante passa a se agregar no bulk da solução é chamada de concentração micelar crítica (CMC) [11, 34, 42]. A figura 2.9 descreve o comportamento de surfactantes em solução antes e após a alcançar o valor da CMC.

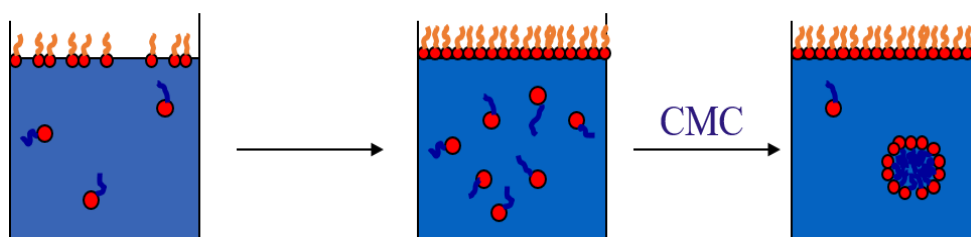


Figura 2.9. Comportamento de surfactantes em solução antes e após a CMC

Os valores de CMC variam de acordo com a classificação dos surfactantes. É notório que, para tensoativos que possuem cadeias hidrofóbicas similares, a CMC apresenta maiores valores quando o tensoativo é iônico. Esse maior valor é justificado pelo fato de que há uma repulsão entre as cabeças polares das moléculas deste tensoativo por causa da presença de cargas. Essa repulsão tende a desfavorecer a agregação destas moléculas, acarretando em um maior valor de CMC. Vale acrescentar que os tensoativos zwitteriônicos possuem valores de CMC inferiores aos catiônicos e aniônicos, devido à presença de ambas as cargas em sua estrutura, o que diminui a repulsão eletrostática intermolecular e favorece a formação de agregados em solução [11, 34].

Um fator que também afeta os valores de CMC é a salinidade da fase aquosa. O aumento da salinidade de um meio aquoso tem como efeito a diminuição dos valores de CMC de surfactantes iônicos. Isto ocorre porque a presença de eletrólitos auxilia na compressão da dupla camada elétrica na região polar do tensoativo, além de interagir com as cabeças polares dos surfactantes, neutralizando parcialmente suas cargas iônicas. Esta neutralização de cargas tem como consequência a redução nas interações eletrostáticas repulsivas das cabeças polares do surfactante, o que acaba auxiliando na agregação do tensoativo e influi na formação de micelas a menores concentrações de surfactante. Este efeito é mais acentuado quando os surfactantes em questão são os catiônicos e os aniônicos. [34, 43-45]

Por fim, outra característica já mencionada anteriormente de surfactantes é a capacidade destas substâncias de se adsorverem em superfícies sólidas quando em solução. Devido à relevância deste fenômeno para o presente trabalho, este fenômeno será abordado em maior detalhe nas próximas seções.

2.4. Adsorção

A adsorção é um fenômeno interfacial termodinâmico que consiste na aderência de moléculas de uma fase fluida (gás ou líquido) em uma superfície, a partir de interações atrativas entre estas e a fim de minimizar o excesso de energia superficial. O material cuja superfície mantém o soluto em sua superfície se chama adsorvente e as moléculas que se aderem na superfície do adsorvente são chamadas de adsorvatos [46-48].

A adsorção é um processo espontâneo. Posto isso, é notável que o valor da energia livre de Gibbs (ΔG) de adsorção é negativo. Quando se avalia a adsorção em termos de entropia, tem-se que, na maioria dos casos, o adsorvato perde liberdade de translação ao se adsorver em uma superfície. Logo, a variação de entropia do adsorvato nestes processos é geralmente negativa [46].

A equação 2.1 descreve a espontaneidade de uma reação de adsorção. Nesta equação, ΔG é a energia livre de Gibbs de adsorção, ΔS é a variação de entropia, ΔH é a variação de entalpia e T é a temperatura:

$$\Delta G_{adsorção} = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Eq.2.1}$$

A partir da equação 2.1, pode-se presumir que, como o termo $-T\Delta S$ é geralmente positivo e a energia livre de Gibbs deste processo é negativa, a adsorção há de ser um processo exotérmico [46]. No entanto, existem cenários raros como na adsorção do H_2 em uma superfície de vidro, onde o adsorvato tem a liberdade de translação aumentada a partir do fenômeno de adsorção. Nestes casos, a variação de entropia do sistema é positiva, o que torna negativo o valor do termo $-T\Delta S$ na Eq. 2.1. Sendo assim, para estas reações, a adsorção pode vir a ser um processo endotérmico [46].

A adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção). A fisissorção é uma adsorção na qual o adsorvato se adere na superfície do adsorvente em múltiplas camadas, através de ligações fracas de van der Waals. Estas ligações são de longo alcance entre o adsorvato e o adsorvente, além de serem reversíveis e não específicas. Acrescenta-se também que a fisissorção é um processo estritamente exotérmico, cuja entalpia varia na faixa de -20 a -40 KJ mol⁻¹. Por último, durante a fisissorção, o adsorvato mantém a sua natureza química [46-48].

Em contrapartida, a quimissorção se refere a adsorção onde o adsorvato se depõe na superfície do adsorvente em uma única camada a partir de ligações químicas mais fortes que as observadas na fisissorção, que resultam inclusive na transferência de elétrons entre ambos. Na quimissorção, as ligações entre adsorvato e adsorvente são de curto alcance, além de serem específicas e, na maioria dos casos, irreversíveis. Adicionalmente, tem-se que a reação de quimissorção é geralmente exotérmica, com entalpias que variam entre -40 e -200 kJ mol⁻¹. Vale ressaltar que, durante a quimissorção, as ligações do adsorvato são rompidas e seus fragmentos se alojam na superfície do adsorvente. A tabela 2.1 realiza a comparação direta entre estes dois tipos de adsorção [46-48].

Tabela 2.1. Fisissorção x Quimissorção

Fisissorção	Quimissorção
Adsorção por interações fracas de Van der Waals	Adsorção por interações químicas
Ligações de longo alcance entre adsorvato e adsorvente	Ligações de curto alcance entre adsorvato e adsorvente
A adsorção não é específica	Adsorção específica
Reversível	Geralmente irreversíveis
Forma camada múltiplas na superfície do adsorvente	Forma camada única na superfície do adsorvente
Processo exotérmico cuja entalpia de adsorção varia entre -20 e -40 kJ/mol	Processo geralmente exotérmico cuja entalpia de adsorção varia entre -40 e -200 kJ/mol
Durante a fisissorção o adsorvato mantém a identidade química	As ligações do adsorvato são rompidas e seus fragmentos se alojam na superfície adsorvente

2.4.1. Equilíbrio de adsorção

Para quantificar a adsorção é necessário obter primeiramente os dados de equilíbrio. A obtenção destes dados é realizada ao se colocar um volume fixo deste adsorvato em contato com uma quantidade fixa de adsorvente, sob agitação e temperatura constante, até que o sistema atinja o equilíbrio. Após o sistema atingir esse estado, mede-se a concentração final de adsorvato no meio reacional e, a partir da comparação com a concentração inicial do mesmo, pode-se então estimar a quantidade desta substância que ficou retida na superfície do adsorvente. Este processo, pode ser descrito pela equação 2.2 [15, 47, 48]. Nesta equação, Q é a quantidade total adsorvida em mg g^{-1} , C_0 é a concentração inicial do adsorvato em g L^{-1} , C_{eq} é a concentração de equilíbrio (ou final) deste mesmo adsorvato em g L^{-1} , m é a massa do adsorvente em g, e V é o volume da solução de adsorvato em litros.

$$Q = \frac{(C_0 - C_{\text{eq}}) V}{m} \quad \text{Eq.2.2}$$

2.4.2. Isotermas de adsorção

Ao se determinar o equilíbrio de adsorção para diferentes concentrações iniciais de adsorvato sob as mesmas condições de temperatura, pode-se então obter curvas que correlacionam a adsorção total em função da concentração de equilíbrio do adsorvato. Essas curvas são denominadas de isotermas de adsorção, e são utilizadas para descrever o processo de adsorção em termos quantitativos.

Para se compreender os mecanismos que regem o fenômeno da adsorção, é necessário realizar o ajuste dos dados experimentais de isotermas para os modelos clássicos de adsorção. Cada modelo possui suas particularidades e descreve a adsorção para cenários específicos.

2.4.2.1. Modelo de Langmuir

Um dos modelos de isotermas de adsorção mais antigos é o modelo de Langmuir. Este modelo serve para descrever um processo de quimissorção em monocamada em superfícies homogêneas, onde não há interação entre as moléculas

do adsorvato. Além disso, em uma adsorção típica de Langmuir os sítios de adsorção são uniformes e equivalentes, e todas as moléculas possuem entalpia e energia de ativação constantes. A equação referente ao modelo de Langmuir é a Eq. 2.3, onde Q é a quantidade total adsorvida em mg g^{-1} , C_{eq} é a concentração de equilíbrio em g L^{-1} , K_L é a constante do modelo de Langmuir em L g^{-1} , e $q_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima de adsorção do modelo em mg g^{-1} [7, 49].

$$Q = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_{eq}}{K_L C_{eq} + 1} \quad \text{Eq. 2.3}$$

Os parâmetros K_L e $q_{\text{máx}}$ são os parâmetros desconhecidos deste modelo. Para que se possa determiná-los, é necessário fazer uma linearização da equação do modelo de Langmuir (Eq. 2.4).

$$\frac{C_{eq}}{Q} = \frac{1}{K_L q_{\text{máx}}} + \frac{C_{eq}}{q_{\text{máx}}} \quad \text{Eq. 2.4}$$

Ao se plotar em um gráfico C_{eq} vs. $\frac{C_{eq}}{Q}$ pode-se então realizar o ajuste linear desta curva. A partir dos valores obtidos para o coeficiente angular e para o coeficiente linear da curva ajustada, estima-se os valores de K_L e $q_{\text{máx}}$ [7, 49].

2.4.2.2. Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich descreve reações de fisissorção em multicamadas. Este modelo assume que a superfície em questão é heterogênea e o mesmo é adequado para modelar adsorções não ideais e reversíveis. A equação do modelo de Freundlich é definida na Eq. 2.5, onde K_F é a capacidade de adsorção em L g^{-1} e $\frac{1}{n}$ indica a intensidade da adsorção [7, 49].

$$Q = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. 2.5}$$

Para obter os dois parâmetros desconhecidos nesta equação, é usado o mesmo procedimento proposto para o modelo de Langmuir (Eq. 2.6) [7, 49]. Os parâmetros desconhecidos do modelo são então determinados a partir dos valores dos coeficientes angular e linear obtidos através do ajuste linear da curva $\log C_{eq}$ vs $\log Q$ [7, 49].

$$\log Q = \log b + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad \text{Eq. 2.6}$$

2.4.2.3. Modelo de Temkin

A isoterma de Temkin difere um pouco das outras duas previamente apresentadas. Este modelo considera que o calor da reação de adsorção decresce linearmente como resultado do recobrimento da área superficial pelo adsorvato. Adicionalmente, este modelo também assume que há uma dispersão uniforme da energia de ligação das moléculas, até que se atinja uma energia de ligação máxima. A equação do modelo de Temkin é descrita na Eq. 2.7, onde R é a constante universal dos gases em $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, T é temperatura em Kelvin, K_T é a constante de Temkin em L g^{-1} , e b é a constante relacionada ao calor de adsorção em J mol^{-1} [7, 49]:

$$Q = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_{eq}) \quad \text{Eq. 2.7}$$

Para obter os parâmetros desconhecidos deste modelo, faz-se o ajuste da curva $\ln C_{eq}$ vs Q , montada a partir da equação linear do modelo de Temkin (Eq. 2.8) [7, 49].

$$Q = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_{eq} \quad \text{Eq. 2.8}$$

2.4.2.4. Modelo de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson (R-P) se refere a um modelo de adsorção com três parâmetros desconhecidos e é uma mistura dos modelos de Langmuir e Freundlich. Logo, este modelo não considera uma adsorção ideal em monocamada e é aplicável para uma grande faixa de concentrações de adsorvatos e para superfícies homogêneas e heterogêneas. A equação da isoterma de R-P é descrita pela Eq. 2.9, onde A e B são as constantes do modelo R-P em L g^{-1} e β é uma constante exponencial que varia entre 0 e 1 [7, 49].

$$Q = \frac{AC_{eq}}{BC_{eq}^{\beta} + 1} \quad \text{Eq. 2.9}$$

Se o valor de β for 0, a isoterma de R-P se reduz à isoterma de Henry. Caso o valor desse expoente seja 1, o modelo passa a descrever a isoterma de Langmuir. Por fim, em concentrações muito altas de adsorvato, o modelo R-P se reduz à isoterma de Freundlich [49].

Para se obter os parâmetros desconhecidos do modelo, é necessário fazer uso da equação linearizada do modelo R-P (Eq. 2.10).

$$\ln\left(A\frac{C_{eq}}{Q} - 1\right) = \ln B + \beta \ln C_{eq} \quad \text{Eq. 2.10}$$

No entanto, como este modelo possui três parâmetros desconhecidos, o procedimento para obter estes parâmetros difere ligeiramente do que foi descrito antes. Primeiramente, plota-se a curva $\ln C_{eq}$ vs. $\ln\left(A\frac{C_{eq}}{Q} - 1\right)$ para um valor arbitrário de A . Posteriormente, modifica-se o valor dessa constante até que o ajuste linear da curva obtida apresente o maior valor possível para o fator de correlação (R^2). Com o maior valor de R^2 alcançado, determinam-se então os parâmetros B e β a partir dos valores dos coeficientes linear e angular da curva ajustada.

2.5. Adsorção de Surfactantes zwitteriônicos em carbonatos

2.5.1. Mecanismos de adsorção

Os surfactantes zwitteriônicos tendem a se adsorver em superfícies sólidas devido às interações eletroestáticas entre as cargas do tensoativo e a carga presente na superfície. A literatura reporta que a adsorção de surfactantes zwitteriônicos ocorre de três formas específicas. A primeira descreve a adsorção quando a superfície em questão está carregada negativamente. Neste cenário, o surfactante se configura de forma que facilite a atração entre a sua carga positiva e a superfície negativa, na medida em que se evita a repulsão entre a sua carga negativa e a da superfície

A segunda forma de adsorção do surfactante ocorre quando a superfície possui cargas negativas e positivas em quantidades similares. Neste caso, o tensoativo se orienta de forma oblíqua para que se promova a interação entre as cargas do surfactante e os sítios superficiais de ambas as cargas. Já a terceira e última contempla casos onde a superfície da rocha é positiva. Neste contexto, o surfactante se orienta de forma vertical, visando a interação entre a sua carga negativa e a superfície, ao mesmo tempo em que afasta ao máximo sua carga positiva dos sítios superficiais carregados positivamente [50-52]. A figura 2.10 esquematiza a adsorção de um surfactante zwitteriônico em superfícies carregadas [50].

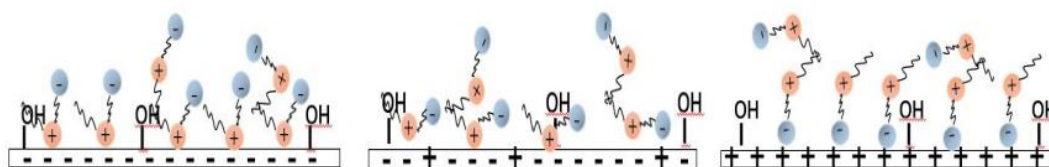


Figura 2.10. Esquema representativo da adsorção de surfactantes zwitteriônicos em superfícies carregadas. Reproduzida com permissão de Zhong et al. [50]. Copyright {2019}, American Chemical Society

2.5.2. Fatores que afetam a adsorção em rochas de calcário

Existem inúmeros fatores que afetam a adsorção de surfactantes zwitteriônicos na superfície de rochas de calcário. Dentre os principais parâmetros que interferem neste processo, pode-se citar a área superficial do adsorvente, a temperatura, o pH do sistema, a concentração do adsorvato, a pressão de CO₂, as interações entre a rocha calcária e a solução aquosa, e a composição e a salinidade desta mesma solução [7, 15, 45].

A área superficial, a temperatura e a concentração do adsorvato atuam na adsorção de forma quantitativa. Quanto maior a área superficial, maior é a adsorção, visto que é maior também a superfície disponível para ser recoberta pelo adsorvato. O mesmo se observa para a concentração de adsorvato: com o aumento desta concentração, aumenta-se a adsorção. No entanto, a partir de uma certa concentração de saturação, a adsorção deixa de ser afetada por este parâmetro. Em contrapartida, a temperatura apresenta um efeito oposto na adsorção. Sendo que a

adsorção é um processo exotérmico, o aumento da temperatura do sistema desfavorece este fenômeno [45].

O pH do sistema pode agir na adsorção a partir de duas formas. A primeira é através da modificação da carga na estrutura do surfactante. Como relatado anteriormente, surfactantes zwitteriônicos são substâncias anfotéricas, que podem apresentar uma carga positiva, negativa ou ambas, dependendo do pH do sistema [34]. A segunda forma na qual o pH do sistema pode afetar a adsorção é através dos equilíbrios iônicos em solução, que determinam a composição e a salinidade do fluido, e em consequência, pode modificar a carga superficial e o potencial zeta da rocha de calcário [8].

2.6. Interações rocha-fluido

As rochas de calcário são rochas altamente reativas e tendem a se dissolver ou precipitar rapidamente, dependendo da composição e do pH do meio aquoso, da temperatura e da pressão de CO₂ imposta. Como a dissolução da rocha pode afetar a especiação da solução aquosa, é de suma importância entender o equilíbrio químico entre a calcita (composição majoritária das rochas de calcário), o CO₂ e a fase aquosa.

Um dos fatores que possui grande influência no equilíbrio químico supracitado é a especiação de carbono inorgânico no meio aquoso. Logo, antes de se definir as equações de equilíbrio relacionadas ao sistema Calcita-CO₂-salmoura, é necessário compreender como ocorrem as interações entre o CO₂ gasoso e água. A dissolução do CO₂ em fase aquosa é definida pelos equilíbrios representados nas equações 2.11 – 2.13 [53].

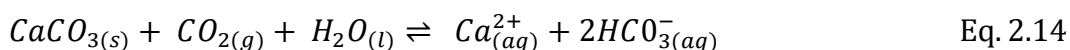


Como pode ser observado, primeiramente o gás dissolve na fase aquosa produzindo a espécie $H_2CO_3^*_{(aq)}$. Essa espécie, na verdade, representa a soma das concentrações totais das espécies $CO_{2(aq)}$ e $H_2CO_{3(aq)}$ presentes em solução [53]. Posterior à dissolução do gás, a espécie $H_2CO_3^*_{(aq)}$ se dissocia, produzindo em solução os íons $H^+_{(aq)}$ e $HCO_3^-_{(aq)}$. Este último íon também sofre uma dissociação, como apresentado na equação 2.13, o que libera os íons H^+ e CO_3^{2-} , completando então o processo iniciado pela dissolução do gás.

As reações representadas pelas Eqs. 2.12 e 2.13 são responsáveis pela adição de espécies H^+ no meio reacional. Devido a esta razão, o pH da fase aquosa mudará de acordo com a pressão parcial de CO_2 aplicada no sistema. Além disso, pode-se atestar também que a dissolução do CO_2 gera três espécies aquosas de carbono diferentes em solução: $H_2CO_3^*_{(aq)}$, $HCO_3^-_{(aq)}$ e $CO_3^{2-}_{(aq)}$.

Infere-se também que em um sistema que contém apenas água deionizada e CO_2 , a quantidade de CO_2 dissolvido é igual à soma das quantidades das três espécies inorgânicas no meio aquoso. Esta quantidade total de espécies iônicas é conhecida como TIC (total de carbono inorgânico) [53].

Agora que as equações para dissolução e equilíbrio de CO_2 foram introduzidas, a dissolução da calcita em água pode finalmente ser discutida. A expressão que descreve a dissolução da calcita em fase aquosa é apresentada pela Eq. 2.14. Esta equação mostra a dissolução gerada no sistema Calcita-água pela adição de CO_2 no meio reacional. Na presença do gás, a calcita se dissolve liberando os íons $Ca^{2+}_{(aq)}$ e $HCO_3^-_{(aq)}$ na fase aquosa.



A dissolução da calcita na presença de CO_2 é uma reação reversível. Portanto, a expressão que correlaciona o equilíbrio da reação descrita pela Eq.14 é a equação 2.15, onde a é a atividade química dos íons em mol L^{-1} e f é a fugacidade do gás em atm [53]. O valor da constante de equilíbrio K_{eq} é $10^{-6,0}$ [54].

$$K_{eq} = \frac{a_{Ca^{2+}} * a_{HCO_3^-}^2}{f_{CO_2}} \quad \text{Eq. 2.15}$$

Como pode-se perceber, as interações rocha-fluido entre os carbonatos e a fase aquosa, o pH e a pressão de CO₂ têm grande impacto no sistema reacional, visto que estes parâmetros podem afetar consideravelmente a composição do meio iônico. Como será relatado na próxima seção, esta composição é importante, visto que modifica as cargas presentes na superfície da rocha.

2.7. Dupla Camada Elétrica

Quando as rochas de calcário se encontram imersas em uma solução aquosa, estas adquirem uma carga em sua superfície. A presença dessa carga acarreta na geração de uma diferença de potencial na interface sólido-líquido, que resulta na atração de moléculas de carga oposta da fase aquosa. Essa atração ocorre no intuito de se balancear esse excesso de carga de superfície. A região na qual se observa esta diferença de potencial é denominada dupla camada elétrica [8], representada esquematicamente na figura 2.11.

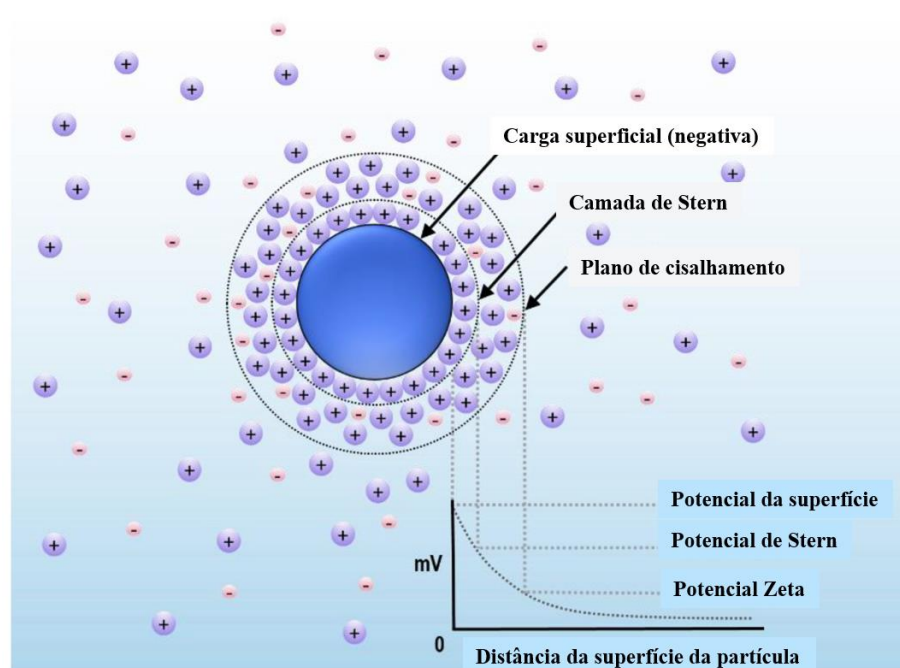


Figura 2.11. Representação esquemática da dupla camada elétrica. Adaptado de Nisticò et al. [55]

A dupla camada elétrica é dividida em duas regiões: a camada de Stern e a camada de Gouy-Chapman. A camada de Stern é aquela que se encontra mais próxima da superfície. Esta camada é segmentada em duas regiões adjacentes denominadas camada interna de Helmholtz (IHP) e camada externa de Helmholtz (OHP). Nestas camadas, se localizam íons que estão bem próximos da superfície e que estão ligados a um sítio superficial. Como os íons que se encontram na camada de Stern estão fortemente ligados à superfície e possuem pouco movimento na interface, esta camada também é chamada de camada imóvel. Por fim, tem-se que estes dois planos atuam como capacitores, visto que nota-se nestes planos que há uma queda linear do potencial da dupla camada elétrica com o aumento da distância da superfície [8].

A camada de Stern sozinha não é capaz de compensar o excesso de carga na superfície. Por este motivo, forma-se também a camada de Gouy-Chapman. Nesta camada, que também é chamada de camada difusa, os íons se encontram fracamente atraídos pela superfície e possuem movimento livre devido a energia térmica. Por este motivo, esta camada também é chamada de camada móvel [8].

