



ANA CECÍLIA ARCANJO DA SILVA

**Estudo do equilíbrio de
partição água-óleo de
surfactantes de natureza
iônica e não-iônica**

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-Orientador: Dr. Luis Maqueira Espinosa

Rio de Janeiro

Agosto de 2022



ANA CECÍLIA ARCANJO DA SILVA

**Estudo do equilíbrio de partição
água-óleo de surfactantes de
natureza iônica e não-iônica**

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

Dr. Luis Maqueira Espinosa

Co-Orientador

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof.^a Simone Pereira da Silva Ribeiro

Instituto de Química – UFRJ

Prof. Jones Limberger

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof.^a Tatiana D. Saint’Pierre

Departamento de Química – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 25 de agosto de 2022

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

Ana Cecília Arcanjo da Silva

Graduou-se em Química Bacharel na Universidade Federal Fluminense em 2018. Antiga bolsista de iniciação científica do Laboratório de Química Medicinal (LQMed) na UFF. Antiga estagiária do Laboratório de Tabacos e Derivados no Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Atual membro do Laboratório de Surfactantes na PUC-Rio.

Ficha Catalográfica

Silva, Ana Cecília Arcanjo da

Estudo do equilíbrio de partição água-óleo de surfactantes de natureza iônica e não-iônica / Ana Cecília Arcanjo da Silva ; orientadora: Aurora Pérez Gramatges ; coorientador: Luis Maqueira Espinosa. – 2022.

88 f. : il. color. ; 30 cm

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

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Surfactantes. 3. Coeficiente de partição. 4. Técnicas analíticas. 5. Equilíbrio. I. Pérez Gramatges, Aurora. II. Maqueira Espinosa, Luis. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD:540

Dedicatória

PUC-Rio - Certificação Digital N° 2020971/CA

Para meu filho, Douglas e meus pais, Maria e Antônio
Pelo amor, apoio e confiança

Agradecimentos

Primeiramente queria agradecer ao meu filho Douglas, por sempre me incentivar a ser melhor por ele. Por ter compreendido e me dado forças em fazer o mestrado em plena pandemia. Obrigada filho, por nunca deixar eu desistir!

Agradecer aos meus familiares, principalmente aos meus pais e irmã por todo o apoio nesse momento. À minha cunhada por sempre me apoiar também.

À minha orientadora Aurora e ao meu co-orientador Luis Maqueira, por todo o apoio, incentivo e confiança no meu trabalho

Aos membros do LASURF, principalmente a Brenda, por todo o apoio durante esse período do mestrado. Aos amigos da PUC e ao Matheus meu muito obrigada por passarem por essa fase comigo.

A FAPERJ, CAPES, SHELL e PUC-Rio por todo o auxílio financeiro e oportunidade.

Aos professores da banca examinadora.

A todos meus amigos da vida, escola, faculdade, por entenderem o momento e sempre me apoiarem e incentivarem.

A todas as pessoas que tornaram a realização desse mestrado e conclusão desse trabalho.

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

Resumo

Silva, Ana Cecília Arcanjo; Pérez Gramatges, Aurora. Espinosa, Luis Maqueira. **Estudo do equilíbrio de partição água-óleo de surfactantes de natureza iônica e não-iônica.** Rio de Janeiro, 2022. 88p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A injeção química, principalmente de surfactantes, é um dos métodos mais utilizados na recuperação melhorada de petróleo. Uma das principais limitações deste método é a perda devido à partição do surfactante para o óleo presente no reservatório. O estudo do equilíbrio de partição água-óleo de formulações de surfactantes torna-se relevante devido a perda existente nos reservatórios, afetando a inviabilidade econômica e ambiental da aplicação. O objetivo deste trabalho foi determinar o coeficiente de partição de surfactantes entre as fases água e óleo através de diferentes métodos analíticos. Foram estudados os surfactantes dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS, de tipo aniônico) e o polioxietileno (9-10) p-teroctil fenol (Triton X-100, de tipo não iônico), e foi utilizado hexadecano como óleo modelo. Com o objetivo de identificar qual seria o melhor procedimento para a quantificação dos surfactantes na fase aquosa e, por conseguinte determinar o coeficiente de partição, foram desenvolvidas três metodologias de quantificação utilizando diferentes técnicas (medidas de tensão interfacial, medidas de absorbância UV-Vis e HPLC com detecção UV). Testes iniciais de solubilidade mostraram que o SDBS é praticamente insolúvel em presença de sal, pelo qual só foram realizados experimentos com este surfactante, em ausência de sal. Para ambos os surfactantes os resultados mostraram uma baixa partição para a fase oleosa, tanto na ausência quanto na presença de sal. Em algumas soluções foi identificada a formação de emulsões devido à concentração do surfactante e a proporção água/óleo utilizada, o qual interferiu com o método espectrofotométrico. Adicionalmente, se estabeleceu uma comparação entre os resultados obtidos pelas metodologias desenvolvidas que permitiram identificar que o melhor dos métodos estudados para a avaliação do equilíbrio de partição foi a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A partir destes resultados, pode-se concluir que os surfactantes estudados possuem um baixo valor de coeficiente de partição para a fase óleo, tornando o método de injeção química favorável para a recuperação avançada de petróleo.

Palavras-Chave

Surfactantes; coeficiente de partição; técnicas analíticas; equilíbrio.

Abstract

Silva, Ana Cecília Arcanjo; Pérez Gramatges, Aurora (Advisor). Espinosa, Luis Maqueira (Co-advisor). **Study of the water-oil partition balance of ionic and non-ionic surfactants.** Rio de Janeiro, 2022. 88p. Master's Thesis – Department of Chemistry, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

Chemical injection, mainly of surfactants, is one of the most used methods for improved oil recovery. One of the main limitations of this method is the loss due to partitioning of the surfactant into the oil present in the reservoir. The study of the water-oil partition balance of surfactant formulations becomes relevant due to the existing loss in the reservoirs, affecting the economic and environmental unfeasibility of the application. The objective of this work was to determine the partition coefficient of surfactants between the water and oil phases using different analytical methods. The surfactants sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS, anionic type) and polyoxyethylene (9-10) p-teroctyl phenol (Triton X-100, non-ionic type) were studied, and hexadecane was used as model oil. In order to identify which would be the best procedure for the quantification of surfactants in the aqueous phase and, therefore, to determine the partition coefficient, three quantification methodologies were developed using different techniques (interfacial tension measurements, UV-Vis absorbance measurements, and HPLC with UV detection). Initial solubility tests showed that SDBS is practically insoluble in the presence of salt, so experiments with this surfactant were only carried out in the absence of salt. For both surfactants, the results showed a low partition for the oil phase, both in the absence and in the presence of salt. In some solutions, the formation of emulsions was identified due to the surfactant concentration and the water/oil ratio used, which interfered with the spectrophotometric method. In addition, a comparison was established between the results obtained by the developed methodologies, which allowed to identify that the best method for the evaluation of the partition equilibrium was the high performance liquid chromatography (HPLC). From these results, it can be concluded that the studied surfactants have a low partition coefficient for the oil phase, making the chemical injection method favorable for advanced oil recovery.

Keywords

Surfactants; partition coefficient; analytical techniques; equilibrium.

Sumário

| | |
|---|----|
| 1. Introdução..... | 17 |
| 2. Aspectos Teóricos..... | 19 |
| 2.1. Métodos de recuperação avançada de petróleo | 19 |
| 2.1. Surfactantes..... | 22 |
| 2.2. Salinidade | 25 |
| 2.3. Concentração micelar crítica | 25 |
| 2.4. Coeficiente de partição..... | 26 |
| 2.4.1. Fundamento termodinâmico do equilíbrio de partição de surfactantes | 28 |
| 2.4.2. Métodos de determinação do coeficiente de partição..... | 29 |
| 3. Revisão bibliográfica do tema de pesquisa..... | 31 |
| 4. Metodologia | 34 |
| 4.1. Materiais..... | 34 |
| 4.2. Métodos | 36 |
| 4.2.1. Preparação das soluções aquosas de surfactantes | 36 |
| 4.2.2. Procedimento para formação das emulsões..... | 36 |
| 4.2.3. Determinação do coeficiente de partição (K_p) dos surfactantes entre as fases aquosa e oleosa..... | 37 |
| 4.2.3.1. Quantificação do surfactante na fase aquosa por tensão superficial | 38 |
| 4.2.3.2. Quantificação do surfactante na fase aquosa por espectrofotometria UV-vis | 41 |

| | |
|--|----|
| 4.2.3.3 Quantificação do surfactante na fase aquosa por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) | 42 |
| 5. Resultados e Discussão:..... | 44 |
| 5.1. Caracterização dos surfactantes | 44 |
| 5.1.1. Solubilidade dos surfactantes em DW, DSW e hexadecano | 44 |
| 5.1.2. Formação de emulsões entre as fases aquosa (contendo o surfactante) e óleo (hexadecano) | 48 |
| 5.2. Determinação dos coeficientes de partição dos surfactantes através de medidas de tensão superficial. | 54 |
| 5.2.1. Curvas de tensão superficial de TX-100 e SDBS em DW e DSW. Determinação de CMC. | 54 |
| 5.2.2. Determinação dos coeficientes de partição | 59 |
| 5.3. Determinação dos coeficientes de partição dos surfactantes através de medidas de espectrofotometria UV-vis. | 64 |
| 5.3.1. Espectros de absorção UV-vis de TX-100 e SDBS em DW e DSW. | 64 |
| 5.3.2. Determinação dos coeficientes de partição | 66 |
| 5.4. Determinação dos coeficientes de partição dos surfactantes através de medidas de cromatografia de alta eficiência (HPLC)..... | 71 |
| 5.4.1. Cromatogramas dos surfactantes | 71 |
| 5.4.2. Determinação dos coeficientes de partição | 75 |
| 6. Conclusões e recomendações | 81 |
| 7. Referências bibliográficas | 84 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1: Representação esquemática da partição e adsorção durante o processo de injeção de surfactantes [19] | 21 |
| Figura 2: Exemplo de surfactante não iônico [18,34] | 23 |
| Figura 3: Exemplo de surfactante catiônico [18,34]..... | 24 |
| Figura 4: Exemplo de surfactante aniônico [18,34] | 24 |
| Figura 5: Exemplo de surfactante zwitteriônico [18,34] | 24 |
| Figura 6: Concentração micelar crítica [3,20,26,38] | 26 |
| Figura 7: Tensiômetro Ez-Pi Plus - Kibron | 38 |
| Figura 8: Exemplo de variação da tensão superficial com a concentração de surfactante, com destaque da concentração micelar crítica..... | 39 |
| Figura 9: Agitador orbital com controle de temperatura usado para a mistura entre as fases..... | 40 |
| Figura 10: Espectrofotômetro Cary 60 UV-Vis – Agilent Technologies | 41 |
| Figura 11: Exemplo da determinação do comprimento de onda de trabalho a partir do espectro UV-vis..... | 42 |
| Figura 12: Precipitado formado pelo surfactante aniônico SDBS em salmoura..... | 44 |
| Figura 13: Teste de solubilidade do surfactante SDBS em hexadecano. As amostras 1, 2 e 3 se referem a diferentes massas de surfactante (ver Tabela 4. da seção 4.2.1). O último frasco (direita) contém o branco (solução de hexadecano puro) | 46 |
| Figura 14: Teste de solubilidade de surfactante TX-100 em hexadecano. As amostras 1,2 e 3 se referem a diferentes massas de surfactante (ver Tabela 4. da seção 4.2.1). O último frasco (direita) contém o branco (solução de hexadecano puro) | 47 |
| Figura 15: Teste de formação de emulsões, para a razão volumétrica fase aquosa:hexadecano 10:1 | 49 |
| Figura 16: Teste de formação de emulsões, para a razão volumétrica fase aquosa:hexadecano 1:1 | 51 |
| Figura 17: Espectros UV-vis de uma amostra com aparência turva, a diferentes tempos..... | 52 |

| | |
|---|----|
| Figura 18: Imagem de fases aquosas (amostra e branco) mostrando o espalhamento da luz (laser vermelho) através da solução | 53 |
| Figura 19: Imagem de microscopia óptica mostrando a formação de emulsão..... | 53 |
| Figura 20: Curvas de tensão superficial em função do logaritmo da concentração de surfactante, obtidas em diferentes meios. (A) SDBS em DW, (B) TX-100 em DW, (C) TX-100 em DSW | 55 |
| Figura 21: Curva de calibração para o método da tensão superficial, para o sistema SDBS/DW | 57 |
| Figura 22: Curvas de calibração para o método da tensão superficial, para o sistema TX-100/DW | 58 |
| Figura 23: Curvas de calibração para o método da tensão superficial, para o sistema TX-100/DSW | 58 |
| Figura 24: Variação da tensão superficial da solução de SDBS em DW, em função do tempo..... | 60 |
| Figura 25: Variação da tensão superficial da solução de TX-100 em DW, em função do tempo..... | 61 |
| Figura 26: Variação da tensão superficial da solução de TX-100 em DSW, em função do tempo..... | 61 |
| Figura 27: Espectros de absorção na região UV-vis dos surfactantes em diferentes meios. (A) SDBS/DW, (B) TX-100/DW, (C) TX-100/DSW. A concentração de surfactante foi $0,5 \text{ g L}^{-1}$ em todos os casos..... | 65 |
| Figura 28: Espectro de absorção na região UV-vis do hexadecano (fase óleo), destacando-se os valores de absorbância nos comprimentos de onda de trabalho | 66 |
| Figura 29: Curvas de calibração obtidas por espectrofotometria UV-Vis para o sistema SDBS/DW | 67 |
| Figura 30: Curvas de calibração obtidas por espectrofotometria UV-Vis para o sistema TX-100/DW | 68 |
| Figura 31: Curvas de calibração obtidas por espectrofotometria UV-Vis para o sistema TX-100/DSW | 68 |
| Figura 32: Cromatogramas do SDBS (A) e do TX-100 (B)..... | 72 |
| Figura 33: Ajuste da curva de calibração obtida por HPLC para o sistema SDBS/DW..... | 73 |

| | |
|---|----|
| Figura 34: Ajuste da curva de calibração obtida por HPLC para o sistema TX-100/DW..... | 74 |
| Figura 35: Ajuste da curva de calibração obtida por HPLC para o sistema TX-100/DSW | 75 |
| Figura 36: Cromatogramas registrados da solução inicial de SDBS em água deionizada (linha azul) e da mesma solução após 48 horas (linha vermelha) de contato com hexadecano | 77 |
| Figura 37: Cromatogramas registrados da solução inicial de TX-100 em DW (A) ou DSW (B) (linha azul) e da mesma solução após 48 horas (linha vermelha) de contato com hexadecano | 79 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Revisão Bibliográfica de artigos de coeficiente de partição..... | 31 |
| Tabela 2. Informações química gerais dos surfactantes usados no trabalho | 35 |
| Tabela 3. Composição da salmoura utilizada (DSW) | 35 |
| Tabela 4. Massas de surfactantes usados nos testes de solubilidade em hexadecano..... | 36 |
| Tabela 5. Condições cromatográficas para quantificação de SDBS e Triton X-100 por HPLC | 43 |
| Tabela 6. Valores de excesso superficial de surfactante (Γ) obtidos para o método de tensão superficial..... | 56 |
| Tabela 7. Valores de concentração micelar crítica (CMC) obtidos para o método de tensão superficial..... | 56 |
| Tabela 8. Concentrações iniciais de surfactantes ($C_{\text{água},0}$) para o primeiro experimento, selecionadas a partir da faixa de valores abaixo da CMC .. | 59 |
| Tabela 9. Valores de tensão superficial para a fase aquosa SDBS/DW, obtida usando o procedimento com $C_{\text{água},0} > \text{CMC}$ e cálculo do coeficiente de partição (K_P) para o surfactante TX-100 (fase aquosa: DW, fase óleo: hexadecano)..... | 62 |
| Tabela 10. Valores de tensão superficial para a fase aquosa TX-100/DW, obtida usando o procedimento com $C_{\text{água},0} > \text{CMC}$ e cálculo do coeficiente de partição (K_P) para o surfactante TX-100 (fase aquosa: DW, fase óleo: hexadecano)..... | 63 |
| Tabela 11. Valores de tensão superficial para a fase aquosa TX-100/DSW, obtida usando o procedimento com $C_{\text{água},0} > \text{CMC}$ e cálculo do coeficiente de partição (K_P) para o surfactante TX-100 (fase aquosa: DSW, fase óleo: hexadecano)..... | 63 |
| Tabela 12. Valores obtidos de coeficiente de partição obtidos a partir das medidas de absorbância para o sistema SDBS/DW | 69 |
| Tabela 13. Valores obtidos de coeficiente de partição obtidos a partir das medidas de absorbância para o sistema TX-100/DW | 70 |

| | |
|--|----|
| Tabela 14. Valores obtidos de coeficiente de partição obtidos a partir das medidas de absorbância para o sistema TX-100/DSW..... | 71 |
| Tabela 15. Valores obtidos de coeficiente de partição a partir das medidas de absorbância para o sistema SDBS/DW..... | 76 |
| Tabela 16. Valores obtidos de coeficiente de partição a partir das medidas de absorbância para o sistema TX-100/DW..... | 78 |
| Tabela 17. Valores obtidos de coeficiente de partição a partir das medidas de absorbância para o sistema TX-100/DSW | 78 |

1. Introdução

Pesquisas vem sendo feitas nos últimos anos para desenvolver métodos de recuperação de óleo. A recuperação melhorada de petróleo é o processo no qual são utilizadas fontes externas e materiais para recuperar o óleo residual. A recuperação envolve a injeção de fluidos no reservatório para aumentar a produção do óleo em poços maduros, já que esses ultrapassaram seu pico de produção [1,2,3].

A injeção química, principalmente de surfactantes, está entre os métodos mais eficientes de recuperação melhorada de petróleo. Uma boa escolha de surfactantes pode aumentar em até 30% a recuperação do óleo. Apenas 20% dos estudos de recuperação melhorada de petróleo são em reservatórios carbonáticos. Os estudos neste tipo de reservatório são muito mais complexos pois são caracterizados com mistos úmidos ou úmidos a óleo e muito heterógenos. Porém mais da metade das reservas mundiais são encontradas em carbonatos e, com isso, a aplicação da EOR em formações carbonáticas tem despertado interesse [4,5].

Com a injeção química espera-se diminuir a tensão interfacial entre o óleo e a água, a fim de mobilizar o óleo preso, adsorvendo o surfactante na interface líquido-líquido. Porém, existem vários fatores que podem influenciar o deslocamento do óleo, como a salinidade, temperatura, pressão, concentração micelar crítica, pH, coeficiente de partição, etc. Por exemplo, muitos reservatórios de petróleo têm temperatura relativamente alta (70-130 °C) e isso afeta a estabilidade térmica do surfactante [6,7,8].

