



Vinícius de Jesus Towesend

**Misturas de bis-(2-hidroxietil) cocoalquilamina
(C12) e outros surfactantes para obtenção de
espumas estáveis contendo CO₂ em
condições de salinidade, alta pressão e
temperatura**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em
Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção
do grau de Doutor em Química

Orientadora: Profa. Aurora Pérez Gramatges

Co-orientador: Dr. Lucas Gomes Pedroni

Rio de Janeiro
Setembro de 2022



Vinícius de Jesus Towsend

**Misturas de bis-(2-hidroxietil) cocoalquilamina
(C12) e outros surfactantes para obtenção de
espumas estáveis contendo CO₂ em condições de
salinidade, alta pressão e temperatura**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profa. Aurora Pérez Gramatges

Orientadora
Departamento de Química - PUC-Rio

Dr. Lucas Gomes Pedroni

Co-orientador
CENPES, Petrobras

Profa. Cecília Vilani

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Eduardo Rocha de Almeida Lima

Instituto de Química, UERJ

Prof. Edvaldo Sabadini

Instituto de Química, UNICAMP

Prof. Guilherme Augusto Ferreira

Instituto de Química, UFBA

Rio de Janeiro, 29 de setembro de 2022

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

Vinícius de Jesus Towsend

Graduou-se em Engenharia Ambiental pela Universidade Severino Sombra, Vassouras em 2013. Obteve grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio em 2017.

Ficha Catalográfica

Towsend, Vinícius de Jesus

Misturas de bis-(2-hidroxietil) cocoalquilamina (C12) e outros surfactantes para obtenção de espumas estáveis contendo CO₂ em condições de salinidade, alta pressão e temperatura / Vinícius de Jesus Towsend ; orientadora: Aurora Pérez Gramatges ; co-orientador: Lucas Gomes Pedroni. – 2022.

146 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2022.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Estabilidade. 3. Surfactantes responsivos ao pH. 4. Sinergismo. 5. CO₂. I. Pérez Gramatges, Aurora. II. Pedroni, Lucas Gomes. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus e toda a espiritualidade por sempre me acolher nos momentos difíceis, por permitir aproveitar as oportunidades oferecidas e não me deixar desistir.

Agradeço aos meus pais, Luiz Eduardo Towesend e Sandra Helena de Jesus Towesend, minha irmã Ana Paula de Jesus Towesend, minha tia Ariete Denise, minha avó Ariete de Alvarez de Jesus por estarem sempre comigo me apoiando e me dando amor, sendo uma verdadeira família.

A minha namorada Laysa Brum por todo apoio dado nos momentos difíceis, todo amor e carinho e a compreensão para me dedicar a esse trabalho.

Aos meus amigos do grupo LASURF por sempre compartilharem suas experiências e por estarem dispostos a me ajudar. Em especial, a Alessandra Pazini, Júlio Venâncio e Beatriz Azevedo, que hoje são verdadeiros amigos. Beatriz, nessa luta comigo desde o primeiro dia, uma verdadeira irmã. Gostaria de agradecer também ao Felipe Ricardo pelo apoio, colaboração e boa vontade em me ajudar nos experimentos.

A Ana Braga, minha terapeuta, que me ajudou no processo de aperfeiçoamento pessoal e profissional, me dando conselhos, força e entendimento para sempre seguir em frente.

Aos amigos Bruno Muniz e Fabiola Vieira que sempre estiveram comigo nas fases mais difíceis desde o mestrado, se tornaram uma família.

Aos meus colegas da PUC-Rio, professores, pesquisadores e funcionários do Departamento de Química da PUC-Rio pelos ensinamentos, orientações e sugestões para minha formação e crescimento profissional. Dentre os pesquisadores não poderia deixar de mencionar Vitor Cornaqui e Francческа, pelo compartilhamento de conhecimento, força, amizade e as risadas.

Agradeço a Professora Doutora Aurora Pérez Gramatges, minha orientadora, e ao Doutor Lucas Gomes Pedroni, meu co-orientador pela confiança. Em especial, não poderia deixar de agradecer ao Doutor Eduardo Creatto, que foi indispensável para a finalização desse trabalho e para meu crescimento profissional.

As empresas Oxiteno Brasil e Stepan Brasil por gentilmente fornecer as amostras de surfactante.

O presente trabalho foi realizado em conjunto com o projeto de P&D ANP nº 20358-8, "Desenvolvimento de formulações contendo surfactantes e nanopartículas para controle de mobilidade de gás usando espumas para recuperação avançada de petróleo" (PUC-Rio/Shell Brasil/ANP). É financiado pela Shell Brasil de acordo com as normas de P&D da ANP sob o Compromisso de Investimento em Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação.