Adicionalmente, encontram-se nesta camada íons de carga similar (em menor quantidade) e de carga oposta à superfície. Nesta região da dupla camada elétrica, a queda no potencial aumenta de forma exponencial com o aumento da distância da superfície. Em uma distância infinita da superfície (“bulk” da solução), observa-se que o potencial da dupla camada elétrica adquire um valor nulo. Ressalta-se também, que o comprimento da camada difusa é uma função do valor da força iônica da solução. Quanto maior o valor da força iônica, menor é a espessura desta camada, e para forças iônicas muito elevadas, observa-se um colapso da dupla camada elétrica [8, 56].

2.8. Potencial Zeta de Carbonatos

O potencial zeta é o potencial observado no plano de cisalhamento da dupla camada elétrica, que separa a camada imóvel da camada móvel. Este parâmetro pode ser obtido experimentalmente e apresenta grande importância quando se trata do estudo de carbonatos. Isto se dá porque o potencial zeta é um bom indicativo do sinal e da magnitude da carga superficial da rocha, ao passo que a determinação

direta desta carga é inviável devido a alta reatividade dos minerais carbonáticos. Sendo assim, as investigações relacionados às cargas de carbonatos, são todas realizadas contemplando a medição do potencial zeta da rocha [8].

Os sinais e valores da carga superficial e do potencial zeta são resultantes da interação dos íons em solução com os sítios superficiais da rocha (nesse caso, calcita). Estudos extensivos na literatura reportam que os sítios superficiais da calcita são as espécies $>\text{CaOH}^0$ e $>\text{CO}_3\text{H}^0$. Vale ressaltar, que alguns trabalhos descrevem estes sítios com cargas fracionadas, devido ao arranjo dos cristais unitários da calcita [8, 56]. Estes sítios apresentam a tendência de interagir e adsorver os seguintes íons em solução: Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Estes íons são os PDIs da calcita e têm impacto direto no sinal e valor do potencial zeta. Logo, é notável que a concentração destes íons em solução afeta consideravelmente o potencial zeta da rocha. O mesmo vale para a pressão de CO_2 do sistema, já que esta ajuda a controlar a especiação de carbono em fase aquosa [8, 56, 57].

Além dos PDIs, os sítios superficiais podem também adsorver os íons resultantes da hidrólise da água (H^+ e OH^-). Estes íons se adsorvem no plano 0 (zero) da dupla camada elétrica, diretamente na superfície. Como o pH governa a especiação destes íons na fase aquosa, infere-se que este parâmetro também afeta a carga superficial da rocha [8, 56, 57].

Os sítios superficiais da calcita não adsorvem íons como Na^+ e Cl^- , que são denominados íons indiferentes. No entanto, estes ainda podem interferir no valor do potencial zeta, a partir da sua contribuição à força iônica do sistema. A força iônica, embora não determine o sinal do potencial zeta, pode modificar o valor desta propriedade ao atuar no comprimento da camada difusa de Gouy-Chapman [56].

A figura 2.12 apresenta uma representação esquemática de uma interface calcita-salmoura, compilando tudo que fora discutido até então.

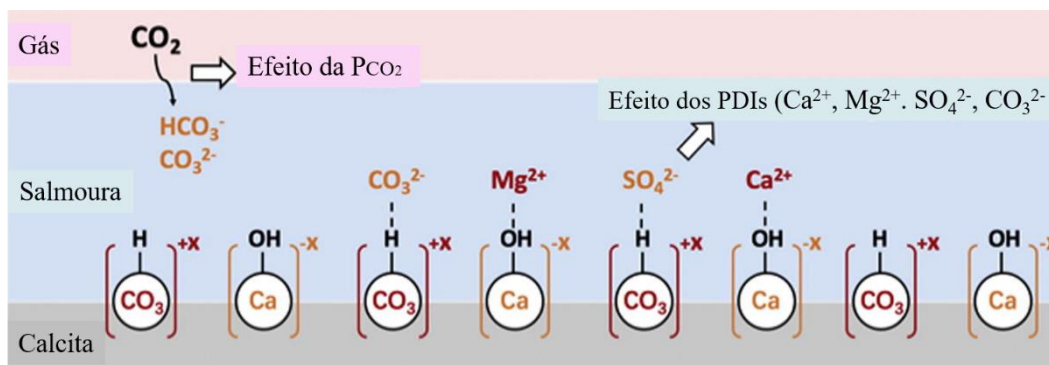


Figura 2.12. Representação esquemática da interface do sistema calcita-salmoura-CO₂. Adaptado de Song et al. [57]

2.8.1. Modelos de Complexação de Superfície

No intuito de compreender melhor os mecanismos de adsorção na interface calcita-salmoura, e de estimar o potencial zeta e a especiação de superfície da rocha partir da composição do meio aquoso, pode-se fazer uso de modelos de complexação de superfície (SCM).

Os SCM são modelos que visam explicar o fenômeno da adsorção iônica em interfaces através de uma abordagem termodinâmica. Esta abordagem parte da definição das reações de equilíbrio na superfície e de suas constantes de equilíbrio. A equação que descreve a constante de equilíbrio das reações na superfície é representada na equação 2.16 [58, 59].

$$K_{int} = K_{app} \exp\left(\frac{-zF\psi(x)}{RT}\right) \quad \text{Eq. 2.16}$$

Nesta equação, K_{int} é a constante intrínseca de equilíbrio, K_{app} é a constante aparente de equilíbrio, z é a carga do íon adsorvido, F é a constante de Faraday cujo valor é de 96485 C mol^{-1} , $\psi(x)$ é o potencial elétrico em função da distância da superfície em mV, R é a constante universal dos gases em $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e T é a temperatura em Kelvin.

A abordagem dos SCMs também pode ser feita a partir do balanço de densidade de cargas nas regiões da dupla camada elétrica, e também do local e da configuração da adsorção de íons na interface. Este último fator é justamente aquele que denota a principal diferença entre os SCM reportados na literatura. Destes,

destacam-se os modelos de capacitância constante, o modelo de camada difusa, o modelo de tripla camada e o modelo CD-MUSIC [58-60].

O modelo de capacitância constante descreve uma adsorção apenas na camada interna de Helmholtz, ao passo que o modelo de camada difusa apenas considera a adsorção na camada de Gouy-Chapman. Estes modelos são mais os mais simples e de mais fácil implementação já que apresentam menos parâmetros a serem ajustados [59].

Em contrapartida, os modelos de tripla camada e o CD-MUSIC (*Charge Multisite Distribution Complexation*) são bem mais robustos, visto que eles descrevem a adsorção na superfície e nas camadas internas e externas de Helmholtz. Pode-se também utilizar o modelo de camada difusa associado a estes modelos para se ter um modelo que descreva completamente a a dupla camada elétrica [59-62].

A diferença entre estes modelos é que o modelo CD-MUSIC se baseia nas regras de Pauling e considera uma adsorção em múltiplos sítios de ligação. Além disso, este modelo também leva em consideração a diversidade dos sítios micro topográficos expostos em superfícies reais de minerais [59-62].

Os SCM são capazes de determinar a especiação superficial e o potencial zeta ao se resolver uma série de equações relacionadas ao equilíbrio de superfície, ao balanço de cargas e aos potenciais eletroestáticos na dupla camada elétrica. A figura 2.13 apresenta um esquema típico de modelo CD-MUSIC e as equações cujas resoluções são necessárias para se determinar o potencial zeta e a especiação.

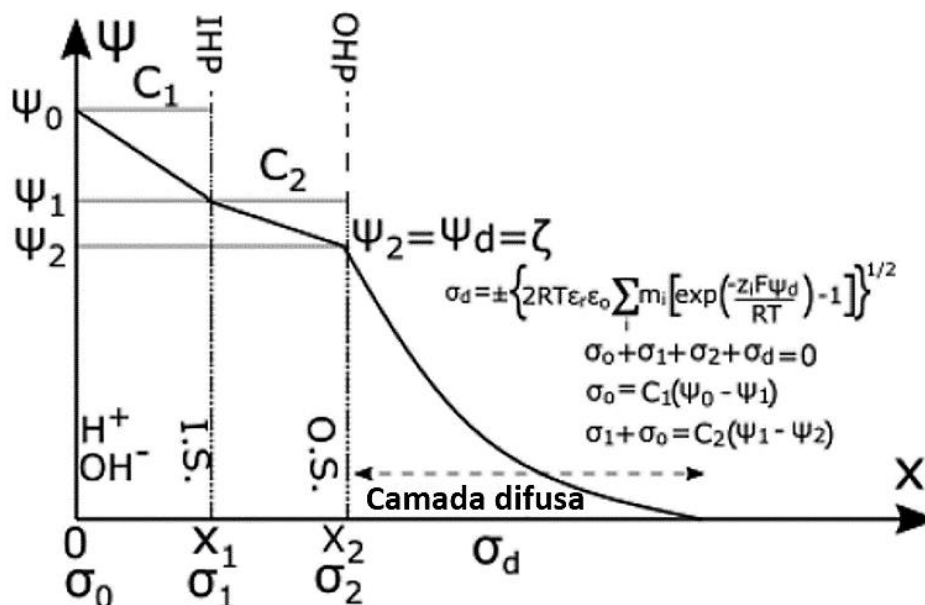


Figura 2.13. Esquema representativo do modelo CD-MUSIC. Adaptada com permissão de Bonto et al. [61]. Copyright {2021}, American Chemical Society

Nestas equações, C_1 e C_2 são as capacitâncias das camadas internas e externas de Helmholtz em $F\ m^{-2}$, ψ_0 , ψ_1 , ψ_2 e ψ_d são os potenciais da superfície, das camadas internas e externas de Helmholtz e da camada difusa em mV, respectivamente, σ_0 , σ_1 , σ_2 e σ_d são as densidades de carga destas mesmas regiões em $C\ m^{-2}$, ζ é o potencial zeta em mV, m_i é a concentração das espécies iônicas em $mol\ L^{-1}$, e ϵ_r e ϵ_0 são a constante dielétrica da solução e a permissividade do ar em $F\ m^{-1}$, respectivamente.

A partir da resolução das equações da figura 2.13 e da equação 2.16 para cada uma das reações de equilíbrio definidas, obtém-se então o potencial zeta e a especiação da superfície.

2.9. Simulação Hidrogeoquímica (Software PHREEQC)

O PHREEQC (link da página de acesso do software: <https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>) é um software escrito nas linguagens de programação C e C++ e que foi desenvolvido por Parkhurst & Appelo [63]. Este software é conceituado devido à sua eficiência na área de modelagem hidrogeoquímica. O PHREEQC é uma ferramenta muito útil, pois é capaz de

simular o equilíbrio químico entre fases aquosas, sólidas e gasosas, calcular a especiação destas mesmas fases e o índice de saturação de minerais. O PHREEQC pode ser utilizado também para simular reações de complexação de superfície, assim como o potencial zeta e a especiação desta superfície. Por fim, o software possui inúmeras funcionalidades e também é propício para estimar o transporte unidimensional em meio poroso, reações em batelada, reações controladas cineticamente, trocas iônicas, misturas de soluções, dentre outros processos hidrogeoquímicos típicos [63].

O PHREEQC possui implementado em seu ambiente inúmeras bases de dados que contêm informações termodinâmicas referentes a espécies aquosas, gases, minerais e reações químicas, sejam estas de equilíbrio ou cinéticas. Dentre as bases de dados, podem ser citadas a *phreeqc.dat* e a *pitzer.dat*. A *phreeqc.dat* é a base de dados padrão do software. Esta base de dados é apropriada para realizar cálculos em sistemas que respondem bem a variações não muito extremas de temperatura e pressão de CO₂ [64-66].

A *phreeqc.dat* utiliza as equações de Davies e de Debye-Hückel estendida para estimar os coeficientes de atividade de cada íon no sistema aquoso. Posto isto, esta base consegue determinar a especiação aquosa em sistemas de força iônica entre 0 e 0,5 mol L⁻¹ com certa precisão, e também pode ser utilizada quando a força iônica do meio aquoso for 1 mol L⁻¹ para um sistema onde NaCl seja o sal predominante. Já para a fase gasosa, a base de dados faz uso dos parâmetros de van der Waals e da equação de Peng-Robinson para fazer cálculos relacionados à fugacidade de gases [67, 68]. Ainda assim, a *phreeqc.dat* apresenta algumas limitações, como a baixa quantidade de elementos definidos em sua biblioteca, quando comparada a outras bases de dados, assim como sua incapacidade de corrigir o efeito da temperatura nas constantes *A* e *B* da equação de Debye-Hückel.

A *pitzer.dat* é uma base de dados mais recente, mas que também apresenta algumas limitações. Dentre estas, pode-se citar a baixa quantidade de elementos definidos (menor do que a *phreeqc.dat*), e a baixa quantidade de complexos aquosos com Na, Cl, C e Ca definidos. No entanto, esta base de dados realiza os cálculos de atividade em meio aquoso utilizando os parâmetros e as equações de *pitzer*. Logo,

em sistemas onde a força iônica supera 1 mol L^{-1} , esta base de dados é a mais propícia para uso [65, 66].

Como mencionado acima, o PHREEQC é capaz de realizar simulações de equilíbrio químico e de reações de complexação de superfície. O software determina o equilíbrio químico de um sistema gás-salmoura-rocha ao forçar o índice de saturação do mineral e do gás ao valor de 0, fazendo as devidas compensações na composição das fases sólidas, aquosas e gasosas [65].

Já os cálculos de potencial zeta e de especiação de superfície são feitos a partir da resolução das equações de balanço de carga, potencial elétrico e equilíbrio na superfície (já implementadas no software) mencionadas na seção anterior. O PHREEQC é capaz de realizar simulações de potencial zeta utilizando modelos de complexação de superfície de camada difusa e também o modelo CD-MUSIC. Dito isto, o PHREEQC não apresenta em sua biblioteca dados relacionados à complexação de superfície da calcita. Logo, estes têm de ser inseridos manualmente no ambiente do software [65].

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Adsorção de surfactantes zwitteriônicos em carbonatos

Devido ao interesse no nosso grupo de pesquisa do uso de surfactantes zwitteriônicos (em particular, betaínas e sulfobetaínas) em aplicações de EOR, foi selecionado este surfactante para realizar os estudos de adsorção estática. Portanto, a revisão dos trabalhos da literatura foi centrada nos avanços relacionados ao estudo da adsorção de surfactantes zwitteriônicos em rochas carbonáticas.

Por serem estes surfactantes de uso relativamente recente, foram encontrados poucos trabalhos que relatem o estudo da adsorção de surfactantes zwitteriônicos, seja em rochas carbonáticas ou em arenitos. Na tabela 3.1 são apresentados os artigos encontrados sobre este tema, assim como um resumo dos principais resultados reportados. Pode-se perceber através da revisão realizada que existem poucos artigos que tratam do tema da adsorção de tensoativos anfotéricos em rochas de calcário. Além disso, observa-se algumas divergências entre os resultados reportados por estes trabalhos que acabam por gerar brechas na literatura. Isto é observado principalmente nos estudos relacionados ao efeito da temperatura e da salinidade na adsorção estática na superfície de carbonatos.

Nota-se também que, dentre as fontes consultadas, não houve nenhuma investigação na literatura que utilizou o CAPB como surfactante e o travertino como a rocha carbonática. Sendo assim, abre-se a oportunidade para se investigar a adsorção considerando esta rocha e este surfactante.

Tabela 3.1. Revisão bibliográfica de artigos de adsorção de surfactantes zwitteriônicos

Artigo	Surfactante	Rocha	Soluções	Observações e contribuições
Nieto et al.[52]	CAHS	Carbonato	DW/SW/FW	• Formação de vesículas em meios de alta salinidade • Maior adsorção em soluções de FW • Diminuição da adsorção com o aumento da temperatura • Melhor ajuste de dados experimentais para um modelo de Langmuir modificado

Wang et al. [69]	DSB	Carbonato	DW/NaCl/ CaCl ₂ /FW	• Aumento da adsorção com o aumento da temperatura • Correlação direta entre valores de potencial zeta e adsorção • Maior adsorção em solução de DW
Zhong et.al [50]	CAPB/ CAHS/ Lauril Betaína	Arenito/ Carbonato	DW/FW	• Proposição de mecanismos para a adsorção de três surfactantes zwitteriônicos em arenitos • Estudos de adsorção estática e cinética em arenitos • Uso de diferentes temperaturas de reação • Correlação entre resultados e valores de potencial zeta (apenas arenitos) • Melhor ajuste de dados experimentais para um modelo de Langmuir (arenitos) • Maior adsorção de CAPB em FW do que em DW (carbonato)
Dai et al. [51]	CAPB	Arenito	DW/FW	• Estudo da adsorção estática e dinâmica do CAPB em arenitos em altas temperaturas e salinidades
Kumar et al. [70]	C16DmCB	Arenito/ Carbonato	DW/ Na ₂ CO ₃	• Baixa adsorção do surfactante • Maior adsorção na superfície de carbonatos • A adsorção em meios de solução alcalinas é menor • Melhor ajuste de dados experimentais para os modelos de Frumkin e Sips

Jian et al. [39]	Lauril Betaína	Arenito/ Carbonato /Caulinita	DW	• Menor adsorção do surfactante zwitteriônico na superfície do carbonato quando comparado à aniônicos • Uso de “blends” de surfactantes aniônicos e zwitteriônicos diminuem a adsorção do surfactante aniônico na superfície da rocha
---------------------	-------------------	-------------------------------------	----	--

*o surfactante C16DmCB se refere ao *N*-hexadecil-*N,N*-dimetil-2-amônio-1-etanocarbonato.

Destes trabalhos, foram escolhidos os três artigos mais relevantes em relação ao tema desta dissertação para serem discutidos em maior detalhe. O primeiro destes trabalhos é o estudo de Nieto et al. [52] sobre a adsorção da cocoamidopropil hidroxisultaina (CAHS) na superfície de um calcário, para diferentes condições de salinidade e composição iônica. Os autores reportaram uma adsorção máxima próxima de 4 mg g^{-1} quando o tensoativo se encontrava em água de formação (FW), e uma adsorção máxima de $2,5 \text{ mg g}^{-1}$ quando as fases aquosas eram soluções de água do mar (SW) e água deionizada (DW). O trabalho conclui que a adsorção é idêntica para os sistemas com DW e água do mar, e aumenta apenas quando a fase aquosa é a FW. Os autores sugerem que esse aumento é devido à maior concentração dos PDIs da rocha na FW, em específico os íons de cálcio e magnésio. Estes íons alteram a carga superficial da rocha (a qual não foi determinada experimentalmente) e os mecanismos de adsorção neste sistema.

Neste trabalho foi feito também o ajuste dos dados experimentais a diferentes modelos de isotermas de adsorção, indicando que o modelo de Langmuir modificado proposto pelos autores foi aquele que melhor replicou os dados experimentais, principalmente no sistema contendo a FW. Neste sistema foi reportada uma queda na adsorção quando a concentração inicial de surfactante era elevada (acima de 3 g L^{-1}). Este fato foi atribuído à formação de vesículas de surfactante no meio aquoso, devido à alta salinidade apresentada pela FW. A formação destas vesículas poderia acarretar na diminuição da adsorção do surfactante, o que justificaria a queda observada. Os autores também avaliaram o efeito da temperatura na adsorção e observaram que o aumento do valor deste

parâmetro possuía impacto negativo na adsorção. Isto era algo de se esperar, visto que a adsorção é normalmente um fenômeno exotérmico.

Wang et al. [69] estudaram a adsorção da dodecil hidroxipropil sulfobetaína (DSB) na superfície de uma rocha tipo *limestone* para soluções com diferentes concentrações de NaCl e CaCl₂. Diferentemente do que foi observado no trabalho de Nieto-Alvarez et al. [52], a adsorção do surfactante foi maior na solução de DW. A adsorção máxima reportada foi próxima de 4,5 mg g⁻¹. Vale ressaltar, no entanto, que a rocha utilizada pelos autores apresenta um grande conteúdo de quartzo (SiO₂) em sua composição (17%), e uma área superficial maior (3 m² g⁻¹ comparado com 1 m² g⁻¹) do que a da rocha utilizada por Nieto et al.[52]. A presença de quartzo na composição da rocha pode modificar as interações eletroestáticas entre a superfície e as cargas do surfactante, o que modificaria consideravelmente o processo e o mecanismo de adsorção. Estes fatores podem ajudar a justificar a divergência nos resultados encontrados.

Adicionalmente, neste trabalho os autores fizeram a correlação entre dados de adsorção e os valores medidos de potencial zeta da rocha. A partir desta correlação, foi sugerido pelos autores que a adsorção é um fenômeno que depende exclusivamente da magnitude do potencial zeta. Por fim, os autores determinaram a adsorção do surfactante DSB na superfície da limestone em uma solução de água de formação, a três temperaturas distintas. Na temperatura de 25°C, os autores reportaram uma adsorção máxima menor de 2 mg g⁻¹, enquanto nas temperaturas maiores (49 e 80°C) a adsorção relatada foi superior a este valor, sendo que a temperatura de 80°C foi aquela na qual se observaram os maiores valores de adsorção [69]. Isto não condiz com o que foi reportado por Nieto et.al [52] e com o que seria esperado para a adsorção de surfactantes. Os autores relatam que esse aumento na adsorção com o aumento da temperatura decorre do fato de que há um aumento no valor absoluto do potencial zeta da rocha em sistemas onde a temperatura é mais elevada. Destaca-se também que neste trabalho não foi reportada a formação de vesículas nestes sistemas.

Mais recentemente, Zhong et al. [50] investigaram a adsorção de vários surfactantes zwitteriônicos, incluindo a cocoamido propil betaína (CAPB), na superfície de um arenito e de um carbonato puro. Os autores reportaram que a

adsorção máxima do CAPB em arenito foi acima de 10 mg g^{-1} , tanto para a solução de DW quanto para uma solução de água de formação. Houve também a proposição de mecanismos de adsorção para o surfactante considerando cada salinidade estudada, realizada a partir de dados obtidos de potencial zeta para a rocha. Os autores sugerem que a concentração de íons divalentes no meio aquoso é determinante para a adsorção em termos quantitativos e em termos dos mecanismos. Adicionalmente, foi feito o ajuste dos dados experimentais para as isotermas clássicas. Os resultados dos ajustes indicam que os dados experimentais da adsorção do CAPB em um arenito se ajustaram melhor para o modelo de adsorção de Langmuir.

Os autores também apresentaram resultados de adsorção do CAPB na superfície de uma calcita pura (área superficial $2,12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) quando o tensoativo se encontra em solução de água de formação e em DW [50]. Porém, os autores realizaram a medição da adsorção do surfactante apenas para a concentração inicial de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de surfactante. O resultado final encontrado demonstra que a adsorção do CAPB foi maior na solução de água de formação (acima de 2 mg g^{-1}) do que na solução de DW (abaixo de 2 mg g^{-1}). Estes resultados também apontam para o fato de que a adsorção do surfactante foi superior na superfície de arenitos quando comparada à adsorção na superfície de uma rocha carbonática.

Por fim, destaca-se que na revisão da literatura realizada não foi encontrado nenhum artigo que contemple o uso de ferramentas computacionais de simulação hidrogeoquímica para dar suporte aos estudos experimentais de adsorção. Esta ferramenta pode vir a ser relevante neste contexto, devido à capacidade de se prever a especiação de superfície da superfície da rocha carbonática quando esta está em contato com a fase aquosa, assim como para determinar o mecanismo de adsorção e facilitar a interpretação dos dados experimentais.

3.2. Modelos de complexação de superfície para carbonatos

Os SCM de carbonatos datam desde quando Van Cappelen et al. [71] propuseram um modelo de capacitância constante para descrever a adsorção iônica na superfície destas rochas.