Os surfactantes têm um grande potencial em aplicações de recuperação melhorada de petróleo e são muito usados para otimizar o processo de recuperação, aumentando a quantidade de óleo residual extraído. Nestes métodos, a injeção de surfactante é determinada pela quantidade de surfactante necessária para atingir o efeito desejado, mas podem ocorrer perdas do surfactante por partição na fase óleo e por adsorção nas superfícies da rocha. A perda devido à partição para a fase óleo é a mais comum; contudo, é normalmente ignorada e isso afeta a viabilidade econômica e ambiental da aplicação. Portanto, a escolha do

surfactante é importante para termos níveis de perdas aceitáveis e aumentar a recuperação de óleo [2,9,10].

Neste sentido, o estudo do equilíbrio de partição do surfactante entre a fase óleo e a fase aquosa é importante e útil para uma série de aplicações. O coeficiente de partição é o parâmetro que caracteriza a razão entre a concentração de surfactante na fase óleo e na fase água, em condições de equilíbrio. A partição dos surfactantes entre as duas fases tem efeitos cruciais no processo de injeção de surfactantes para recuperação melhorada [1,11,12].

Baseado nisso, propõe-se como objetivo geral deste trabalho o estudo experimental do coeficiente de partição dos surfactantes dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS, de tipo aniônico) e o polioxietileno (9-10) p-teroctil fenol (Triton X-100, de tipo não iônico), utilizando hexadecano como óleo modelo. Esses surfactantes foram escolhidos por terem cadeia aromática presente em sua estrutura e por serem surfactantes normalmente utilizados na EOR.

Para alcançar o objetivo geral, o presente trabalho tem os seguintes objetivos específicos:

- Avaliação e quantificação de surfactantes via as seguintes técnicas analíticas: medidas de tensão superficial, espectrometria do UV-Vis e cromatografia líquida de alta eficiência.
- Testes de solubilidade e emulsão dos surfactantes no óleo modelo
- Desenvolvimento e comparação de metodologias para testes de partição de surfactante da fase aquosa para a fase oleosa.
- Determinação da constante de equilíbrio de cada surfactante entre as fases água-óleo na presença e ausência de sal.

2. Aspectos Teóricos

2.1. Métodos de recuperação avançada de petróleo

Os métodos de recuperação de petróleo são amplamente classificados em três tipos: recuperação primária, recuperação secundária ou recuperação terciária. A recuperação primária consiste no fluxo natural do reservatório para o deslocamento do óleo até o poço produtor. Nesse estágio é possível recuperar geralmente 30% do óleo presente [3,4,13].

Quando o fluxo natural do reservatório produz uma queda na produção inviabilizando a recuperação, faz-se uso da recuperação secundária. A recuperação secundária consiste na injeção de água ou gás e manutenção da pressão interna, deslocando o óleo que ficou retido [14].

Alguns métodos de recuperação primária e secundária vêm apresentados desvantagens, como o aumento da emissão dos gases responsáveis pelo efeito estufa, baixa recuperação de óleo e dificuldade de parar a operação em condições de emergência. Aproximadamente metade do óleo pode ser recuperado usando os métodos de recuperação primária e secundária. Quando a recuperação primária e secundária é ineficiente, faz-se uso da recuperação terciária, conhecida também como EOR (*Enhanced Oil Recovery* – Recuperação Avançada do Petróleo). Os métodos de EOR consistem na injeção de materiais que não estão presentes naturalmente nos reservatórios [2,3,4,13,15].

Na recuperação terciária pode-se ter de 50% a 80% de recuperação do óleo presente, sendo possível recuperar um grande volume de óleo após os métodos convencionais. Os métodos de EOR podem ser divididos em três tipos: térmicos, injeção de gás e químicos. O método térmico consiste no aquecimento de água quente a vapor. Na injeção de gás são injetados gases como CO₂, hidrocarbonetos e nitrogênio. O método químico consiste na injeção de diferentes tipos de produtos químicos como polímeros e surfactantes, reduzindo a tensão interfacial e facilitando o deslocamento efetivo do petróleo. Esse método visa recuperar o óleo móvel remanescente que a injeção de água e gás não deslocou [3,13,14,16,17].

Os surfactantes são classes especiais de moléculas que possuem uma cauda hidrofóbica e uma cabeça hidrofílica, que desempenham um

papel fundamental nos métodos de EOR, podendo alterar as propriedades físico-químicas do petróleo presente nos reservatórios. Os surfactantes são usados para melhorar o processo de recuperação de forma eficiente, aumentando a quantidade de óleo extraída após os processos de recuperação primária e secundária. A injeção de surfactante através dos métodos químicos é uma técnica importante utilizada na recuperação avançada de petróleo para reduzir a quantidade de óleo no espaço poroso do reservatório e é conhecida como um dos métodos mais promissores entre todos os processos químicos de EOR [15,18,19,20].

Os principais mecanismos de atuação das moléculas de surfactantes em EOR são a redução na tensão interfacial entre o óleo e água, emulsificação ou microemulsificação, e a alteração na molhabilidade da rocha. A redução da tensão interfacial entre óleo e água é obtido quando os surfactantes são adsorvidos na interface líquido-líquido e alteram as propriedades de molhabilidade da rocha e do fluido [2,3,9,13,21].

Durante a injeção de surfactantes no reservatório tem-se que levar em conta as restrições que irão influenciar o processo, como a estabilidade química do surfactante nas condições encontradas nos reservatórios, especialmente alta temperatura e alta salinidade. Outras restrições incluem minimizar as perdas de surfactantes por adsorção e partição. Um dos problemas da injeção de surfactantes em reservatórios de petróleo é a partição de parte do surfactante para a fase oleosa. Esse fenômeno está correlacionado com um parâmetro conhecido como coeficiente de partição. Sem o conhecimento desse parâmetro, assumimos que o surfactante fique presente apenas na fase aquosa e essa suposição pode gerar erros nas simulações, afetando criticamente o processo de injeção de surfactantes [4,15,19].

Durante o processo de injeção de surfactante, os surfactantes são particionados nas interfaces presentes no sistema. Existem muitos fatores que influenciam na quantidade total de moléculas de surfactantes particionadas, bem como no valor do coeficiente de partição. Esses fatores dependem da razão entre os volumes das duas fases e a termodinâmica das interfaces. A intensidade de partição é dependente do equilíbrio entre as forças hidrofílicas e hidrofóbicas dos grupos da cabeça e cauda dos

surfactantes. Quando o equilíbrio é alcançado, uma porção das moléculas de surfactante se encontram dissolvidos na fase oleosa e o restante na fase aquosa. Dependendo do tipo do surfactante, pode-se ter uma partição para a fase oleosa maior quando tivermos uma concentração maior [5,6,22,23].

A injeção de surfactantes no meio poroso reduz a tensão interfacial e mobiliza o óleo preso dentro dos poros. À medida que surfactante flui pelo reservatório, ele interage com o petróleo bruto com objetivo de extrair o óleo dos poros, para ter uma maior eficiência no processo. Nas interações que ocorrem entre o surfactante, o petróleo e a rocha, os surfactantes podem passar da fase aquosa para a fase oleosa devido à natureza anfifílica do surfactante. Além disso, devido à estrutura do surfactante, surgem interações entre a cauda (grupo hidrofóbico) e os componentes do óleo na interface. Devido a essas interações pode ocorrer a partição de algumas moléculas de surfactante para a fase oleosa, ocorrendo uma perda de surfactante. Ao mesmo tempo, ocorrem atrações eletrostáticas entre o grupo da cabeça do surfactante e a superfície da rocha, podendo se adsorver na superfície, e acarretando uma perda significativa também. A figura abaixo mostra a partição de surfactante na fase oleosa e a adsorção de surfactante na superfície da rocha, simultaneamente.

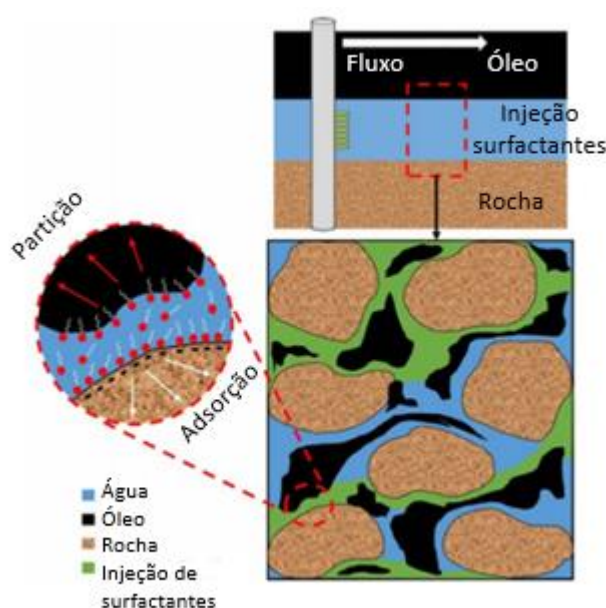


Figura 1: Representação esquemática da partição e adsorção durante o processo de injeção de surfactantes [19]

A perda de surfactante causada pela partição durante a injeção nos reservatórios ainda é um desafio e impacta diretamente na eficiência e economia do projeto. A maioria dos estudos de injeção de surfactantes ignorou o impacto da partição e adsorção deles, então muitos trabalhos veem sendo realizados para determinar experimentalmente o valor do coeficiente de partição para diferentes surfactantes. A precisão na quantificação da perda de surfactantes é muito importante para evitar que diminua a concentração do surfactante no reservatório, devido a essa perda para a fase oleosa, e influencie na sua principal função, que é diminuir a tensão interfacial [19,24,25,26]

Existem diferentes métodos para determinar a concentração de surfactante em água e em óleo em condições de equilíbrio. A escolha do método depende também de qual regime se pretende estudar: pré concentração micelar crítica (pré-CMC) ou pós concentração micelar crítica (pós-CMC). Dentre os métodos existentes temos três que podemos destacar: tensão superficial, espectroscopia ultravioleta visível (UV) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

No método de tensão superficial, a concentração do surfactante é determinada indiretamente pelas medidas de tensão e por isso deve-se usar esse método em regiões pré-CMC. No método de espectroscopia ultravioleta visível, é usado regiões pós-CMC, pois não é possível medir valores muito baixos de concentrações. Já o método de cromatografia líquida de alta eficiência, é usado em regime pré-CMC e pós-CMC, sendo um método mais completo [11,25,27,28,29,30,31].

2.1. Surfactantes

Os surfactantes são produtos químicos amplamente utilizados em EOR há algumas décadas. Devido às suas propriedades, os surfactantes reduzem a tensão interfacial e alteram a molhabilidade do reservatório, facilitando a mobilização do petróleo e aumentando então a recuperação. Algumas das propriedades mais críticas que determinam a perda dos

surfactantes para a fase oleosa em métodos de EOR são a estrutura e o peso molecular do surfactante [31,32].

A estrutura básica das moléculas de surfactante é composta por dois componentes: uma cabeça hidrofílica e uma cauda hidrofóbica. A cauda constitui a parte solúvel em óleo e normalmente é formada por hidrocarbonetos de cadeia longa, enquanto a cabeça que é a parte solúvel em água pode ser constituída por um grupo não iônico, iônico e zwitteriônico [4,10,20].

Os surfactantes são classificados de acordo com a natureza do grupo de cabeça hidrofílica. Os surfactantes não iônicos não possuem carga. Os surfactantes catiônicos possuem carga positiva na cabeça, enquanto os surfactantes aniônicos possuem cargas negativas. Nos surfactantes zwitteriônicos ambas as cargas são encontradas no grupo da cabeça e em soluções alcalinas, eles são aniônicos, mas em soluções ácidas, se comportam como catiônicos [4,10,30]

Os surfactantes não iônicos mais utilizados são aqueles a base de óxido de etileno conhecido como etoxilados. Os surfactantes não iônicos são mais tolerantes à alta salinidade, por não apresentarem cargas formais na estrutura [11,18,34,35].

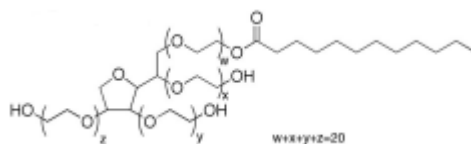


Figura 2: Exemplo de surfactante não iônico [18,34]

Ao contrário dos surfactantes não iônicos, os surfactantes iônicos contêm cargas e formam uma monocamada carregada na interface e, comparativamente, são mais eficientes na redução da tensão interfacial [11,18,34].

Os surfactantes catiônicos possuem cargas positivas em seus grupos de cabeça quando estão na fase aquosa. Este tipo de surfactante apresenta alta adsorção nos reservatórios carbonáticos, não sendo

favorável sua utilização para aplicações em EOR nestas condições. No entanto, podem ser utilizados para alteração da molhabilidade [18,34].



Figura 3: Exemplo de surfactante catiônico [18,34]

Os surfactantes aniônicos, com carga negativa no grupo da cabeça, têm sido usados em grande escala nos métodos de EOR devido à sua baixa capacidade de adsorção, custo-benefício, redução da tensão interfacial e alta estabilidade à temperatura. Os surfactantes aniônicos podem ser classificados com base em seus grupos polares como carboxilato, sulfato, sulfonato e fosfato. Os mais conhecidos que são empregados na indústria do petróleo são Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio (SDBS) e Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) [4,11,18,34].

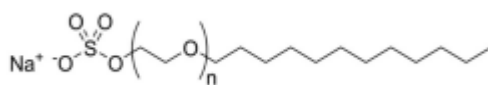


Figura 4: Exemplo de surfactante aniônico [18,34]

Os surfactantes zwitteriônicos consistem em dois grupos ativos de carga oposta e podem ser chamados de anfotéricos. Os grupos mais comuns de carga positiva é o amônio e de carga negativa é o carboxilato. Esses surfactantes são tolerantes à temperatura e à salinidade. Essas propriedades, combinadas com seus valores de CMC baixos, os torna adequados para utilização em condições adversas do reservatório, porém seu alto custo dificulta sua utilização [11,18,20,34].

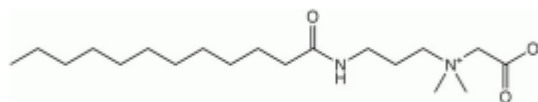


Figura 5: Exemplo de surfactante zwitteriônico [18,34]

2.2. Salinidade

A salinidade pode afetar os mecanismos de partição de surfactantes. Geralmente, quando a concentração de sal é alta, podemos ter uma perda maior de surfactantes devido às interações que ocorrem entre os íons do sal e os grupos polares presentes nos surfactantes. Em presença de salmoura, a tendência do surfactante de se particionar para a fase oleosa aumenta [6,8,19].

A distribuição das moléculas de surfactantes através da interface sofre alterações em presença de sal, ocorrendo uma diminuição nas forças repulsivas eletrostáticas. O sal acelera a migração do surfactante em direção à interface, e com isso, a intensidade de partição das moléculas de surfactante na interface é aumentada [19,36].

No caso de surfactantes iônicos na presença de sal, a diminuição da tensão superficial se deve principalmente à diminuição da repulsão eletrostática entre os grupos de cabeça iônica, o que diminui o tamanho da micela na presença de eletrólitos [11].

2.3. Concentração micelar crítica

A concentração micelar crítica é um critério importante a ser considerado em aplicações de EOR. A concentração micelar crítica é determinada avaliando as mudanças em uma propriedade físico-química, como a tensão superficial, em função da concentração do surfactante [3,20,37].

A CMC dos surfactantes representa a concentração na qual os monômeros em solução começam a formar agregados para minimizar a energia das interações eletrostáticas e hidrofóbicas do sistema. Acima de uma certa concentração, as moléculas de surfactante formam agregados maiores conhecidos como micelas, que incorporam a parte hidrofóbica do surfactante em seu interior e com isso aumentam a solubilidade destes compostos orgânicos em água. Nessa concentração crítica, qualquer surfactante adicionado estará na forma micelar, e tanto as micelas de surfactante quanto os monômeros em solução estarão em equilíbrio dinâmico [26,38].

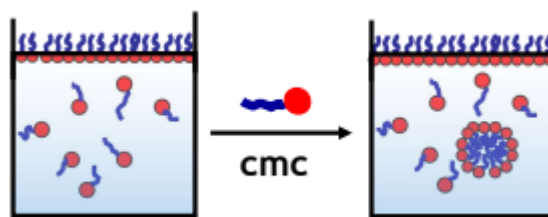


Figura 6: Concentração micelar crítica [3,20,26,38]

As propriedades dos surfactantes mudam consideravelmente acima e abaixo da concentração micelar crítica. A uma determinada temperatura e concentração, cada surfactante tem um valor único da concentração micelar crítica. Para todos os surfactantes, a CMC depende do comprimento da cadeia hidrofóbica, temperatura e salinidade [5,20,22,23].

2.4. Coeficiente de partição

A água e muitas substâncias orgânicas não se misturam, formando camadas (fases) separadas quando combinadas. Se há um sistema de dois líquidos imiscíveis em equilíbrio e uma terceira substância é adicionada, o componente adicionado irá se distribuir entre as duas fases líquidas até que a razão de suas concentrações em cada fase atinja um certo valor. Esse fenômeno tem implicações de longo alcance para as indústrias químicas e é conhecido como equilíbrio de partição [12,19,33,39].

O coeficiente de partição (K_P ou P) é uma medida de solubilidade diferencial de um composto neutro e não ionizável em dois solventes imiscíveis, quando o equilíbrio entre as fases é alcançado. Portanto, é uma medida da hidrofobicidade de uma molécula, atuando como um parâmetro que irá quantificar um composto. A hidrofobicidade pode ajudar a explicar ou prever o comportamento de um composto em sistemas multifásicos, em particular, mostrando como a distribuição de um soluto funciona em sistemas líquidos bifásicos, o qual resulta um dado muito útil para a Recuperação Avançada de Petróleo [12,19,33,39].

Em termos simples, o coeficiente de partição mede quanto de um soluto se dissolve na água e o quanto de um soluto se dissolve na porção orgânica. Os solutos que são dissolvidos na água são chamados de hidrofílicos e aqueles dissolvidos na fase oleosa são chamados de

hidrofóbicos. O coeficiente de partição é uma medida importante da natureza física do surfactante e nos prediz o seu comportamento em diferentes meios [2,18,19].

O valor do coeficiente de partição também fornece indicações se a substância será absorvida por algum meio ou será facilmente transportada e disseminada pela água, sendo a propriedade físico-química que mede a hidrofobicidade dos produtos químicos. O coeficiente de partição é definido da seguinte maneira:

$$K_p = \frac{C_{\text{óleo}}}{C_{\text{água}}} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde $C_{\text{água}}$ e $C_{\text{óleo}}$ são as concentrações de surfactante na fase aquosa e na fase oleosa, respectivamente, após o equilíbrio de partição ter sido alcançado. Além disso, é muito utilizado também o termo $\log P$ como uma medida da hidrofobicidade de um composto orgânico:

$$\log P \equiv \log_{10} P \equiv \log_{10} K_p \quad \text{Eq. 2}$$

Um valor negativo para $\log P$ significa que o composto tem maior afinidade pela fase aquosa, ou seja, é mais hidrofílico. Quando $\log P$ é igual a zero, o composto é igualmente dividido entre as fases aquosa e oleosa. Já um valor positivo de $\log P$ denota uma concentração mais alta na fase oleosa, ou seja, é mais hidrofóbico. Embora $\log P$ seja uma constante característica de cada composto, seu valor depende da escolha do solvente orgânico e das condições de medição [2,18,19].