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

Resumo

Towesend, Vinícius de Jesus; Pedroni, Lucas Gomes; Pérez-Gramatges, Aurora. **Misturas de bis-(2-hidroxietil) cocoalquilamina (C12) e outros surfactantes para obtenção de espumas estáveis contendo CO₂ em condições de salinidade, alta pressão e temperatura.** Rio de Janeiro, 2022. 146p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O uso de espumas de CO₂ em aplicações de recuperação avançada de petróleo (EOR) requer a formação de espumas estáveis sob condições adversas de reservatório, como salmouras contendo cátions bivalentes, alta temperatura e pressão, e uma ampla faixa de pH. Nesse contexto, os surfactantes responsivos ao pH que se comportam como surfactantes não-iônicos em meio básico (ausência de CO₂), e são convertidos em espécies catiônicas em condições ácidas (presença de CO₂), têm se mostrado uma alternativa adequada para formulações espumantes usadas em métodos de EOR baseados em injeção de CO₂. O bis-(2-hidroxietil) cocoalquilamina (C12) se destaca como um surfactante responsivo ao pH (pKa = 6,4) promissor, com potencial para estas aplicações. Contudo, há poucos trabalhos sobre as propriedades das espumas de C12 em diferentes condições de pH, principalmente quando o surfactante se encontra na forma não-iônica. O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento deste surfactante em misturas, visando potencializar suas propriedades espumantes através de efeitos de sinergia na interface. Para isso foram estudadas diferentes propriedades do C12, como comportamento de fases, propriedades interfaciais e comportamentos das espumas, tanto em formulações individuais quanto em misturas com outros surfactantes. Estes dados foram correlacionados com o comportamento do C12 em diferentes condições (pH, temperatura, pressão, e misturas de diferentes composições). Foi observado que em condições básicas ocorre separação de fases, enquanto a espumabilidade e a estabilidade das espumas de C12 no estado catiônico (pH < pKa) foram superiores, comparado ao estado não-iônico (pH > pKa). Para as misturas de C12 com outros surfactantes (alfa-olefina sulfonato de sódio, AOS; alquilamina etoxilada, TFA20; e cocamidopropil hidroxisultaina, CAHS), as formulações contendo CAHS promoveram uma melhora da solubilidade do C12 em pH alcalinos, estendendo sua aplicabilidade, e foram as únicas a exibir uma

sinergia significativa em relação à redução da tensão superficial e à estabilização da espuma. A sinergia interfacial entre C12 e CAHS foi confirmada pelo valor negativo do parâmetro de interação. O efeito sinérgico na estabilidade da espuma também foi observado em condições de alta pressão (100 bar) e alta temperatura (65 °C), evidenciado pela diminuição da taxa de crescimento de bolhas obtida com a mistura C12:CAHS (1:2) em relação aos componentes individuais, o qual indica uma redução dos fenômenos de coalescência e envelhecimento de Ostwald. Os resultados obtidos neste estudo, mostraram o potencial do uso de misturas sinérgicas com surfactantes para ajustar a sua solubilidade e as propriedades das espumas de surfactantes responsivos ao pH, para um melhor desempenho dos métodos de EOR baseados no uso de espuma sob condições de alta pressão e alta temperatura.

Palavras Chaves

Espumas; Estabilidade; Surfactantes responsivos ao pH; Sinergismo; CO₂.

Abstract

Towesend, Vinícius de Jesus; Pedroni, Lucas Gomes; Pérez-Gramatges, Aurora. **Mixtures bis-(2-hydroxyethyl) cocoalkylamine (C12) and other surfactants to obtain stable foams containing CO₂ under salinity, high pressure and temperature conditions**. Rio de Janeiro, 2020. 146p. Doctoral Thesis – Chemistry Department, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

The use of CO₂-foams in enhanced oil recovery (EOR) applications requires the formation of stable foams under harsh reservoir conditions, such as brines containing divalent cations, high temperature and pressure and a wide pH range. In this context, pH-responsive surfactants that behave as nonionic surfactants in a basic medium (absence of CO₂), and are converted to cationic species under acidic conditions (presence of CO₂), have been shown to be a suitable alternative for foaming formulations used in CO₂-based EOR methods. The bis-(2-hydroxyethyl) cocoalkylamine (C12) has been reported as a promising pH-responsive surfactant (pK_a = 6.4), with great potential for this type of applications. However, there is limited work on the properties of C12 foams under different pH conditions, especially in the nonionic state of the surfactant. This work aimed to study the behavior of this surfactant in mixtures, aiming to improve its foaming properties through synergy effects at the interface. For this, different properties of C12 were studied, such as phase behavior, interfacial properties, and foam behavior, in individual formulations and in mixtures with other surfactants. These data were correlated with the individual behavior of C12 under different conditions (pH, temperature, pressure, mixtures of different compositions). It was observed that under basic conditions phase separation occurs, while the foamability and stability of C12 foams in the cationic state (pH < pK_a) were higher compared to the nonionic state (pH > pK_a). For mixtures of C12 with other surfactants (sodium olefin sulfonate, AOS; ethoxylated alkylamine, TFA20; and cocamidopropyl hydroxysultaine, CAHS), formulations containing CAHS promoted an improvement in the solubility of C12 at alkaline pH, extending its applicability, and were the only ones to exhibit significant synergy in terms of surface tension reduction and foam stabilization. The interfacial synergy between C12 and CAHS

was confirmed by the negative value of the interaction parameter. The synergistic effect on foam stability was also observed under high pressure (100 bar) and high temperature (65 °C) conditions, evidenced by the decrease in the bubble growth rate obtained with the C12:CAHS mixture (1:2) in relation to the individual components, which indicates a reduction of the Ostwald ripening and coalescence. The results obtained in this study showed the potential use of synergistic mixtures of surfactants to adjust the solubility and properties of foams with pH-responsive surfactants for better performance in foam-based EOR methods, under high pressure and high temperature conditions.

Keywords

Foam stability; pH-responsive surfactants; Synergism; Surfactant mixtures; CO₂.