A tabela a seguir apresenta alguns dos trabalhos mais relevantes que apresentaram modelos de SCM para carbonatos, assim como as características destes modelos:

Tabela 3.2. Revisão Bibliográfica de artigos de SCM para carbonatos

Trabalho	Tipo de Modelo	Íons definidos nas reações de complexação	Contribuições
Brady et al. [72]	Modelo de camada difusa	$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ H^+/OH^-	• Especiação de superfície do carbonato • Determinação da molhabilidade dos carbonatos
Ginn [73]	Modelo de camada difusa	$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}/\text{CO}_3^{2-}$ H^+/OH^-	• Especiação de superfície do carbonato • Determinação da molhabilidade dos carbonatos em altas temperaturas
Song et.al [57]	Modelo de camada difusa	$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}\text{H}^+/\text{OH}^-$ Na^+/Cl^-	• Especiação de superfície do carbonato
Al Saud et al. [74]	Modelo de camada difusa	$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}\text{H}^+/\text{OH}^-$ Na^+/Cl^-	• Simulação do Potencial Zeta da rocha
Mahani et al. [75]	Modelo de camada difusa	$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ H^+/OH^-	• Especiação de superfície do carbonato • Determinação da molhabilidade dos
Ding & Raman [60]	Modelo Básico de Stern	$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ H^+/OH^-	• Especiação de superfície do carbonato • Determinação da molhabilidade dos

Yutkin et al. [56]	Modelo Básico de Stern	$\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{H}^+/\text{OH}^-$	• Especiação de superfície do carbonato
Bonto et al. [76]	Modelo CD-MUSIC	$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{H}^+/\text{OH}^-/\text{Na}^+/\text{Cl}^-$	• Determinação da molhabilidade dos carbonatos

A tabela demonstra que a maioria dos modelos da literatura são modelos de camada difusa. No entanto, estes não são os modelos ideais, já que consideram adsorção apenas na camada de Gouy-Chapman. Dentre os apresentados, o mais robusto é o modelo de Bonto et al. [76], visto que este é um modelo que considera adsorção em tripla camada e que define reações de adsorção com todos os PDIs da calcita.

Pode-se perceber também que muitos destes modelos são utilizados para determinar a molhabilidade da rocha. Essa determinação é realizada através da especiação das superfícies da rocha e de uma fase oleosa, o que aponta para o fato de que uma das grandes utilidades destes SCMs é justamente o cálculo de especiação de superfícies.

Posto isto, é notável que o uso destes modelos está limitado à estas simulações de molhabilidade, e que ainda não houve tentativa de utilizá-los em contextos de adsorção estática. Reforça-se então a possibilidade de utilizar um modelo de complexação de superfície no intuito de se auxiliar na interpretação dos dados obtidos de adsorção e também na proposição de mecanismos de adsorção, como foi realizado nesta dissertação.

4. Metodologia

Neste capítulo são apresentadas a metodologia experimental e os materiais empregados neste trabalho, assim como a metodologia aplicada para a realização das simulações no PHREEQC.

4.1. Materiais

4.1.1. Surfactante

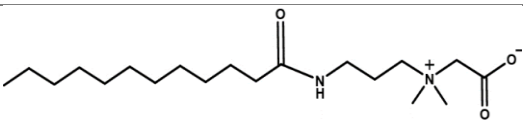
O surfactante utilizado neste trabalho foi a Cocoamidopropil Betaína (CAPB), comercializado como Oxiteno CP 30 (apresenta cerca de 30% de CAPB em sua formulação) e que foi fornecido pela Oxiteno (Brasil). O tensoativo foi utilizado sem tratamentos ou purificações adicionais.

O CAPB é um tensoativo que faz parte do grupo das betaínas. As betaínas são moléculas anfóteras que possuem em sua estrutura um grupo carboxilato negativamente carregado em pH acima do pKa da molécula (o pKa das betaínas varia entre 1,18 e 4,95), e uma amina quaternária (carregada positivamente) no carbono adjacente ao íon carboxilato. Acrescenta-se que quando o pH do meio aquoso for menor do que o pKa da betaína, o íon carboxilato é protonado tornando a betaína um surfactante catiônico [10].

A escolha do uso do CAPB neste trabalho se dá pelo fato de que este surfactante tem se mostrado um possível candidato para ser utilizado na implementação de métodos de EOR em reservatórios de petróleo [77]. Isto ocorre porque o CAPB é uma betaína das mais conhecidas e mais utilizadas na indústria, e que possui dentre as suas características a alta atividade interfacial, sua contribuição na viscoelasticidade da solução, sua biodegradabilidade e o baixo custo associado à sua produção [10]. Além disso, como visto na revisão bibliográfica, ainda existem poucas investigações contemplando a adsorção deste surfactante na superfície de carbonatos.

As informações químicas adicionais referentes ao CAPB se encontram na tabela 4.1.

Tabela 4.1. Informações químicas gerais do CAPB [10]

Nome	Fórmula Química	Estrutura Química	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	pKa
CAPB	C ₁₉ H ₃₈ N ₂ O ₃		342,5	1,18-4,95

4.1.2. Soluções

As soluções de CAPB foram preparadas em três meios aquosos diferentes: água deionizada (DW), água de injeção (DSW), esta que também é conhecida como água do mar dessulfatada e uma mistura de água de formação com água de injeção, utilizando o mesmo volume de ambas as soluções (FW:DSW). A composição iônica e o pH medido de cada solução se encontram na tabela 4.2.

Tabela 4.2. Composição das fases aquosas

Íon/Parâmetro	DSW (mol L ⁻¹)	FW:DSW (1: 1) (mol L ⁻¹)	DW (mol L ⁻¹)
Na ⁺	0,5090	2,0690	-
Cl ⁻	0,5380	2,7280	-
Ca ²⁺	0,0035	0,2215	-
Mg ²⁺	0,0066	0,0654	-
K ⁺	0,0107	0,0472	-
SO ₄ ⁻	0,0004	0,0002	-
HCO ₃ ⁻	0,0006	0,0040	-
Ba ²⁺	0,0000	0,0012	-
Sr ²⁺	0,0000	0,0205	-
pH	8,0	7,08	6,6
I (mol L ⁻¹)	0,55	3,00	0,0

As soluções foram escolhidas pela grande diferença que estas possuem em sua composição iônica e quantidade de sais dissolvidos (salinidade). Essa escolha

também se dá pela importância que as soluções de DSW e FW:DSW apresentam em contextos de recuperação de petróleo, já que a DSW possui uma composição iônica similar à da água que é injetada nos reservatórios, ao passo que a FW:DSW considera um cenário provável da fase aquosa dentro do reservatório. Acrescenta-se também que a água de formação utilizada para se fazer a mistura FW:DSW não possuía sulfato em sua composição. Por fim, tem-se que o CAPB irá apresentar ambas as cargas em sua estrutura nas condições experimentais, devido ao pH das fases aquosas.

4.1.3. Rocha

A rocha utilizada neste trabalho foi uma amostra de travertino natural extraído da Pedreira de Tivoli, na Itália. Essa amostra será referida ao longo do trabalho pela identificação L3VA1.

Travertinos são rochas da classe dos calcários que são encontradas em cavernas de calcário e em fontes termais. Estes minerais possuem baixa dureza, além de serem altamente porosos e heterogêneos [78]. A escolha deste tipo de rocha foi realizada na intenção de se ter uma fase adsorvente que fosse análoga às rochas encontradas no pré-sal, visto que ambas são majoritariamente formadas por calcita e de natureza heterogênea em relação à permeabilidade da rocha.

4.2. Métodos

As atividades deste trabalho foram divididas em duas partes fundamentais: uma parte experimental e outra de simulação para complementar os resultados obtidos. O fluxograma que compila as atividades realizadas se encontra na Figura 4.1.

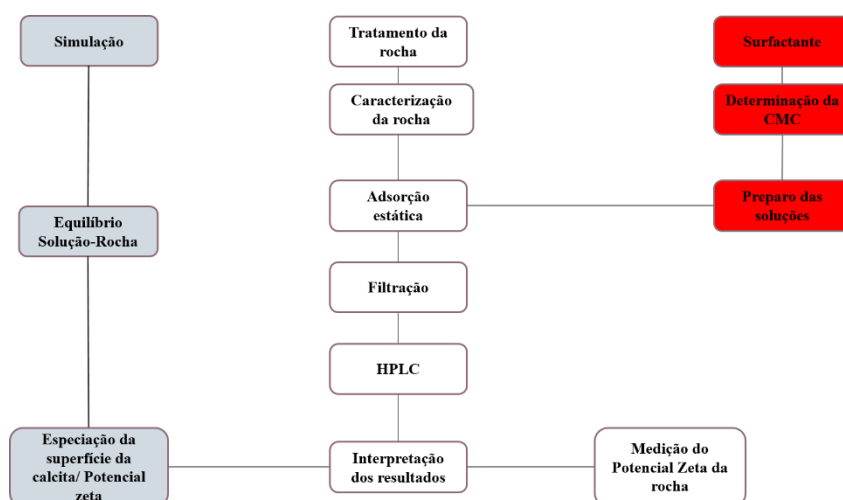


Figura 4.1 Fluxograma de atividades realizadas neste trabalho

4.2.1. Tratamento da rocha

As amostras disponíveis de rocha travertino foram de formato cilíndrico, com 2,5 cm de diâmetro e até 15 cm de comprimento. Como os testes de adsorção estática são realizados com o adsorvente em forma de pó, fez-se necessária a realização de um tratamento nesta rocha.

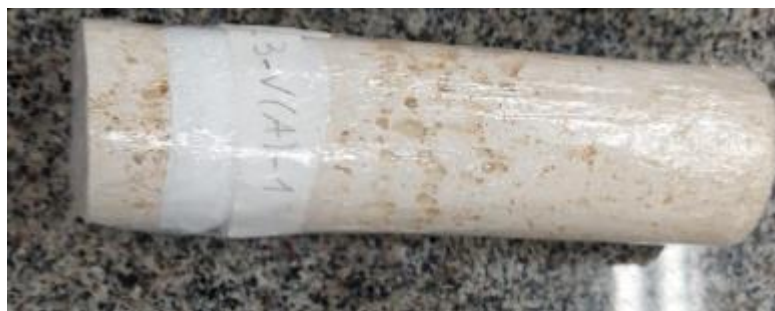


Figura 4.2 Aspecto inicial da amostra de travertino

O tratamento da rocha se deu em quatro etapas: trituração, moagem, peneiramento e limpeza. O primeiro passo consistia numa trituração básica para conseguir um tamanho de grão que permitisse a moagem da amostra. Para isso, colocou-se a amostra dentro de um saco plástico resistente, amarrou-se a boca deste envase, envolveu-se esta embalagem com tecido, e a trituração foi realizada dando marteladas neste sistema. Depois foram retiradas as frações – já menores – da amostra de dentro do saco, e o processo de moagem foi realizado no laboratório do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

Após a moagem, a amostra em forma de pó foi separada a partir do processo de peneiramento. Esse processo decorre da passagem da amostra, sob agitação, por diversas peneiras moleculares que são organizadas verticalmente. As peneiras são dispostas de forma que o diâmetro de abertura das peneiras seja crescente, de baixo para cima. Caso o diâmetro de uma partícula da amostra seja maior do que diâmetro de abertura da peneira, esta fica retida na peneira. Caso contrário, a amostra passa para uma peneira de menor diâmetro de abertura. O esquema de disposição das peneiras é representado pela figura 4.3.



Figura 4.3. Disposição das peneiras na etapa de peneiramento

As peneiras utilizadas tiveram as respectivas aberturas de 40, 140, 325 e 500 mesh. Ao final desta etapa, recolheu-se a fração da amostra que ficou retida na peneira de 140 mesh (tamanho de partícula entre 40 e 140 mesh), que foi aquela que reteve a maior quantidade de amostra. Para os testes de adsorção estática é necessário ter sólidos com uma certa homogeneidade de tamanho de partícula, pelo qual foram obtidas apenas amostras de uma das peneiras.

A fração da amostra recolhida após o peneiramento passou então por um processo de limpeza, com o objetivo de remover qualquer impureza orgânica ou inorgânica da matriz da amostra. A amostra foi limpa utilizando uma extração Soxhlet, na qual a amostra entra em contato com o solvente a partir de um sistema

de refluxo, em um processo contínuo de extração. A figura 4.4 apresenta o sistema de extração Soxhlet montado para o processo de limpeza.



Figura 4.4. Sistema de extração Soxhlet usado para a limpeza da rocha

Inicialmente, a amostra foi colocada no sistema de refluxo com tolueno como solvente durante o período de 24 h. Após este intervalo de tempo, o tolueno foi removido do sistema, e colocou-se metanol para dar continuidade à limpeza, também por 24 h. Ao final desta etapa, a amostra já limpa foi filtrada em um funil de Buchner, e colocada em uma estufa a vácuo para ser secada e para eliminar o excesso de solvente remanescente da limpeza. A amostra ficou na estufa durante 24 h, sob uma temperatura de 120°C (acima do ponto de ebulição do tolueno) e com o vácuo ligado em uma pressão de 100 mbar. Após ser seca, a amostra ficou pronta para ser caracterizada e utilizada nos testes de adsorção estática.

4.2.2. Caracterização da rocha

4.2.2.1. Difração de raios-x (DRX)

A difração de raios-X foi executada em um equipamento de difração de raios-X (D8-Discover, Bruker) com detector LynxEye com radiação de cobre, tensão de aceleração de 40 kV, corrente de emissão de 40 mA, avanço do motor de passo de 0,02° e tempo de contagem de 0,3 s para cada ângulo. A varredura foi realizada na faixa de $2\theta = 10^\circ$ a 90° .

A quantificação de fases minerais foi realizada pelo ajuste do difratograma experimental a partir da implementação do método de Rietveld com parâmetros fundamentais [79] e do programa TOPAS 5.0 da Bruker. A identificação das fases foi realizada com o programa Eva da Bruker. O ensaio de DRX foi realizado no Laboratório de Difração de Raios-X da PUC-Rio.

4.2.2.2. Isoterma BET

A medida de área superficial específica foi obtida por meio de isotermas de adsorção e dessorção de N_2 na temperatura de 77K utilizando o equipamento Tristar 3000 V6.07 da marca Micromeritics. A análise foi conduzida no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES).

4.2.2.3. Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas pelo Microscópio MEV-Clara da marca TESCAN. A tensão elétrica utilizada foi de 5 keV e a distância de trabalho foi de 10,76 mm. Esta análise foi realizada pelo Grupo de Reologia (GREO) do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio.

4.2.3. Determinação da CMC do surfactante

A concentração micelar crítica (CMC) do CAPB foi determinada a 25°C em soluções de DW, DSW e FW:DSW. O equipamento utilizado foi o Tensiômetro Ez-Pi + da marca Kibron, apresentado na figura 4.5.

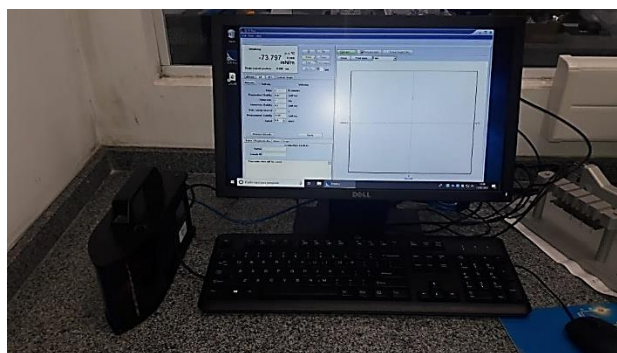


Figura 4.5. Tensiômetro utilizado na determinação da CMC

A determinação da CMC de um surfactante em solução é realizada ao se medir o valor da tensão superficial do meio aquoso para diferentes concentrações (acima e abaixo da CMC) de surfactante, formando então um gráfico que correlaciona a tensão superficial em função da concentração do surfactante (Figura 4.6).

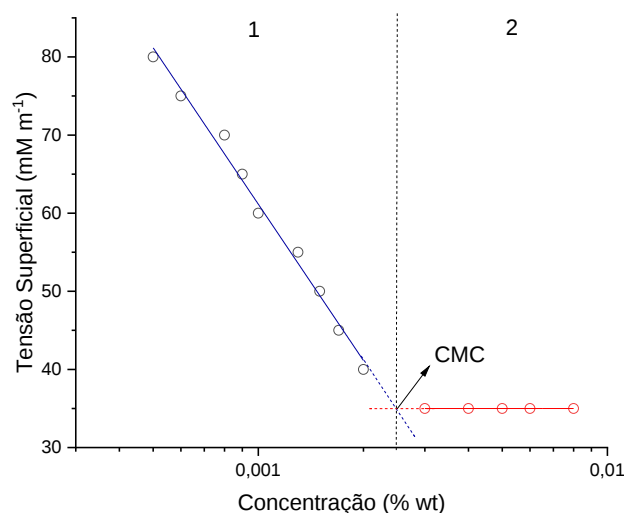


Figura 4.6. Exemplo de gráfico para a determinação da CMC de um surfactante.

Como pode-se observar a partir do gráfico, o perfil da curva de tensão superficial apresenta duas regiões bem definidas: uma onde há a queda da tensão em função da concentração (1), e a segunda onde há a estabilidade do valor da tensão superficial, independente da concentração do surfactante (2). Sendo assim, para se obter o valor da CMC do surfactante é necessário, primeiramente, realizar o ajuste linear dos valores de tensão superficial nestas duas regiões. Posteriormente, há de se promover a interseção entre as duas retas obtidas, visto que o ponto em que as duas retas convergem, é aquele que representa a CMC do surfactante [42].

4.2.4. Ensaios de Adsorção Estática

Os ensaios de adsorção estática foram conduzidos na temperatura de 30°C e na pressão ambiente (1 atm), para os sistemas CAPB-L3VA1-DW, CAPB-L3VA1-DSW e CAPB-L3VA1-FW:DSW, em triplicata. Os testes foram realizados utilizando uma proporção de 1:10 em termos de massa (0,5 g de rocha) e volume

de solução (5 mL de solução). Para que se pudesse obter as isotermas de adsorção, as concentrações iniciais de surfactantes utilizadas variaram de 0,1 a 3,0 g L⁻¹.

O ensaio de adsorção estática consistiu em colocar o surfactante e a rocha em contato durante um período de tempo pré-determinado, sob agitação (250 rpm) e a temperatura constante (30°C). Para isso, utilizou-se um agitador orbital com aquecimento (*shaker*, figura 4.8). *Após o tempo de contato, os sistemas contendo rocha e surfactante foram mantidos em repouso durante 1 h, sem agitação, e os sobrenadantes de cada frasco foram filtrados utilizando filtros Milipore de membrana PES (poliestireno), com tamanho de poro de 0,22µm. Os sobrenadantes filtrados foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para quantificar a quantidade de surfactante remanescente em solução. A partir das diferenças observadas entre estas concentrações e aquela de uma solução branco, traçou-se as isotermas de adsorção.*

O tempo necessário para a realização dos testes, foi determinado a partir de ensaios de cinética. Nestes ensaios, 7 soluções de CAPB em DSW com concentração de surfactante 1,5 g L⁻¹ foram preparadas. Cada uma destas soluções foi colocada em contato com a rocha por diferentes intervalos de tempo que variaram de 60 min a 24 h. Por fim, a concentração final do surfactante em cada solução após a adsorção foi comparada com a concentração de uma solução branco de tensoativo (esta que não teve contato com a rocha e que também possui concentração inicial de 1,5 g L⁻¹). Os testes foram realizados em duplicata ao passo que a determinação da concentração de surfactante foi realizada por HPLC.



Figura 4.7. Experimento de adsorção estática

4.2.5. Quantificação de surfactante via cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

A determinação das concentrações finais de surfactante em solução foi feita utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo Agilent Infinity II 1260 como pode ser visto na figura abaixo:



Figura 4.8. Sistema de HPLC utilizado para quantificar surfactantes em solução

A análise consistiu na coleta de 3 mL da solução de surfactante após os testes de adsorção estática, seguida da obtenção dos cromatogramas.

Posteriormente, determina-se os picos referentes às amostras de surfactantes e da matriz aquosa, como pode ser observado na Figura 4.9.

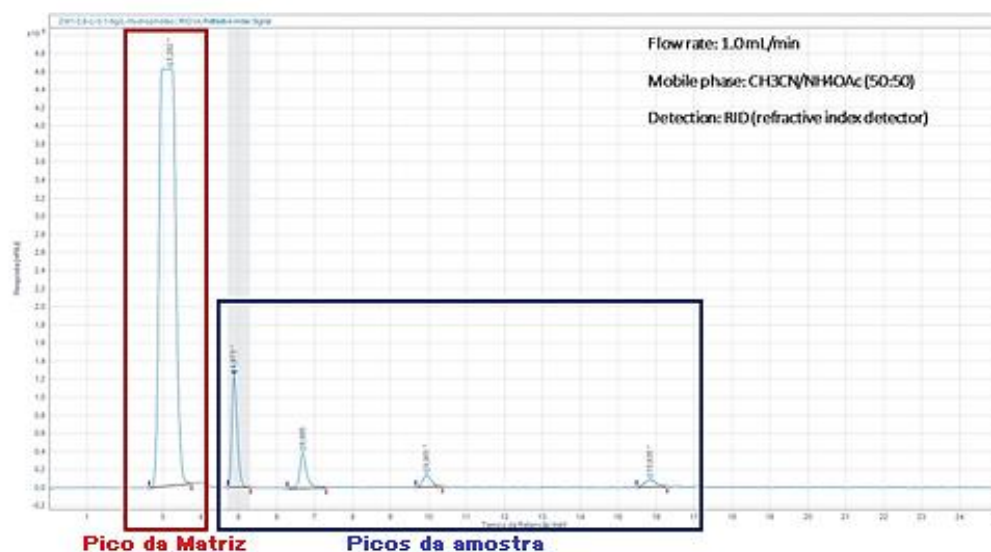


Figura 4.9. Perfil do cromatograma do CAPB (solução de DSW)

A partir dos picos determinados para a amostra, pode-se então quantificar a quantidade do surfactante em meio aquoso. Para isso, se elaborou uma curva de calibração na qual foi determinada a altura do pico referente à amostra no tempo de retenção de 4,872 min, em função da concentração de surfactante em solução. Com o ajuste linear dessa curva de calibração, foi obtida a equação matemática utilizada para determinar a concentração de surfactante em cada solução, a partir do pico observado para cada amostra. Os parâmetros e condições utilizados na quantificação de surfactante através do método por HPLC estão na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Parâmetros e condições da quantificação de surfactante via CLAE

Parâmetros	Condições
Coluna	Acclaim Surfactant Plus; 250 x 4.6 mm, 5µm
Vazão	1 mL/min
Volume de injeção	50 µL
Eluente	CH ₃ CN/0.1 mol/L, NH ₄ OAc pH=5.4, (50:50)
Temperatura do forno (°C)	30 °C
Detector	UV (210 nm) e RID

4.2.6. Determinação do Potencial Zeta da Rocha

O potencial zeta das amostras da rocha foi medido nas soluções de DW, DSW e FW:DSW utilizando o equipamento Zeta Sizer Nano ZS (Figura 4.11). Este equipamento determina a mobilidade eletroforética de partículas suspensas em uma fase aquosa, ao se aplicar uma tensão eletroestática na fase aquosa. Logo, para poder realizar essas medições, é necessário preparar suspensões das amostras de rocha em cada uma das fases aquosas analisadas.



Figura 4.10. Analisador de Potencial Zeta

Essas suspensões foram preparadas utilizando uma proporção de 1:100 de rocha e solução (0,1 g de rocha para 10 mL de solução de surfactante), respectivamente. Os sistemas contendo a rocha e as soluções foram colocados no ultrassom por um período próximo de 5 min. Após este intervalo de tempo, os sobrenadantes de cada sistema foram separados e medidos.

4.3. Simulação Hidrogeoquímica

O software utilizado para a realização das simulações hidrogeoquímicas foi o PHREEQC na sua versão 3.0 [63]. Foram realizados no PHREEQC dois conjuntos de simulações: um visando prever o equilíbrio químico do sistema L3VA1-salmoura-CO₂ e outro para prever o potencial zeta e a especiação de superfície da L3VA1 nos três sistemas estudados nos testes de adsorção estática.

4.3.1. Equilíbrio Químico

As simulações de equilíbrio químico foram realizadas no intuito de se determinar o pH, a dissolução ou precipitação da rocha e a composição final de equilíbrio da solução aquosa partir de sistemas contendo 0,5 g de calcita e 5 mL de uma das três soluções utilizadas nos testes de adsorção estática, nas condições de temperatura de 30°C e de pressão atmosférica de CO₂ ($10^{-3,4}$ atm).

A base de dados selecionada dentro do PHREEQC para prover os parâmetros requeridos para os cálculos de especiação para os sistemas contendo a DW e a DSW foi a *phreeqc.dat*, que é a base de dados padrão do software [63]. Esta base de dados é bastante apropriada para realizar os cálculos neste sistema, visto que esta utiliza as equações de Davies e de Debye Huckel estendida para estimar os coeficientes de atividade de cada íon no sistema. Como as soluções de DW e DSW apresentaram força iônica de 0,0 e 0,55 mol L⁻¹, respectivamente, essas equações são apropriadas para uso nestes sistemas [63].

Em contrapartida, para o sistema contendo a FW:DSW, foi utilizada a base *pitzer.dat* dentro do PHREEQC. Esta se torna propícia para uso neste sistema (força iônica de 3 mol L⁻¹) já que o cálculo do coeficiente de atividade é realizado a partir do uso dos parâmetros de *pitzer*, que estão previamente definidos na biblioteca desta base de dados [80]. O código utilizado nas simulações de equilíbrio se encontra no anexo 8.2 deste trabalho.