O coeficiente de partição é um parâmetro fundamental para a compreensão e controle de fenômenos em sistemas água-óleo-surfactante em condições de equilíbrio e não-equilíbrio e torna-se uma importante propriedade físico-química que afeta uma ampla gama de sistemas nas indústrias. Usado em conjunto com outros parâmetros críticos, pode ajudar a impulsionar a pesquisa e ajudar a determinar a perda de surfactantes nos reservatórios [2,18,19].

Devido à natureza anfifílica dos surfactantes, os surfactantes têm afinidade para se difundir nas fases de óleo e aquosa simultaneamente. Com a partição, a concentração de surfactante injetada diminui na fase

aquosa, e a quantidade remanescente pode ser insuficiente para atingir uma tensão interfacial ultrabaixa, necessária para o deslocamento do óleo [16,18,28,40].

Adicionalmente, para concentrações de surfactante abaixo da CMC, existe uma tendência de crescimento do coeficiente de partição à medida que a concentração do surfactante aumenta. Quando as concentrações estão acima da CMC, o coeficiente de partição diminui com o aumento da concentração. Isso é explicado pelo fato que acima da CMC existe uma saturação do surfactante na interface óleo/água, começando a formação de micelas que permanecem na fase aquosa, diminuindo o coeficiente de partição [2].

Os estudos relatados na literatura destacam que a partição é afetada por muitos fatores, tais como concentração do surfactante, pH, salinidade, temperatura, relação salmoura/óleo e rocha. O coeficiente de partição deve ser, portanto, determinado com precisão para avaliar o comportamento dos surfactantes na presença do petróleo bruto, bem como a tendência de permanecer na fase oleosa [5,19,22,41,42].

2.4.1. Fundamento termodinâmico do equilíbrio de partição de surfactantes

Se consideramos dois solventes praticamente imiscíveis, como água e óleo, eles formam duas fases líquidas de um solvente saturado no outro. Quando um soluto, no caso um surfactante, é introduzido em um sistema líquido bifásico, ele irá se distribuir entre as duas fases [2].

Assumindo misturas ideais, na fase aquosa, a energia livre de Gibbs do surfactante, ou o potencial químico $\mu_{\text{água}}$, é expressa por:

$$\mu_{\text{água}} = \mu_{\text{água}}^0 + RT \ln x_{\text{água}} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde o $\mu_{\text{água}}^0$ é o potencial químico padrão do surfactante na diluição infinita na fase aquosa e $x_{\text{água}}$ é a fração molar do surfactante nessa fase. Da mesma forma, na fase oleosa, o potencial químico do surfactante, $\mu_{\text{óleo}}$, é:

$$\mu_{\text{óleo}} = \mu_{\text{óleo}}^0 + RT \ln x_{\text{óleo}} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde o $\mu_{\acute{o}leo}^0$ é o potencial químico padrão do surfactante na diluição infinita na fase óleo e $x_{\acute{o}leo}$ é a fração molar do surfactante nessa fase. Se o potencial químico não for idêntico nas duas fases, ocorre a transferência de massa do surfactante e as frações molares mudam, de modo que o potencial químico do surfactante se torna igual em ambas as fases, ou seja, o equilíbrio é alcançado. Então:

$$\mu_{\acute{a}gua}^0 - \mu_{\acute{o}leo}^0 = RT \ln \frac{x_{\acute{o}leo}}{x_{\acute{a}gua}} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde $\frac{x_{\acute{o}leo}}{x_{\acute{a}gua}}$ é o coeficiente de partição, expresso por:

$$\frac{x_{\acute{o}leo}}{x_{\acute{a}gua}} = K_p = \exp \left[\frac{\mu_{\acute{a}gua}^0 - \mu_{\acute{o}leo}^0}{RT} \right] \quad \text{Eq. 6}$$

2.4.2. Métodos de determinação do coeficiente de partição

Através dos métodos de separação é possível determinar os coeficientes de partição líquido-líquido. O coeficiente de partição é determinado usando diferentes técnicas, dependendo de qual regime é estudado, abaixo ou acima da concentração micelar crítica. No regime pré-CMC, pode ser determinado utilizando medições de tensão superficial. No regime pós-CMC, pode-se empregar técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) ou espectroscopia ultravioletavísível (UV) [27,28,29,33].

Para todos os métodos, os valores do coeficiente de partição são determinados usando o método *shake flask* – método do frasco agitado. O soluto, no caso o surfactante, é simplesmente dividido entre as duas fases líquidas do sistema de solvente proposto em um tubo, sendo para cada método proposto um tempo de contato diferente. Após o equilíbrio, a concentração relativa em cada camada é determinada usando alguma técnica, como medida de tensão superficial, UV-Vis ou HPLC [33].

A vantagem principal do método *shake flask* é por ser um método direto que mede sem aproximação o coeficiente de partição líquido-líquido

do soluto no sistema proposto. A desvantagem é seu alcance limitado, que depende do método utilizado para analisar as fases.

Neste método, uma quantidade adequada de surfactante em fase aquosa é depositada em tubo. Uma quantidade de solução oleosa é adicionada à amostra e o tubo é tampado e agitado por várias horas. Quando necessário, uma solução em branco também é preparada.

Esse método é um método bem popular adequado para compostos que se distribuem no sistema líquido usado, com valores de coeficiente de partição entre $0,1 < K_p < 10$. Sua principal desvantagem é que são necessários compostos puros. Se as impurezas estiverem presentes nos surfactantes, elas se distribuirão também nas fases líquidas, mas com um valor de coeficiente de partição diferente, influenciando a absorbância medida em cada fase.

O problema da pureza do soluto pode ser facilmente resolvido usando um método de separação para quantificar a quantidade de soluto presente em cada fase. Muitas vezes não é possível substituir um método cromatográfico por um espectroscópico. A principal vantagem dos métodos cromatográficos é a capacidade de lidar com misturas e determinar os coeficientes de partição de vários solutos em um único ensaio.

3. Revisão bibliográfica do tema de pesquisa

Na revisão dos trabalhos da literatura com base nos últimos sete anos, utilizou-se as seguintes palavras-chaves: coeficiente de partição, recuperação melhorada de petróleo e surfactantes. A maioria dos artigos encontrados relata o equilíbrio de partição de surfactantes não-iônicos. Não foram encontrados trabalhos que relatem estudos de coeficiente de partição em surfactantes iônicos, o que torna o estudo desse tipo de surfactante relevante, sendo estes os surfactantes mais utilizados nas técnicas de recuperação avançada de petróleo [1,2,3,4,5,10,13,15,18,19,20,22,23,27,33,34,43]. Na Tabela 1 são apresentados os artigos selecionados para maior aprofundamento do tema.

Tabela 1. Revisão Bibliográfica de artigos de coeficiente de partição

| Artigo | Tipo de Surfactante | Observações |
|-----------------------------|---------------------|--|
| Belhaj et al. [43] | Não iônico | Medidas de CMC, tensão superficial, tensão interfacial e coeficiente de partição pré e pós- CMC levando em conta o efeito da temperatura |
| Catanoiu et al. [17] | | Partição dos surfactantes no regime pré-CMC, investigando a estrutura da estrutura molecular e comprimento da cadeia de óleo |
| Ravera et al. [32] | | Método baseado numa técnica indireta na medição de tensão superficial da solução aquosa de surfactante após o 31estrutura com outra fase líquida |
| Berthod et al. [11] | - | Revisão dos métodos de medição do coeficiente de partição |

No trabalho de Belhaj et al. [43] foi estudada a partição do surfactante não iônico alquilpoliglicosídeo (APG) em regimes de pré e pós-CMC a 80 °C e 160 °C. Para cada regime de concentração micelar crítica foi utilizada

uma técnica diferente. No regime pré-CMC, a concentração do surfactante após o equilíbrio com o óleo foi medida por tensão superficial. Enquanto no regime pós-CMC, a concentração do surfactante foi medida por cromatografia líquida de alta eficiência. Além disso, neste artigo também foi investigado o comportamento da tensão superficial e tensão interfacial através de testes de gota pendente e giratória. Com esses estudos, os autores verificaram que o surfactante não-iônico APG foi capaz de diminuir tanto a tensão interfacial quanto a tensão superficial entre água/óleo e ar/óleo e o seu efeito foi mais profundo em altas temperaturas. Com isso, os resultados do teste de partição nos regimes pré-CMC e pós-CMC se mostraram dependentes da concentração e da temperatura do surfactante.

Catanoiu et al. [17] relataram nesse trabalho a partição entre água e diferentes alcanos de três surfactantes não-iônicos diferentes, no regime pré-CMC: éteres alquílicos de polioxietileno, óxidos de alquil dimetilfosfina e alquil glicosídeos. Este estudo foi focado na influência da estrutura moléculas do surfactante (comprimento da cadeia de alquila, tamanho e tipo do grupo da cabeça) e no comprimento da cadeia do óleo. Além disso, também foi discutida a influência da pureza dos surfactantes nos coeficientes de partição utilizando surfactantes de grau técnico. Neste trabalho os autores descobriram algumas tendências para o coeficiente de partição. O coeficiente de partição aumenta com o aumento do comprimento da cadeia alquílica do surfactante e mostra uma preferência pela fase oleosa com o aumento da hidrofobicidade do surfactante. Verificou-se também que a preferência pela fase oleosa diminui com o aumento do número de unidades de polioxietileno. Em relação ao tipo do grupo da cabeça polar, houve uma diferença entre os coeficientes de partição dos surfactantes, e esse resultado foi discutido em termos da solubilidade dos surfactantes em óleo e em água. Ao variar o comprimento da cadeia, os coeficientes de partição diminuíram gradualmente, o qual se deve ao fato de que a preferência de um surfactante pela fase oleosa diminui com o aumento do comprimento da cadeia hidrofóbica.

No artigo do Ravera et al. [32], o coeficiente de partição dos surfactantes entre água e hexano é determinado usando uma técnica indireta baseada na medida da tensão superficial da solução aquosa de

surfactante após o equilíbrio com outra fase líquida. Os surfactantes estudados neste artigo foram alguns óxidos de n-alquildimetilfosfina e éteres de octilfenil polietilenoglicol (Triton X-100 e Triton X-405). Este artigo questiona que alguns surfactantes no passado eram descritos como insolúveis em alcanos, como o caso do Triton X-100, e concluiu-se que em baixas concentrações, apresenta coeficiente de partição maior que zero. O método indireto proposto foi sensível o suficiente para determinar as concentrações de surfactantes em ambas as fases e entender o comportamento.

O artigo de Berthod et al. [11] apresenta uma revisão dos métodos de medição do coeficiente de partição por diferentes técnicas analíticas. Os métodos estudados neste artigo foram o método do frasco agitado, HPLC, eletroforese capilar eletrocinética de microemulsão, e cromatografia em contracorrente (CCC). Todos esses métodos se mostraram eficientes para determinar o coeficiente de partição dos surfactantes, alguns apresentando mais vantagens que outros.

O método HPLC mostrou ser o de maior facilidade e com um valor mais preciso, porém apresentou desvantagem, por ser um método muito sensível. A eletroforese capilar eletrocinética de microemulsão é um método rápido e confiável, fornecendo rapidamente o coeficiente de partição. A cromatografia em contracorrente é o método que pode ser aplicado a qualquer sistema líquido bifásico, sem qualquer correlação ou padronização, mas dentro de uma faixa limitada de hidrofobicidade.

Pela revisão dos trabalhos da literatura, pode-se observar que existem vários métodos para medir o coeficiente de partição, no regime pré e pós-CMC. Porém, como já citado anteriormente, a maioria dos trabalhos relata apenas de surfactantes não-iônicos. Então estudarmos o coeficiente de partição de surfactantes iônicos e com técnicas de maior facilidade e disponibilidade torna-se um diferencial desta dissertação do mestrado.

4. Metodologia

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados neste trabalho, assim como a metodologia utilizada para a determinação do coeficiente de partição mediante medidas de tensão superficial, medidas de espectrofotometria UV-Vis e análise cromatográfica por HPLC.

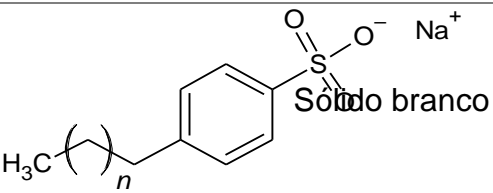
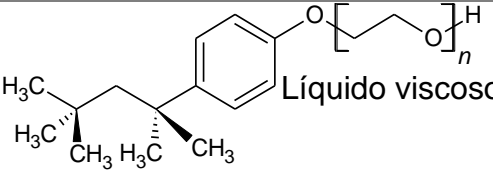
4.1. Materiais

Os surfactantes utilizados neste trabalho foram o surfactante aniônico dodecil benzenosulfonato de sódio (SDBS) e o surfactante não iônico éter de ter-octil-fenil polietoxilado ($n_{EO} = 9-10$, Triton X-100 ou TX-100), ambos da Sigma-Aldrich (Brasil). Os surfactantes foram utilizados sem tratamento ou purificações adicionais.

A escolha do uso desses surfactantes neste trabalho se dá pelo fato de ambos possuírem um grupo aromático na sua estrutura química, característica favorável para a detecção mediante espectrofotometria de UV-Vis. Adicionalmente, o SDBS é conhecido como um surfactante aniônico de uso comum para formação de espumas, podendo ter quatro comprimentos de cauda diferentes ($n = 8 - 11$), porém não existem muitos estudos em relação à sua partição no sistema óleo/água. Já o TX-100 tem sido reportado como um surfactante com um baixo coeficiente de partição óleo/água, assim como em misturas para aplicações em recuperação avançada de petróleo.

As informações químicas adicionais referentes aos surfactantes encontram-se na tabela 2.

Tabela 2. Informações químicas gerais dos surfactantes usados no trabalho

| Nome | Fórmula Química | 35estrutura Química | Estado físico |
|---------------|--|--|-----------------|
| SDBS | $C_{18}H_{29}SO_3Na$ $n = 8 - 11$ |  | Sólido branco |
| TX-100 | $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ $n = 3-16$ |  | Líquido viscoso |

Os solventes usados para a fase aquosa foram: água ultrapura (Milli-Q, DW – *deionized water*) ou salmoura (DSW – *desulfated seawater*, preparada em laboratório), e para a fase oleosa foi usado hexadecano (padrão analítico, Sigma-Aldrich, Brasil). Para a preparação da salmoura foram utilizados os sais inorgânicos NaCl, KCl, Na_2SO_4 , $NaHCO_3$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, todos da Sigma-Aldrich (Brasil). A composição da salmoura utilizada é mostrada na Tabela 3, e é característica da composição dos fluídos de injeção em métodos de recuperação avançada.

Tabela 3. Composição da salmoura utilizada (DSW)

| Íon | Concentração (mg L ⁻¹) | Sal utilizada na preparação |
|-------------------------------|------------------------------------|---|
| Na ⁺ | 22016 | NaCl |
| Ca ²⁺ | 264 | $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ |
| Mg ²⁺ | 302 | $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ |
| K ⁺ | 786 | KCl |
| SO ₄ ²⁻ | 78 | Na_2SO_4 |
| Cl ⁻ | 35873 | NaCl, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ and KCl |
| HCO ₃ ⁻ | 72 | $NaHCO_3$ |

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação das soluções aquosas de surfactantes

As soluções de TX-100 foram preparadas em DW e DSW. As soluções de SDBS foram preparadas apenas em DW, pois em DSW esse surfactante apresentou baixa solubilidade. A concentração das soluções padrão de surfactantes foi de 10 g L^{-1} .

Adicionalmente, foram feitos testes de solubilidade dos surfactantes em hexadecano. Uma quantidade de surfactante em massa (Tabela 4) foi misturada com diferentes volumes de hexadecano e observou-se a solubilização (solução límpida) ou presença de precipitados ou turbidez. Para o SDBS os volumes utilizados foram de 3 mL, 6 mL e 35 mL. Para o TX-100 os volumes utilizados foram de 3 mL, 6 mL e 15 mL.

Tabela 4. Massas de surfactantes usados nos testes de solubilidade em hexadecano

| | $m_{\text{surf}} \text{ (g)}$ | |
|---------------|-------------------------------|--------|
| | SDBS | TX-100 |
| Exp. 1 | 0,0407 | 0,0317 |
| Exp. 2 | 0,0632 | 0,0526 |
| Exp. 3 | 0,1092 | 0,1027 |

4.2.2. Procedimento para formação das emulsões

Para avaliar a possível formação de emulsões após mistura das fases aquosa (contendo o surfactante em concentração de 10 g L^{-1}) e oleosa, as duas fases foram colocadas em contato e agitadas durante 1 min manualmente. Após esse tempo, as soluções foram deixadas em repouso durante 1 h e observou-se a aparência da mistura através de fotos. Foram usadas duas razões de volume de fase aquosa:hexadecano (10:1 e 1:1) de acordo com os artigos estudados, com volume total de 11 mL e 10 mL, respectivamente.

Em alguns experimentos, foram realizadas medidas de espectroscopia UV-vis e microscopia óptica para corroborar a formação de emulsões e seu possível impacto nas técnicas de quantificação do surfactante.

4.2.3. Determinação do coeficiente de partição (K_p) dos surfactantes entre as fases aquosa e oleosa

Para a determinação do coeficiente de partição, foi utilizada a expressão derivada em termos dos parâmetros termodinâmicos. Para duas fases em equilíbrio, a mudança na energia livre de Gibbs é igual a zero, ou seja, $\Delta G = 0$. Assumindo soluções ideais e diluídas, K_p pode ser expresso pelo potencial químico padrão do surfactante nas duas fases α e β , como expresso na equação 8 [2, 18].

$$\frac{C_\alpha}{C_\beta} = \frac{V_\alpha}{V_\beta} \left(-\frac{\mu_\alpha^0 - \mu_\beta^0}{RT} \right) = K_p \quad \text{Eq. 8}$$

Os parâmetros desta equação são:

- C_α e C_β : as concentrações de equilíbrio dos surfactantes
- V_α e V_β : os volumes molares das duas fases
- R : constante dos gases
- T : temperatura absoluta

Podemos reescrever essa expressão introduzindo quantidades que são acessíveis experimentalmente. A partir do balanço de massa do surfactante, K_p pode ser expressa como a equação 9.

$$K_p = \frac{C_{\text{óleo}}}{C_{\text{água}}} = \frac{V_{\text{água}}}{V_{\text{óleo}}} \left(\frac{C_{\text{água},0} - C_{\text{água}}}{C_{\text{água}}} \right) \quad \text{Eq. 9}$$

Os parâmetros desta equação são:

- $V_{\text{água}}$: o volume da fase aquosa com a concentração inicial de surfactante de $C_{\text{água},0}$
- $V_{\text{óleo}}$: o volume da fase oleosa que é colocada em contato com a fase aquosa

- $C_{\text{água}}$ e $C_{\text{óleo}}$: as concentrações de surfactante na fase aquosa e na fase oleosa, respectivamente, após o equilíbrio de partição ter sido alcançado

Portanto, para determinar os coeficientes de partição dos surfactantes estudados nos sistemas de interesse mediante a Eq. 9, foi necessário quantificar o surfactante na fase aquosa, antes e depois das fases estarem em contato. Diferentes procedimentos e metodologias foram avaliadas, as quais são descritas nas seguintes seções.