Sumário

| | | |
|----------|---|----|
| 1. | Introdução | 24 |
| 1.1. | Objetivo | 26 |
| 1.2. | Objetivos Específicos | 26 |
| 1.3. | Descrição da estrutura da tese | 27 |
| 2. | Aspectos Fundamentais | 28 |
| 2.1. | Métodos EOR | 28 |
| 2.2. | Surfactantes | 32 |
| 2.2.1. | Surfactantes responsivos | 36 |
| 2.2.2. | Misturas de Surfactantes | 38 |
| 2.3. | Formação e estabilidade de espuma | 41 |
| 2.4. | Métodos de formação de espuma | 45 |
| 2.4.1.1. | Agitação mecânica | 45 |
| 2.4.1.2. | Injeção de gás | 46 |
| 2.5. | Mecanismos de destruição da espuma | 46 |
| 2.5.1. | Drenagem | 46 |
| 2.5.1.1. | Drenagem capilar | 47 |
| 2.5.2. | Envelhecimento de Ostwald | 48 |
| 2.5.3. | Coalescência | 49 |
| 2.5.4. | Fatores que afetam a estabilidade das espumas | 50 |
| 2.5.4.1. | Natureza química da fase gasosa | 50 |
| 2.5.4.2. | Salinidade | 51 |
| 2.5.4.3. | Temperatura | 51 |
| 2.5.4.4. | Tamanho e distribuição das bolhas | 52 |

| | |
|---|----|
| 2.5.4.5. Concentração de surfactante | 52 |
| 2.5.4.6. Pressão | 53 |
| 3. Efeito do pH nas propriedades das formulações de Ethomeen C12 para a formação de espumas | 54 |
| 3.1. Motivação | 54 |
| 3.2. Materiais e métodos | 57 |
| 3.2.1. Reagentes | 57 |
| 3.2.2. Determinação do grau de protonação | 58 |
| 3.2.3. Comportamento de fases | 58 |
| 3.2.4. Medidas de tensão superficial | 59 |
| 3.2.5. Ensaio reológico | 59 |
| 3.2.6. Formação de espumas | 60 |
| 3.2.6.1. Analisador de espuma dinâmico (DFA 100) | 60 |
| 3.2.6.2. Coluna Bikerman | 61 |
| 3.3. Resultados e Discussão | 62 |
| 3.3.1. Grau de protonação | 62 |
| 3.3.2. Comportamento de fases do C12 | 64 |
| 3.3.3. Propriedades interfaciais | 65 |
| 3.3.4. Comportamento reológico | 68 |
| 3.3.4.1. Efeito do pH | 68 |
| 3.3.4.2. Efeito da taxa de cisalhamento | 70 |
| 3.3.5. Formação e estabilidade das espumas do C12 | 74 |
| 3.3.5.1. Efeito do pH e da natureza química do gás nas propriedades da espuma em DW a 25 °C | 74 |
| 3.3.5.2. Formação e estabilidade das espumas em DSW a 65 °C | 80 |
| 3.4. Conclusões parciais | 83 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 4. | Misturas binárias de surfactante contendo C12 para formação de espumas | 84 |
| 4.1. | Motivação | 84 |
| 4.2. | Materiais e métodos | 86 |
| 4.2.1. | Reagentes | 86 |
| 4.2.2. | Preparo das amostras | 86 |
| 4.2.3. | Comportamento de fases | 87 |
| 4.2.4. | Teste de garrafa | 88 |
| 4.2.5. | Propriedades interfaciais e parâmetro de Interação | 88 |
| 4.3. | Resultados e Discussão | 90 |
| 4.3.1. | Comportamento de fases das misturas e seus constituintes | 90 |
| 4.3.2. | Formação e estabilidade das espumas das misturas e seus constituintes a diferentes pHs em DSW | 95 |
| 4.3.2.1. | Teste de Garrafa a 25 °C | 95 |
| 4.3.2.2. | Teste de Garrafa a 65 °C | 100 |
| 4.3.3. | Propriedades interfaciais sinérgicas | 107 |
| 4.4. | Conclusões parciais | 110 |
| 5. | Formação e estabilidade das espumas em alta pressão e alta temperatura (HPHT) | 112 |
| 5.1. | Motivação | 112 |
| 5.2. | Materiais e métodos | 115 |
| 5.2.1. | Reagentes | 115 |
| 5.2.2. | Formação de espumas em alta pressão e alta temperatura | 115 |
| 5.3. | Resultados e Discussão | 117 |

| | |
|--|-----|
| 5.3.1. Formação e estabilidade das espumas da mistura e seus constituintes em HPHT em DSW | 117 |
| 5.3.1.1. Propriedades das espumas de N ₂ | 117 |
| 5.3.1.2. Propriedades das espumas contendo CO ₂ | 125 |
| 5.4. Conclusões parciais | 128 |
| 6. Conclusões | 129 |
| 6.1. Trabalhos futuros | 131 |
| Referências bibliográficas | 132 |
| Apêndice | 142 |

Lista de figuras

- Figura 1: Classificação dos métodos de Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) simplificado. Fonte: Adaptado de Mandal (2015). 30
- Figura 2: Esquema comparativo das técnicas de injeção de gás, WAG e FAWAG. Fonte: Adaptado de (SAGIR et al., 2018). 31
- Figura 3: Representação esquemática de uma molécula de surfactante em fase aquosa. 32
- Figura 4: Comportamento característico da tensão superficial de uma solução aquosa em função da concentração de surfactante. 34
- Figura 5: Esquema da representação geométrica do parâmetro de empacotamento. 35
- Figura 6: Perspectiva frontal e lateral da morfologia da estrutura micelar com base no parâmetro de empacotamento (CPP). Fonte: Adaptado de (RAMANATHAN et al., 2013). 35
- Figura 7: Representação esquemática da alteração química nas moléculas (a) aminas terciárias e (b) óxidos de amina, em função do pH. 37
- Figura 8: Esquema da avaliação experimental de $\beta\sigma$. (1), Surfactante 1; (2), surfactante 2; (12) mistura do surfactantes 1 e 2 em uma fração molar (α) fixa. A linha vermelha trastejada indica as concentrações molares necessárias para produzir um determinado valor de tensão superficial. Adaptado de (ROSEN; KUNJAPPU, 2012). 40
- Figura 9: Esquema da estrutura geral de uma espuma em matriz líquida formada na presença de surfactante. Fonte: Adaptado de (ZHOU; RANJITH; WANNIARACHCHI, 2020). 41
- Figura 10: Esquema dos aspectos da espuma para diferentes frações de volume de líquido φ . Fonte: Adaptado de (LANGEVIN, 2017) 42
- Figura 11: Esquema do efeito Gibbs-Marangoni. Fonte: Adaptado de (AFIFI et al., 2021). 43