4.3.2. Potencial zeta e especiação de superfície

Com as composições de equilíbrio já determinadas, tem-se a possibilidade de se estimar o potencial zeta e a especiação de superfície da rocha em cada sistema utilizado nos testes experimentais. Para realizar tal feito por via da simulação, primeiramente foi escolhido um SCM previamente reportado na literatura. O modelo escolhido foi o modelo elaborado por Bonto et al (2019). A escolha específica deste modelo se deu pelo fato de este ser um modelo robusto, pautado na teoria mais sólida da literatura (CD-MUSIC), que apresenta reações de complexação com todos os PDIs da calcita e que endereça muitas das deficiências de modelos anteriormente apresentados. Além disso, todos os parâmetros deste

modelo foram otimizados baseados em resultados de potencial zeta previamente apresentados na literatura [61, 62].

Para realizar as simulações, é necessário primeiramente implementar as reações e os parâmetros do modelo de Bonto no ambiente do PHREEQC. Com este intuito, adicionou-se as reações de complexação de superfície descritas pelo modelo de Bonto às bases de dados *phreeqc.dat* (utilizada para simular o potencial zeta da rocha em solução de DW e DSW) e *pitzer.dat* (utilizada quando a solução é FW:DSW). As reações descritas pelo modelo se encontram na tabela 4.4.

Tabela 4.4. Reações do SCM de Bonto et al. [76]

Reações de complexação de superfície	Log K	a_0	a_1
$> \text{CO}_3\text{H}^{+0.667} \rightleftharpoons > \text{CO}_3^{-0.333} + \text{H}^+$	-3.59	-1	0
$> \text{CaOH}^{-0.667} + \text{H}^+ \rightleftharpoons > \text{CaOH}_2^{+0.333}$	12.89	1	0
$> \text{CO}_3\text{H}^{+0.667} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons > \text{CO}_3\text{Ca}^{+1.667} + \text{H}^+$	-3.49	-1	2
$> \text{CO}_3\text{H}^{+0.667} + \text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons > \text{CO}_3\text{Mg}^{+1.667} + \text{H}^+$	-2.51	-1	2
$> \text{CaOH}^{-0.667} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons > \text{CaSO}_4^{-1.667} + \text{OH}^-$	0.40	0.6	-1.6
$> \text{CaOH}^{-0.667} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons > \text{CaCO}_3^{-1.667} + \text{OH}^-$	1.58	0.6	-1.6
$> \text{CaOH}^{-0.667} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons > \text{CaHCO}_3^{-0.667} + \text{OH}^-$	5.28	0.6	-0.6
$> \text{CaOH}^{-0.667} \rightleftharpoons > \text{CaOH}^{-1.667} + \text{H}^+$	-24.73	-1	0
$> \text{CO}_3\text{H}^{+0.667} + \text{Na}^+ \rightleftharpoons > \text{CO}_3\text{Na}^{+0.667} + \text{H}^+$	-8.13	-1	1
$> \text{CaOH}^{-0.667} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons > \text{CaCl}^{-0.667} + \text{OH}^-$	-7.05	1	-1

Como pode ser observado, a tabela também apresenta as constantes de equilíbrio de cada a reação a 25°C, assim como os parâmetros a_0 e a_1 , que descrevem como a reação ocorre na dupla camada elétrica. Estes parâmetros, assim como a área superficial da amostra e o valor das capacitâncias das camadas internas e externas de Helmholtz (1,3 F m² e 4,5 F m², respectivamente), são altamente relevantes, visto que são utilizados nos cálculos realizados pelo software. Por fim, tem-se que as densidades dos sítios $>\text{CO}_3\text{H}^{+0.667}$ e $>\text{CaOH}^{-0.667}$ foi de 4,95 nm⁻².

As simulações de potencial zeta foram realizadas visando se aproximar ao máximo das condições experimentais. Logo, a simulação considera cenários onde 0,5 g de rocha entram em contato com 5 mL de cada solução de interesse (já pré-equilibrada com a rocha), na temperatura de 30°C. O código utilizado neste conjunto de simulações se encontra no anexo 8.2 deste trabalho.

5. Resultados e discussão

Inicialmente, foram conduzidos testes de caracterização no intuito de se obter conhecimentos adicionais sobre os materiais utilizados nos testes de adsorção estática.

5.1. Caracterização da rocha

5.1.1. Difração de raios-x

A análise por difração de raios-x (DRX) foi realizada com a finalidade de se identificar e quantificar as fases cristalinas presentes na amostra L3VA1. Além disso, a análise também foi capaz de prover informações sobre a estrutura cristalográfica da amostra, assim como estimar seus parâmetros de rede.

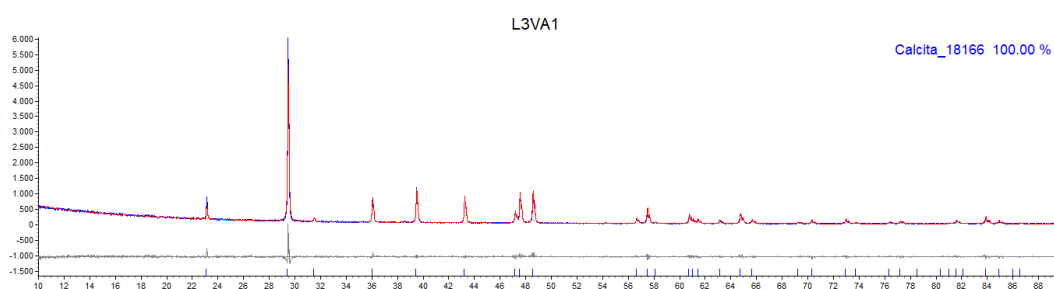


Figura 5.1. Padrão de difração da amostra L3VA1 (Curva em azul corresponde ao resultado experimental, curva em vermelho é o ajuste calculado e a curva em cinza mostra a diferença entre o experimental e o ajustados). Para maior detalhe da imagem, ver figura original em Anexo 8.3

A Figura 5.1 acima se refere ao difratograma de raios-x obtido para a amostra L3VA1. A partir da análise deste difratograma, pôde-se concluir que amostra é composta por 100 % de calcita, CaCO_3 , de sistema trigonal (ICSD 18166) com tamanho médio de cristalito de 125 nm, estimado pelo método LVolIB, integral da área sob o pico modelado por uma função Lorentz.

Os resultados obtidos demonstram que a amostra analisada não apresenta impurezas em sua composição mineralógica. Isto condiz com o que já fora reportado na literatura sobre amostras de travertino originárias da pedreira de Tivoli, como é o caso da amostra L3VA1 [78].

Essa informação é relevante visto que a heterogeneidade de minerais na composição mineralógica da rocha pode alterar o sinal e o valor da carga superficial da mesma, assim como a sua área superficial [8, 51]. Como estas propriedades impactam o processo adsorptivo, a presença de impurezas poderia modificar o perfil dos resultados dos testes de adsorção estática, assim como afetar a interpretação destes resultados. Inclusive, devido à ausência de impurezas na composição da rocha, todas as simulações que são realizadas neste trabalho, contemplam apenas a presença de calcita nos sistemas reacionais.

Por fim, os parâmetros da rede cristalina da calcita descritos na base hexagonal foram determinados e os valores encontrados foram $a = 4,9852 \text{ \AA}$ e $c = 17,0580 \text{ \AA}$, o que também é condizente com a literatura.

Tabela 5.1. Composição e parâmetros de rede da amostra L3VA1

Amostra	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	Calcita(%)
L3VA1	4,9852	17,0580	100

5.1.2. Microscopia de varredura eletrônica

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no intuito de se investigar a morfologia da amostra. A partir deste teste, pode-se inferir informações relacionadas ao tamanho, forma e homogeneidade de suas partículas.

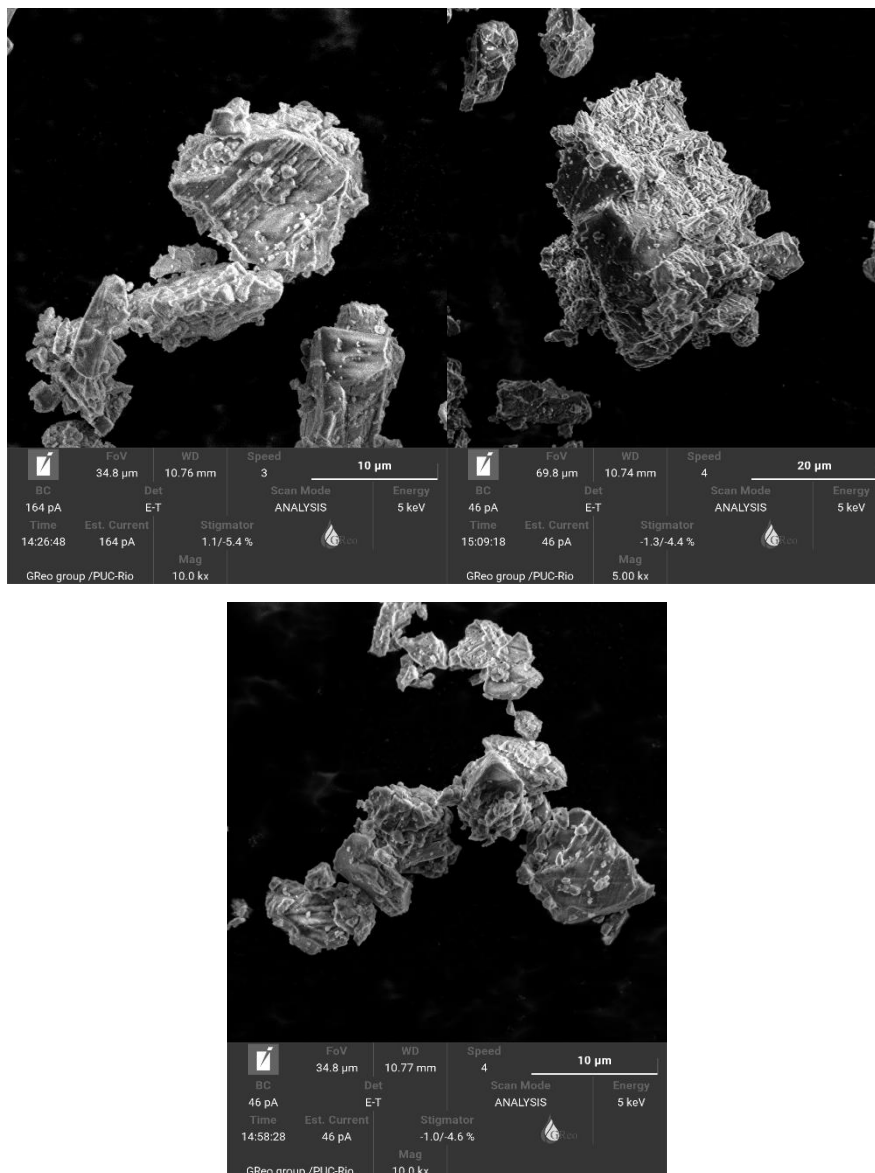


Figura 5.2. Imagens MEV da amostra L3VA1.

As imagens obtidas pela MEV (Figura 5.2) mostraram que os aglomerados de partículas da amostra L3VA1 possuem morfologia irregular e uma forma não muito bem definida, ao passo que apresentam grande heterogeneidade de tamanhos. A irregularidade na morfologia é consequência dos processos de trituração e moagem, citados na metodologia, que fracionam a rocha original de forma que as partículas resultantes destes processos físicos não apresentam um padrão morfológico bem definido. Além disso, a heterogeneidade dos tamanhos de partícula é consequência do processo de peneiramento da rocha, que recolheu partículas de tamanho na faixa de 40 e 140 mesh. Essa faixa pode ser considerada relativamente extensa, o que explica a heterogeneidade de tamanhos observada.

O resultado apresentado pelo MEV se mostra importante pois indica que, embora tenha-se feito um esforço durante a etapa de peneiramento para que as partículas separadas da amostra tivessem maior homogeneidade, o mesmo não ocorreu. Isto afeta principalmente o valor da área superficial específica da amostra como pode ser observado na seção a seguir e afeta os resultados de adsorção estática obtidos, em específico nas diferenças observadas nos resultados de cada replicata.

5.1.3. Isoterma BET

A determinação da área superficial é importante visto que esta possui influência direta no valor quantitativo de adsorção, já que quanto maior o valor da área superficial, maior é a extensão da superfície disponível do adsorvente para este fenômeno ocorra. A área superficial das partículas obtidas de L3VA1 foi determinada fazendo uso da metodologia BET.

Os resultados do teste relatam que a área superficial da amostra L3VA1 possui valor de $0,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este valor não é alto, especialmente quando comparado com materiais de grandes propriedades adsorptivas [81], e com algumas amostras minerais de sílica utilizadas em testes de adsorção estática, que podem possuir áreas superficiais próximas de $18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Isto indica que não há grande extensão de superfície disponível na amostra para que ocorra o processo de adsorção. Adicionalmente, ressalta-se que, devido ao baixo valor de área superficial encontrado, há a possibilidade de se ter uma baixa confiabilidade no resultado reportado, visto que o equipamento de BET possui baixa precisão ao se determinar valores de área superficial nesta faixa.

Posto isto, vale ressaltar que o valor de área superficial obtido é próximo do que já foi reportado na literatura para amostras de calcita utilizadas em experimentos de adsorção estática. Na literatura, os valores de área superficial para este tipo de amostra variam na faixa de $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [40, 51, 53, 70]. Estes valores dependem da quantidade de impurezas presentes na amostra, que podem inclusive aumentar a área superficial do material, e do tamanho de partícula, sendo que quanto menor o tamanho da partícula, maior a área superficial.

Como a amostra L3VA possui tamanho de partícula na faixa de 40 a 140 mesh, o que não é necessariamente um tamanho de partícula pequeno, e não apresenta impurezas em sua estrutura, é justificável que a sua área superficial seja mais próxima dos menores valores de área superficial de calcita que são reportados na literatura.

5.2. Determinação da CMC do CAPB

Por último, foi determinada a concentração micelar crítica do CAPB nas três soluções aquosas que serão utilizadas nos testes de adsorção estática. O conhecimento da CMC é relevante visto que esta é a concentração crítica onde o surfactante deixa de adsorver na interface do meio aquoso e da superfície adsorvente e passa a ter a tendência espontânea de formar agregados moleculares (micelas) no “bulk” da solução. Sendo assim, pode-se inferir que o fenômeno de adsorção e a CMC estão correlatados entre si, já que a CMC demarca o ponto onde a adsorção do surfactante deixa de ser um processo favorecido termodinamicamente.

Como visto na metodologia, a determinação da CMC do surfactante foi realizada para os três sistemas utilizados no teste de adsorção estática (DW, DSW e FW:DSW), na temperatura de 25°C. Os testes foram feitos para todos os sistemas avaliados porque a presença de íons em meio aquoso afeta o valor da CMC, ao favorecer a formação de micelas, o que diminui o valor da CMC.

5.2.1. DW

A primeira solução para a qual se determinou a CMC do CAPB foi a solução de DW. O gráfico 5.3 correlaciona a tensão superficial medida para o meio aquoso em função da concentração do surfactante em porcentagem em massa (%m/m).

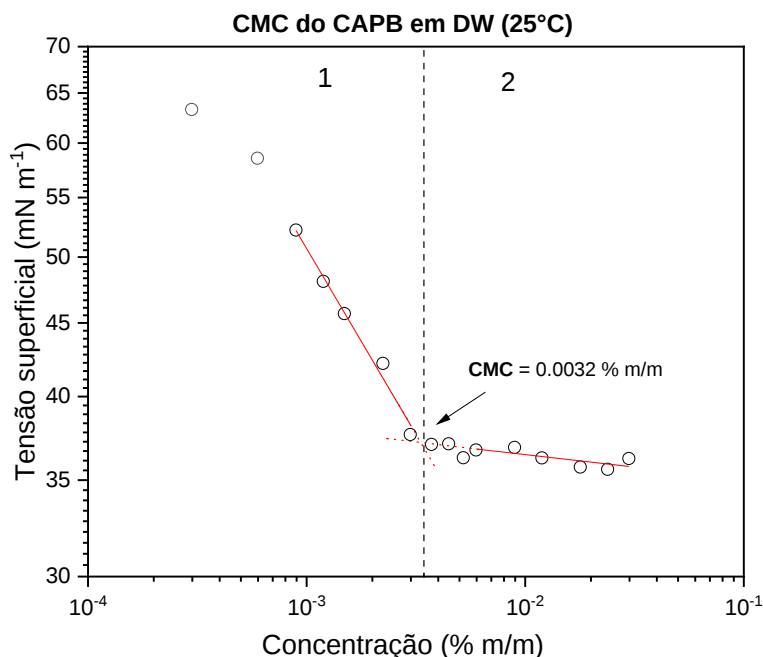


Figura 5.3. Isoterma de adsorção de Gibbs para a determinação da CMC do surfactante em DW (25°C)

A partir dos resultados apresentados no gráfico acima, foi feito o ajuste linear da tensão superficial em ambas as regiões da curva. Ao realizar a equivalência entre as duas curvas, temos que o valor calculado para a CMC do CAPB em DW à 25°C é de 0,0032% m/m (0,03g L⁻¹).

Este valor de CMC obtido é baixo e indica que a formação de micelas ocorre para pequenas quantidades de surfactante no meio aquoso. Acrescenta-se que o valor de CMC determinado condiz com que já foi reportado na literatura. Kareem e Sattar [82], realizaram um estudo de variação da CMC em misturas de CAPB e dodecil sulfato de sódio (SDS), um surfactante aniônico. Os autores estimaram a CMC do CAPB em água deionizada (DW) para as mesmas condições experimentais utilizadas neste trabalho e obtiveram um valor de 0,0024%. Este valor é muito próximo do que foi reportado neste trabalho e comprova a eficiência do teste realizado.

O valor baixo de CMC reportado para o surfactante é resultante do fato de este ser um surfactante zwitteriônico que, nas condições de pH experimentais (pH 6,6), apresenta em sua estrutura uma carga positiva e outra negativa. A presença das duas cargas faz com que haja uma menor repulsão entre as cargas de mesmo sinal das moléculas do surfactante e até mesmo atração entre as cargas de sinal de

oposto. Isto favorece a agregação das moléculas de surfactante em micelas, o que ocasiona em uma menor CMC [83].

5.2.2. DSW

O valor da CMC determinado em DSW foi menor do que o observado para DW (Figura 5.4). Isto significa que a formação de micelas de CAPB em DSW ocorre para menores concentrações de surfactante do que em um sistema contendo DW.

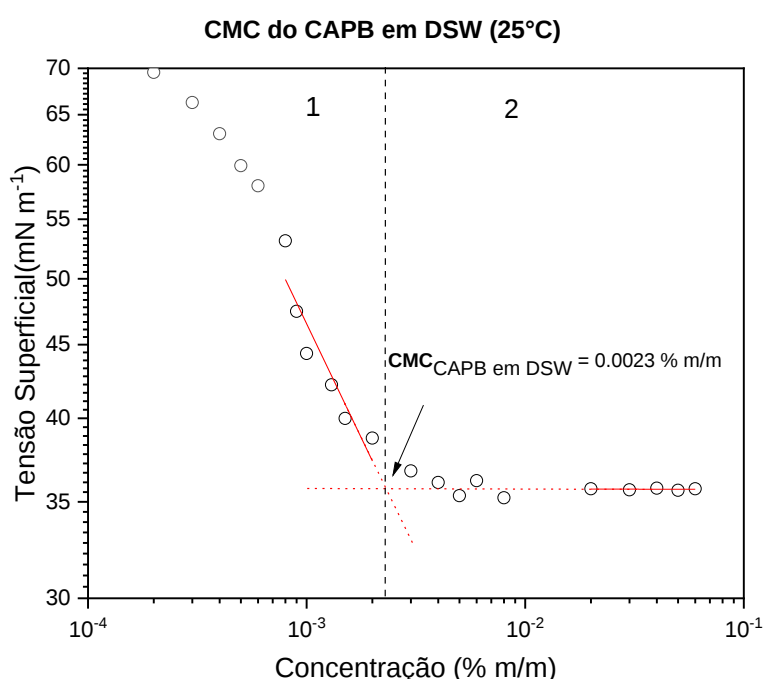


Figura 5.4. Isoterma de adsorção de Gibbs para a determinação da CMC do surfactante em DSW (25°C)

A partir do gráfico, determinou-se que a CMC do CAPB em DSW a 25°C foi de 0.0023% m/m (0.023g L⁻¹). Essa diminuição da CMC, comparada ao valor em DW, se dá pela diferença da composição iônica nas duas soluções. Enquanto que em DW há a total ausência de íons, a solução de DSW apresenta em sua composição uma quantidade considerável de íons, tendo inclusive uma força iônica próxima de 0,5 mol L⁻¹. Diferentemente do cenário encontrado para a DW, não há artigos na literatura que já tenham reportado medições de CMC para o CAPB utilizando DSW como fase aquosa.

5.2.3. FW:DSW

Por último, estimou-se a CMC do CAPB na solução FW:DSW na temperatura de 25°C (Figura 5.5). O valor obtido para a CMC do CAPB neste sistema foi de 0,0007 % m/m. Nota-se que o valor da CMC calculada foi ainda menor do que o observado para as soluções de DW e DSW, o que implica que a formação de micelas neste meio ocorre em concentração ainda menores de tensoativo.

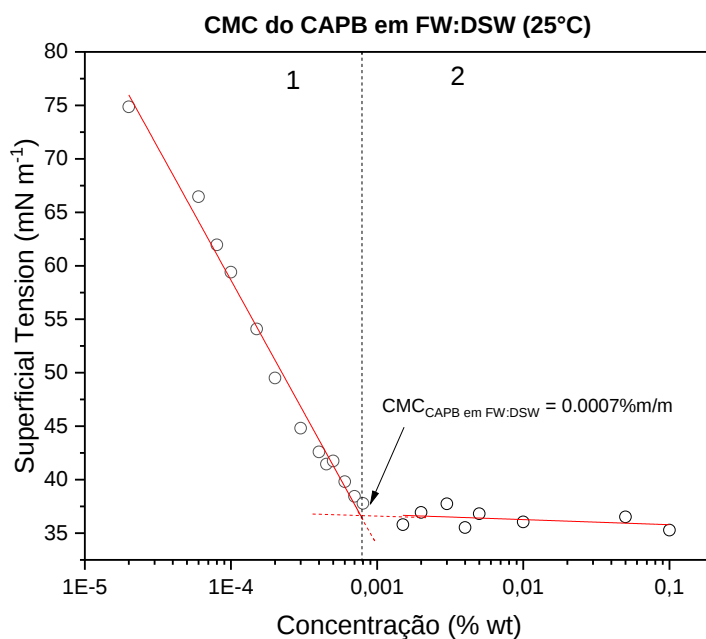


Figura 5.5. Isoterma de adsorção de Gibbs para a determinação da CMC do surfactante em FW:DSW (25°C)

A solução de FW:DSW possui a maior concentração de íons, tendo inclusive uma concentração de íons Na^+ e Cl^- acima de 2 mol L^{-1} (maior do que a força iônica da DSW). Por este motivo, a CMC do surfactante na solução de FW:DSW apresenta um valor inferior quando comparado com as outras soluções. Vale ressaltar também que a queda na CMC para a solução de FW:DSW é bem mais acentuada do que a observada quando a fase aquosa foi DSW. Isto reforça o efeito que a alta salinidade do meio aquoso exerce sobre os valores da CMC. Adicionalmente, é válido mencionar que assim como para DSW, não há dados na literatura relacionados à CMC do CAPB em soluções de FW:DSW.

Todos os valores de CMC calculados foram menores do que 0,01 % m/m. Esta informação é relevante, visto que as concentrações de CAPB usadas nos testes

de adsorção estática são todas iguais ou acima de 0,01% m/m (0,1 g L⁻¹), o que implica que todos os pontos avaliados no teste de adsorção estática se encontram próximos do ponto de saturação da adsorção do surfactante.

Tabela 5.2. Comparação dos valores de CMC do CAPB nas soluções de DW, DSW, FW:DSW (25°C)

Solução	CMC (% m/m)
DW	0,0032
DSW	0,0023
FW:DSW	0,0007

5.3. Adsorção estática do CAPB na superfície de um travertino

Os ensaios de adsorção estática foram conduzidos visando a quantificação da retenção do surfactante na superfície de uma rocha carbonática. Adicionalmente, buscou-se a proposição de um mecanismo de adsorção para o surfactante, a partir da correlação dos dados experimentais com os resultados obtidos pelos ajustes dos modelos de isoterma de adsorção e com as simulações de especiação de superfície.