4.2.3.1. Quantificação do surfactante na fase aquosa por tensão superficial

Primeiramente, foram obtidas as curvas de tensão superficial em função da concentração do surfactante, em DW e DSW, para determinar a isoterma de adsorção de trabalho e os pontos críticos de concentrações. Com isso, também foi possível determinar a concentração micelar crítica dos surfactantes. O equipamento utilizado foi o Tensiômetro Ez-Pi Plus da marca Kibron, apresentado na Figura 2.



Figura 7: Tensiômetro Ez-Pi Plus – Kibron

A determinação da CMC foi realizada determinando a concentração de surfactante a partir da qual a tensão superficial permanece constante, e começa a ocorrer a formação de micelas em solução. Esta concentração é

calculada a partir da interseção entre as duas regiões lineares da curva de comportamento da tensão superficial em função do logaritmo da concentração de surfactante (Figura 3). A região da curva entre 30 e 50 mN m⁻¹ corresponde ao comportamento da isoterma de Langmuir [17], e foi usada para a determinação da concentração de surfactante na fase aquosa necessária para o cálculo de K_p [17, 18].

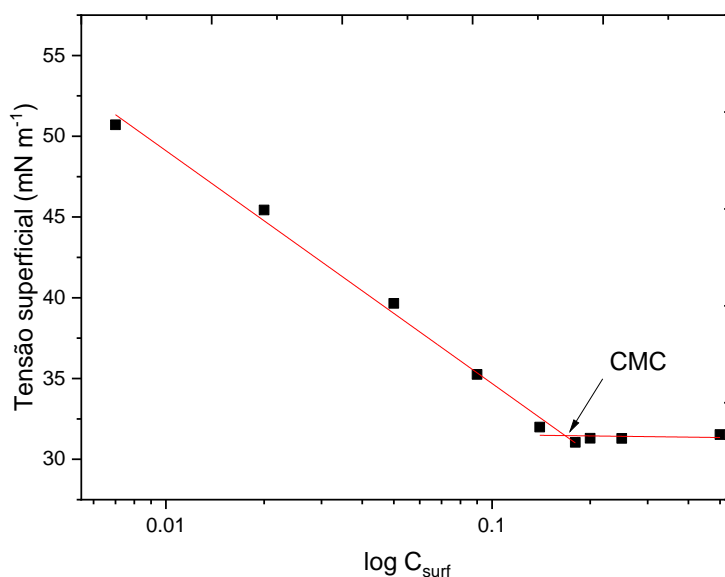


Figura 8: Exemplo de variação da tensão superficial com a concentração de surfactante, com destaque da concentração micelar crítica

As curvas de variação da tensão superficial com a concentração de surfactante foram também utilizadas para calcular o excesso superficial de surfactante (Γ), como medida quantitativa da adsorção do mesmo na interface. Para isso, foram usadas as equações de adsorção de Gibbs para solutos iônicos (neste caso, o SDBS; Equação 10) e não iônicos (neste caso, o TX-100; Equação 11) [21].

$$\Gamma = - \frac{1}{4,606 RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \log C} \right)_T \quad \text{Eq. 10}$$

$$\Gamma = - \frac{1}{2,303 RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \log C} \right)_T \quad \text{Eq. 11}$$

Uma vez determinados os parâmetros característicos (CMC e Γ), a quantificação do surfactante na fase aquosa foi realizada usando o método com concentrações acima da CMC.

No método com concentrações acima da CMC, a razão de volume entre o surfactante e o hexadecano foi 1:1 (5 mL de solução aquosa:5 mL de hexadecano). A concentração da solução aquosa foi escolhida após a determinação da CMC. A solução aquosa de surfactante foi colocada em contato com o hexadecano em frascos de vidro por diferentes tempos (0 h, 2 h, 24 h e 48 h), sob agitação de 100 rpm em um agitador orbital (*shaker*, Figura 5), a 30 °C.

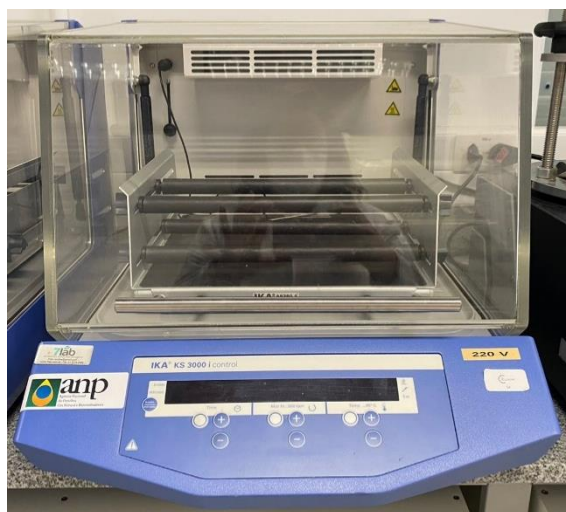


Figura 9: Agitador orbital com controle de temperatura usado para a mistura entre as fases

Após o tempo de contato, a mistura foi transferida para um funil de separação e a fase aquosa foi separada. Neste procedimento foi adicionada uma etapa de centrifugação (4000 rpm por 10 min), com o intuito de quebrar a possível emulsão formada entre as duas fases (maior

probabilidade de ocorrer em concentrações maiores de surfactante). A solução aquosa separada nesta etapa foi submetida a uma segunda centrifugação (10 min), e após isso, a amostra foi diluída até obter valores dentro da curva de calibração do experimento, e a tensão superficial foi medida.

4.2.3.2. Quantificação do surfactante na fase aquosa por espectrofotometria UV-vis

Este método foi realizado usando concentrações de surfactante acima da CMC e razão volumétrica de 1:1 (fase aquosa:hexadecano). Primeiramente, foram obtidas as curvas de absorbância versus comprimento de onda (espectros UV-vis) dos surfactantes em DW e DSW para determinar os comprimentos de onda de trabalho. O equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro Cary 60 UV-Vis da marca Agilent Technologies, apresentado na Figura 6.



Figura 10: Espectrofotômetro Cary 60 UV-Vis – Agilent Technologies

A determinação do comprimento de onda de trabalho foi realizada medindo a absorbância das soluções com concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ em diferentes comprimentos de onda, ou seja, obtendo o espectro da solução de surfactante na região UV-vis (Figura 7). A partir do gráfico, foi selecionado o comprimento de onda que tem o maior valor de absorbância. Uma vez selecionados os comprimentos de onda de trabalho para os

surfactantes, foram obtidas as curvas de calibração e realizado o ajuste linear das mesmas.

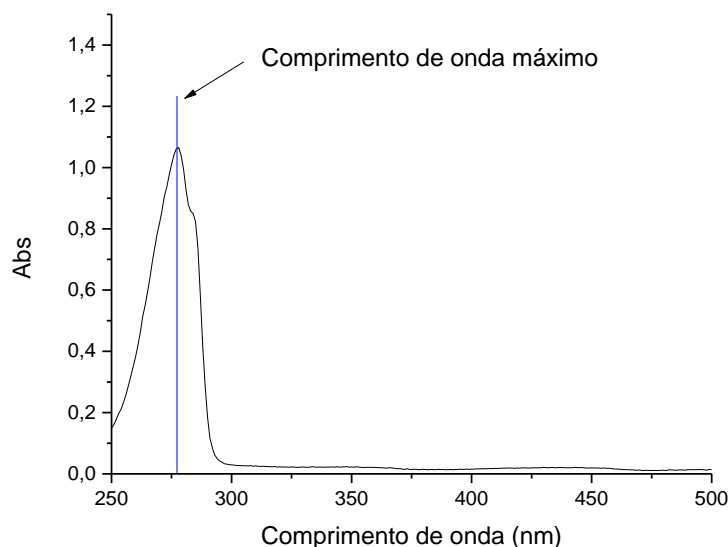


Figura 11: Exemplo da determinação do comprimento de onda de trabalho a partir do espectro UV-vis

A quantificação do surfactante na fase aquosa foi realizada pelo seguinte procedimento. Em frascos de vidro, 5 mL de solução aquosa com concentração inicial de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ficaram em contato com 5 mL de hexadecano, sob agitação (100 rpm) em um agitador orbital a $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, durante diferentes tempos de contato (0 h, 2 h, 24 h e 48 h). Após esse tempo, a mistura foi transferida para um funil de separação e a fase aquosa foi separada e centrifugada a 4000 rpm por 10 min, repetindo-se a etapa de centrifugação uma vez (procedimento semelhante ao usado no segundo método de tensão superficial). Finalmente, a amostra foi diluída e a absorbância foi medida.

4.2.3.3 Quantificação do surfactante na fase aquosa por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

A concentração de cada surfactante antes e depois do contato entre fase aquosa e orgânica, foi quantificado usando cromatografia líquida de

alta eficiência. O método de quantificação utilizado foram curvas de calibração que foram obtidas mediante a plotagem da área do pico em função da concentração de surfactante.

Todos os cromatogramas foram registrados usando um cromatógrafo Agilent 1260 Infinity II com uma coluna Acclaim Surfactant Plus (250 x 4.6 mm; 5 µm), uma vazão de 1.0 mL/min, à temperatura de 30 °C e detecção UV. O software Agilent OpenLab (versão 2.5) foi utilizado para o registro e tratamento dos cromatogramas. As condições cromatográficas específicas para a quantificação de cada surfactante se resumem na tabela 5, sendo essas condições já usadas anteriormente no laboratório.

Tabela 5. Condições cromatográficas para quantificação de SDBS e Triton X-100 por HPLC

| Condição | Surfactante | |
|--|--|--|
| | SDBS | Triton X-100 |
| Fase móvel (composição) | CH ₃ CN:CH ₃ COONH ₄ (70:30) | CH ₃ CN:CH ₃ COONH ₄ (50:50) |
| Volume de injeção | 10 µL | 50 µL |
| Comprimento de onda de trabalho | 225 nm | 276 nm |

5. Resultados e Discussão:

5.1. Caracterização dos surfactantes

5.1.1. Solubilidade dos surfactantes em DW, DSW e hexadecano

Inicialmente, a solubilidade dos surfactantes em água e salmoura foi testada, para evitar as interferências devido à separação de fases. O surfactante não iônico TX-100 foi solúvel em DW e em DSW, enquanto o surfactante aniônico SDBS apenas foi solúvel em DW. Em salmoura, o SDBS apresentou uma baixa solubilidade devido à presença dos cátions cálcio e magnésio, os quais tendem a formar compostos insolúveis com o grupo sulfato do surfactante (Figura 8) [21,30].



Figura 12: Precipitado formado pelo surfactante aniônico SDBS em salmoura

Os testes de solubilidade dos surfactantes em hexadecano foram realizados usando diferentes volumes da fase oleosa. Para o SDBS os volumes utilizados foram de 3 mL, 6 mL e 35 mL. Para o TX-100 os volumes utilizados foram de 3 mL, 6 mL e 15 mL. O objetivo destes testes foi obter uma informação qualitativa da tendência dos surfactantes a particionar na fase óleo, neste caso, no hexadecano.

Os resultados mostraram que o surfactante SDBS não solubilizou no volume inicial de 3 mL de hexadecano, ficando muitos sólidos na parede do tubo utilizado (Figura 9). Após a adição de mais 3 mL de hexadecano, a amostra 1 mostrou uma leve melhoria na solubilização, e nessa amostra foram adicionados mais 29 mL de hexadecano, tendo um volume final de 35 mL. Como visto na figura 9, ao comparar com o hexadecano puro, ainda no volume final de 35 mL não foi possível completa solubilização. A concentração final da amostra 1 ficou em torno de $1,16 \text{ g L}^{-1}$. Portanto, o surfactante SDBS mostrou-se com baixa tendência a solubilizar na fase óleo.

$V_{\text{hexadecano}}$ adicionado

SDBS

3 mL



6 mL



35 mL



Figura 13: Teste de solubilidade do surfactante SDBS em hexadecano. As amostras 1, 2 e 3 se referem a diferentes massas de surfactante (ver Tabela 4. Da seção 4.2.1). O último frasco (direita) contém o branco (solução de hexadecano puro)

Já no caso do surfactante TX-100, os resultados obtidos mostram que após a adição de 3 mL de hexadecano as amostras apresentaram turbidez, indicando que não ocorreu a solubilização do surfactante nessas condições (Figura 10). Após a adição de mais 3 mL de hexadecano, as soluções começaram a ficar mais límpidas, e finalmente, ao adicionar mais 9 mL de hexadecano (para um volume final de 15 mL), a solução era límpida. Como visto na figura 10, ao comparar com o hexadecano puro,

pode-se ver que houve solubilização do surfactante presente na amostra 1 (menor concentração) em 15 mL de hexadecano. Nas outras duas amostras, como o volume de hexadecano seria maior, só se adicionou 6 mL de hexadecano e a solução não ficou límpida. A concentração final da amostra 1 ficou em torno de $2,11 \text{ g L}^{-1}$, indicando que em concentrações acima de 2 g L^{-1} , o surfactante TX-100 pode ser significativamente dissolvido em hexadecano, aumentando a partição na fase óleo.

V_{hexadecano} adicionado

TX-100

3 mL



6 mL



15 mL

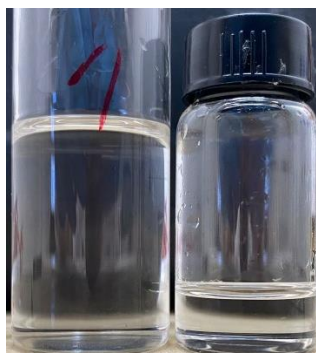


Figura 14: Teste de solubilidade de surfactante TX-100 em hexadecano. As amostras 1,2 e 3 se referem a diferentes massas de surfactante (ver Tabela 4. Da seção 4.2.1). O último frasco (direita) contém o branco (solução de hexadecano puro)

5.1.2. Formação de emulsões entre as fases aquosa (contendo o surfactante) e óleo (hexadecano)

A formação de emulsões é um fenômeno muito provável nos experimentos de determinação do coeficiente de partição de surfactantes, pois a presença destes compostos diminui a tensão interfacial entre as duas fases e promove a dispersão de uma fase em outra. Isto é especialmente importante no caso de trabalhar a concentrações de surfactantes acima da CMC. Porém, cada surfactante tem um comportamento diferente na estabilização das emulsões. Além disso, a formação de emulsões também é uma indicação da tendência do surfactante a interagir mais com as duas fases (aquosa e oleosa), pois uma maior interação com as mesmas estabiliza as interfaces das gotículas da fase dispersa nas emulsões [3].

Para os testes de emulsão, foi feita a agitação manualmente e observou-se a aparência das misturas durante uma hora, através de fotos. Os experimentos foram feitos em duas razões de volume diferentes (Seção da metodologia 4.2.2). A presença de turbidez nas amostras foi indicativa da tendência a formar emulsões, sendo que estas são dispersões coloidais que produzem espalhamento da luz visível [3].

Para a razão fase aquosa:hexadecano 10:1 (Figura 11) é possível observar que a fase aquosa contendo o SDBS ficou mais límpida comparada com as misturas com o TX-100, evidenciando a menor tendência do surfactante iônico a formar emulsões. Para o TX-100, em ambas as condições – DW e DSW – a fase aquosa ficou turva, indicando uma maior tendência deste surfactante a interagir com ambas as fases, promovendo e estabilizando emulsões. Este resultado pode ser explicado pelo maior caráter hidrofóbico do surfactante não iônico comparado ao iônico. Além do comportamento observado, o surfactante iônico promoveu mais a formação de espuma do que o TX-100, o qual é característico deste tipo de surfactantes [3].

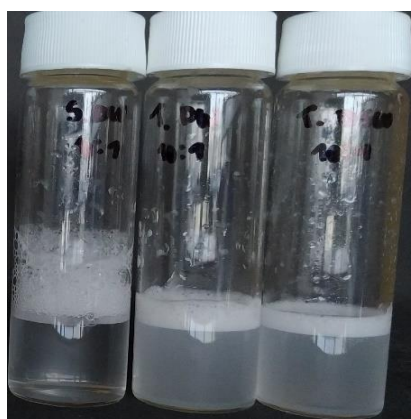
Razão volumétrica 10:1

SDBS/DW | TX-100/DW | TX-
100/DSW

Inicial



Após 30 min de formada a
emulsão



Após 60 min de formada a
emulsão



Figura 15: Teste de formação de emulsões, para a razão volumétrica fase aquosa:hexadecano 10:1

Os resultados obtidos utilizando a razão surfactante:hexadecano 1:1 (Figura 12), ou seja, com uma proporção maior de fase óleo, confirmaram que o SDBS tem uma tendência menor do que o TX-100 para formar emulsões. Porém, neste caso foi possível observar a formação de uma fina camada intermédia com aparência turva no momento inicial após a agitação manual das duas fases, e que foi mantida até o final do experimento (60 min). A presença desta camada acima da fase aquosa indica que é uma fase de menor densidade do que a água, provavelmente uma fase óleo contendo gotículas de água dispersas na forma de emulsão. Como conclusão deste experimento, foi demonstrado que quando a fase óleo está em maior proporção existe a possibilidade de formação de emulsões tanto para o sistema contendo SDBS quanto para os sistemas contendo TX-100, sendo os surfactantes iônicos com maior tendência de formar espuma e menor emulsão [3].

Razão volumétrica 1:1

**SDBS/DSW | TX-100/DW | TX-
100/DSW**

Inicial



Após 30 min de formada a emulsão



Após 60 min de formada a emulsão

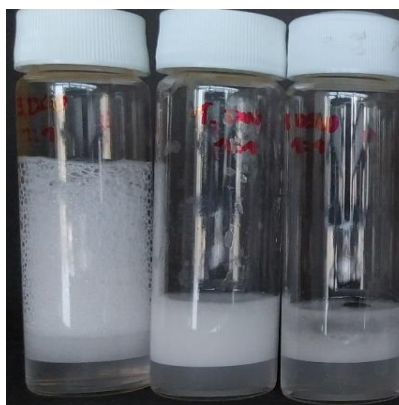


Figura 16: Teste de formação de emulsões, para a razão volumétrica fase aquosa:hexadecano 1:1

O efeito da formação de emulsões nestes sistemas pode interferir no método de quantificação por UV-vis. Em um experimento realizado utilizando uma das amostras que apresentaram turbidez foi possível observar que ocorreu um aumento na linha base (Figura 13), causado provavelmente pela formação de uma emulsão e o efeito do espalhamento de luz das gotículas dispersas [3].