- Figura 12: Esquema da drenagem da espuma. Fonte: Adaptado de (ZHOU; RANJITH; WANNIARACHCHI, 2020). 47
- Figura 13: Esquema do mecanismo de envelhecimento de Ostwald entre duas bolhas de diferente diâmetro. 49
- Figura 14: Esquema da coalescência entre duas bolhas. Fonte: Adaptado de (ZHOU; RANJITH; WANNIARACHCHI, 2020). 50
- Figura 15: Esquema da estrutura química da molécula do Ethomeen C12 (bis-(2-hidroxiethyl) cocoalquilamina). 57
- Figura 16: Princípio de funcionamento do DFA 100 por espalhamento de luz. Fonte: Adaptado de (GONÇALVES, 2020) 60
- Figura 17: Coluna utilizada no método de Bikerman. 61
- Figura 18: Grau de Protonação (α) do surfactante C12 (0,5 %m/m) em função do pH do meio. 63
- Figura 19: Comportamento de fases de 0,5 %m/m do C12 em função do pH e da temperatura. (A) água deionizada (DW), (B) salmoura (DSW) e (C) demonstração visual do comportamento de fases do C12 a 85°C em DW e DSW. Em (A) e (B), a condição “limpa” indica uma solução monofásica, enquanto “turva” denota formulações multifásicas. As amostras acima de pH 7 apresentaram separação de fase macroscópica, após agitação apresentaram separação de fase microscópica. 65
- Figura 20: Perfis de tensão superficial do C12 em pH 4,0 e sem ajuste em DW a 25 °C. 66
- Figura 21: Efeito do pH e da taxa de cisalhamento na viscosidade de soluções de C12 com concentração de 1 %m/m em DW a 25 °C. 69
- Figura 22: Esquema das etapas do processo de formação estrutura induzida por cisalhamento (SIS) . Fonte: Adaptado de (DUTTA; GRAHAM, 2018). 71
- Figura 23: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (curvas de fluxo) das soluções do C12 com concentração de 1 %m/m, variando o pH entre 6,0 e 7,0 em DW a 25 °C. 72
- Figura 24: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (curvas de fluxo) das soluções do C12 com concentração de 1 %m/m em pH

- entre 6,0; 6,4 e 7,0 em DW a 25 °C. Para o pH 6,4 foi identificado três regimes de fluxo. 73
- Figura 25: Decaimento normalizado da altura total em função do tempo para as espumas formadas com 0,1 %m/m de C12 em DW a 25°C, pela injeção de 0,2 L de N₂ a pH 4,0 e 8,0 e CO₂ a pH 8,0. A normalização é dada pela razão da altura total (altura do líquido + altura da espuma) pela altura total máxima da espuma ($h_{Total}/h_{0\ Total}$). 75
- Figura 26: Altura total em função do tempo de injeção de gás das espumas formadas com 0,1 %m/m de C12 em DW a 25°C, pela injeção de 0,2 L de N₂ a pH 4,0 e 8,0 e CO₂ a pH 8,0. As linhas são guias para os olhos. 77
- Figura 27: Decaimento normalizado da altura total em função do tempo para as espumas formadas com 1 %m/m de C12 em DW a 25°C, pela injeção de 0,5 L de N₂ a pH 4,0; 6,5 e 8,0. A normalização é dada pela razão da altura total (altura do líquido + altura da espuma) pela altura total máxima da espuma ($h_{Total}/h_{0\ Total}$). 78
- Figura 28: Variação do volume de líquido em função do tempo para as espumas formadas com 1 %m/m de C12 em DW a 25°C, pela injeção de 0,5 L de N₂ a pH 4,0 e 6,5. Em pH 4,0 houve um erro de leitura na fase inicial, portanto os dados foram apresentados à partir de 85 s. 79
- Figura 29: Decaimento normalizado da altura total em função do tempo para as espumas formadas em pH 4,0 e 8,0 com uma concentração de 0,5 %m/m de C12 em DSW a 65°C, pela injeção de N₂ a uma vazão de 0,3 L·min⁻¹. 81
- Figura 30: Volume de gás necessário para uma altura fixa da coluna de espuma de 200 mm em valores de pH 4,0 e 8,0 com uma concentração de 0,5 %m/m de C12 em DSW a 65°C, pela injeção de N₂ a uma vazão de 0,3 L·min⁻¹. 82
- Figura 31: Comportamento de fases dos surfactantes individuais e suas misturas binárias com C12, a 65 °C. Todas as amostras continham 0,5 %m/m de concentração total de surfactante em