5.3.1. Tempo de Equilíbrio para a Adsorção Estática

Os resultados do estudo inicial realizado para definir o tempo de equilíbrio para os experimentos de adsorção estática estão representados na figura 5.6. O gráfico correlaciona a razão entre a concentração final do surfactante após a adsorção e a concentração inicial do mesmo com o tempo de reação. Como pode ser observado, no intervalo de tempo de 1 h às 24 h foi alcançada uma estabilidade na concentração do surfactante, o que indica que podemos considerar que a adsorção se encontra em um estado de equilíbrio.

Levando em conta o resultado obtido neste teste, os tempos de adsorção costumeiramente utilizados na literatura [50, 51], e os fatores operacionais, definiu-se que o tempo utilizado nos ensaios de adsorção estática fosse 24 h.

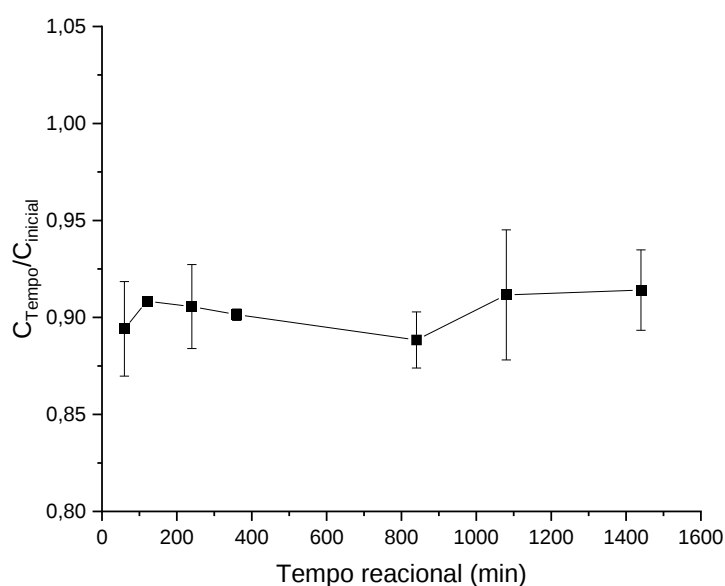


Figura 5.6. Variação da concentração do CAPB em função do tempo reacional

5.3.2. Isotermas de Adsorção

Os resultados experimentais obtidos nos testes de adsorção estática para todos os sistemas estudados são apresentados na Figura 5.7. O perfil indicado pelos gráficos denota que inicialmente, para as concentrações mais baixas, a adsorção aumenta proporcionalmente ao aumento da concentração inicial do surfactante nos três sistemas. A partir de concentrações entre $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $0,8 \text{ g L}^{-1}$, nota-se que a adsorção do tensoativo passa a se estabilizar. Isto aponta para o fato de que, em concentrações próximas a estas, há a saturação do processo de adsorção.

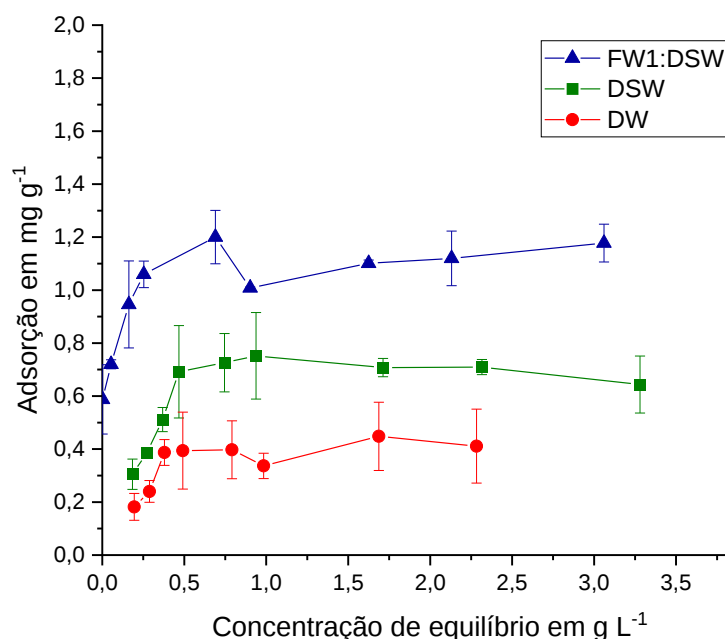


Figura 5.7. Comparação da adsorção estática do CAPB na superfície de um travertino em todos os sistemas estudados

Vale acrescentar que as concentrações que se encontram nesta faixa (entre $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e $0,8 \text{ g L}^{-1}$) são superiores ao valor da CMC do surfactante nestes sistemas, a 25°C ($0,032 \text{ g L}^{-1}$ para a DW, $0,023 \text{ g L}^{-1}$ para a DSW e $0,007 \text{ g L}^{-1}$ para a FW:DSW). O valor de CMC deveria indicar o início da saturação do fenômeno da adsorção. No entanto, a concentração em que isso ocorre é mais do que 10x superior à CMC do surfactante. Posto isto, na literatura já foram reportadas ocasiões similares onde a saturação da adsorção é apenas para concentrações superiores à CMC do tensoativo.

A partir do gráfico, pode-se extrair os parâmetros quantitativos da adsorção em cada sistema. Estes parâmetros são a adsorção máxima observada e a adsorção média calculada após a saturação de cada sistema (média da adsorção após a saturação), e são apresentados na tabela 5.3.

Tabela 5.3. Dados experimentais da adsorção do CAPB

Solução	Adsorção Máxima (mg g ⁻¹)	Adsorção média após a saturação (mg g ⁻¹)
DW	0,45 ± 0,13	0,40
DSW	0,75 ± 0,16	0,71
FW:DSW	1,20 ± 0,10	1,12

Os resultados apresentados de forma comparativa na figura 5.7 relatam que, ainda que o perfil da adsorção nos três sistemas seja amplamente similar, há uma clara divergência quantitativa nos valores de adsorção observados para cada sistema. É notável pelo gráfico que a adsorção do CAPB na superfície do travertino, varia de forma crescente para as soluções de DW, DSW e FW:DSW. Esta variação é aparente quando se analisam os parâmetros quantitativos da adsorção em cada sistema. Quando o CAPB está em solução de FW:DSW, a adsorção máxima observada é de $1,20 \pm 0,10 \text{ mg g}^{-1}$. Este valor é praticamente o triplo do observado para quando o surfactante está em solução de DW ($0,45 \pm 0,13 \text{ mg g}^{-1}$), e $0,45 \text{ mg g}^{-1}$ superior ao valor obtido para o sistema contendo DSW ($0,75 \pm 0,16 \text{ mg g}^{-1}$).

Adicionalmente, nota-se que a adsorção média após a saturação e a inclinação do ajuste linear dos primeiros pontos da adsorção, seguem o mesmo perfil crescente observado para os dados experimentais de adsorção. Logo, os valores estimados para estes parâmetros são maiores quando o tensoativo se encontra em solução de FW:DSW, ao passo que são menores quando a fase aquosa é DSW ou DW. Esse resultado mostra que, mesmo com as flutuações nos valores de adsorção após o ponto de saturação, a adsorção continua sendo superior nos sistemas nos quais a fase aquosa possui maior salinidade e diversidade na composição iônica.

Ao comparar os resultados com a literatura, tem-se que o perfil descrito pelos resultados de adsorção estática neste trabalho, em particular a maior adsorção no sistema contendo FW:DSW, condiz com o que foi reportado por Zhong et al. [50] e Nieto et al. [52]. Em contrapartida, este resultado diverge do obtido por Wang et al. [69], que reportou uma adsorção maior em sistemas contendo DW.

Vale ressaltar também que os resultados obtidos neste trabalho para os sistemas contendo a DW e a DSW, divergiram do que foi encontrado por Nieto et al. [52]. Os autores sugerem que a adsorção de uma betaína nestes dois sistemas é quantitativamente similar. Neste trabalho, foi reportado que a adsorção do surfactante em solução de DSW é superior à observada no sistema contendo a DW. No entanto, isto pode ter ocorrido devido ao fato de que Nieto et al. [52] utilizam água do mar ao invés de DSW. A água do mar apresenta concentrações relevantes do íon sulfato, este que é PDI da calcita e que pode ter interferido no valor da carga superficial e, conseqüentemente, na adsorção do tensoativo.

Acrescenta-se também que para o sistema contendo FW:DSW não foi notada a formação de vesículas de surfactantes no meio aquoso, algo que foi reportado por Nieto et al. [52] no sistema contendo FW. Posto isto, a salinidade da solução de FW:DSW é inferior à da FW, o que pode ter influído na não formação destes agregados moleculares de surfactante.

Por fim, é válido destacar que os valores de adsorção observados para os três sistemas são baixos, o que indica que não há grande retenção do tensoativo na superfície da rocha, especialmente para concentrações de surfactante que superam o ponto de saturação da adsorção. Portanto, pensando em um contexto de injeção de surfactantes no pré-sal, pode-se afirmar que, caso se deseje implementar o CAPB em um método de recuperação avançada, a eficiência deste método não será muito afetada pela adsorção do tensoativo nas rochas presentes no reservatório.

5.3.3. Ajustes das isotermas

A partir dos dados experimentais pôde-se realizar os ajustes dos resultados de cada sistema para as isotermas de adsorção de Langmuir, Redlich-Peterson, Freundlich e Temkin.

5.3.3.1. Adsorção de CAPB em DW

O gráfico 5.8 mostra os resultados dos ajustes dos dados experimentais de adsorção estática obtidos para o sistema contendo DW, usando os modelos de

isotermas de adsorção. O modelo de Langmuir teve sucesso ao ajustar os dados experimentais de adsorção deste sistema. Isso é observado não só pelo valor do R^2 obtido para o ajuste linear deste modelo, que foi de 0,97, mas também pela análise visual das curvas, onde é perceptível o fato de que, dentre os modelos de isotermas de adsorção estudados, o modelo de Langmuir foi o que conseguiu replicar com mais fidelidade o perfil encontrado para os dados experimentais de adsorção.

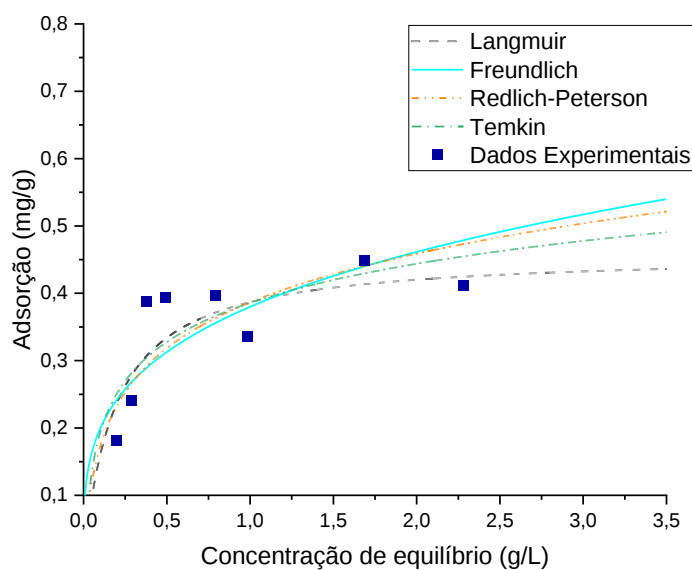


Figura 5.8 Ajuste dos dados experimentais da adsorção do CAPB na superfície de um travertino em solução de DW aos modelos de isotermas de adsorção

Adicionalmente, os parâmetros K_L e Q_m deste modelo foram estimados (Tabela 5.4). Os valores calculados para K_L e Q_m foram de $5,31 \text{ L g}^{-1}$ e $0,46 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. O valor de Q_m (capacidade máxima de adsorção) condiz com o valor máximo de adsorção reportado ($0,45 \text{ mg g}^{-1}$), o que reforça a eficácia do modelo em replicar os dados experimentais.

Tabela 5.4. Parâmetros obtidos para ajustes dos dados experimentais da adsorção do CAPB (em solução de DW) aos modelos de isotermas de adsorção

Isoterma	Equação linearizada	R ²	Parâmetros
Langmuir	$\frac{C_{eq}}{Q} = 0,41 + 2,18C_{eq}$	0,97	$Q_m = 0,46 \text{ mg g}^{-1}$ $K_L = 5,31 \text{ L g}^{-1}$
Redlich-Peterson	$\ln\left(A \frac{C_{eq}}{Q} - 1\right) = 2,46 + 0,80 \ln C_{eq}$	0,90	$A = 4,9 \text{ L g}^{-1}$ $B = 11,67 \text{ L g}^{-1}$ $\beta = 0,80$
Temkin	$Q = 0,39 + 0,08 \ln(C_{eq})$	0,61	$B_T = 30113, 99 \text{ J mol}^{-1}$ $K_T = 100,54 \text{ L g}^{-1}$
Freundlich	$\log Q = -0,42 + 0,28 \log C_{eq}$	0,59	$\frac{1}{n} = 0,28$ $K_F = 0,38$

Por outro lado, as isotermas de adsorção de Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin falharam em ajustar os dados experimentais obtidos. Isso é notável pelos baixos valores apresentados para os fatores de correlação (R^2) dos ajustes lineares feitos para cada modelo, que foram de 0,59, 0,61 e 0,90, respectivamente.

Por fim, pode-se concluir a partir dos ajustes das isotermas que a adsorção nesse sistema se aproxima de uma que segue os moldes típicos de uma adsorção descrita pelo modelo de Langmuir. Logo, o processo em questão é uma quimissorção em monocamada, onde a adsorção ocorre em uma superfície homogênea e não há a interação entre as moléculas do adsorvato.

5.3.3.2. Adsorção de CAPB em DSW

Os resultados dos ajustes dos dados experimentais do sistema contendo a DSW para os modelos de isotermas de adsorção se encontram na Figura 5.9. A análise visual do gráfico permite inferir que os modelos de isotermas de adsorção que melhor ajustam os dados experimentais para este sistema são os modelos de Redlich-Peterson e o modelo de Langmuir.

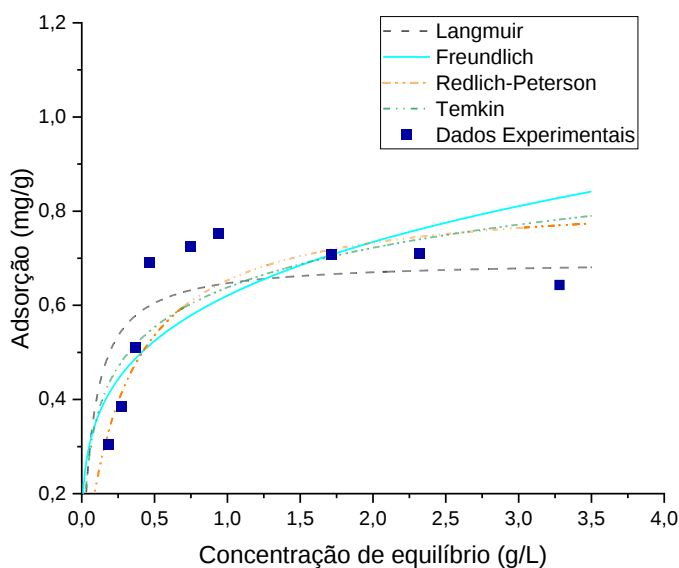


Figura 5.9 Ajuste dos dados experimentais da adsorção do CAPB na superfície de um travertino em solução de DSW aos modelos de isotermas de adsorção

Adicionalmente, na tabela 5.5 é mostrado que os fatores de correlação determinados para cada modelo foram de 0,98, 0,97, 0,65 e 0,56 para as isotermas de Langmuir, Redlich-Peterson, Temkin, respectivamente. Isto complementa o que foi mencionado previamente e confirma que os modelos de R-P e Langmuir são aqueles que apresentam os melhores ajustes. A tabela também apresenta os valores calculados para os parâmetros de cada modelo. Os parâmetros K_L e Q_m de Langmuir apresentar valores de $13,40 \text{ L g}^{-1}$ e $0,70 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. O valor de Q_m (capacidade máxima de adsorção) foi muito próximo ao valor encontrado para a adsorção média após a saturação, que aponta para a eficiência do modelo em ajustar os dados experimentais.

Tabela 5.5. Parâmetros obtidos para ajustes de dos dados experimentais da adsorção do CAPB (em solução de DSW) aos modelos de isotermas de adsorção

Isoterma	Equação linearizada	R ²	Parâmetros
Langmuir	$\frac{C_{eq}}{Q} = 0,11 + 1,44C_{eq}$	0,98	$Q_m = 0,70 \text{ mg g}^{-1}$ $K_L = 13,40 \text{ L g}^{-1}$
Redlich-Peterson	$\ln\left(A\frac{C_{eq}}{Q} - 1\right) = 1,28 + 0,99\ln C_{eq}$	0,97	$A = 3,00 \text{ L g}^{-1}$ $B = 3,59 \text{ L g}^{-1}$ $\beta = 0,99$
Temkin	$Q = 0,62 + 0,13\ln(C_{eq})$	0,65	$B_T = 20762, 28 \text{ J mol}^{-1}$ $K_T = 191,75 \text{ L g}^{-1}$
Freundlich	$\log Q = -0,21 + 0,24\log C_{eq}$	0,56	$\frac{1}{n} = 0,24$ $K_F = 0,62$

Para o modelo de R-P, tem-se que os parâmetros A , B e β , tiveram os valores estimados de $3,00 \text{ L g}^{-1}$, $3,59 \text{ L g}^{-1}$ e $0,99$, respectivamente. O que chama a atenção é o valor do parâmetro β deste modelo. Este parâmetro pode apresentar valores na faixa entre 0 e 1. No entanto, quando este se iguala a 1, o modelo de R-P é reduzido ao modelo da isoterma de Langmuir. O valor obtido para este parâmetro foi de $0,99$, que é muito próximo a 1. Sendo assim, o próprio resultado da isoterma de R-P sugere um bom ajuste dos dados experimentais à isoterma de Langmuir. Logo, assim como para o sistema contendo a DW, conclui-se que a adsorção neste sistema segue o mecanismo descrito pela isoterma de Langmuir.

5.3.3.3. Adsorção de CAPB em FW:DSW

Por último, apresentam-se os resultados referentes aos ajustes feitos para o sistema que contempla a FW:DSW como fase aquosa (Figura 5.10). Os resultados apontam para o fato de que, ainda que os fatores de correlação determinados para os modelos de Freundlich (0,87) e Temkin (0,84) tenham apresentado valores maiores do que os reportados anteriormente para os outros sistemas, os modelos de

Langmuir e Redlich-Peterson foram os que tiveram o melhor ajuste linear para os dados experimentais, com ambos apresentando valores de R^2 de 0,99.

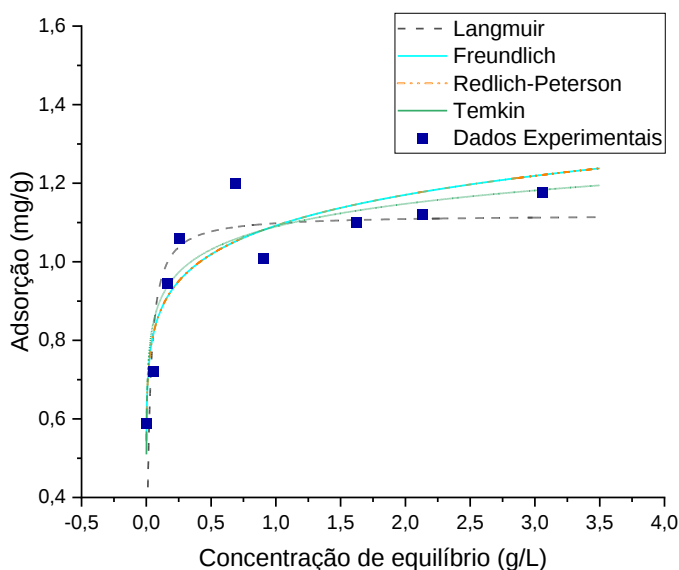


Figura 5.10 Ajuste dos dados experimentais da adsorção do CAPB na superfície de um travertino em solução de FW:DSW aos modelos de isotermas de adsorção

No entanto, ainda que o modelo de Redlich-Peterson tenha tido um ótimo ajuste linear, fica nítido ao se avaliar o gráfico que o modelo de Langmuir é aquele que consegue replicar melhor o perfil de adsorção dos dados experimentais de forma. Portanto, pode-se inferir que, novamente, a adsorção do CAPB na superfície de um carbonato é descrita pelo mecanismo proposto para o modelo de Langmuir. Ao fim, tem-se que os parâmetros K_L e Q_m do modelo foram estimados e apresentaram valores de $50,45 \text{ L g}^{-1}$ e $1,12 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente (Tabela 5.6).

Tabela 5.6. Parâmetros obtidos para ajustes de dos dados experimentais da adsorção do CAPB (FW:DSW) às isotermas de adsorção

Isoterma	Equação linearizada	R ²	Parâmetros
Langmuir	$\frac{C_{eq}}{Q} = 0,02 + 0,89C_{eq}$	0,99	$Q_m = 1,12 \text{ mg g}^{-1}$ $K_L = 50,45 \text{ L g}^{-1}$
Redlich-Peterson	$\ln\left(A \frac{C_{eq}}{Q} - 1\right) = 5,60 + 0,90 \ln C_{eq}$	0,99	$A = 300,00 \text{ L g}^{-1}$ $B = 271,70 \text{ L g}^{-1}$ $\beta = 0,90$
Temkin	$Q = 1,09 + 0,08 \ln(C_{eq})$	0,84	$B_T = 30042, 20 \text{ J mol}^{-1}$ $K_T = 435611,19 \text{ L g}^{-1}$
Freundlich	$\log Q = 0,04 + 0,10 \log C_{eq}$	0,87	$\frac{1}{n} = 0,10$ $K_F = 1,09$

Por último, apresenta-se a tabela 5.7 compila todos os dados relevantes apresentados até agora nesta seção.

Tabela 5.7. Parâmetros relativos à adsorção estática e aos ajustes das isotermas

Solução	Adsorção Máxima(mg g ¹)	Adsorção média após a saturação (mg g ⁻¹)	Qual modelo de isoterma se ajusta melhor?	Parâmetros do modelo de isoterma
DW	0,45 ± 0,13	0,39	Langmuir	$Q_m = 0,46 \text{ mg g}^{-1}$ $K_L = 5,31 \text{ L g}^{-1}$
DSW	0,75 ± 0,16	0,71	Langmuir	$Q_m = 0,70 \text{ mg g}^{-1}$ $K_L = 13,40 \text{ L g}^{-1}$
FW:DSW	1,20 ± 0,10	1,12	Langmuir/	$Q_m = 1,12 \text{ mg g}^{-1}$ $K_L = 50,45 \text{ L g}^{-1}$

5.4. Simulação Hidrogeoquímica

A simulação computacional é uma ferramenta que gera bastante interesse no campo da ciência devido à sua capacidade de replicar dados experimentais, substituindo a necessidade de se realizar experimentos, o que poupa tempo e mão de obra. Neste trabalho, faz-se o uso de simulações hidrogeoquímicas de equilíbrio químico em solução, potencial zeta e especiação de superfície realizadas no software PHREEQC, para se prover um auxílio à interpretação dos dados experimentais de adsorção estática e para tentar propor um mecanismo a nível molecular para a adsorção do surfactante na superfície da rocha. Sendo assim, o objetivo no uso da simulação é enriquecer a parte de discussão do trabalho, apresentando um novo ponto de vista para se utilizar na análise dos resultados.

5.4.1. Equilíbrio químico

Inicialmente, antes de se realizar as simulações que estimarão o potencial zeta da rocha, é essencial determinar qual será a composição iônica presente nos meios aquosos de cada sistema reacional (DW + calcita, DSW + calcita e FW:DSW + calcita) após as soluções entrarem em contato direto com a rocha.

Posto isto, fez-se então o uso de simulações de equilíbrio químico utilizando o PHREEQC. As simulações determinaram o pH, a dissolução da rocha e a composição final de equilíbrio da solução aquosa a partir de sistemas contendo 0.5 g de calcita e 5 mL de uma das três soluções utilizadas nos testes de adsorção estática, nas condições de temperatura e pressão citadas na metodologia. Como o DRX demonstrou que a amostra L3VA1 possui apenas calcita em sua composição, não foi necessário utilizar outros minerais na simulação.

A tabela 5.8 mostra a variação simulada da massa de calcita e da concentração dos íons Ca^{2+} e HCO_3^- em meio aquoso, após 0,5 g rocha ser colocada em equilíbrio com 5 mL as soluções utilizadas nos testes de adsorção estática. A partir da análise dos dados apresentados nesta tabela, pode-se inferir uma série de informações relacionadas a estes sistemas. Primeiramente, pode-se notar que há uma precipitação da rocha quando ela está em contato com a solução de FW:DSW. Essa precipitação é caracterizada pela variação da massa de cálcio que aumenta em

0,001 g. Além disso, a precipitação da rocha também pode ser atestada pela diminuição na concentração dos íons de Ca^{2+} e HCO_3^- . Essa precipitação não afeta significativamente a quantidade de cálcio em meio aquoso; no entanto, o mesmo não pode ser dito para o íon bicarbonato, já que a concentração deste íon diminui em mais de dez vezes.