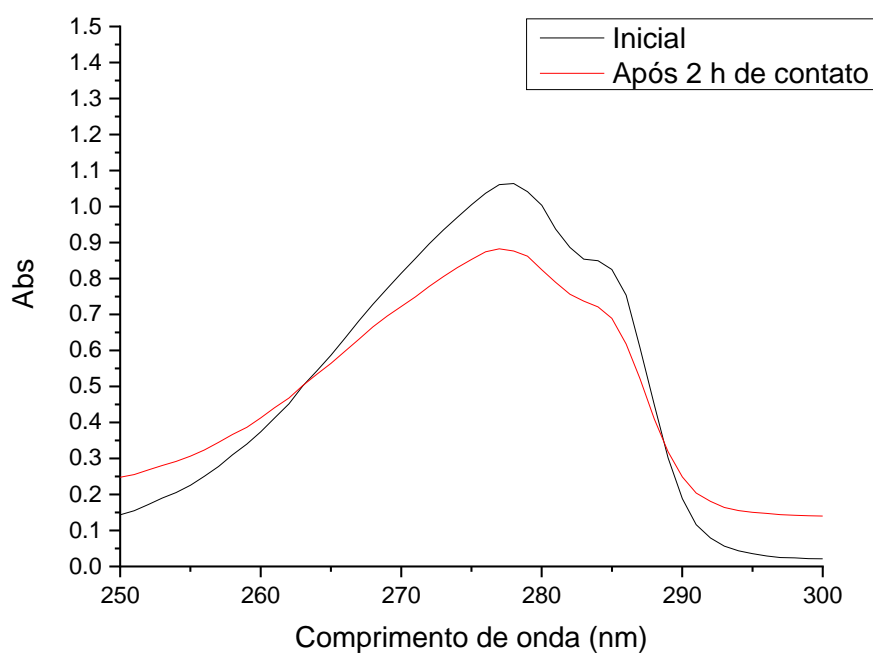


Figura 17: Espectros UV-vis de uma amostra com aparência turva, a diferentes tempos

Este efeito foi atribuído à presença de gotículas de óleo na fase aquosa em soluções que tinham uma aparência turva. Nestas fases aquosas foi conferido a ocorrência de espalhamento de luz (Figura 14), o que indicou que poderiam estar presentes gotículas de óleo (formação de emulsão entre a fase aquosa e a fase oleosa).



Figura 18: Imagem de fases aquosas (amostra e branco) mostrando o espalhamento da luz (laser vermelho) através da solução

Para confirmar a presença de uma emulsão no sistema foi feita uma análise de microscopia óptica (Figura 15). Pela análise da micrografia é possível confirmar a formação de uma emulsão entre a fase aquosa e a fase oleosa, devido as bolhas formadas e isso é indesejável para os estudos de coeficiente de partição.

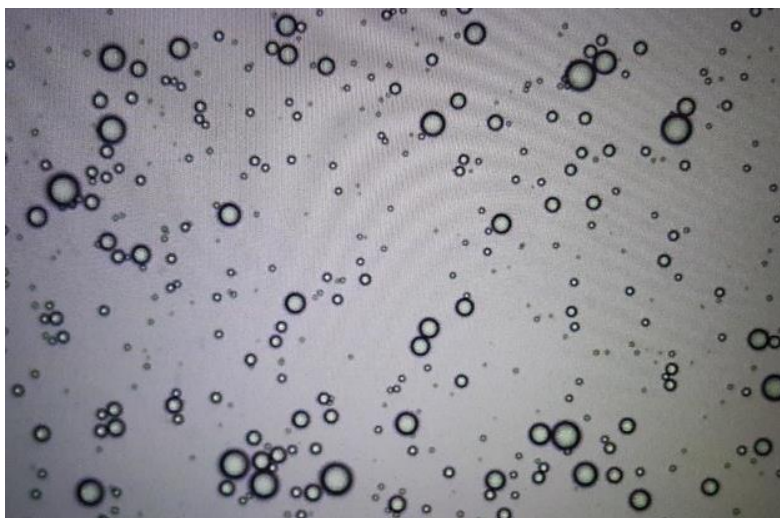


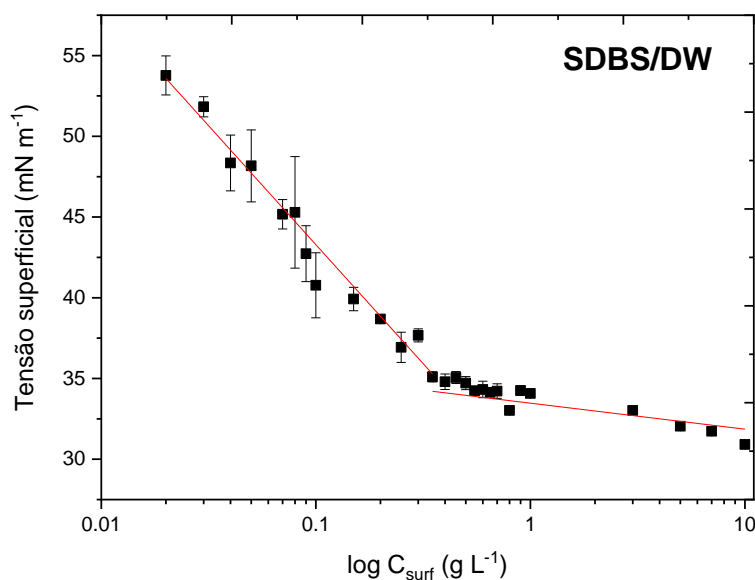
Figura 19: Imagem de microscopia óptica mostrando a formação de emulsão

5.2. Determinação dos coeficientes de partição dos surfactantes através de medidas de tensão superficial.

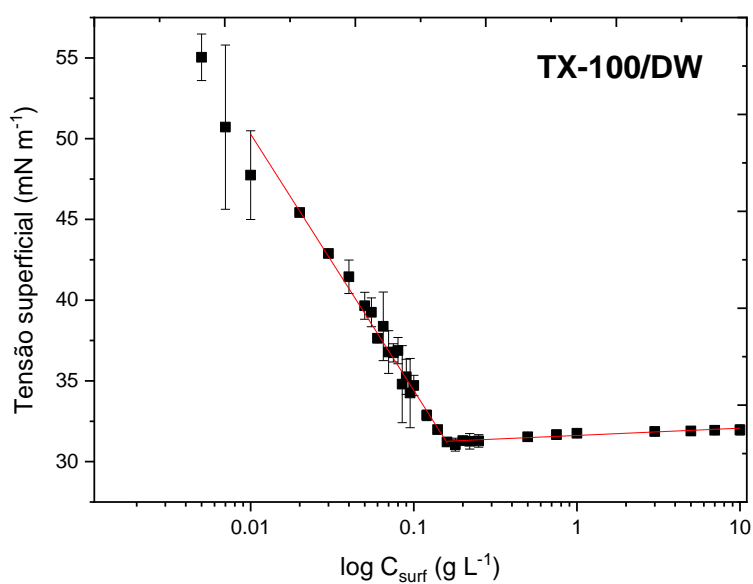
5.2.1. Curvas de tensão superficial de TX-100 e SDBS em DW e DSW. Determinação de CMC.

Foram obtidas as curvas de tensão superficial em função da concentração do surfactante para as três soluções estudadas (SDBS em DW, TX-100 em DW e TX-100 em DSW) (Figura 16). A partir destas curvas foi possível achar os valores de CMC, os quais são necessários para estabelecer a faixa de concentrações de trabalho na determinação do coeficiente de partição, ou seja, as concentrações abaixo da CMC onde se observa uma tendência linear. Em concentrações acima da CMC, a tensão superficial permanece constante e um aumento da concentração do surfactante apenas acarreta a formação de micelas na solução. Portanto, medidas da tensão superficial acima da CMC não fornecem informação sobre a concentração do mesmo na solução [43].

A



B



C

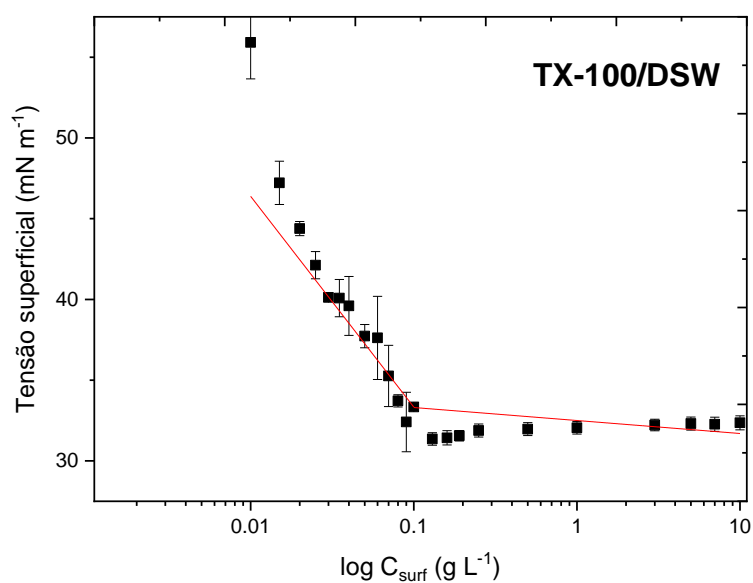


Figura 20: Curvas de tensão superficial em função do logaritmo da concentração de surfactante, obtidas em diferentes meios. (A) SDBS em DW, (B) TX-100 em DW, (C) TX-100 em DSW

Os valores de excesso superficial de surfactante (Γ) e CMC determinados pela interseção dos ajustes lineares (ver Seção metodologia) são apresentados na Tabela 6 e 7. Como pode ser observado, o valor de excesso superficial para o surfactante aniônico é menor do que para o não

iônico; enquanto o valor de CMC para o surfactante aniônico é maior do que para o não iônico. Esses valores são devido à repulsão entre as cargas das cabeças polares do surfactante nas micelas do surfactante iônico. Além disso, a solubilidade deste surfactante é maior em solução aquosa do que a do não iônico, aumentando o valor da concentração à qual acontece a formação de micelas. Pode-se notar que para o SDBS o valor de tensão superficial não permanece constante após a CMC, o que pode ser explicado pela presença de impurezas orgânicas no produto comercial. Comparando entre as duas soluções do surfactante não iônico (TX-100 em DW e em DSW), também podemos apreciar que o valor da CMC é menor em DSW, pois a presença de íons no meio aquoso enfraquece as interações de pontes de hidrogênio entre os grupos etoxilados do surfactante e as moléculas de água, favorecendo a formação de micelas em solução [25,30,31,38].

Tabela 6. Valores de excesso superficial de surfactante (Γ) obtidos para o método de tensão superficial

| Excesso superficial de surfactante (Γ) | |
|---|-----------------------|
| (u.a.) | |
| SDBS / DW | $6,81 \times 10^{-4}$ |
| TX-100 / DW | $1,12 \times 10^{-3}$ |
| TX-100 / DSW | $1,27 \times 10^{-3}$ |

Tabela 7. Valores de concentração micelar crítica (CMC) obtidos para o método de tensão superficial

| CMC (g L⁻¹) | | |
|-------------------------------|-----------------------|--------------------|
| | Neste trabalho | Referência* |
| SDBS / DW | 0,35 | 0,55/0,41 |
| TX-100 / DW | 0,16 | 0,14 |
| TX-100 / DSW | 0,10 | |

* Valores de CMC obtidos dos catálogos dos respectivos fornecedores

Os valores da CMC obtidos a partir das curvas de tensão superficial permitiram delimitar a faixa de concentração de trabalho para as curvas de calibração correspondentes. Para cada surfactante foram feitas duas curvas de calibração e foram estabelecidas as faixas de concentração: 0,02 – 0,10 g L⁻¹ (SDBS/DW – Figura 17); 0,01 – 0,16 g L⁻¹ (TX-100/DW – Figura 18); 0,01 – 0,10 g L⁻¹ (TX-100/DSW – Figura 19).

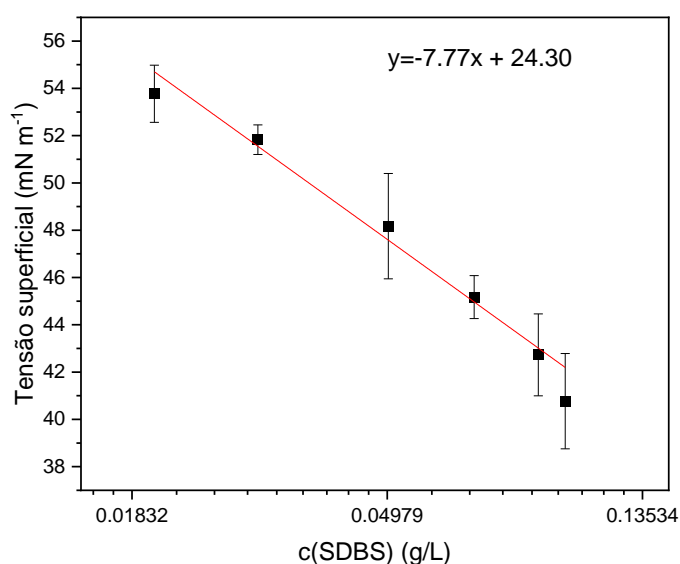


Figura 21: Curva de calibração para o método da tensão superficial, para o sistema SDBS/DW

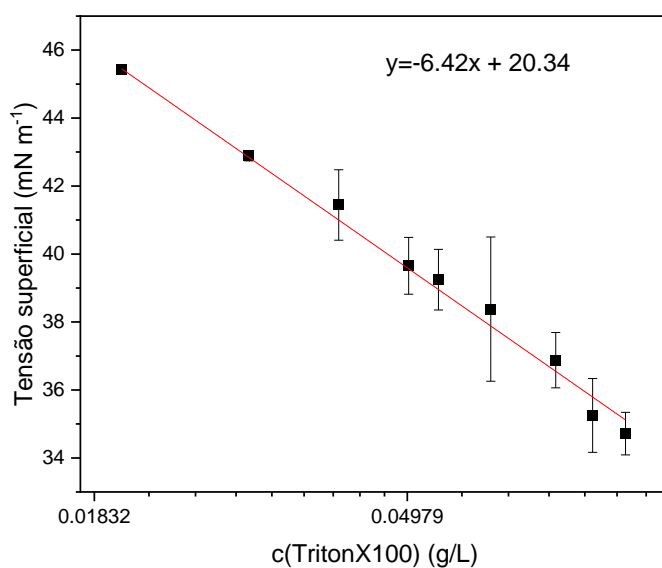


Figura 22: Curvas de calibração para o método da tensão superficial, para o sistema TX-100/DW

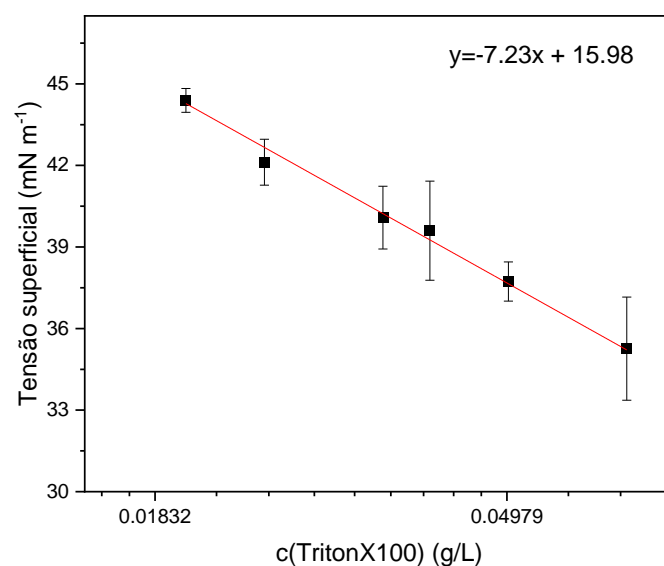


Figura 23: Curvas de calibração para o método da tensão superficial, para o sistema TX-100/DSW

5.2.2. Determinação dos coeficientes de partição

Os parâmetros obtidos das curvas de calibração foram usados para determinar a concentração inicial das soluções de surfactantes na fase aquosa ($C_{\text{água},0}$) e a concentração final ($C_{\text{água}}$) após o contato com o hexadecano. A partir destas concentrações foi calculado o coeficiente de partição.

As concentrações iniciais escolhidas para cada surfactante a partir da curva de calibração correspondente estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8. Concentrações iniciais de surfactantes ($C_{\text{água},0}$), selecionadas a partir da faixa de valores abaixo da CMC

| Sistema | $C_{\text{água},0}$ (g L ⁻¹) |
|-------------------|--|
| SDBS/DW | 0,10 |
| TX-100/DW | 0,04 |
| TX-100/DSW | 0,04 |

Neste procedimento experimental, um ponto crítico diz respeito ao tempo necessário para atingir o equilíbrio de partição. Os resultados dos experimentos realizados em diferentes tempos são mostrados nos gráficos das figuras 20 a 22. Como pode ser observado, a mudança na tensão superficial esperada devido à partição do surfactante entre as fases água e óleo é obtida após o contato imediato (tempo 0), e os valores permanecem constantes ao longo do experimento em função do tempo (48 h de duração).

É interessante notar que para o SDBS o valor de tensão teve uma leve diminuição em relação ao valor inicial (3-4 mN m⁻¹), podendo ser considerada dentro do erro experimental do procedimento. O valor obtido corresponde com o comportamento esperado para um surfactante muito hidrofílico. Esse caráter hidrofílico ocorre pela presença de cargas iônicas

(o grupo sulfonato) na cabeça polar do surfactante, que favorece as interações com a fase aquosa [21,30].

Já para o TX-100, se observa um aumento inicial $> 5 \text{ mN m}^{-1}$ que indica um leve aumento do caráter hidrofóbico e/ou das possíveis interações com a fase orgânica. Neste caso, por ser um surfactante não-iônico, as interações da cabeça polar etoxilada com as moléculas de água são de tipo dipolo-dipolo (menor intensidade que as íon-dipolo apresentadas pelo SDBS) [21,30].