- DSW em pH 4,0. As misturas contendo C12 e AOS apresentaram separação de fases. Apesar do excesso de carga positiva (2:1) ou negativa (1:2) o sistema apresentou turbidez, em contraste ao reportado na literatura para misturas de surfactantes catiônicos e aniônicos, possivelmente pela impurezas dos surfactantes comerciais. 91
- Figura 32: Parâmetros de espumabilidade de espumas formadas com as formulações C12:CAHS e C12:TFA20 em diferentes razões molares (1:2, 1:1 e 1:2) a 0,5 %m/m de concentração total de surfactante em DSW em pH 4,0 a 65°C. 92
- Figura 33: (A) Comportamento de fases dos surfactantes individuais e suas misturas binárias com C12, a 25 e 65 °C. (B) Aparência visual de C12 e suas misturas binárias na razão molar 1:2 a 25°C. Todas as amostras continham 0,5% em massa de concentração total de surfactante em DSW. Em (A), a condição “limpa” indica uma solução monofásica, enquanto “turva” denota formulações multifásicas. 94
- Figura 34: Perfil de decaimento da espuma (altura da espuma em função do tempo) dos surfactantes individuais e (A) C12, (B) CAHS e (C)TFA20 em DSW a 25 °C e pH 4,0 e 6,0. Todas as amostras continham 0,5% em peso de concentração total de surfactante. 97
- Figura 35: Perfil de decaimento da espuma (altura da espuma em função do tempo) das formulações contendo C12 e CAHS, em DSW a 25 °C e pH 4,0 e 6,0. Todas as amostras continham 0,5% em peso de concentração total de surfactante. As misturas foram investigadas em duas razões molares (1:2 e 2:1). 99
- Figura 36: Perfil de decaimento da espuma (altura da espuma em função do tempo) das formulações contendo C12 e CAHS, em DSW a 25 °C e pH 4,0 e 6,0. Todas as amostras continham 0,5% em peso de concentração total de surfactante. As misturas foram investigadas em duas razões molares (1:2 e 2:1). 100
- Figura 37: Perfil de decaimento da espuma (altura da espuma em função do tempo) de (a) surfactantes individuais e suas misturas (b) C12:CAHS, em condições de reservatório representativas

- (DSW 65°C e pH 4,0 e 6,0). Todas as amostras continham 0,5% em peso de concentração total de surfactante em DSW. As misturas foram investigadas em duas razões molares (1:2 e 2:1). 102
- Figura 38: Perfis de decaimento de espuma normalizados (a) pH 4,0 e (b) pH 6,0 das espumas formadas com C12, CAHS e suas misturas, em pH 4,0 e 6,0. Todas as amostras continham 0,5% em peso de concentração total de surfactante em DSW a 65°C. 106
- Figura 39: Perfis de tensão superficial das formulações C12, CAHS e C12:CAHS (1:2) em DSW, em pH 4,0 e 25 °C. 108
- Figura 40: Esquema da configuração do analisador de espuma de alta pressão (HPFA). 116
- Figura 41: Perfis normalizado do decaimento das espumas formadas com C12, CAHS e sua mistura, em alta pressão (100 bar) utilizando N₂ para formação da espuma. Todas as amostras continham 0,5% m/m de concentração total de surfactante em DSW em pH 4,0 à 65°C. 118
- Figura 42: Textura das espumas formadas com C12, CAHS e sua misturas em função do tempo, em alta pressão (100 bar) utilizando N₂ para formação da espuma. Todas as amostras continham 0,5% m/m de concentração total de surfactante em DSW a pH 4,0 e 65°C. 119
- Figura 43: Evolução do crescimento de bolhas com o tempo das espumas formadas com C12, CAHS e C12:CAHS (1:2) em alta pressão (100 bar) utilizando N₂ para formação da espuma. (A) Histograma do número de bolhas em função da área das bolhas; (B) Área média da bolha (MBA) em função do tempo. Todas as amostras continham 0,5% m/m de concentração total de surfactante em DSW a pH 4,0 e 65°C. A Figura 43 (A) pode ser vista ampliada na Figura A5, apêndice. 121
- Figura 44: Perfil de decaimento da espuma em função da concentração total de surfactante de (a) CAHS, (b) C12:CAHS (1:1) e (c) Perfis normalizados do CHAS e C12:CAHS (1:2) a 0,05 %m/m. Condições de reservatório representativas (DSW, 65°C e pH 4,0 e 100 bar), utilizando N₂ para formação da espuma. 124

- Figura 45: Perfis normalizado do decaimento das espumas formadas com C12, CAHS e sua mistura, em alta pressão (100 bar) utilizando CO₂ para formação da espuma. Todas as amostras continham 0,5% m/m de concentração total de surfactante em DSW a 65°C. 126
- Figura 46: Perfis normalizado do decaimento das espumas formadas com C12, CAHS e suas misturas, em alta pressão (100 bar) utilizando N₂/CO₂ (7:3) para formação da espuma. Todas as amostras continham 0,5% m/m de concentração total de surfactante em DSW a 65°C. 127
- Figura A1: Ajuste linear da altura total em função do volume de gás injetado das espumas formadas com 0,1 %m/m de C12 em DW a 25°C, pela injeção de 0,2 L de N₂ a pH 4,0 e 8 e CO₂ a pH 8. 142
- Figura A2: Avaliação da tensão superficial (γ) de surfactantes individuais e suas misturas com C12 a 25 °C e pH 4,0 e 6,0. Todas as amostras continham 0,5% em peso de concentração total de surfactante em DSW. 142
- Figura A3: Perfis normalizado do decaimento das espumas em função da concentração total de surfactante. Em condições de reservatório representativas (DSW, 65°C e pH 4,0 e 100 bar) utilizando N₂ para formação da espuma. 143
- Figura A4: Espumabilidade em função da concentração total de surfactante. Em condições de reservatório representativas (DSW, 65°C e pH 4,0 e 100 bar) utilizando N₂ para formação da espuma. 143
- Figura A5: Histograma do número de bolhas em função da área das bolhas das espumas formadas com (A) C12, (B) CAHS e (C) C12:CAHS (1:2) em alta pressão (100 bar) utilizando N₂ para formação da espuma. Todas as amostras continham 0,5% m/m de concentração total de surfactante em DSW a pH 4,0 e 65°C. A figura 43 (A) pode ser vista ampliada na Figura A4, em apêndice. 146