Tabela 5.8. Equilíbrio químico da calcita previsto pelo PHREEQC

Solução	ΔCa (g)* 10^3	Ca^{2+} inicial (mol L ⁻¹)* 10^3	Ca^{2+} final (mol L ⁻¹)* 10^3	HCO_3^- inicial (mol L ⁻¹)* 10^3	HCO_3^- final (mol L ⁻¹)* 10^3
DW	-0,2	0	0,5	0	0,9
DSW	-0,1	3,5	3,7	0,5	0,8
FW:DSW	+1,0	221,5	219,5	4,0	0,1

O processo de precipitação da rocha pode ser explicado pela forma que o PHREEQC determina o estado de equilíbrio químico em um sistema. Como visto na fundamentação teórica. A dissolução do carbonato de cálcio em meio aquoso e na presença de CO_2 gasoso é governada pelas equações 2.15 e 2.14, previamente apresentadas na fundamentação teórica.

O PHREEQC leva o sistema a um estado de equilíbrio, ao forçar o índice de saturação (IS) de um mineral a 0. Como a concentração inicial do Ca^{2+} é bem alta (0,2215 mol L⁻¹) e a concentração inicial do HCO_3^- também é relevante (0,004 mol L⁻¹), pode-se inferir que o sistema contendo a solução de FW:DSW estava desde o início supersaturado para a calcita, ou seja, com $\text{IS} > 0$. Sendo assim, a precipitação da rocha ocorre para modificar a composição iônica da fase aquosa, de forma que o índice de saturação final da calcita seja 0.

Adicionalmente, vale mencionar que, por causa da modificação na composição iônica do meio, prevê-se através da simulação uma alteração no valor do pH da solução, que passa a ter um valor de 7,21. O mesmo cenário não se repete para os sistemas contendo DW e DSW. Como pode ser visto na tabela 5.8, em ambos os casos, a simulação prevê a dissolução da calcita quando o sistema entra em condição de equilíbrio. Isto faz com que as respectivas concentrações de Ca^{2+} e HCO_3^- variem de 0,0 para 0,0005 (Ca^{2+}) e 0,0009 (HCO_3^-) mol L⁻¹ no sistema que

contempla a DW, enquanto que no sistema referente à solução de DSW, as concentrações destes mesmos íons variam de 0,0035 (Ca^{2+}) e 0,0005 (HCO_3^-) mol L^{-1} para 0,0037 e 0,0008 mol L^{-1} . Além disso, a dissolução da rocha também muda o valor do pH de ambas as soluções, que passam a ser de 8,054 (DSW) e de 8,237 (DW).

Essa dissolução se dá devido à baixa concentração inicial dos íons Ca^{2+} e HCO_3^- nas duas soluções (no caso da DW, há total ausência). Isto determina que os dois sistemas estejam inicialmente insaturados para a calcita, com $\text{IS} < 0$, o que ocasiona a dissolução da rocha em ambos os casos, visando tornar o valor de IS da rocha a zero. Pode-se notar também que a dissolução na DW é um pouco superior frente à observada para DSW. Essa diferença ocorre posto que na composição inicial da DSW há a presença de íons Ca^{2+} e HCO_3^- , enquanto que na DW há a ausência de qualquer íon em solução. Devido à presença destes íons na DSW, há o efeito do íon comum que aproxima o sistema da DSW à condição de equilíbrio químico. Por este motivo, a simulação prevê que a dissolução da rocha, quando esta entra em contato com uma solução de DSW, seja menor do que quando a calcita entre em contato com uma solução de DW.

Ao final das simulações, a composição de equilíbrio e o pH resultante das três soluções aquosas após o equilíbrio com a calcita foram determinados, como pode ser visto na tabela 5.9. As composições apresentadas na tabela são as que foram utilizadas nas simulações de potencial zeta para cada sistema.

Tabela 5.9. Composição e pH de equilíbrio simulado das soluções utilizadas nos testes de adsorção estática

Íon/Parâmetro	DSW (mol L ⁻¹)	DW (mol L ⁻¹)	FW:DSW (mol L ⁻¹)
Na ⁺	0,5090	0,0000	2,0690
Cl ⁻	0,5380	0,0000	2,7280
Ca ²⁺	0,0037	0,0005	0,2195
Mg ²⁺	0,0066	0,0000	0,0654
K ⁺	0,0107	0,0000	0,0472
SO ₄ ⁻²	0,0004	0,0000	0,0002
HCO ₃ ⁻	0,0008	0,0009	0,0001
Ba ²⁺	0,0000	0,0000	0,0012
Sr ²⁺	0,0000	0,0000	0,0205
pH	8,05	8,23	7,21
I	0,550	0,001	3,036
IS _{calcita}	0	0	0

5.4.2. Simulação do potencial zeta e da especiação de superfície do travertino

Com as composições de equilíbrio já determinadas, tem-se a possibilidade de se estimar o potencial zeta da rocha e a especiação de superfície da mesma em cada sistema utilizado nos testes experimentais.

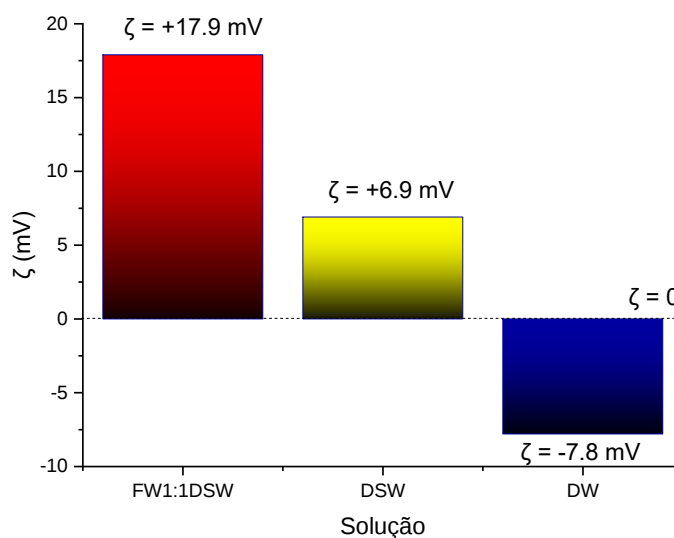


Figura 5.11. Previsão do potencial zeta da rocha em cada sistema utilizado nos testes de adsorção estática

Os resultados obtidos de potencial zeta simulado estão explicitados na Figura 5.11. A partir da análise do gráfico pode-se observar que o potencial zeta simulado para o sistema referente as soluções de FW:DSW, DSW e DW apresenta os valores de +17,9, +6,9 e -7,8mV, respectivamente. Notavelmente, a rocha apresenta um potencial zeta simulado positivo (+17,9mV) quando o sistema em questão contém a solução FW:DSW.

Como mencionado na seção de fundamentação teórica, o potencial zeta é dependente principalmente da concentração de PDIs no meio aquoso em contato com a rocha. Dentre os PDI da calcita têm-se os cátions bivalentes Ca^{2+} e Mg^{2+} e os ânions SO_4^{2-} , HCO_3^- e CO_3^{2-} . Ao se analisar a composição de equilíbrio da FW:DSW, vista na tabela 5.9, pode-se perceber que possui concentrações relativamente altas dos cátions bivalentes Ca^{2+} ($0,2195 \text{ mol L}^{-1}$) e Mg^{2+} ($0,0654 \text{ mol L}^{-1}$), especialmente quando comparados com as soluções DW e DSW (Tabela 5.9). Estes íons afetam o valor do potencial zeta da rocha ao se adsorver nos sítios superficiais $>\text{CO}_3\text{H}^{+0.667}$ da mesma, a partir de trocas iônicas descritas pelas equações da tabela 4.4 (previamente apresentadas na seção de metodologia).

As equações indicam que quanto maior é a quantidade destes íons no meio aquoso, maior é o acréscimo positivo no valor do potencial zeta e na carga superficial da rocha, visto que a adsorção destes íons nos sítios superficiais, ocasiona um aumento de carga nestes mesmos sítios. Infere-se então que, quanto

maior a concentração dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} em solução, maior será o potencial zeta da rocha. Portanto, pode-se afirmar que a alta concentração destes íons na salmoura FW:DSW é um dos fatores responsáveis pela carga positiva obtida para a rocha neste sistema.

O outro fator que justifica o valor do potencial zeta simulado para a FW:DSW é a baixa concentração dos ânions HCO_3^- , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} , que neste sistema apresentam as respectivas concentrações de $0,0001 \text{ mol L}^{-1}$, $0,0002 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Tabela 5.9). Estes íons são PDI da calcita e se adsorvem na superfície da rocha ao interagir com os sítios superficiais $>\text{CaOH}^{-0,667}$, de acordo com as equações apresentadas na tabela 4.4 da metodologia. De acordo com estas equações, deduz-se que o efeito que estes ânions possuem na carga superficial da rocha é contrário ao efeito gerado pelos íons Ca^{2+} e o Mg^{2+} . Isso é justificado porque a interação desses íons com os sítios superficiais da rocha, reduz a carga do sítio superficial em uma unidade, o que significa que quanto maior a concentração destes ânions em meio aquoso, mais negativa será a carga superficial da rocha.

Como as concentrações destes ânions na solução de FW:DSW são inferiores às concentrações dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , pode-se afirmar que o efeito da adsorção dos cátions na superfície da rocha acaba suplantando o efeito da adsorção dos ânions, o que influi no valor positivo obtido para o potencial zeta simulado.

A mesma lógica pode ser aplicada para se entender o resultado da simulação para o sistema que contempla a DSW. Como mencionado anteriormente, o potencial zeta simulado para a DSW teve um valor de +6,9mV. Quando se analisa a composição da DSW após o equilíbrio (Tabela 5.9), tem-se que a concentração dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} no meio aquoso é de $0,0037$ e $0,0066 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, enquanto que a concentração estimada dos íons SO_4^{2-} e HCO_3^- é de $0,0004$ e $0,0008 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente (Tabela 5.9). Nota-se então que a concentração dos cátions neste sistema é praticamente 10x maior do que a concentração dos ânions. Isto indica que há uma maior disponibilidade de íons positivos para se adsorver na superfície da rocha do que íons negativos, o qual constitui o principal fator que influencia no valor positivo do potencial zeta simulado para o sistema com a DSW.

Já para o sistema que contém a DW, o potencial zeta simulado foi de -7,8 mV. Este valor negativo pode ser justificado pelo fato de que nesta solução há apenas os íons Ca^{2+} e HCO_3^- provenientes da dissolução da rocha quando a mesma entra em equilíbrio com o meio aquoso. Como visto na equação 2.14, a dissolução da calcita libera no meio aquoso 2x mais íons bicarbonato do que íons Ca^{2+} . O resultado disto é que na solução de DW, após atingir-se o equilíbrio químico com a rocha, há uma concentração final de HCO_3^- de $0,0009 \text{ mol L}^{-1}$, frente à uma concentração de $0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ do Ca^{2+} . Como a concentração do íon bicarbonato é superior, haverá mais íons desta natureza disponíveis para adsorver na superfície da rocha.

Adicionalmente, vale ressaltar que o efeito dos íons carbonato e bicarbonato no potencial zeta é muito mais intenso do que os dos íons Ca^{2+} , de acordo com as previsões do SCM. Isto é visto pela diferença nos valores das constantes de equilíbrio das reações de complexação destes íons. Enquanto que a reação de complexação relacionada à adsorção dos íons de cálcio (Tabela 4.4) tem uma constante de equilíbrio de valor $10^{-3,59}$, as reações de complexação que contemplam a adsorção dos íons carbonato e bicarbonato apresentam constantes de equilíbrio com os valores de $10^{1,58}$ e $10^{5,28}$, respectivamente. Isto demonstra que a adsorção de íons carbonato e bicarbonato na superfície da calcita é favorecida frente à adsorção de íons Ca^{2+} .

Além do potencial zeta, simulou-se também a especiação de superfície da rocha quando esta entra em contato com a fase aquosa. Essa simulação é de suma importância, visto que a partir dela pode-se compreender o mecanismo de adsorção dos íons PDI na superfície da rocha, além de se quantificar esta mesma adsorção. A tabela 5.10 apresenta os resultados obtidos para a simulação de especiação de superfície quando a calcita entra em contato com as soluções utilizadas nos testes de adsorção estática. Nesta tabela, ζ é o potencial zeta em mV.

Tabela 5.10. Resultados da simulação da especiação de superfície da calcita (apenas são mostradas as espécies com concentrações acima de 10^{-10} em pelo menos um dos sistemas.)

Solução	Quantidade em mol de sítios superficiais						ζ (mV)
	$>\text{CaCO}_3^-$	$>\text{CO}_3\text{Ca}^+$	$>\text{CaSO}_4^-$	$>\text{CO}_3\text{Mg}$	$>\text{CaOH}_2^+$	$>\text{CO}_3^{-0,33}$	
	1,667	1,667	1,667	+1,667	0,33		
DW	$5,6 \times 10^{-9}$	$3,8 \times 10^{-9}$	0,0	0,0	$4,1 \times 10^{-6}$	$4,1 \times 10^{-6}$	-7,8
DSW	$8,3 \times 10^{-9}$	$2,3 \times 10^{-9}$	$9,3 \times 10^{-9}$	$4,5 \times 10^{-8}$	$4,1 \times 10^{-6}$	$4,1 \times 10^{-6}$	+6,9
FW:DSW	$8,4 \times 10^{-10}$	$4,2 \times 10^{-8}$	$4,4 \times 10^{-9}$	$1,4 \times 10^{-7}$	$4,1 \times 10^{-6}$	$3,9 \times 10^{-6}$	+17,9

Vale ressaltar que, na simulação realizada, a massa de rocha e a área superficial definida foram de 1g e $0,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Em todos os casos simulados, os sítios que representam maior quantidade em mols são os sítios $>\text{CaOH}_2^{+0,33}$ e $>\text{CO}_3^{-0,33}$. No entanto, esses sítios não determinam o valor do potencial zeta, visto que estes são resultantes da protonação ou desprotonação dos sítios $>\text{CaOH}^{-0,667}$ e $\text{CO}_3\text{H}^{+0,667}$ da calcita no plano 0 da dupla camada elétrica [84]. Pode-se acrescentar também que, como os valores de pH são muito próximos (entre 7,2 e 8,2), este não possui grande efeito nas divergências observadas nos valores simulados de potencial zeta em cada sistema.

Os resultados da simulação de especiação para o sistema com FW:DSW mostraram que a quantidade em mols de sítios superficiais positivos $>\text{CO}_3\text{Ca}^{+1,667}$ e $>\text{CO}_3\text{Mg}^{+1,667}$, resultantes da adsorção dos íons Mg^{2+} e Ca^{2+} , é superior à dos sítios negativos $>\text{CaCO}_3^{-1,667}$ e $>\text{CaSO}_4^{-1,667}$, resultantes da adsorção dos ânions HCO_3^- , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} . Isto é nítido já que as quantidades simuladas em mols das espécies $>\text{CO}_3\text{Ca}^{+1,667}$ e $>\text{CO}_3\text{Mg}^{+1,667}$ foram respectivamente de $1,4 \times 10^{-7}$ e $4,2 \times 10^{-8}$ mols, enquanto que a simulação estimou as quantidades de $8,4 \times 10^{-10}$ e $4,4 \times 10^{-9}$ para as espécies de $\text{CaCO}_3^{-1,667}$ e $\text{CaSO}_4^{-1,667}$.

Ao comparar a quantidade dessas espécies diretamente, tem-se que a quantidade em mols da espécie $>\text{CO}_3\text{Mg}^{+1,667}$ é mais de 100x do que a quantidade da espécie $>\text{CaCO}_3^{-1,667}$, ao passo que também é 30x maior do que a quantidade das espécies $>\text{CaSO}_4^{-1,667}$. Na tabela também se demonstra que para o sistema contendo DW, a espécie de superfície $>\text{CaCO}_3^{-1,667}$, formada pela adsorção iônica do íon CO_3^{2-} , possui maior quantidade em mol ($5,6 \times 10^{-9}$ mol) na superfície do que a

espécie $>\text{CO}_3\text{Ca}^{+1,667}$, que se encontra em uma quantidade de $3,8 \times 10^{-9}$ mol. Como mencionado anteriormente, o fato da espécie $>\text{CaCO}_3^{-1,667}$ apresentar maior quantidade do que a espécie $>\text{CO}_3\text{Ca}^{+1,667}$ é resultado da maior concentração de íons carbonato na DW, o que acarreta na adsorção mais intensa destes íons na superfície da rocha quando comparado com o Ca^{2+} . Posto isto, a diferença na quantidade destes dois sítios é suficiente para tornar o potencial zeta da rocha em DW negativo, já que estas são únicas espécies na superfície da rocha para este sistema capazes de determinar o sinal do potencial zeta.

A partir da simulação de especiação também se estimou que para o sistema contemplando a DSW, a quantidade em mols dos sítios $>\text{CO}_3\text{Ca}^{+1,667}$ e $>\text{CO}_3\text{Mg}^{+1,667}$ é de $2,3 \times 10^{-9}$ e $4,5 \times 10^{-8}$, respectivamente, enquanto que a quantidade dos sítios negativos $>\text{CaSO}_4^{-1,667}$ e $>\text{CaCO}_3^{-1,667}$ é de $9,3 \times 10^{-9}$ e $8,3 \times 10^{-9}$ mol. Ainda que as quantidades em mols dos sítios superficiais $>\text{CaSO}_4^{-1,667}$ e $>\text{CaCO}_3^{-1,667}$ sejam maiores que a quantidade observada para o sítio positivo $>\text{CO}_3\text{Ca}^{+1,667}$, resultado este que é fruto do alto valor das constantes de equilíbrio das reações de complexação de superfície que contemplam os íons SO_4^{-2} e HCO_3^- , a quantidade destes dois sítios é bem inferior à apresentada pelo sítio $>\text{CO}_3\text{Mg}^{+1,667}$. Essa diferença é notável, visto que ao se comparar diretamente a quantidade em mols entre estes três sítios, tem-se que o sítio $>\text{CO}_3\text{Mg}^{+1,667}$ apresenta uma quantidade em mols aproximadamente 5x maior do que a apresentada pelos dois sítios negativos.

Ao comparar os resultados de especiação estimados para cada sistema, observa-se que a simulação indica que o sistema que contém FW:DSW, apresenta uma maior quantidade em mols de sítios superficiais de espécies determinantes de potencial do que os sistemas que contêm a DSW e a DW. Isto é justificado pelas altas quantidades em mols dos sítios $>\text{CO}_3\text{Ca}^{+1,667}$ ($4,2 \times 10^{-8}$ mols) e $>\text{CO}_3\text{Mg}^{+1,667}$ ($1,4 \times 10^{-7}$ mols). Quando se pensa na possível adsorção do CAPB na superfície da rocha, pode-se inferir então que neste sistema há uma maior disponibilidade de sítios superficiais carregados que podem interagir com a carga negativa do CAPB a partir de atrações eletroestáticas.

Por fim, nota-se que quando se comparam os dois sistemas restantes, tem-se que a quantidade total de sítios superficiais no sistema da DSW é superior à

quantidade observada para o sistema contendo a DW. Isso é caracterizado pela quantidade em mols do sítio $>\text{CO}_3\text{Mg}^{+1,667}$ ($4,5 \times 10^{-8}$ mols) no sistema da DSW, que supera a quantidade observada para os sítios $>\text{CaCO}_3^{-1,667}$ ($5,6 \times 10^{-9}$ mols) e ($3,8 \times 10^{-9}$ mols). Isso aponta para o fato de que quando a rocha está em contato com uma fase aquosa de DSW haverá uma maior disponibilidade de sítios carregados para interagir com as cargas do surfactante do que no sistema contendo a DW. Acrescenta-se também que os sítios da rocha tendem a interagir com a carga negativa do surfactante em DSW, devido à maior quantidade líquida de sítios superficiais positivos, enquanto que em solução de DW, os sítios superficiais da rocha tendem a interagir com a carga positiva do surfactante.

5.4.3. Potencial zeta simulado vs. experimental

Para validar os dados de simulação e também para enriquecer a discussão que será feita na hora de se propor um mecanismo de adsorção para o surfactante CAPB na superfície do travertino, realizou-se medições de potencial zeta da amostra L3VA1, em cada um dos sistemas estudados nos testes de adsorção estática. No gráfico 5.12 é apresentada a comparação entre os dados simulados e os dados experimentais de potencial zeta. Pode-se perceber que a simulação obteve sucesso em replicar o potencial zeta observado no sistema contendo a DW, mas não conseguiu replicar com alta fidelidade os resultados experimentais de potencial zeta para os sistemas contendo a DSW e a FW:DSW. Essa divergência nos valores entre os dados experimentais e os dados simulados pode estar relacionada a diversos fatores. Dentre estes, destaca-se o fato de que o modelo de complexação de superfície teve seus parâmetros ajustados para um set de dados obtidos em diferentes condições experimentais, o que pode acarretar nestas diferenças observadas, e a dificuldade de se medir potencial zeta de carbonatos.

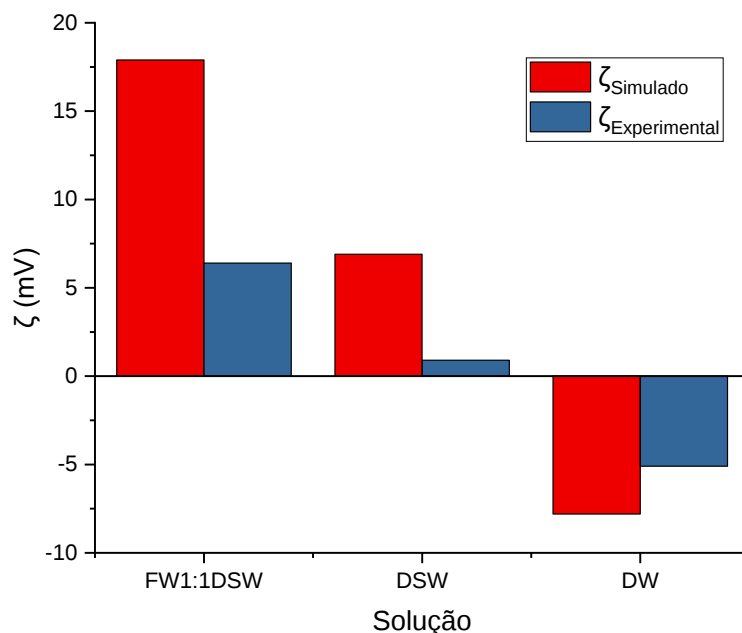


Figura 5.12. Comparação entre o potencial zeta simulado e o experimental

Esta dificuldade se mostra nítida quando avaliamos os valores de desvio padrão obtidos em cada medição de potencial zeta (Tabela 5.11). Estes valores foram altos e apontam para uma grande incerteza na medição deste parâmetro em rochas carbonáticas, que são de alta reatividade com meios aquosos. Essa incerteza aumenta quando consideramos que o método utilizado para a determinação do potencial zeta foi a mobilidade eletroforética de partículas. Este método visa estimar este parâmetro ao aplicar uma tensão elétrica no meio aquoso. Como neste trabalho trabalhou-se com soluções com altas concentrações de eletrólitos, é válido se inferir que a medida do potencial zeta foi impactada nestes meios aquosos.

Tabela 5.11 Valores de potencial zeta simulado e experimental (média e desvio padrão)

Solução	ζ (mV) (Simulação)	ζ (mV) (Experimental)
DW	-7,8	-5,1 $\pm$ 1,1
DSW	+6,9	+0,9 $\pm$ 1,6
FW:DSW	+17,9	+6,4 $\pm$ 1,1

Ainda assim, é notável que os dados simulados foram capazes de determinar com sucesso o sinal do potencial zeta e também a tendência de variação do valor do mesmo com a mudança na composição iônica das soluções aquosas já que a

simulação apenas falha em mensurar a magnitude destas variações. Posto isto, como a simulação sucede em prever a tendência na variação do valor experimental de potencial zeta e o sinal da carga da superfície da rocha em cada sistema, pode-se então utilizar os resultados de especiação de superfície da rocha em cada sistema para se propor um mecanismo para a adsorção do CAPB na superfície de um travertino, nas condições experimentais estudadas.