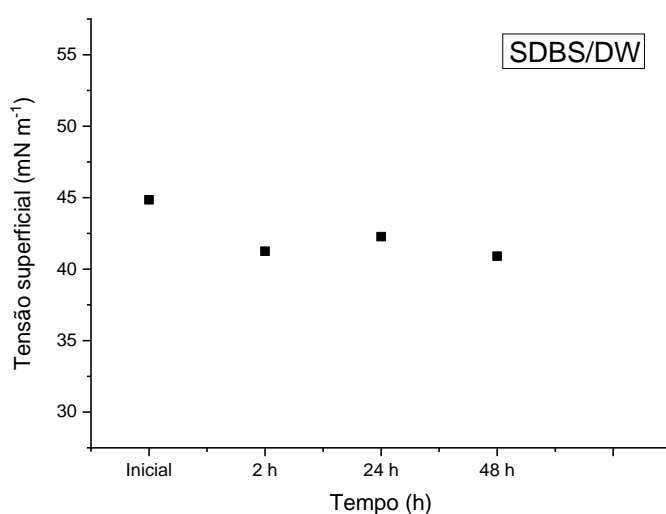


Figura 24: Variação da tensão superficial da solução de SDBS em DW, em função do tempo

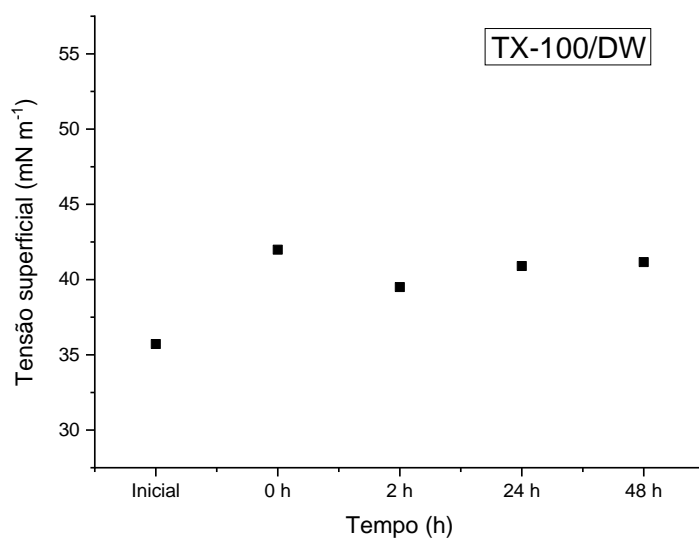


Figura 25: Variação da tensão superficial da solução de TX-100 em DW, em função do tempo

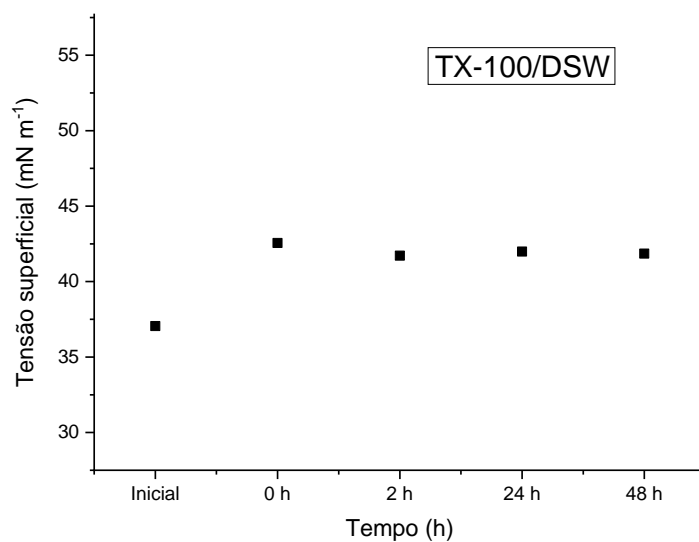


Figura 26: Variação da tensão superficial da solução de TX-100 em DSW, em função do tempo

Esses resultados foram confirmados no cálculo das constantes do equilíbrio de partição em cada experimento. Como pode ser observado na Tabela 9, não foi possível determinar se houve partição do SDBS na fase óleo, pois os valores da tensão superficial ficaram muito próximos do valor inicial. Portanto, este método não se mostrou viável para a determinação de K_p para o surfactante iônico SDBS. Esse resultado também indica que para esse surfactante a tendência dele é ficar na fase aquosa, ou seja, não particionar. Desde esse ponto de vista, o SDBS é um surfactante que tem a tendência de não se particionar para a fase oleosa, sendo isso vantajoso para evitar as perdas nas aplicações de EOR.

Tabela 9. Valores de tensão superficial para a fase aquosa SDBS/DW, obtida usando o procedimento com $C_{\text{água},0} > \text{CMC}$ e cálculo do coeficiente de partição (K_p) para o surfactante TX-100 (fase aquosa: DW, fase óleo: hexadecano)

| Tempo de contato | $C_{\text{água},0}$ (g L ⁻¹) | Tensão superficial (mN m ⁻¹) | $C_{\text{água}}$ (g L ⁻¹) | K_p | log P |
|------------------|---|--|---|-------|---------|
| 0 h | 0,100 | 45 ± 5 | 0,070 ± 0,03 | - | - |
| 2 h | | 41 | 0,100 | - | - |
| 24 h | | 42 | 0,090 | - | - |
| 48 h | | 41 | 0,100 | - | - |

Por outro lado, para o surfactante não iônico foram obtidos valores de K_p menores de 1, o que se corresponde com valores de log P menores de 0 (Tabelas 10 e 11). Se o log $P < 0$, significa que o surfactante tem tendência em ficar na fase aquosa, e, portanto, o surfactante tem uma baixa partição na fase oleosa. Então tem-se essa perda de surfactante para a fase oleosa e uma leve diminuição na concentração final na fase aquosa, sendo a tendência desse surfactante ir para a fase oleosa pois ele é mais hidrofóbico do que o SDBS. O comportamento obtido para o sistema TX-100/DW foi observado também quando o surfactante é dissolvido em

salmoura (TX-100/DSW). Ainda em presença de sais, o surfactante TX-100 particiona para a fase oleosa, o que indica predomínio do caráter não iônico do surfactante.

Tabela 10. Valores de tensão superficial para a fase aquosa TX-100/DW, obtida usando o procedimento com $C_{\text{água},0} > \text{CMC}$ e cálculo do coeficiente de partição (K_P) para o surfactante TX-100 (fase aquosa: DW, fase óleo: hexadecano)

| Tempo de contato | $C_{\text{água},0}$ (g L⁻¹) | Tensão superficial (mN m⁻¹) | $C_{\text{água}}$ (g L⁻¹) | K_P | log P |
|-------------------------|--|---|--|-------------------------|---------------------------|
| 0 h | 0,088 | 35± 5 | 0,088 | - | - |
| 2 h | | 40 | 0,047 | 0,47 | -0,33 |
| 24 h | | 41 | 0,040 | 0,55 | -0,26 |
| 48 h | | 41 | 0,040 | 0,55 | -0,26 |

Tabela 11. Valores de tensão superficial para a fase aquosa TX-100/DSW, obtida usando o procedimento com $C_{\text{água},0} > \text{CMC}$ e cálculo do coeficiente de partição (K_P) para o surfactante TX-100 (fase aquosa: DSW, fase óleo: hexadecano)

| Tempo de contato | $C_{\text{água},0}$ (g L⁻¹) | Tensão superficial (mN m⁻¹) | $C_{\text{água}}$ (g L⁻¹) | K_P | log P |
|-------------------------|--|---|--|-------------------------|---------------------------|
| 0 h | 0,042 | 40 | 0,042 | - | - |
| 2 h | | 42 | 0,027 | 0,36 | -0,45 |
| 24 h | | 42 | 0,027 | 0,36 | -0,45 |
| 48 h | | 42 | 0,027 | 0,36 | -0,45 |

De forma geral, podemos dizer que o método baseado nas medidas de tensão superficial é capaz de indicar de forma qualitativa a tendência do

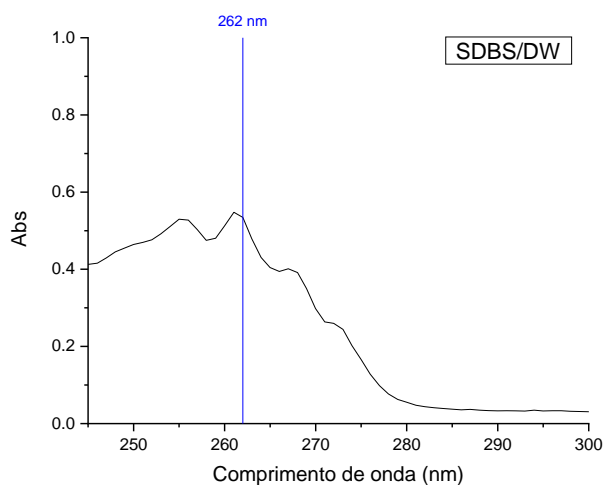
surfactante a particionar entre as fases aquosa e oleosa, porém tem pouca sensibilidade para determinar a mudança de concentração do surfactante quando trata-se de surfactantes hidrofílicos, com alta solubilidade em água. Os valores obtidos do coeficiente de partição para o surfactante não iônico foram 0,55 e 0,36 em água (DW) e em salmoura (DSW), respectivamente.

5.3. Determinação dos coeficientes de partição dos surfactantes através de medidas de espectrofotometria UV-vis.

5.3.1. Espectros de absorção UV-vis de TX-100 e SDBS em DW e DSW.

Os espectros de absorção dos surfactantes foram determinados em DW e DSW a fim de selecionar o comprimento de onda ótimo para ser utilizado no método de determinação do coeficiente de partição. Para o sistema contendo SDBS, o comprimento de onda selecionado foi 262 nm ($A = 0,534$), e para os sistemas contendo TX-100, o comprimento de onda selecionado foi 276 nm ($A_{DW} = 1,06$ e $A_{DSW} = 1,11$). Esses valores corresponderam aos valores de absorbância máxima em cada espectro (Figura 23).

A



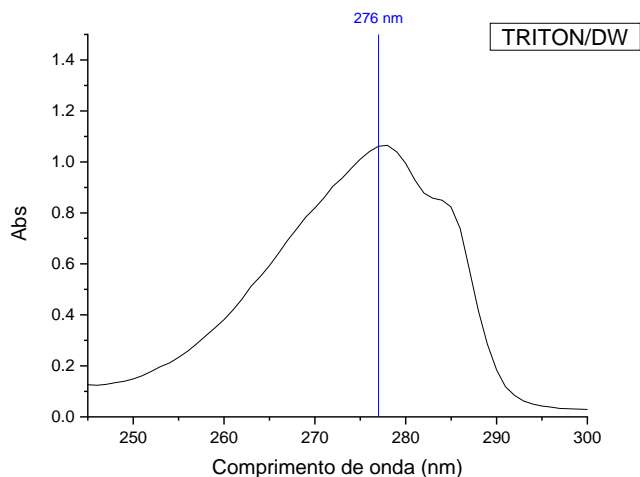
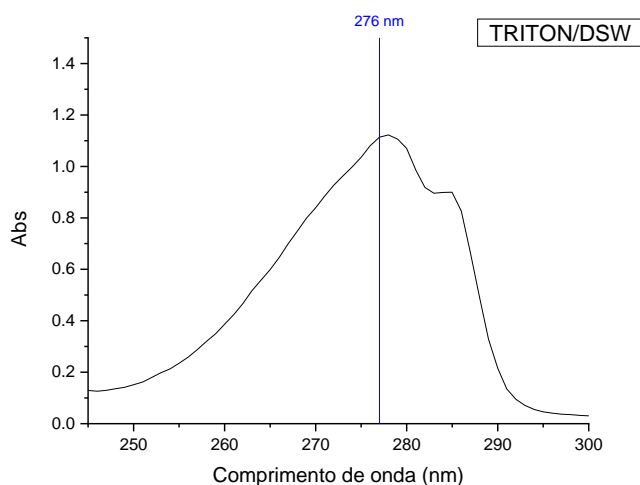
B**C**

Figura 27: Espectros de absorção na região UV-vis dos surfactantes em diferentes meios. (A) SDBS/DW, (B) TX-100/DW, (C) TX-100/DSW. A concentração de surfactante foi $0,5 \text{ g L}^{-1}$ em todos os casos

O espectro da fase óleo (hexadecano) foi também determinado (Figura 24). Neste caso, foram verificados os valores de absorbância nos comprimentos de onda escolhidos para os surfactantes estudados, sendo estes valores 0,169 a 262 nm (para o SDBS) e 0,111 a 276 nm (para o TX-100), para podermos comprovar que a fase oleosa não estava interferindo na medida da fase aquosa.

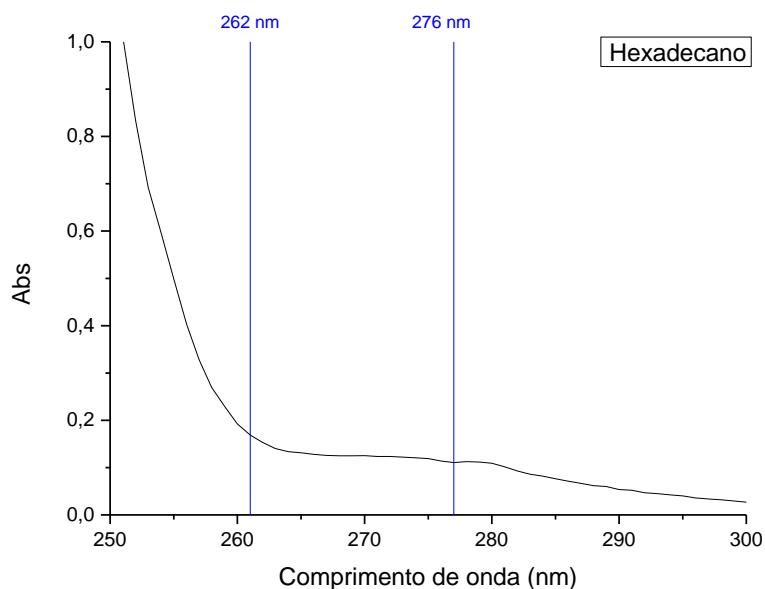


Figura 28: Espectro de absorção na região UV-vis do hexadecano (fase óleo), destacando-se os valores de absorbância nos comprimentos de onda de trabalho

5.3.2. Determinação dos coeficientes de partição

A metodologia usada para a determinação do coeficiente de partição mediante medidas espectrofotometria UV-Vis consiste numa determinação indireta da concentração de uma solução aquosa de surfactante através de sua absorbância antes e após o contato com uma fase oleosa.

Primeiramente, curvas de concentração versus absorbância foram feitas usando os comprimentos de onda de trabalho. Com essas medidas, foi possível determinar a curva de calibração que iríamos trabalhar. As curvas de calibração permitem determinar a concentração inicial das soluções de surfactantes na fase aquosa $C_{\text{água},0}$, bem como a concentração final $C_{\text{água}}$ após o contato e, portanto o coeficiente de partição [17,32,42].

Um volume de solução aquosa com concentração inicial $C_{\text{água},0}$ foi colocado em contato com um volume de óleo puro numa proporção 1:1 por um tempo determinado. Após o tempo de equilíbrio determinado, a absorbância da solução aquosa foi medida e a $C_{\text{água}}$ calculada a partir da

curva de calibração. As curvas de calibração da espectrofotometria do UV-Vis para cada surfactante estão nas figuras a seguir com suas respectivas equações da reta [17,32,42].

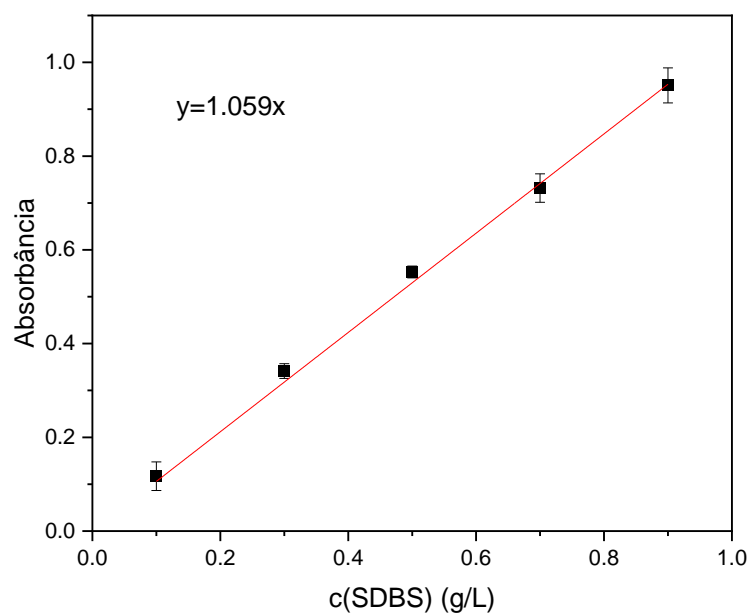


Figura 29: Curvas de calibração obtidas por espectrofotometria UV-Vis para o sistema SDBS/DW

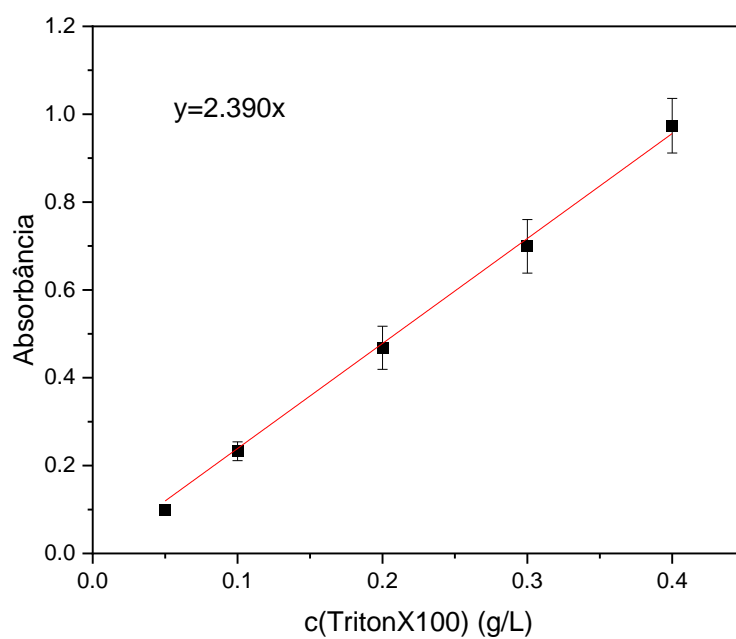


Figura 30: Curvas de calibração obtidas por espectrofotometria UV-Vis para o sistema TX-100/DW

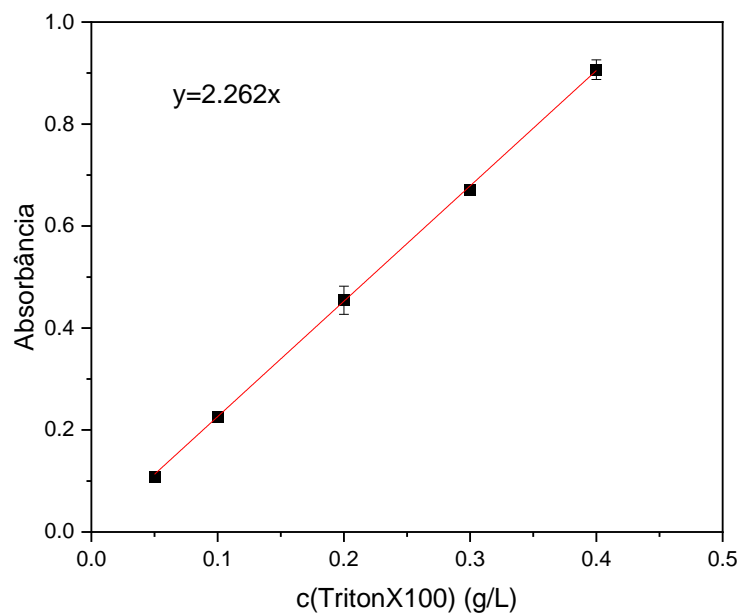


Figura 31: Curvas de calibração obtidas por espectrofotometria UV-Vis para o sistema TX-100/DSW

Como a medida no UV-Vis é muito sensível, a presença de gotículas/emulsão também pode interferir nas medidas e resultados. A etapa de centrifugação adicionada no procedimento teve como objetivo a quebra dessas emulsões para poder realizar as análises por espectrofotometria UV-Vis, considerando que nesses experimentos foram usadas concentrações iniciais acima da CMC (1 g L^{-1}). Após essa etapa adicional, as soluções aquosas separadas ficaram mais límpidas, com melhoria da linha base espectro.