Lista de tabelas

| | |
|---|-----|
| Tabela 1: Classificação e categorias pertencentes a cada classe de surfactante. | 36 |
| Tabela 2: Constante de Henry para gases dissolvidos em água, a 20° C. Fonte: SILVA, et al. (2017) | 51 |
| Tabela 3: Composição da água do mar dessulfatada (DSW) preparada em laboratório. | 57 |
| Tabela 4: Parâmetros obtidos das curvas de tensão interfacial do C12 em pH 4,0 e sem ajuste em DW a 25 °C. | 67 |
| Tabela 5: Parâmetros interfaciais do C12 em pH 4,0 em DW e DSW a 25 °C. | 68 |
| Tabela 6: Parâmetros do ajuste linear ($y = ax + b$) obtida utilizando os dados da formação de espuma em função do gás injetado (Figura A1, apêndice). | 77 |
| Tabela 7: Informações dos surfactantes utilizados. | 86 |
| Tabela 8: Concentração de surfactante para cada formulação investigada. | 87 |
| Tabela 9: Parâmetros de espumabilidade (h_0 Espuma) e estabilidade ($t_{1/2}$) de espumas formadas com surfactantes individuais e suas misturas C12:CAHS, em DSW a pH 4,0 e 6,0 a 25 e 65 °C. Todas as amostras continham 0,5% em peso de concentração total de surfactante em DSW. As misturas foram investigadas em duas razões molares (1:2 e 2:1). | 103 |
| Tabela 10: Parâmetros interfaciais de C12, CAHS e C12:CAHS (1:2) em DSW, em pH 4,0 e 25 °C. | 109 |

Lista de símbolos, siglas e abreviaturas

AOS - Olefina sulfonato de sódio

ASP - Álcali, surfactante e polímero

B - Coeficiente de ponte

C - Concentração molar da solução de surfactante

C12 - Bis-(2-hidroxiethyl) cocoalquilamina (Ethomeen C12)

CAHS - Cocamidopropil hidroxisultaína

CMC - Concentração micelar crítica

CO₂ - Dióxido de carbono

CPP - Parâmetro de empacotamento crítico

DE - Eficiências de deslocamento microscópicas

DFA - Analizador de espumas dinâmico

DSW - Água do mar dessulfatada

Duomeen TTM - N,N,N' trimetil-N'-sebo-1,3-diaminopropano

DW - Água deionizada

E - Coeficiente de entrada

EO - unidade de óxido de etileno (-C₂H₄O-)

EOR - recuperação avançada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery*)

ER - Eficiência de recuperação

Ethomeen T13 - tris(2-hidroxiethyl)-N-seboalquil-1,3-diaminopropano

EV - Eficiências de deslocamento macroscópicas

FAWAG - *Foam Assisted Water-Alternating Gas*

FIS - Estrutura induzida por fluxo (*flow-induced structure*)

h₀ - Altura no tempo inicial (0 s)

HPFA - Analizador de espuma de alta pressão

HPHT - Alta pressão e alta temperatura

h_{Total} - Altura total (espuma + líquido)

k - Constante de Boltzmann

K_H - Constante de Henry

MBA - área média das bolhas

N₂ - Nitrogênio

ODPTA - Octadecil dipropileno triamina

pH - Potencial Hidrogeniônico
R - Constante dos gases ideias
r - Raio
S - Coeficiente de espalhamento
SDS - Dodecil sulfato de sódio
SIP - Fase induzida por cisalhamento (*shear-induced phase*)
SIS - Estrutura induzida por cisalhamento (*shear-induced structure*)
T - Temperatura
 $t_{1/2}$ - Meia vida da espuma
TDMAO - Óxido de tetradecildimetilamina
TDS - Total de sólidos dissolvidos
TFA20 - Amina graxa etoxilada
TX-100 - Nonilfenol etoxilado (9-10 unidades de grupos etoxi)
 v - Volume da cauda apolar do surfactante
 $V_{gás}$ - Volume de gás
W - Energia de interação molecular entre os surfactantes
WAG - *Water Alternating Gas*
 ΔG_{mix} - Variação da energia de Gibbs na mistura de surfactantes
 a_0 - Área efetiva da cabeça polar do surfactante
 a_s - Área ocupada por molécula de surfactante na interface
 c_i - Concentração de íon
 C_{surf} - Concentração de surfactante
 K_a - Constante de acidez
 l_c - Comprimento da cauda apolar do surfactante
 N_A - Número de Avogadro
 pK_a - Potencial da constante de acidez
 X_1 - Fração molar do surfactante adsorvido na interface
 z_i - Carga do íon
 β^σ - Parâmetro de interação molecular da monocamada na interface
 γ_{cmc} - Tensão superficial mínima
 γ_{og} - Tensão superficial entre o óleo e o gás
 γ_{ow} - Tensão interfacial entre o óleo e a solução de surfactante
 γ_{wg} - Tensão superficial entre a solução de surfactante e o gás