Por fim, é importante mencionar que ao associar os dados de adsorção com os dados experimentais de potencial zeta, nota-se uma incongruência com o que já fora reportado na literatura. Como mencionado anteriormente, Wang et al. [69] disseram em seu trabalho que a adsorção de surfactantes era exclusivamente dependente do módulo do potencial zeta estimado da rocha. No entanto, os resultados obtidos neste trabalho apontam que o sistema no qual se observou o segundo maior valor modular de potencial zeta (5.1mV para a DW), foi aquele que apresentou os menores valores de adsorção estática (Tabela 5.12).

Tabela 5.12 Comparação entre o Potencial Zeta e a adsorção experimental

Solução	ζ (mV) (experimental)	Adsorção máxima (mg g ⁻¹)
DW	-5,1 $\pm$ 1,1	0,45 $\pm$ 0,13
DSW	+0,9 $\pm$ 1,6	0,75 $\pm$ 0,16
FW:DSW	+6,4 $\pm$ 1,1	1,20 $\pm$ 0,10

Os resultados sugerem então que a adsorção não é apenas governada pelo valor do potencial zeta, o que indica que as interações eletroestáticas entre as cargas do surfactante e as cargas presentes na superfície devem ser interpretadas de outra maneira. Para este fim, propõe-se os mecanismos do fenômeno da adsorção a partir da simulação de especiação de superfície reportada, no intuito de se compreender o porquê da adsorção variar quantitativamente em cada sistema

5.5. Mecanismo de Adsorção

A proposição do mecanismo de adsorção em cada sistema foi feita a partir uma correlação entre os dados experimentais de potencial zeta e adsorção e os dados de simulação previamente reportados.

Quando se avaliam os resultados para o sistema travertino-CAPB-FW:DSW, tem-se que os dados experimentais de potencial zeta indicam uma carga superficial positiva para a rocha neste sistema (potencial zeta de +6,4 mV). Adicionalmente, a simulação prevê uma alta quantidade em mols dos sítios superficiais positivos $>\text{CO}_3\text{Ca}^{+1,667}$ ($4,2 \times 10^{-8}$ mol) e $>\text{CO}_3\text{Mg}^{+1,667}$ ($1,4 \times 10^{-7}$ mol). Essa quantidade, como já mencionado, é consideravelmente maior do que a quantidade total obtida destes mesmos sítios e dos outros sítios formados pela adsorção de íons PDI para os sistemas contendo a DW e a DSW. Por este motivo, pode-se afirmar que para este sistema há uma maior disponibilidade de sítios carregados para interagir com as cargas do surfactante. Isto acarreta no fato de que neste sistema haverá uma maior força de atração eletrostática entre a carga do surfactante e a superfície da rocha. Esta atração foi considerada como o principal fator que faz com que a adsorção do CAPB seja maior quando o mesmo está em solução de FW:DSW.

Além disso, como a carga prevista na superfície da rocha é positiva e há uma quantidade sítios superficiais positivos muito superior à de sítios negativos, pode-se inferir que a adsorção do CAPB neste sistema segue o tipo 3, como é apresentado na figura 5.13. Vale salientar que se considera que as moléculas de surfactante são dispostas na superfície sólida de forma homogênea e em monocamada, visto que a adsorção é descrita pelo modelo de Langmuir.

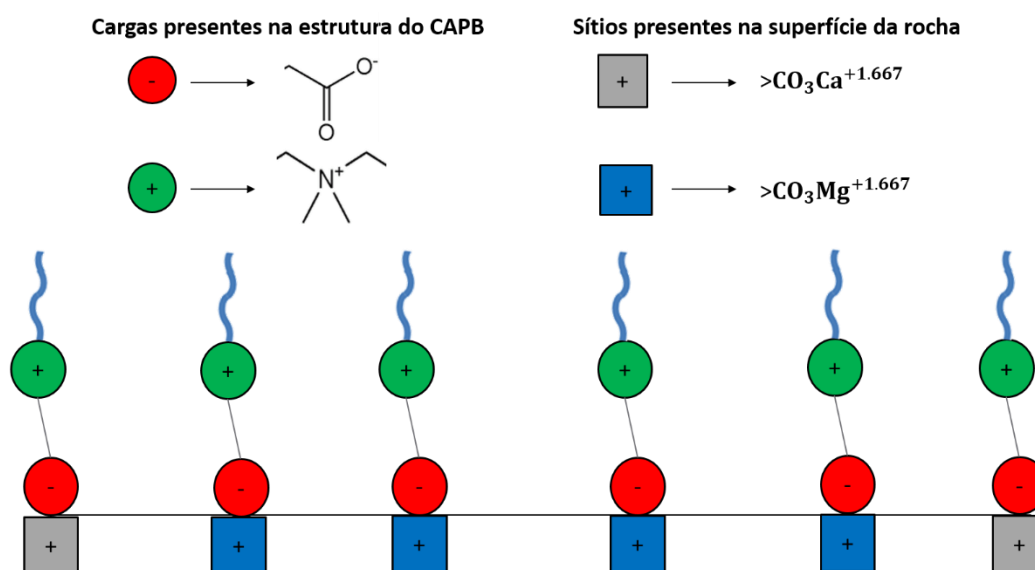


Figura 5.13. Mecanismo de adsorção do CAPB na superfície de um travertino para os sistemas contendo FW:DSW

Em contrapartida, este mesmo mecanismo não pode ser utilizado para descrever a adsorção do CAPB quando este se encontra em solução de DSW. Os dados experimentais obtidos para este sistema indicam que a carga da rocha apresentará um valor positivo, mas de baixa intensidade. (+0,9mV).

A simulação prevê para este sistema que a quantidade em mols dos sítios superficiais positivos $>\text{CO}_3\text{Mg}^{+1,667}$ ($4,5 \times 10^{-8}$ mol) e $>\text{CO}_3\text{Ca}^{+1,667}$ ($2,3 \times 10^{-9}$ mol), supera a quantidade total dos sítios negativos $>\text{CaSO}_4^{-1,667}$ ($9,3 \times 10^{-9}$ mol) e $>\text{CaCO}_3^{-1,667}$ ($8,3 \times 10^{-9}$ mol). No entanto, pode-se perceber que a diferença líquida entre estes sítios não é tão grande, o que aponta para o fato de que na superfície ainda será observada a presença de sítios negativos, embora se tenha uma maior quantidade de cargas positivas. Devido a este motivo, se propõe que a adsorção tenda a ocorrer seguindo o mecanismo proposto pelo tipo 2, como apresentado na Figura 5.14.

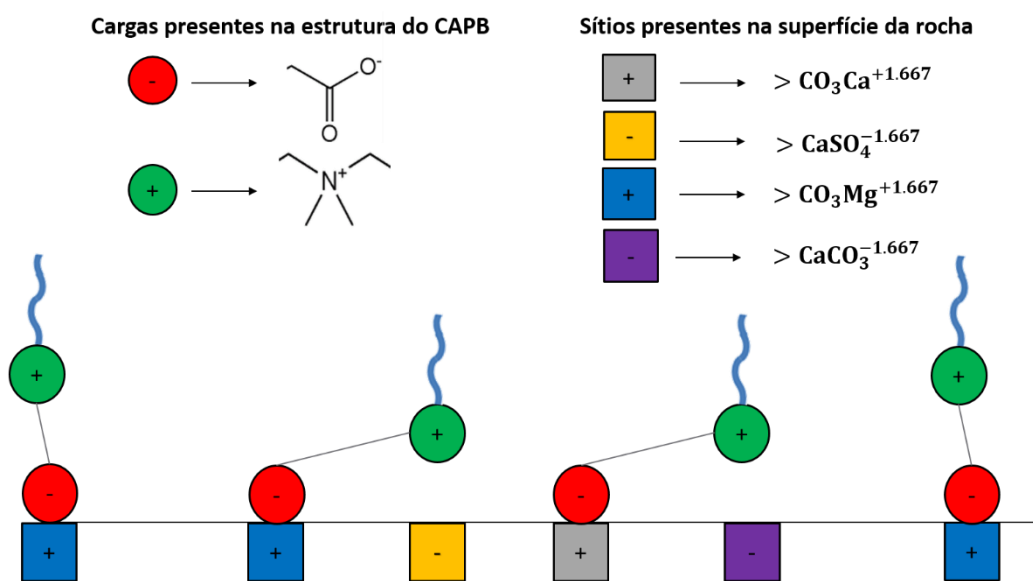


Figura 5.14. Mecanismo de adsorção do CAPB na superfície de um travertino para os sistemas contendo DSW

Adicionalmente, como a quantidade líquido de sítios superficiais carregados no sistema contendo a DSW é menor do que foi observado para o sistema que contém a FW:DSW, as forças de atração eletrostática entre a superfície e as cargas do surfactante é menor, o que influi no fato de que a adsorção no sistema da DSW é menor. Além disso, como é representado esquematicamente na figura, a conformação dos surfactantes neste mecanismo faz com o que o tensoativo ocupe um espaço maior na superfície da rocha. Isto também influencia no resultado menor

de adsorção, visto que para este cenário, menos moléculas de surfactante irão conseguir se alocar na superfície da rocha, diminuindo então a adsorção.

Por último, os dados experimentais sugerem que o sistema contendo a DW, apresenta uma carga superficial negativa (-5,1 mV). É previsto através da simulação que a quantidade dos sítios superficiais formados pela adsorção dos íons PDI ($>\text{CaCO}_3^{-1,667}$ e $>\text{CO}_3\text{Ca}^{+1,667}$) é menor do que o que foi previamente observado para outros sistemas, com os valores próximos entre si ($5,6 \times 10^{-9}$ e $3,8 \times 10^{-9}$). Como há uma quantidade próxima de sítios superficiais positivos e negativos neste sistema, o mecanismo pelo qual o surfactante irá se adsorver é o mecanismo do tipo 2, como representado na figura 5.15.

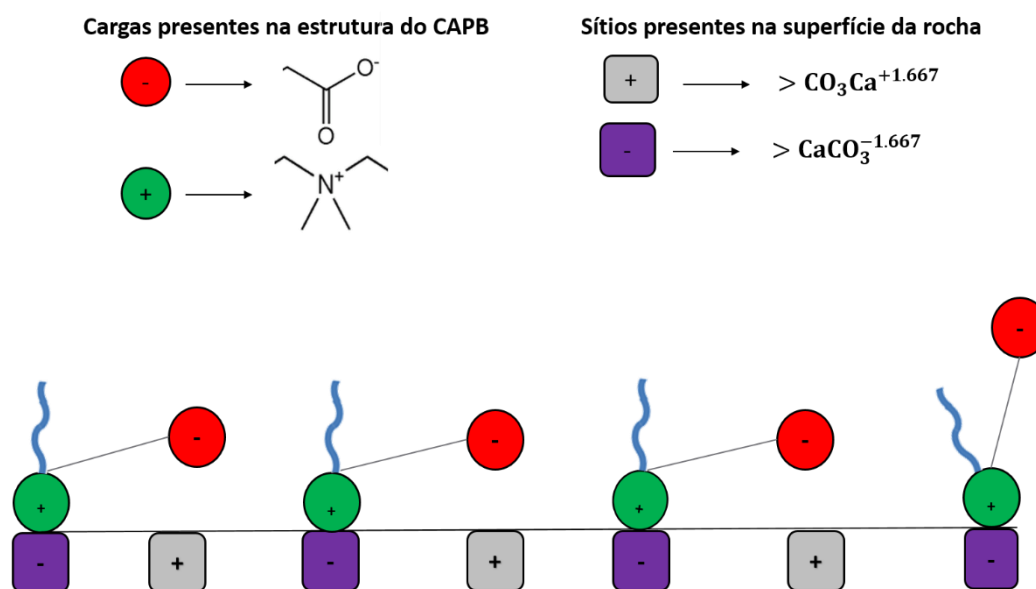


Figura 5.15. Mecanismo de adsorção do CAPB na superfície de um travertino para os sistemas contendo DW

Ainda que os mecanismos de adsorção na DW e na DSW sejam similares, esses sistemas apresentam uma divergência quantitativa nos valores da adsorção. Isso ocorre porque quando se compara a quantidade de sítios superficiais estimados pela simulação em ambos os sistemas, tem-se que a DW apresenta uma menor quantidade de sítios superficiais oriundos da adsorção dos íons PDI. Esta menor quantidade total de sítios superficiais implica que as forças eletrostáticas de atração entre a rocha e as cargas do surfactante será bem inferior para este sistema quando comparado ao da DSW, o que faz com que a adsorção reportada para este sistema seja menor.

6. Conclusões e Trabalhos futuros

O estudo realizado neste trabalho permitiu realizar a determinação quantitativa da adsorção do CAPB em um travertino, além de auxiliar na compreensão do mecanismo de adsorção a partir da integração entre dados experimentais e simulação hidrogeoquímica. Os resultados experimentais obtidos nos testes de adsorção estática indicaram que a adsorção do surfactante zwitteriônico CAPB em rocha carbonática tipo travertino se aproxima de uma adsorção descrita pelo modelo da isoterma de Langmuir; ou seja, uma quimissorção em monocamada em superfície homogênea. A adsorção em si varia de acordo com a composição salina do meio aquoso. Para o sistema de maior salinidade (FW:DSW), a adsorção máxima encontrada teve o valor de $1,20 \pm 0,10 \text{ mg g}^{-1}$. Já para os sistemas em DSW e DW, os valores máximos encontrados foram de $0,75 \pm 0,16$ e $0,45 \pm 0,13 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

A simulação de potencial zeta nos permitiu inferir que a rocha carbonática apresenta uma carga positiva quando em contato com soluções de FW:DSW e DSW (+17,9 mV e +6,9mV, respectivamente), e apresenta uma carga negativa quando em contato com a solução de DW (-7,8mV). A simulação também indicou que a rocha apresenta uma grande quantidade de sítios superficiais positivos no sistema que contém FW:DSW ($1,4 \times 10^{-7}$ mol do sítio $>\text{CO}_3\text{Mg}^{+1,667}$), enquanto que apresenta uma quantidade inferior destes mesmos sítios no sistema na DSW ($4,5 \times 10^{-8}$ mol). Para o sistema contendo a DW, a quantidade simulada de sítios é menor e há uma proximidade nos valores de sítios superficiais positivos e negativos.

Os resultados experimentais de potencial zeta obtidos para a rocha foram -5,1 mV, +0,9 mV e +6,4 mV nos sistemas contendo a DW, DSW e a FW:DSW, respectivamente. Os resultados mostraram que, embora a simulação não tenha sido capaz de replicar fielmente os dados experimentais, a mesma consegue captar o comportamento da variação do potencial zeta em função da modificação da salinidade e da composição iônica do meio para as condições

A partir dos dados da simulação pôde-se compreender o perfil de adsorção observado para os sistemas estudados. Como a adsorção é um processo governado pelas atrações eletroestáticas na superfície, tem-se que a diferença nos valores obtidos para cada sistema é fruto da quantidade estimada dos sítios superficiais

carregados em cada sistema reacional. Sendo a quantidade de sítios carregados superior no sistema FW:DSW-L3VA1-CAPB, a adsorção observada foi maior. O mesmo foi válido para os outros dois sistemas, visto que a quantidade em mols dos sítios superficiais carregados no sistema que contém a DSW foi superior ao que foi estimado para o sistema contendo a DW (ainda que o potencial zeta determinado experimentalmente para o sistema contendo a DW tenha sido superior).

Visando trabalhos futuros, tem-se a meta de se realizar a investigação da adsorção do CAPB em função da variação da temperatura do sistema, do pH do meio aquoso e do tipo de rocha carbonática. Pretende-se também fazer a comparação entre os resultados quantitativos obtidos utilizando diferentes surfactantes, no intuito de determinar qual destes tende a se adsorver menos em rochas carbonáticas. Por fim, contempla-se também a possibilidade de se estudar a adsorção de surfactantes zwitteriônicos em um sistema que considere a presença de CO₂ gasoso em diferentes pressões.

7. Referências bibliográficas

ABDULLAH, N.; HASAN, N. **The implementation of Water Alternating (WAG) injection to obtain optimum recovery in Cornea Field, Australia.** J Petrol Explor Prod Technol **11**, 1475–1485 (2021). <https://doi.org/10.1007/s13202-021-01103-7>.

ABRAMOVA, A.V., ABRAMOV, V.O., KULESHOV, S.P., TIMASHEV, E.O. **Analysis of the modern methods for enhanced oil recovery.** In: Umesh, C.S., Sivakumar, Sri, Ram, P. (Eds.), Energy Science and Technology, Oil and Natural Gas, vol. 3. Studium Press LLC, USA, pp. 118e148, 2014.

ABU-AL-SAUD, M.; AL-GHAMDI, A.; AYIRALA, S.; AL-OTAIBI, M. **A Surface Complexation Model of Alkaline-SmartWater Electrokinetic Interactions in Carbonates.** E3S Web of Conferences. 146. 02003. [10.1051/e3sconf/202014602003](https://doi.org/10.1051/e3sconf/202014602003).

AL MAHROUQI, D.; VINOGRADOV, J.; JACKSON, M. D. **Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution,** Advances in Colloid and Interface Science, Volume 240, 2017, Pages 60-76, ISSN 0001-8686, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.12.006>.

ALLEN, F. J.; TRUSCOTT, C. L.; WELBOURN, R. J. L.; CLARKE, S. M. **Anionic surfactant induced desorption of a cationic surfactant from mica.** Applied Clay Science, Volume 160, 2018, Pages 276-281, ISSN 0169-1317, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.02.010>.

ALOTAIBI, M. B.; NASRALLA, R. A.; NASR-EL-DIN, H. A. **Wettability Challenges in Carbonate Reservoirs.** Paper presented at the SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, April 2010. doi: <https://doi.org/10.2118/129972-MS>.

APPELO C.A.J, POSTMA. D. **Geochemistry, groundwater and pollution,** 2nd ed., Amsterdam, Netherlands, 2005.

APPELO, C. A. J.; PARKHURST, D. L.; & POST, V. E. A. (2014). **Equations for calculating hydrogeochemical reactions of minerals and gases such as CO₂ at high pressures.** Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 125, 2014, Pages 49-67, ISSN0016-7037, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.003>.

ATKINS, P.W., de Paula, J., **Físico-Química,** Vol. 2, 9ª Edição. Rio de Janeiro, LTC – LTC Ed. 2012.

ATTIA, A.; ABDEL-FATAH, H.T.M. **Triton X-100 as a Non-Ionic Surfactant for Corrosion Inhibition of Mild Steel During Acid Cleaning.** Met. Mater. Int. 26, 1715–1724 (2020). <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00533-7>

AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N; WANKASI, D. **Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms**, Journal of Chemistry, vol. 2017, Article ID 3039817, 11 pages, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.

BELHAJ, A. F; ELRAIES, K. A.; MAHMOOD, M. M.; ZULKIFLI, N. N; AKBARI, S.; HUSSIEN. O. S. E. **The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: a review**. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology volume 10, pages 125–137 (2020)

BLAKER, T.; CELIUS, H.K.; LIE, T.; MARTINSEN, H.A.; RASMUSSEN, L.; VASSENDEN, F. . [Society of Petroleum Engineers SPE Annual Technical Conference and Exhibition - Houston, Texas (1999-10-03)] SPE Annual Technical Conference and Exhibition - **Foam for Gas Mobility Control in the Snorre Field: The FAWAG Project** , , -.doi:10.2118/56478-MS.

BONTO, M.; EFTEKHARI, A. A.; & NICK, H. (2019). **A Calibrated Model for the Carbonate-Brine-Crude Oil Surface Chemistry and its Effect on the Rock Wettability, Dissolution, and Mechanical Properties**. SPE J. 22 (2018): 53–68. doi: <https://doi.org/10.2118/181745-PA>

BONTO, M.; NICK, H. M.; EFTEKHARI, A. A. **Thermodynamic Analysis of the Temperature Effect on Calcite Surface Reactions in Aqueous Environments**. Energy & Fuels 2021 35 (20), 16677-16692, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c01652.

BORGES, S. M. S. **Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) com a Utilização da Glicerina Bruta (GB) co-produto da produção de Biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

BRADY, P. V.; THYNE, G. **Functional Wettability in Carbonate Reservoirs**. Energy & Fuels 2016 30 (11), 9217-9225, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b01895.

C.A.J. APPELO. **Principles, caveats and improvements in databases for calculating hydrogeochemical reactions in saline waters from 0 to 200 C and 1 to 1000 atm**. Applied Geochemistry, Volume 55, 2015, Pages 62-71, ISSN 0883-2927, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.11.007>.

CAROLEI, L. **Determinação de surfactantes e água em formulações de sabonetes líquidos e shampoos por infravermelho por Transformada e Fourier (FTIR) utilizando a técnica de reflectância total atenuada (ATR)**. Instituto de Química, USP, São Paulo, 2005.

CHARLTON, S. R. AND PARKHURST, D. L. 2011. **Modules Based On the Geochemical Model PHREEQC for Use in Scripting and Programming Languages.Comput.** Computers & Geosciences. 37. 1653-1663. 10.1016/j.cageo.2011.02.005.

CURBELO, F. D. D. S. **Recuperação Avançada de petróleo utilizando tensoativos**. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Áreas de concentração: Processos de separação e Tecnologia de tensoativos.

DAI, C.; ZHAO, J.; YAN, L.; ZHAO, M. **Adsorption Behavior of Cocamidopropyl Betaine Under Conditions of High Temperature and High Salinity**. Journal of Applied Polymer Science. 131, 2014. 10.1002/app.40424.

DING, H.; RAHMAN, S. **Experimental and theoretical study of wettability alteration during low salinity water flooding-an state of the art review**. Journal or book name: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Volume/page numbers: 520:622-639 Date accepted/published: 5 May, 2017.

EL-DOSSOKI, F.I.; ABDALLA, N.S.Y.; GOMAA, E.A.; HAMZA, O. K. **An insight into thermodynamic and association behaviours of cocamidopropyl betaine (CAPB) surfactant in water and water–alcohol mixed media**. SN Appl. Sci. 2, 690 (2020). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2504-y>.

ERTHAL, M. M. **Travertine Shrub Structures: Origin, Diagenetic Modifications and Petrophysical Characteristics - Tivoli Case (Central Italy)**. PhD thesis. 2018.

ERZUAH, S.; FJELDE, I.; OMEKEH, A. (2018). **Wettability Estimation by Oil Adsorption Using Quartz Crystal Microbalance with Dissipation QCM-D**. 10.2118/190882-MS.

FANCHI, J. R. **Chapter 6 - Fluid Properties and Model Initialization**, Editor(s): John R. Fanchi, Principles of Applied Reservoir Simulation (Fourth Edition), Gulf Professional Publishing, 2018, Pages 101-120, ISBN 9780128155639,

GANDOMKAR, A.; KHARRAT, R. **The Tertiary FAWAG Process on Gas and Water Invaded Zones: An Experimental Study**. Energy Sources Part A-recovery Utilization and Environmental Effects. 34. 1913-1922. (2012). 10.1080/15567036.2010.493921.

GEROLA, A.P.; COSTA, P.F.A.; NOME, F.; QUINA, F. **Current Opinion in Colloid & Interface Science Micellization and adsorption of zwitterionic surfactants at the air / water interface**, 32 (2017) 48 –56. doi:10.1016/j.cocis.2017.09.005.

GINN, D. T. **Effects of Potential Determining Ions and pH on the Wettability of Intermediate Wet Outcrop Limestone**. Master Thesis, Petroleum Technology/Reservoir Engineering, University of Stavanger, 2020.

GODOI, J.M.A; DOS SANTOS MATAI, P.H.L. **Enhanced oil recovery with carbon dioxide geosequestration: first steps at Pre-salt in Brazil**. J Petrol Explor Prod Technol 11, 1429–1441 (2021). <https://doi.org/10.1007/s13202-021-01102-8>.

GOMES, D. A. A. **Adsorção de N-Parafinas na faixa de C10 a C13 sobre materiais microporosos**. Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em engenharia Química, Doutorado Multiinstitucional, 2014.

GREEN, D.W.; WILLHITE, G.P. **Chemical Flooding. Enhanced Oil Recovery (pp. 239-287)**. (1998). Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineer.

GURGEL, A.; MOURA, M.; CASTRO, T.; BARROS NETO, E.; DANTAS NETO, A. **A REVIEW ON CHEMICAL FLOODING METHODS APPLIED IN ENHANCED OIL RECOVERY**. BRAZ. J. PET. GAS. 2. (2008). 10.5419/BJPG.V2I2.53.

HAASE, C.; DETHLEFSEN, F.; EBERT, M.; DAEHLMANN, A.; DAMHKE, A. **Uncertainty in geochemical modelling of CO₂ and calcite dissolution in NaCl solutions due to different modelling codes and thermodynamic databases**. Applied Geochemistry 33 (2013): 306-317.