Seguindo o procedimento descrito, usa-se a absorbância da fase aquosa para estimar a concentração de surfactante antes e depois do contato com um volume definido de óleo. Os valores calculados do coeficiente de partição para os três sistemas são mostrados nas tabelas 12 a 14. Como pode ser observado, o SDBS mostrou resultados semelhantes àqueles obtidos pelo método da tensão superficial, não sendo possível calcular o coeficiente de partição. Pelo fato de ser um surfactante muito hidrofílico, devido ao caráter iônico do grupo sulfonato, o mesmo permanece solubilizado preferencialmente na fase aquosa não sendo possível quantificar surfactante na fase oleosa. Isto também pode ser uma limitação da sensibilidade da técnica, sendo que o SDBS foi o surfactante que apresentou o menor valor de coeficiente angular nos ajustes das curvas de calibração (Figura 25).

Tabela 12. Valores obtidos de coeficiente de partição obtidos a partir das medidas de absorbância para o sistema SDBS/DW

| Tempo de contato | $C_{\text{água},0}$ (g L^{-1}) | $C_{\text{água}}$ (g L^{-1}) | K_p | $\log P$ |
|-------------------------|--|--|-------------------------|----------------------------|
| 0 h | 0,522 | 0,522 | - | - |
| 2 h | | 0,524 | - | - |
| 24 h | | 0,520 | - | - |
| 48 h | | 0,550 | - | - |

Para os sistemas contendo o surfactante não iônico (TX-100/DW e TX-100/DSW), foi possível calcular o valor do coeficiente de partição, pois foi observada uma diminuição significativa da concentração do surfactante na fase aquosa final (após a separação). Para o sistema em DW, houve uma variação dos valores em relação ao tempo, sendo o valor médio do coeficiente de partição obtido usando os dados de 24 h e 48 h igual a $0,55 \pm 0,08$, o qual concorda com o valor obtido por tensão superficial.

Tabela 13. Valores obtidos de coeficiente de partição a partir das medidas de absorvância para o sistema TX-100/DW

| Tempo de contato | $C_{\text{água},0}$ (g L⁻¹) | $C_{\text{água}}$ (g L⁻¹) | K_p | log <i>P</i> |
|-------------------------|--|--|----------------------|---------------------|
| 0 h | 0,283 | 0,242 | 0,17 | -0.76 |
| 2 h | | 0,194 | 0,46 | -0.33 |
| 24 h | | 0,190 | 0,49 | -0.31 |
| 48 h | | 0,175 | 0,61 | -0.21 |

Já no sistema em salmoura (TX-100/DSW), o valor do coeficiente de partição permaneceu estável após 24 h, sendo o valor final obtido igual a 0,37, também em concordância com o valor pela tensão superficial. Ambos os resultados (em DW e DSW) confirmam o comportamento deste surfactante como mais hidrofóbico do que o SDBS, como discutido na seção anterior, o qual permite uma partição maior na fase oleosa.

Tabela 14. Valores obtidos de coeficiente de partição obtidos a partir das medidas de absorbância para o sistema TX-100/DSW

| Tempo de contato | $C_{\text{água},0}$ (g L ⁻¹) | $C_{\text{água}}$ (g L ⁻¹) | K_p | $\log P$ |
|------------------|---|---|-------|----------|
| 0 h | 0,299 | 0,213 | 0,29 | -0.54 |
| 2 h | | 0,199 | 0,34 | -0.47 |
| 24 h | | 0,191 | 0,36 | -0.44 |
| 48 h | | 0,188 | 0,37 | -0.43 |

Em geral, os valores de K_p obtidos por este método confirmaram os resultados obtidos pela tensão superficial, indicando que os três sistemas estudados têm valores de $\log P \leq 0$, o que significa que são de caráter majoritariamente hidrofílico. Então mesmo tendo essa perda de surfactante para a fase oleosa no caso do Triton X-100, e uma diminuição na concentração final, a tendência desse surfactante é ficar na fase aquosa. Portanto, são surfactantes que tem baixa tendência a se particionar para a fase oleosa, sendo isso vantajoso para os métodos de recuperação avançada.

5.4. Determinação dos coeficientes de partição dos surfactantes através der medidas de cromatografia de alta eficiência (HPLC)

5.4.1. Cromatogramas dos surfactantes

Primeiramente, foram registrados os cromatogramas de cada um dos surfactantes estudados com o objetivo de identificar os picos correspondentes a cada um. Para isso foram registrados os cromatogramas do SDBS e do Triton-X100 numa concentração de 3 g L⁻¹ em água deionizada [17,32].

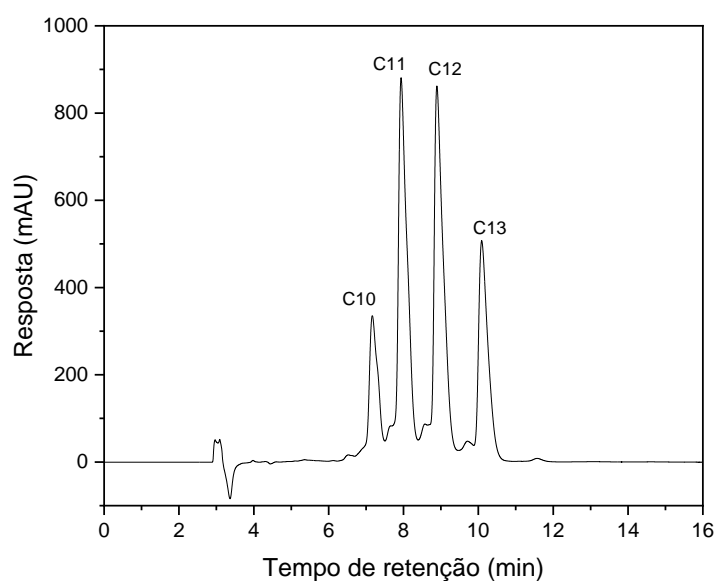
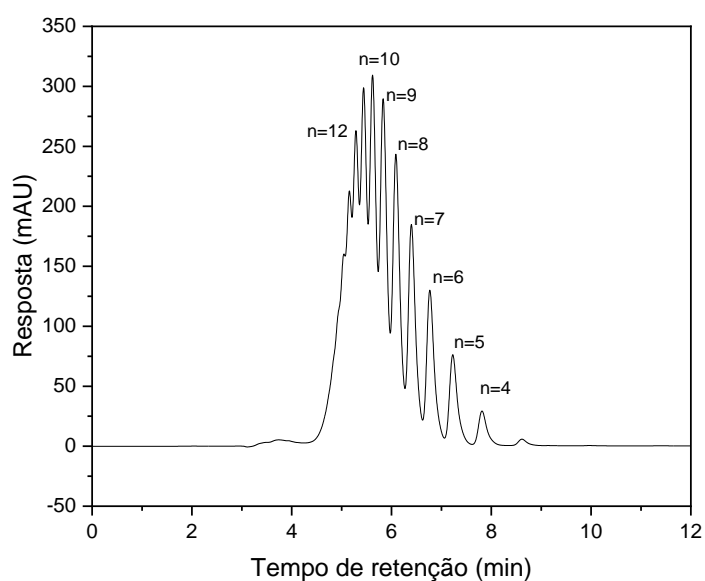
A**B**

Figura 32: Cromatogramas do SDBS (A) e do TX-100 (B)

Na figura 28A se observa que o SDBS apresenta quatro picos correspondentes com diferente comprimento da cauda (cadeia alifática) do surfactante, mostrando um incremento do tempo de retenção com o aumento do número de carbonos na cadeia e indicando uma diminuição da polaridade na medida que aumenta o comprimento da cadeia alifática.

Já para o TX-100 (Figura 28B) se observa uma série de picos com aumento do tempo de retenção em função da diminuição do número de grupos etoxilados (EO). Com a diminuição do número de grupos EO na cauda do surfactante, a polaridade da molécula diminui fazendo com que a mesma se retenha mais na coluna.

Uma vez identificados os picos de cada surfactante, se procedeu à quantificação dos mesmos por cromatografia líquida de alta eficiência para o qual foram registrados os cromatogramas da solução inicial, antes de ser colocada em contato com a fase orgânica, assim como cada uma das soluções obtidas após os tempos de contato de 0, 2, 24 e 48 h. Em ambas quantificações foi considerado o somatório das áreas de todos os picos pertencentes ao surfactante, como a área do pico a ser plotada em função da concentração de surfactante (curva de calibração) [17,32].

As figuras 30 e 31 temos as curvas de calibração utilizadas para os surfactantes SDBS (Figura 29) e Triton X-100.

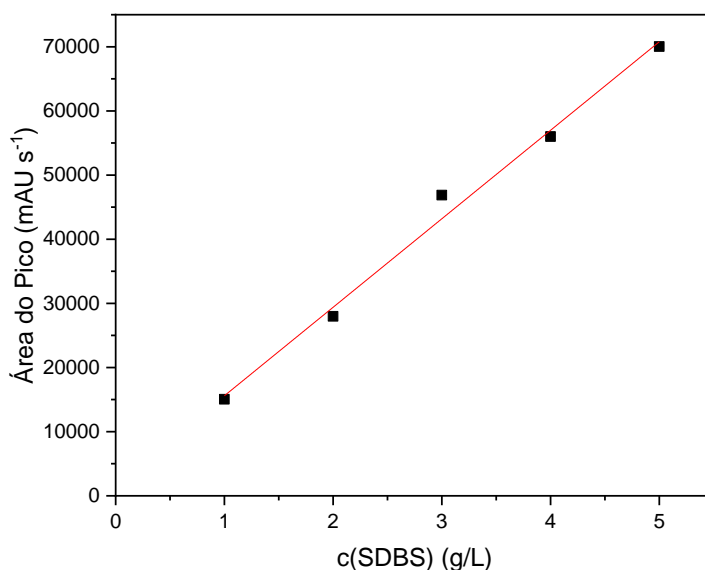


Figura 33: Ajuste da curva de calibração obtida por HPLC para o sistema SDBS/DW

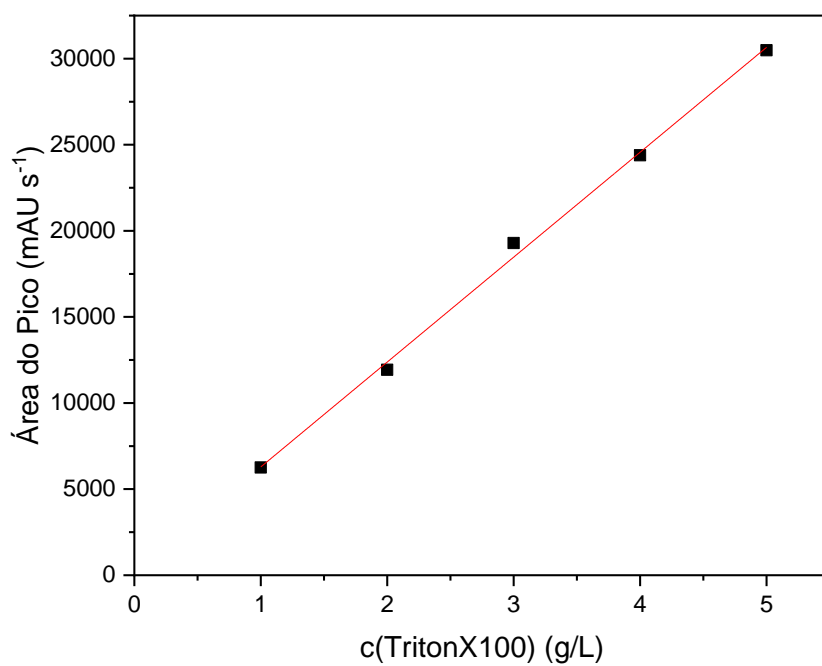


Figura 34: Ajuste da curva de calibração obtida por HPLC para o sistema TX-100/DW

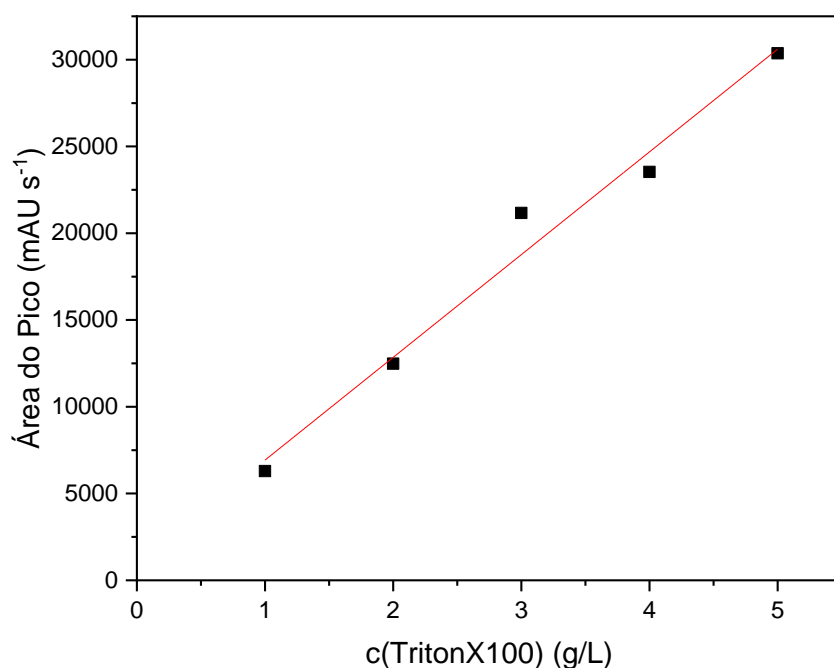


Figura 35: Ajuste da curva de calibração obtida por HPLC para o sistema TX-100/DSW

5.4.2. Determinação dos coeficientes de partição

Como resultado da quantificação do SDBS em água deionizada, antes e depois do contato com hexadecano, foram calculados os valores de K_p e $\log P$ a diferentes tempos de contato. Neste método foi possível determinar uma leve diminuição da concentração do SDBS na fase aquosa após o contato entre as fases, devido à melhoria na sensibilidade do método em relação à tensão superficial. Como pode-se observar na Tabela 15, os valores de coeficiente de partição do SDBS se mantiveram praticamente constantes em função do tempo de contato. Além disso, todos os valores de K_p ficaram iguais ou menores que 0,1 o que confirma que o SDBS possui baixa afinidade pela fase orgânica.

Tabela 15. Valores obtidos de coeficiente de partição a partir das medidas de absorbância para o sistema SDBS/DW

| Tempo de contato | $C_{\text{água},0}$ (g L⁻¹) | $C_{\text{água}}$ (g L⁻¹) | K_p | log P |
|-------------------------|--|--|-------------------------|---------------------------|
| 0 h | | 2,93 | 0,12 | - 0,93 |
| 2 h | 3,27 | 3,01 | 0,08 | - 1,07 |
| 24 h | | 3,03 | 0,08 | -1,08 |
| 48 h | | 2,98 | 0,10 | - 1,00 |

Esta baixa partição do SBDS pode ser observada melhor comparando os cromatogramas da solução de SBDS (3 g L⁻¹) antes e depois de 48 h de contato com o hexadecano (Figura 32). Note-se que, para todos os picos, se observou uma pequena diminuição na área dos mesmos devido a pequena variação concentração de SDBS na fase aquosa.

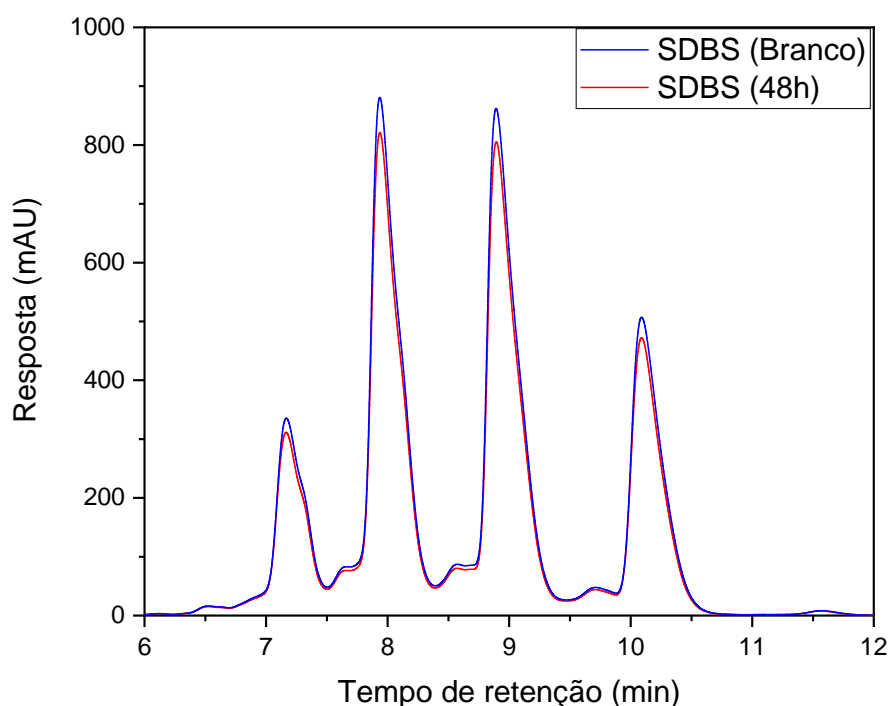


Figura 36: Cromatogramas registrados da solução inicial de SDBS em água deionizada (linha azul) e da mesma solução após 48 horas (linha vermelha) de contato com hexadecano

O TX-100, tanto em água deionizada (DW) como em salmoura (DSW), experimentou um resultado similar ao obtido com o SDBS quanto ao efeito do tempo de contato no coeficiente de partição. Como pode se observar nas Tabelas 16 e 17 o valor de concentração, e consequentemente o valor de K_p , se mantiveram praticamente constantes com o incremento do tempo de contato. Além disso pode-se concluir que, mesmo os valores de K_p e $\log P$ sendo maiores que os obtidos para o SDBS, estes também são menores que 1, para o caso do K_p e com sinal negativo no caso dos valores de $\log P$. Estes resultados indicam que o TX-100 também tem uma baixa solubilidade na fase orgânica.