- Π_{DCE} - Contribuição das repulsões eletrostáticas à pressão de disjunção
- Π_{Sr} - Contribuição das repulsões estéricas à pressão de disjunção
- Π_{vdW} - Contribuição das forças de atração de Van der Waals à pressão de disjunção
- ΔA - Diferença da área
- ΔG - Diferença da energia livre de Gibbs
- ΔP - Diferença da pressão
- α - Fração molar do surfactante total no sistema
- α - Grau de protonação
- β - Parâmetro de interação
- γ - Tensão superficial
- Γ - Excesso superficial
- Π - Pressão de disjunção
- φ - Fração de volume de líquido

1. Introdução

A injeção de gás é um método eficaz de recuperação avançada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery*, EOR) amplamente aplicada em vários campos de petróleo em todo o mundo (AHMED et al., 2017; LEE; KAM, 2013). Contudo, o método ainda apresenta limitações. No caso da injeção de CO₂ por exemplo, as principais dificuldades estão relacionadas às questões de conformidade, controle de mobilidade e a instabilidade da frente de deslocamento (LE et al., 2021). Algumas dessas questões podem ser resolvidas pelo uso de espumas. Espumas estabilizadas por surfactantes são usadas para fornecer barreiras viscosas e desviar os fluidos para regiões de baixa permeabilidade, melhorando assim a conformidade na aplicação do EOR (CREATTO et al., 2021).

Como as espumas são sistemas termodinamicamente instáveis, sua formação requer algum aporte de energia. Além da instabilidade intrínseca das espumas, condições desafiadoras também surgem devido às restrições da aplicação em EOR, como por exemplo, alta temperatura e a presença de salmoura contendo cátions mono e bivalentes, que prejudicam a criação e estabilização da espuma (AHMED et al., 2017; LEE; KAM, 2013). Além disso, a presença de óleo é um fator limitante para métodos EOR baseados em espuma, pois geralmente prejudica a estabilidade da espuma (OSEI-BONSU; SHOKRI; GRASSIA, 2015). A natureza química da fase interna também desempenha um papel importante na estabilidade da espuma. Comparando-se N₂ e CO₂, este último produz espumas menos estáveis devido à sua alta solubilidade em água, o que acelera a destruição da espuma pelo envelhecimento de Ostwald (ABDELAAL; GAJBHIYE; AL-SHEHRI, 2020; FARAJZADEH; VINCENT-BONNIEU; BOURADA BOURADA, 2014; SZABRIES; JAEGER; AMRO, 2019). Entretanto, as propriedades das espumas de CO₂ podem ser melhoradas pelo uso de misturas de CO₂ e N₂ na fase gasosa.

A obtenção de espumas estáveis depende em grande parte da seleção do surfactante. Entre os surfactantes tradicionais, os aniônicos apresentam as melhores propriedades espumantes, embora seu uso em reservatórios carbonáticos seja limitado devido à sua alta adsorção neste tipo de rocha (CREATTO et al., 2021; GANDOMKAR; KHARRAT, 2013; SUN et al., 2019a).

Outros surfactantes típicos usados em EOR também sofrem limitações. Os surfactantes não-iônicos geralmente têm baixa espumabilidade e tendem a sofrer separação de fase (ponto de névoa) sob altas temperaturas, enquanto os zwitteriônicos apresentam desvantagem econômica, apesar de formarem espumas estáveis. Por sua vez, os surfactantes catiônicos podem persistir no meio ambiente, tornando-se uma fonte de ecotoxicidade (KACZEREWSKA et al., 2020).

Nesse contexto, surfactantes responsivos ao pH que se comportam como surfactantes não-iônicos em altos valores de pH (ausência de CO₂), e são convertidos em espécies catiônicas em condições ácidas (presença de CO₂), podem ser uma alternativa adequada para formulações espumantes usadas em métodos EOR baseados em CO₂ (CUI et al., 2016; SUN et al., 2019a). Além de contornar a questão da toxicidade, esses surfactantes satisfazem alguns critérios-chave para eficiência de EOR com espumas de CO₂, como alta solubilidade em meio aquoso sob condições ácidas (CHEN et al., 2012), tolerância a altas temperaturas e salinidade (ELHAG et al., 2018), e formação de espumas de alta qualidade (>80% fase gasosa) com alta viscosidade aparente (CHEN et al., 2014). Dentre eles, o Ethomeen C12 (bis-(2-hidroxietil) cocoalquilamina), uma amina etoxilada responsiva ao pH, tem sido reportada como um surfactante promissor para estabilizar espumas de CO₂ (LE et al., 2021; SUN et al., 2019a). Adicionalmente, esse surfactante, apresenta excelente solubilidade em CO₂ quando assume sua forma não-iônica (CHEN et al., 2016). Esta alta solubilidade em CO₂ permite a injeção junto com a fase de CO₂ durante as operações de EOR, que se mostrou ser mais benéfica e eficaz do que o esquema de injeção tradicional (LE et al., 2021).

Independentemente das propriedades promissoras dos surfactantes responsivos ao pH para estabilizar espumas de CO₂, os surfactantes individuais podem não ser suficientes para a estabilização adequada da espuma em aplicações de EOR. Portanto, é de grande interesse encontrar sistemas de surfactantes nos quais as sinergias permitem combater os mecanismos de desestabilização da espuma (VARADE et al., 2011). Com isso, misturas de surfactantes têm sido investigadas para produzir espumas mais estáveis em condições adversas de reservatório.

Neste contexto, a aplicação de espumas de Ethomeen C12 em misturas tem grande potencial de aplicação em métodos EOR baseados em espuma contendo CO₂, uma vez que, essas misturas podem potencializar as propriedades espumantes através de efeitos de sinergia na interface. Até onde sabemos,

nenhum estudo experimental de surfactante responsivo ao pH em misturas foi realizado em condições representativas dos reservatórios.