HALDAR, S.K.; TIŠLJAR, J. **Chapter 1 – Rocks and Minerals**. Editor(s): S.K. Haldar, Josip Tišljär, Introduction to Mineralogy and Petrology, Elsevier, 2014, Pages 1-37, ISBN 9780124081338, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-408133-8.00001-8>.

HÖRBRAND, T.; BAUMANN, T.; MOOG, H.C. **Validation of hydrogeochemical databases for problems in deep geothermal energy**. Geotherm Energy 6, 20 (2018). <https://doi.org/10.1186/s40517-018-0106-3>.

JANSSEN, M. T. G.; MUTAWA, A. S.; PILUS, R. M.; ZITHA, P. L. J. **Foam-Assisted Chemical Flooding for Enhanced Oil Recovery: Effects of Slug Salinity and Drive Foam Strength**. Energy & Fuels 2019 33 (6), 4951-4963, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00645.

JIAN, G.; PUERTO, M.; WEHOWSKY, A.; MILLER, C.; HIRASAKI, G. J.; BISWAL, S. L. **Characterizing Adsorption of Associating Surfactants on Carbonates Surfaces**, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 513, 2018, Pages 684-692, ISSN 0021-9797, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.041>.

KACZEREWKA, O.; MARTINS, R.; FIGUEIREDO, J.; LOUREIRO, S.; TEDIM, J. **Environmental behaviour and ecotoxicity of cationic surfactants towards marine organisms**. Journal of Hazardous Materials. Volume 392, 15 June 2020, 122299, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122299>.

KALAM, S. A.; ABU-KHAMSIN, S. A.; KAMAL, M. S.; PATIL, S. **A review on surfactant retention on rocks: mechanisms, measurements, and influencing factors**, Fuel, Volume 293, 2021, 120459, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120459>.

KAMAL, M. S.; HUSSEIN, I. A.; SULTAN, A. S. (2017). **Review on Surfactant Flooding: Phase Behavior, Retention, IFT and Field Applications**. Energy & Fuels, [acs.energyfuels.7b00353–doi:10.1021/acs.energyfuels.7b00353](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00353).

KAREEM, S. H.; SATTAR, B. **Adsorption Properties for Aqueous Solution of Binary Mixture of Cocamidopropyl betaine-Sodium dodecyl sulfate Surfactants on Air-Liquid Interface**. International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR), 24(3), 50-58.

KELLEPPAN, V.; KING, K. J.; BUTLER, C.; WILLIAMS, A.; TUCK, K.; TABOR, R. **Heads or tails? The synthesis, self-assembly, properties and uses of betaine and betaine-like surfactants**. Advances in Colloid and Interface Science. 297, 2021. 102528. [10.1016/j.cis.2021.102528](https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102528).

KUMAR, A.; MANDAL, A. (2019). **Critical investigation of zwitterionic surfactant for enhanced oil recovery from both sandstone and carbonate reservoirs: Adsorption, wettability alteration and imbibition studies**. Chemical Engineering Science, 209(), 115222–[doi:10.1016/j.ces.2019.115222](https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115222).

LANGLO, S.A.W. **“Enhanced Oil Recovery by CO₂ and CO₂-foam Injection in Fractured Limestone Rocks.”**. Master Thesis, Department of Physics and Technology, University of Bergen, 2013.

LEE, S.; KAM, S.I. **Chapter 2 - Enhanced Oil Recovery by Using CO₂ Foams: Fundamentals and Field Applications**, Editor(s): James J. Sheng, Enhanced Oil Recovery Field Case Studies, Gulf Professional Publishing, 2013, Pages 23-61, ISBN 9780123865458, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386545-8.00002-6>.

LUCENA, J. E. **Adsorption of textile dyes for activated carbon prepared from water hyacinth (*Eichhornia crassipes*)**. 2014. 100 f. Dissertação (Mestrado em QUIMICA) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2014.

MA, K.; CUI, L.; DONG, Y.; WANG, T.; DA, C.; HIRASAKI, G. J.; BISWAL, S. L. **Adsorption of cationic and anionic surfactants on natural and synthetic carbonate materials**, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 408, 2013, Pages 164-172, ISSN 0021-9797, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.006>.

MAHANI, H.; KEYA, A. L.; BERG, S.; NASRALLA, R. **"Electrokinetics of Carbonate/Brine Interface in Low-Salinity Waterflooding: Effect of Brine Salinity, Composition, Rock Type, and pH on ζ -Potential and a Surface-Complexation Model."** SPE J. 22 (2018): 53–68. doi: <https://doi.org/10.2118/181745-PA>.

MARTÍNEZ, D. V. **Evaluación teórico-experimental del proceso de adsorción de oxianiones de cromo y arsénico en resinas porosas altamente entrecruzadas utilizando un modelo hidrogeoquímico.** Tese de Maestria. Ciencias basicas e ingenieria. Maestria en energia y medio ambiente, Universidad Autonoma Metropolitana, 2018.

MASSARWEH, O.; ABUSHAUKHA, A. S. **The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances,** Energy Reports, Volume 6, 2020, Pages 3150-3178, ISSN 2352-4847, <https://doi.org/10.1016/j.egypr.2020.11.009>.

MELO, C. L.; THEDY, E.; ROCHA, P.; ALMEIDA, A.; MUSSE, A. **The challenges on the CCGS monitoring in the development of Santos Basin Pre-salt Cluster.** Energy Procedia, 2011. 4. 3394-3398. [10.1016/j.egypro.2011.02.262](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.262).

MOTHÉ, C. G., CORREIA, D. Z., FRANÇA, F.P., RIGA, A. T., **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2006, 85, 31.

MOURA, M. C. P. A.; SANTOS, F. K. G.; BARROS NETO, E. L.; DANTAS NETO, A. A.; DANTAS, T. N. C. **Molecular behavior of ionic and nonionic surfactants in saline medium.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 333, p. 156-162, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.09.040>

NAKAMA, Y. **"Sufactants"** in Cosmetic Science and Technology, 1st Ed., Elsevier Ltd., (2017), pp. 231–22.

NEVES, A. M. **Análises da molhabilidade e da adsorção de tensoativos em rocha calcária.** 2017. 82f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

NIETO-ALVAREZ, D. A.; ZAMUDIO-RIVERA, L. S.; LUNA-ROJERO, E. E.; RODRÍGUEZ-OTAMENDI, D. I.; MARÍN-LEON, A.; HERNÁNDEZ-ALTAMIRANO, R.; MENA-CERVANTES, V. Y; CHÁVEZ-MIYAUCHI, T. E. **Adsorption of Zwitterionic Surfactant on Limestone Measured with High-Performance Liquid Chromatography: Micelle–Vesicle Influence.** Langmuir 2014 30 (41), 12243-12249 DOI: 10.1021/la501945t.

NISTICÒ, R.; CESANO, F.; GARELLO, F. **Magnetic Materials and Systems: Domain Structure Visualization and Other Characterization Techniques for the Application in the Materials Science and Biomedicine.** Inorganics, 2020, 8, 6. <https://doi.org/10.3390/inorganics8010006>.

NOÏK, C.; BAVIÈRE, M.; DEFIVES, D. **Anionic surfactant precipitation in hard water**, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 115, Issue 1, 1987, Pages 36-45, ISSN 0021-9797, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90006-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90006-3).

PAL, S.; MUSHTAQ, M.; BANAT, F.; SUMAITI, A. **Review of surfactant-assisted chemical enhanced oil recovery for carbonate reservoirs: challenges and future perspectives**. Pet. Sci. **15**, 77–102 (2018). <https://doi.org/10.1007/s12182-017-0198-6>.

PARKHURST, D. L.; APPELO, C. A. J (2013). **Description of input and examples for PHREEQC version 3—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations**. US Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap A43, p 497. Available only at <<http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43>>.

PEDRONI, L. G. **Experimental study of mobility control by foams :potential of a FAWAG process in pre-salt reservoir conditions**. Chemical engineering. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. English. ffNNT : 2017PA066564ff. fftel-01879984f.

PENG, D.; ROBINSON, D. B. **A New Two-Constant Equation of State. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals 1976** **15** (1), 59-64.DOI: 10.1021/i160057a011.

PETROBRAS. **Pre-Salt. We have been on a long technological journey since the first discoveries in deep waters**. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/en/our-activities/performance-areas/oil-and-gas-exploration-and-production/pre-salt/>>. Acesso em 12/02/2022.

R. W. CHEARY AND A. COELHO. **A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting**. J. Appl. Cryst. (1992). **25**, 109-121 <https://doi.org/10.1107/S0021889891010804>.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. **On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions**. Chemical Reviews **1949** **44** (1), 233-244 DOI: 10.1021/cr60137a013.

ROSA, A.J; CARVALHO, R. D. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. 1ed, Rio de Janeiro – Brazil: Interciência: Petrobrás, 2006.

ROSEN, M. J; KUNJAPPU, J. T. **Surfactants and Interfacial Phenomena, Fourth Edition**. © 2012 John Wiley & Sons, Inc. Published 2012 by John Wiley & Sons, Inc.

SHABIB-ASL, A.; AYOUB, M.A.; ALTA'EE, A.F.; BIN MOHD SAAID, I.; PAULO JOSE VALENTIM, P. **Comprehensive Review of Foam Application during Foam Assisted Water Alternating Gas (FAWAG) Method**, Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology 8(17): 1896-1904, 2014 ISSN: 2040-7459; e-ISSN: 2040-7467.

SHENG, J. J. **Chapter 7 - Surfactant Flooding**, Editor(s): James J. Sheng, Modern Chemical Enhanced Oil Recovery, Gulf Professional Publishing, 2011, Pages 239-335, ISBN 9781856177450, <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-745-0.00007-3>.

SILVA, G. T. M. **Caracterização físico-química de sistemas micelares**. 2014. 66f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

SOBRINHO, R. A. L. **Síntese de carbono micro-mesoporoso ordenado via nanocasting a partir de óleo de dendê residual e o seu potencial de adsorção para corantes reativos em soluções aquosas**. 2018. 95 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2018.

SONG, J.; ZENG, Y.; WANG, L.; DUAN, X.; PUERTO, M.; CHAPMAN, W. G.; BISWAL, S. L.; HIRASAKI, G. J. **Surface complexation modeling of calcite zeta potential measurements in brines with mixed potential determining ions (Ca^{2+} , CO_3^{2-} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}) for characterizing carbonate wettability**, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 506, 2017, Pages 169-179, ISSN 0021-9797, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.06.096>.

SOUZA, T. T. C. D. **Análise técnico-econômica de métodos de injeção de microemulsão na recuperação avançada de petróleo**. 2017. 138f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

TADROS, T. F. **Applied surfactants: principles and applications**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

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

VAN CAPPELLEN, P.; CHARLET, L.; STUMM, W.; WERSIN, P. **A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface**, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 57, Issue 15, 1993, Pages 3505-3518, ISSN 0016-7037, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90135-J](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90135-J).

VINOGRADOV, J.; HIDAYAT, M.; SARMADIVALEH, M.; DERKSEN, J.; VEGA-MAZA, D.; IGLAUER, S.; JOUGNOT, D.; AZAROUAL, M.; LEROY, P. **Predictive surface complexation model of the calcite-aqueous solution interface: The impact of high concentration and complex composition of brines.** Journal of Colloid and Interface Science, Volume 609, 2022, Pages 852-867, ISSN 0021-9797, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.084>.

WANG, Y.; GE, J.; ZHANG, G.; JIANG, P.; ZHANG, W.; LIN, Y. **Adsorption behavior of dodecyl hydroxypropyl sulfobetaine on limestone in high salinity water.** RSC Adv., 2015, 5, 59738-59744.

WOLTERS, M.; CHARLET, L.; VAN CAPPELLEN, P. (2008). **The surface chemistry of divalent metal carbonate minerals: A critical assessment of surface charge and potential data using the charge distribution multi-site ion complexation model.** American Journal of Science. 308. 10.2475/08.2008.02.

YARVEICY, H.; HAGHTALAB, A. (2017). **Effect of amphoteric surfactant on phase behavior of hydrocarbon-electrolyte-water system -an application in enhanced oil recovery.** Journal of Dispersion Science and Technology, 39:4, 522-530, DOI: 10.1080/01932691.2017.1332525.

YUTKIN, M. P.; MISHRA, H.; PATZEK, T. W.; LEE, J.; RADKE, C. J. (2017). **Bulk and Surface Aqueous Speciation of Calcite: Implications for Low-Salinity Waterflooding of Carbonate Reservoirs.** SPE J. 23 (2018): 84–101. doi: <https://doi.org/10.2118/182829-PA>.

ZHONG, X.; PU, H.; ZHOU, Y.; ZHAO, J. X. **Comparative Study on the Static Adsorption Behavior of Zwitterionic Surfactants on Minerals in Middle Bakken Formation.** Energy & Fuels 2019 33 (2), 1007-1015, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b04013.

8. Anexo

8.1. Tabelas

Tabela 8.1. Dados experimentais da adsorção estática do CAPB na superfície de um travertino em solução de DW. (T =30°C)

Concentração de equilíbrio em g L ⁻¹	Adsorção média em mg g ⁻¹	Desvio Padrão
0,19	0,18	0,05
0,29	0,24	0,04
0,38	0,39	0,05
0,49	0,39	0,15
0,79	0,40	0,11
0,98	0,34	0,05
1,69	0,45	0,13
2,28	0,41	0,14

Tabela 8.2. Dados experimentais da adsorção estática do CAPB na superfície de um travertino em solução de DSW. (T =30°C)

Concentração de equilíbrio em g L ⁻¹	Adsorção média em mg g ⁻¹	Desvio Padrão
0,18384	0,3052	0,05731
0,27139	0,38573	0,01009
0,36805	0,51144	0,04558
0,46774	0,692	0,17432
0,74576	0,7261	0,1101
0,93763	0,75198	0,16325
1,71215	0,70771	0,03456
2,31596	0,70959	0,02868
3,27999	0,64345	0,10761

Tabela 8.3. Dados experimentais da adsorção estática do CAPB na superfície de um travertino em solução de FW:DSW. (T =30°C)

Concentração de equilíbrio em g L ⁻¹	Adsorção média em mg g ⁻¹	Desvio Padrão
0,00191	0,5875	0,1306
0,0536	0,72017	0,01689
0,16246	0,94602	0,1643
0,2533	1,0595	0,05009
0,68951	1,20005	0,10066
0,90199	1,00798	0,00339
1,62481	1,10099	0,01246
2,13053	1,11958	0,10294
3,06058	1,17752	0,07122

8.2. Códigos

8.2.1. Implementação do SCM

#Implementação do Modelo

SURFACE_MASTER_SPECIES #Definição dos sítios superficiais
 Calc_ca_ Calc_ca_OH-0.667 #>CaOH1.5
 Calc_carb_ Calc_carb_H+0.667 #>CO3H0.5

SURFACE_SPECIES #Definição das reações de superfície
 Calc_ca_OH-0.667 = Calc_ca_OH-0.667
 -cd_music 0 0 0
 log_k 0.0
 Calc_carb_H+0.667 = Calc_carb_H+0.667

-cd_music 0 0 0
 log_k 0.0

Calc_ca_OH-0.667 + H+ = Calc_ca_OH2+0.333
 -cd_music 1 0 0
 log_k 12.89

Calc_carb_H+0.667 + Ca+2 = Calc_carb_Ca+1.667 + H+
 -cd_music -1 2 0
 log_k -3.49

Calc_ca_OH-0.667 + CO3-2 = Calc_ca_CO3-1.667 + OH-
 -cd_music 0.6 -1.6 0
 log_k 1.58

Calc_ca_OH-0.667 + CO3-2 + H+ = Calc_ca_HCO3-0.667 + OH-
 -cd_music 0.6 -0.6 0
 log_k 5.28

```

Calc_ca_OH-0.667 = Calc_ca_O-1.667 + H+
-cd_music -1 0 0
log_k -24.73

Calc_ca_OH-0.667 + SO4-2 = Calc_ca_SO4-1.667 + OH-
-cd_music 0.6 -1.6
log_k 0.4

Calc_ca_OH-0.667 + Cl- = Calc_ca_Cl-0.667 + OH-
-cd_music 1 -1
log_k -7.05

Calc_carb_H+0.667 + Mg+2 = Calc_carb_Mg+1.667 + H+
-cd_music -1 2 0
log_k -2.51

Calc_carb_H+0.667 + Na+ = Calc_carb_Na+0.667 + H+
-cd_music -1 1 0
log_k -8.13

Calc_carb_H+0.667 = Calc_carb_-0.333 + H+
-cd_music -1 0 0
log_k -3.59

```

8.2.2. Potencial Zeta e especiação da rocha em DW

```

SOLUTION 1 #Definição da DW
  temp      30
  pH         7
  pe         4
  redox      pe
  units      mmol/kgw
  density    1
  -water     1 # kg

EQUILIBRIUM_PHASES 1 #Equilíbrio com rocha e pressão atmosférica
de CO2(g)
  CO2(g)     -3.44 1
  Calcite    0 0.005

REACTION_TEMPERATURE
30
SAVE SOLUTION 2

END

USE SOLUTION 2 #Determinação do Potencial Zeta e especiação de
superfície

SURFACE 1
  -sites DENSITY
  Calc_ca_   4.95      0.8      0.5
  -capacitance 1.3    4.5
  Calc_carb_ 4.95
  -cd_music

REACTION_TEMPERATURE 1
30

```

8.2.3. Potencial Zeta e especiação da rocha em DSW

```

SOLUTION 1 #Definição da solução de DSW 2X concentrada
  temp      25
  pH        7.821
  pe        4
  redox     pe
  units     mol/kgw
  density    1
  C(4)      1.254e-03
  Ca        7.003e-03
  Cl        1.076e+00
  K         2.137e-02
  Mg        1.321e-02
  Na        1.018e+00
  S(6)      8.632e-01
  -water    1# kg

SOLUTION 2 #Definição de uma solução de água deionizada
  temp      25
  pH        7
  pe        4
  redox     pe
  units     mmol/kgw
  density    1
  -water    1 # kg

MIX 1 #Mistura para produzir 5 mL de DSW 1X concentrada
  1      0.0025
  2      0.0025

REACTION TEMPERATURE
30

SAVE SOLUTION 3

END

USE SOLUTION 3

EQUILIBRIUM_PHASES 1 #Equilíbrio com rocha e pressão atmosférica
de CO2(g)
  CO2(g)    -3.44 1
  Calcite   0 0.005

REACTION_TEMPERATURE
30
SAVE SOLUTION 4

END

USE SOLUTION 4 #Determinação do Potencial Zeta e especiação de
superfície

SURFACE 1
  -sites DENSITY
  Calc_ca_  4.95      0.8      0.5
  -capacitance 1.3    4.5
  Calc_carb_ 4.95
  -cd_music

```

REACTION_TEMPERATURE 1
30

8.2.4. Potencial Zeta e especiação da rocha em FW:DSW

SOLUTION 1 #Definição da solução de DSW 2X concentrada
temp 25
pH 7.821
pe 4
redox pe
units mol/kgw
density 1
C(4) 1.254e-03
Ca 7.003e-03
Cl 1.076e+00
K 2.137e-02
Mg 1.321e-02
Na 1.018e+00
S(6) 8.632e-01
-water 1# kg

SOLUTION 2 #Definição de uma solução de água deionizada
temp 25
pH 7
pe 4
redox pe
units mmol/kgw
density 1
-water 1 # kg

MIX 1 #Mistura para produzir 5 mL de DSW 1X concentrada
1 0.0025
2 0.0025

REACTION TEMPERATURE
30

SAVE SOLUTION 3
END

USE SOLUTION 3

SOLUTION 4 #Definição de 5mL de água formação
temp 25
pH 6.25
pe 4
redox pe
units ppm
density 1
Ba 238
C 458 as HCO3
Ca 13697
Cl 135552.69
K 2546
Mg 2356
Na 64864
Sr 2799
-water 0.005 # kg

```

MIX 1
3 0.5
4 0.5

SAVE SOLUTION 5

END

USE SOLUTION 5

EQUILIBRIUM_PHASES 1 #Equilíbrio com rocha e pressão atmosférica
de CO2(g)
    CO2(g)      -3.44 1
    Calcite     0 0.005

REACTION_TEMPERATURE
30

SAVE SOLUTION 6

END

USE SOLUTION 6 #Determinação do Potencial Zeta e especiação de
superfície

SURFACE 1
    -sites DENSITY
    Calc_ca_      4.95      0.8      0.5
    -capacitance 1.3      4.5
    Calc_carb_    4.95
    -cd_music

REACTION_TEMPERATURE 1
30

```

8.3. Padrão de difração de raios-x da amostra L3VA1

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 2012687/CA

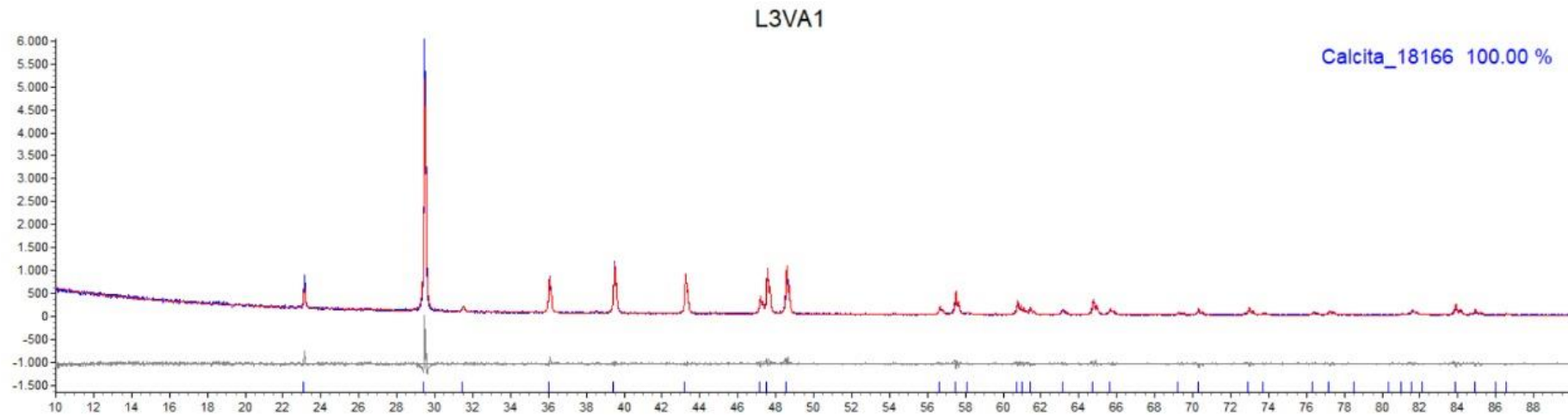


Figura 8.1. Padrão de difração da amostra em pó

8.4. Permissões

Abaixo se encontram figuras que apresentam a permissão concedida para uso de certas imagens utilizadas nesta dissertação. Ressalta-se também que as figuras 2.1 e 2.11 são retiradas de artigos cujo acesso é aberto.



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Comparative Study on the Static Adsorption Behavior of Zwitterionic Surfactants on Minerals in Middle Bakken Formation

Author: Xun Zhong, Hui Pu, Yanxia Zhou, et al
Publication: Energy & Fuels
Publisher: American Chemical Society
Date: Feb 1, 2019
Copyright © 2019, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK
CLOSE WINDOW

Figura 8.2. Permissão concedida para uso da Figura 2.10

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS	
Mar 03, 2022	
This Agreement between Mr. André Fonseca ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.	
License Number	5255070404595
License date	Feb 23, 2022
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Journal of Colloid and Interface Science
Licensed Content Title	Surface complexation modeling of calcite zeta potential measurements in brines with mixed potential determining ions (Ca ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻) for characterizing carbonate wettability
Licensed Content Author	Jin Song, Yongchao Zeng, Le Wang, Xindi Duan, Maura Puerto, Walter G. Chapman, Sibani L. Biswal, George J. Hirasaki
Licensed Content Date	Nov 15, 2017
Licensed Content Volume	506
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	11
Start Page	169
End Page	179
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of translations	1
Title	Influence of brine salinity and ionic composition on the static adsorption of cocoamidopropyl betaine on travertine rock
Institution name	PUC-RIO
Expected presentation date	Mar 2022
Order reference number	9
Portions	Graphical Abstract
Specific Languages	Portuguese

Figura 8.3. Permissão concedida para uso da Figura 2.12

Thermodynamic Analysis of the Temperature Effect on Calcite Surface Reactions in Aqueous Environments



Author: Maria Bonto, Hamidreza M. Nick, Ali A. Eftekhari

Publication: Energy & Fuels

Publisher: American Chemical Society

Date: Oct 1, 2021

Copyright © 2021, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK

CLOSE WINDOW

Figura 8.4. Permissão concedida para uso da Figura 2.13