Tabela 16. Valores obtidos de coeficiente de partição a partir das medidas de absorvância para o sistema TX-100/DW

| Tempo de contato | $C_{\text{água},0}$ (g L⁻¹) | $C_{\text{água}}$ (g L⁻¹) | K_p | $\log P$ |
|-------------------------|--|--|-------------------------|----------------------------|
| 0 h | 3,00 | 2,37 | 0,27 | -0,58 |
| 2 h | | 2,41 | 0,24 | -0,61 |
| 24 h | | 2,41 | 0,24 | -0,61 |
| 48 h | | 2,42 | 0,24 | -0,61 |

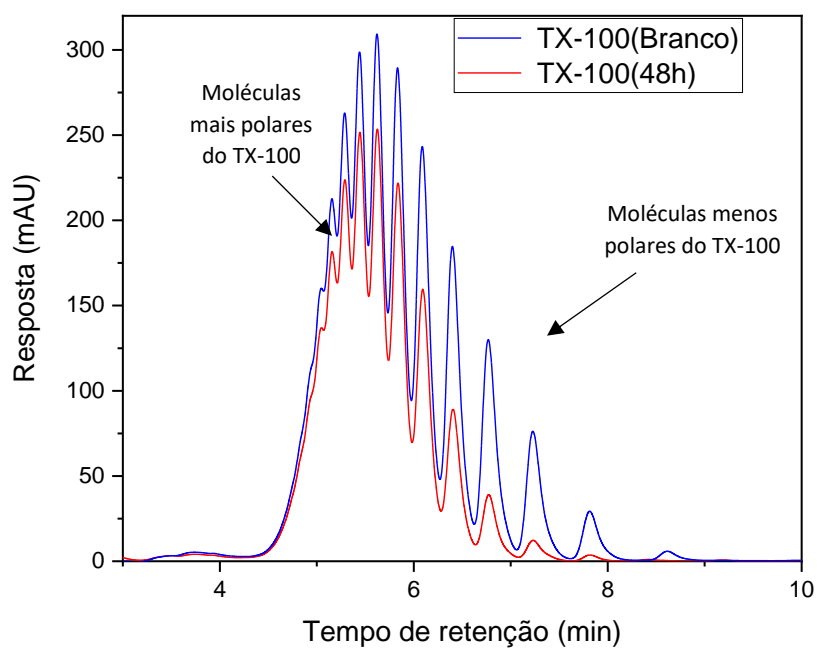
Tabela 17. Valores obtidos de coeficiente de partição a partir das medidas de absorvância para o sistema TX-100/DSW

| Tempo de contato | $C_{\text{água},0}$ (g L⁻¹) | $C_{\text{água}}$ (g L⁻¹) | K_p | $\log P$ |
|-------------------------|--|--|-------------------------|----------------------------|
| 0 h | 3,00 | 2,50 | 0,20 | -0,70 |
| 2 h | | 2,55 | 0,17 | -0,76 |
| 24 h | | 2,60 | 0,15 | -0,81 |
| 48 h | | 2,55 | 0,17 | -0,76 |

Por outro lado, comparando os valores de K_p obtidos em presença (solução em DSW) e ausência de sal (solução em DW) se observa que os valores obtidos para as soluções aquosas de TX-100 em DSW, foram menores que os calculados em DW. Isto sugere que a presença de sal na solução de surfactante desfavorece a partição do mesmo para a fase orgânica, como observado nos resultados obtidos pelos métodos anteriores.

Este efeito do sal é mais marcado para aquela fração do TX-100 que tem uma maior polaridade. Como se observa na figura 33 quando foi utilizada a solução de TX-100 em DSW não se observou variação na altura dos picos com menor tempo de retenção, ou seja, aquela fração com maior número de grupos EO não particionou para a fase orgânica.

A



B

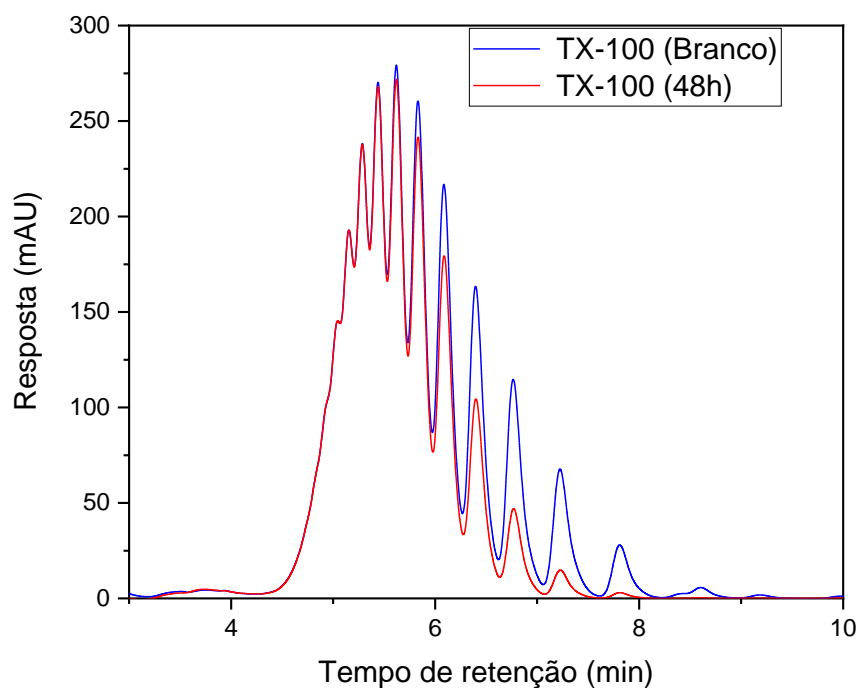


Figura 37: Cromatogramas registrados da solução inicial de TX-100 em DW (A) ou DSW (B) (linha azul) e da mesma solução após 48 horas (linha vermelha) de contato com hexadecano

É muito importante notar que os valores numéricos de K_p (0,24 para DW e 0,17 para DSW) foram menores (~50%) do que os obtidos pelos outros dois métodos. Esta diferença significativa nos valores de K_p pode ser atribuída à diferença de polaridade entre as moléculas com diferente peso molecular que compõem a amostra comercial de Triton X-100. Aquelas moléculas de menor polaridade (menos grupos EO) tendem a se particionar mais na fase oleosa, como mostram os cromatogramas das figuras 33A e 33B, onde se observa uma mudança maior nos picos correspondentes às frações menos polares (maior tempo de retenção). Portanto, enquanto o método por HPLC registra a partição total, baseada na área dos picos, os métodos de tensão superficial e UV-vis são sensíveis à polaridade da molécula sendo particionada, podendo então conduzir a valores absolutos diferentes. Mas a tendência observada foi a mesma para os métodos.

6. Conclusões e recomendações

O estudo realizado neste trabalho permitiu determinar o coeficiente de partição do surfactante não-iônico Triton X-100 e do surfactante iônico SDBS através de três métodos distintos, trazendo considerações positivas para a recuperação melhorada de petróleo. Os resultados experimentais obtidos indicam uma baixa tendência de partição para ambos os surfactantes, ou seja, uma maior tendência de permanecer na fase aquosa.

Nos testes de solubilidade em hexadecano, o SDBS nos mostrou ser um surfactante com baixa tendência em particionar na fase óleo. Já o TX-100, em concentrações acima de 2 g L^{-1} pode ser significativamente dissolvido em hexadecano, aumentando a partição. Nos testes de emulsão, foi demonstrado que quando a fase óleo está em maior proporção existe a possibilidade de formação de emulsões para o SDBS e TX-100, interferindo nas medidas por quantificação por UV-Vis, sendo uma desvantagem para esse método.

A determinação dos coeficientes de partição dos surfactantes através de medidas de tensão superficial apresentou algumas limitações, como a pouca sensibilidade para determinar a mudança de concentração de surfactantes muito hidrofílicos. Para o SDBS, os valores de tensão superficial ficaram muito próximos do valor inicial, não sendo viável determinar o K_p deste surfactante. Porém este resultado nos indica uma tendência do SDBS em permanecer na fase aquosa, não particionando para a fase oleosa, sendo uma vantagem para aplicações de EOR. O TX-100, por ser mais hidrofóbico do que o SDBS, apresentou uma leve diminuição na concentração final na fase aquosa, na ausência e presença de sal. Porém os valores obtidos de K_p foram menores que 1 e valores de $\log P$ menores que 0, indicando uma tendência do surfactante em permanecer na fase aquosa. Os valores obtidos do coeficiente de partição para o TX-100 foram 0,55 e 0,33 em água e em salmoura, respectivamente.

A determinação dos coeficientes de partição dos surfactantes através de medidas de espectrofotometria UV-Vis é um método mais sensível, principalmente em relação à formação de emulsões, sendo

necessário adicionar etapas de centrifugação para obtermos melhores resultados. Para o SDBS, os resultados foram semelhantes àqueles obtidos pelo método de tensão superficial. Para o TX-100 tivemos uma diminuição da concentração final na fase aquosa. Para o sistema em DW, o valor médio do coeficiente de partição ficou igual a 0,55, concordando com o valor obtido por tensão superficial. Para o sistema em DSW, o valor final obtido foi de 0,37, concordando também com o valor obtido por tensão superficial. Porém mesmo tendo essa perda de surfactante para a fase oleosa, a tendência desse surfactante é ficar na fase aquosa, sendo vantajoso para o trabalho.

A determinação do coeficiente de partição dos surfactantes através de medidas de cromatografia de alta eficiência nos mostrou ser um método mais sensível. Neste método foi possível determinar uma leve diminuição da concentração do SDBS na fase aquosa, o que não era possível nos outros dois métodos. O método de HPLC confirmou que o SDBS possui uma baixa afinidade pela fase orgânica, com valores de K_p iguais ou menores que 0,10 e essa baixa partição é confirmada pelos cromatogramas da solução. Para o TX-100 em DW e DSW foram obtidos resultados similares ao do SDBS, com valores de K_p menores que 1, indicando uma baixa solubilidade na fase orgânica. Através dos cromatogramas, podemos observar que os valores obtidos para TX-100 em DSW foram menores que os calculados em DW, sugerindo que a presença de sal na solução desfavorece a partição para a fase orgânica, como observado nos métodos anteriores. O valor final de K_p obtido neste método para TX-100 em DW e DSW foram 0,24 e 0,17, respectivamente, sendo valores menores do que o obtidos nos outros métodos.

De uma forma geral, através dos três métodos propostos no trabalho obtivemos resultados de partição desejados, com baixa partição para a fase oleosa dos surfactantes não-iônicos e iônicos, o que se torna uma vantagem para o método de recuperação melhorada do petróleo. A diferença entre os métodos se deve à sensibilidade deles, sendo o método de HPLC capaz de registrar a partição total, baseada na área dos picos.

Visando trabalhos futuros, investigar a variação da temperatura como o pH nos sistemas seria um ponto interessante para determinar a constante de equilíbrio de partição. Além disso, investigar a partição de misturas de surfactantes, para entender o comportamento como um todo.

7. Referências bibliográficas

- [1] DANTAS, A. P. T. **Efeito da adição de surfactantes na interação água-óleo de formações características do pré-sal brasileiro**. 2018. 1–15 f. 2018.
- [2] BAEK, K. H. et al. The effect of surfactant partition coefficient and interfacial tension on oil displacement in low-tension polymer flooding. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 214, n. December 2021, p. 110487, 2022.
- [3] YUAN, C. D. et al. Effects of Interfacial Tension, Emulsification, and Surfactant Concentration on Oil Recovery in Surfactant Flooding Process for High Temperature and High Salinity Reservoirs. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 10, p. 6165–6176, 2015.
- [4] KALAM, S. et al. A review on surfactant retention on rocks: mechanisms, measurements, and influencing factors. **Fuel**, v. 293, n. February, p. 120459, 2021.
- [5] YOUNG, T. J. et al. High temperature and pressure water/oil interfacial tension benchmark data for the Ninth Industrial Fluid Properties Simulation Challenge. **Fluid Phase Equilibria**, v. 476, p. 6–8, 2018.
- [6] AOUDIA, M. et al. Laboratory study of alkyl ether sulfonates for improved oil recovery in high-salinity carbonate reservoirs: A case study. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 6, p. 3655–3660, 2010.
- [7] MO, D. et al. Study nanoparticle-stabilized CO₂ foam for oil recovery at different pressure, temperature, and rock samples. **SPE - DOE Improved Oil Recovery Symposium Proceedings**, v. 2, p. 1146–1156, 2014.
- [8] DENOYEL, R.; ROUQUEROL, J. Thermodynamic (including microcalorimetry) study of the adsorption of nonionic and anionic surfactants onto silica, kaolin, and alumina. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 143, n. 2, p. 555–572, 1991.
- [9] DEMIRBAS, A.; ALSULAMI, H. E.; HASSANEIN, W. S. Utilization of Surfactant Flooding Processes for Enhanced Oil Recovery (EOR). **Petroleum Science and Technology**, v. 33, n. 12, p. 1331–1339, 2015.
- [10] PAN, F. et al. Impact of anionic and cationic surfactants interfacial tension on the oil recovery enhancement. **Powder Technology**, v. 373, p.

93–98, 2020.

[11] BERTHOD, A.; CARDA-BROCH, S. Determination of liquid-liquid partition coefficients by separation methods. **Journal of Chromatography A**, v. 1037, n. 1–2, p. 3–14, 2004.

[12] HÖHLER, R.; COHEN-ADDAD, S. Foams. **Fluids, Colloids and Soft Materials: An Introduction to Soft Matter Physics**, p. 355–368, 2018.

[13] ROSA, K. R. S. A. et al. Enhanced oil recovery: Potentialities of the WAG injection (Water Alternating Gas). **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 723–738, 2016.

[14] LIGGIERI, L.; RAVERA, F.; FERRARI, M. Adsorption and partitioning of surfactants in liquid-liquid systems. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 88, n. 1–2, p. 129–177, 2000.

[15] AHMADI, M.; CHEN, Z. Challenges and future of chemical assisted heavy oil recovery processes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 275, p. 102081, 2020.

[16] ACDLABS. **Index @ Www.Acdlabs.Com**. Disponível em: <<https://www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch/index.php>>.

[17] CATANOIU, G. et al. Partition coefficients of nonionic surfactants in water/n-alkane systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 355, n. 1, p. 150–156, 2011.

[18] BELHAJ, A. F. et al. 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**, v. 10, n. 1, p. 125–137, 2020.

[19] BELHAJ, A. F. et al. Surfactant partitioning and adsorption in chemical EOR: The neglected phenomenon in porous media. **Society of Petroleum Engineers - SPE/IATMI Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition 2021, APOG 2021**, 2021.

[20] KAMAL, M. S.; HUSSEIN, I. A.; SULTAN, A. S. Review on Surfactant Flooding: Phase Behavior, Retention, IFT, and Field Applications. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 8, p. 7701–7720, 2017.

[21] SEYMOUR, K. G. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. [s.l.: s.n.]. v. 62

[22] MOSAYEBI, A.; ANGAJI, M. T.; KHADIV-PARSI, P. The effect of

temperature on the interfacial tension between crude oil and ethoxylated nonylphenols. **Petroleum Science and Technology**, v. 34, n. 15, p. 1315–1322, 2016.

[23] BELHAJ, A. F. et al. Partitioning behaviour of novel surfactant mixture for high reservoir temperature and high salinity conditions. **Energy**, v. 198, p. 117319, 2020.

[24] GASSIN, P. M. et al. Surfactant transfer across a water/oil interface: A diffusion/kinetics model for the interfacial tension evolution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 436, p. 1103–1110, 2013.

[25] CHEN, L. et al. Research of the heavy oil displacement mechanism by using alkaline/surfactant flooding system. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 434, p. 63–71, 2013.

[26] GASSIN, P. M. et al. Kinetics of Triton-X100 transfer across the water/dodecane interface: Analysis of the interfacial tension variation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 24, p. 13152–13160, 2012.

[27] MILLER, C. et al. Modified Two-Phase Titration Methods to Quantify Surfactant Concentrations in Chemical-Enhanced Oil Recovery Applications. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 23, n. 6, p. 1159–1167, 2020.

[28] REN, G.; ZHANG, H.; NGUYEN, Q. P. Effect of surfactant partitioning on mobility control during CO₂ flooding. **SPE Journal**, v. 18, n. 4, p. 752–765, 2013.

[29] COSTNER, E. A. et al. Fundamental optical properties of linear and cyclic alkanes: VUV absorbance and index of refraction. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 33, p. 9337–9347, 2009.

[30] SCHMITT, T. M. **Analysis of Surfactants**. [s.l: s.n.]. v. 1999

[31] ZAMRODAH, Y. Analytical Chemistry of Surfactants. v. 15, n. 2, p. 1–23, 2016.

[32] RAVERA, F. et al. Measurement of the partition coefficient of surfactants in water/oil systems. **Langmuir**, v. 13, n. 18, p. 4817–4820, 1997.

[33] KEDAR, V.; BHAGWAT, S. S. Effect of salinity on the IFT between aqueous surfactant solution and crude oil. **Petroleum Science and**

Technology, v. 36, n. 12, p. 835–842, 2018.

[34] ESTEVES, R. C.; FERRAZ, H. C. Evaluation of interfacial properties due to the effect of dispersing agents on Brazilian medium crude oil.

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 626, n. March, 2021.

[35] VALAULIKAR, B. S.; MANOHAR, C. The mechanism of clouding in triton X-100: The effect of additives. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 108, n. 2, p. 403–406, 1985.

[36] KUMAR, S.; MANDAL, A. Studies on interfacial behavior and wettability change phenomena by ionic and nonionic surfactants in presence of alkalis and salt for enhanced oil recovery. **Applied Surface Science**, v. 372, p. 42–51, 2016.

[37] SHARMIN, R.; IOANNIDIS, M. A.; LEGGE, R. L. Effect of nonionic surfactant partitioning on the dissolution kinetics of residual perchloroethylene in a model porous medium. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 82, n. 1–2, p. 145–164, 2006.

[38] CHAUDHURI, R. G.; SUNAYANA, S.; PARIA, S. Wettability of a PTFE surface by cationic-non-ionic surfactant mixtures in the presence of electrolytes. **Soft Matter**, v. 8, n. 20, p. 5429–5433, 2012.

[39] CANTO, E. L. DO. O que é o coeficiente de partição? **Informe-se sobre a química**, p. 1, 2016.

[40] RABBANI, H. S. et al. The control of apparent wettability on the efficiency of surfactant flooding in tight carbonate rocks. **Processes**, v. 7, n. 10, 2019.

[41] SALAGER, J. L. et al. Partitioning of ethoxylated octylphenol surfactants in microemulsion-oil-water systems: influence of temperature and relation between partitioning coefficient and physicochemical formulation. **Langmuir**, v. 16, n. 13, p. 5534–5539, 2000.

[42] TADMOURI, R. et al. Partition and water/oil adsorption of some surfactants. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 39, p. 12318–12325, 2008.

[43] BELHAJ, A. F. et al. Experimental investigation of surfactant partitioning in Pre-CMC and Post-CMC regimes for enhanced oil recovery application. **Energies**, v. 12, n. 12, 2019.