1.1. Objetivo

Este trabalho tem como objetivo principal investigar misturas binárias de um surfactante responsivo ao pH (Ethomeen C12) com surfactantes de diferentes naturezas, a fim de aumentar sua solubilidade e estabilidade da espuma em algumas das condições adversas encontradas em reservatórios, para aplicações em recuperação avançada de petróleo.

1.2. Objetivos Específicos

- Avaliar o comportamento das propriedades do Ethomeen C12 como grau de protonação, comportamento de fases e propriedades interfaciais em função do pH, em salmoura e água deionizada, e suas influências nas propriedades da espuma.
- Avaliar o Ethomeen C12 em misturas, examinando o comportamento das formulações como comportamento de fases, propriedades das espumas em salmoura e condições de temperatura representativas do reservatório em função do pH.
- Avaliar o efeito sinérgico nas propriedades interfaciais e caracterizar um parâmetro de interação da formulação selecionada em condições relevantes para EOR.
- Avaliar as propriedades da espuma da formulação selecionada e seus constituintes em condições de alta pressão (100 bar) e alta temperatura (65 °C), utilizando N₂, CO₂ e mistura N₂/CO₂ como fase gasosa.

1.3. Descrição da estrutura da tese

Esta tese é composta por 6 capítulos. A introdução desse trabalho, bem como os objetivos são apresentados no capítulo 1. O Capítulo 2 fornece uma visão geral dos aspectos teóricos. Esse capítulo abrange os métodos de recuperação de petróleo, com ênfase na técnica que faz uso de espumas, as características e propriedades de surfactantes e a formação e estabilidade da espuma, considerando os mecanismos de destruição das espumas e a influência de fatores nesses mecanismos. Os capítulos 3, 4 e 5 apresentam os resultados fundamentais desse trabalho. Cada um desses capítulos contém uma seção de motivação a qual apresenta um estado da arte referente ao capítulo, uma seção experimental (descrição detalhada dos experimentos), uma seção de resultados e discussão e finaliza com uma conclusão parcial.

Em particular, o capítulo 3 apresenta o estudo das propriedades das formulações de Ethomeen C12 como agente espumante responsivo ao pH para formação de espuma. O capítulo 4 descreve os resultados do estudo das misturas binárias de Ethomeen C12 com outros surfactantes visando a melhoria das formulações e das propriedades da espuma em condições relevantes de reservatório. O capítulo 5 apresenta o estudo do efeito da pressão e do tipo de gás nas propriedades da espuma *bulk* formada com a mistura mais promissora.

O Capítulo 6 apresenta as conclusões gerais da presente tese e sugere pesquisas futuras visando o avanço da tecnologia de espuma em EOR. Em adicional, informamos que parte dos resultados dessa tese foi publicado em forma de artigo na revista *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, intitulado: "Synergism in binary surfactant mixtures containing a pH-responsive surfactant towards enhanced foam stability in brine at high pressure and high temperature conditions" (<http://10.1016/j.colsurfa.2022.129433>).

2. Aspectos Fundamentais

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

2.1. Métodos EOR

A recuperação do petróleo bruto pode ser dividida em processos primários, secundários e terciários ou recuperação avançada de petróleo (MA, 2013). Nos processos de recuperação primária o óleo bruto é naturalmente produzido devido a diferença de pressão entre o reservatório (alta pressão) e a pressão atmosférica (baixa pressão), e podem recuperar entre 5-25% do óleo original no local, dependendo das propriedades do reservatório e do óleo (PEDRONI, 2017; THOMAS, 2008). Geralmente, a produção primária é seguida de técnicas de recuperação secundária, que envolve a manutenção da pressão do reservatório pela injeção de fluidos (água ou gás), podendo aumentar o fator de recuperação de um reservatório para cerca de até 40 % do óleo original (MA, 2013; PEDRONI, 2017).

No passado, os métodos eram classificados de acordo com a sua cronologia de aplicação em um determinado campo ou reservatório. Os métodos aplicados após a fase de recuperação secundárias eram então chamados de métodos de recuperação terciária. Entretanto, o inconveniente de considerar as três etapas de recuperação como uma sequência é que em muitos casos essas etapas não são conduzidas na ordem especificada. Um exemplo bastante conhecido é a produção de óleos pesados, que ocorre na maior parte do mundo. Se o óleo é suficientemente viscoso, este não escoará pela influência da energia primária como vazões econômicas viáveis, sendo a recuperação primária não recomendável. Para tais reservatórios, a injeção de água pode não ser aplicável devido à alta razão de viscosidades. Nestes casos, a utilização de energia térmica seria o único processo de recuperação de óleo economicamente viável. Assim, um método normalmente considerado como um processo terciário, numa depleção cronológica, seria utilizado no início, e talvez como método de recuperação final. Por causa dessas situações, o termo “recuperação terciária”

caiu em desuso na literatura e a designação do termo EOR tornou-se mais aceita (GREEN; WILLHITE, 2018).

Os métodos de EOR são um conjunto de técnicas baseadas em diferentes princípios, que visam aumentar a produção de óleo além dos níveis normalmente alcançáveis com a recuperação primária e secundária. Esses métodos representam um conjunto de técnicas envolvidas no gerenciamento do reservatório, tais como, as propriedades físico-químicas dos fluidos e as interfaces presentes no reservatório (GONÇALVES, 2020; PEDRONI, 2017). O termo EOR também foi usado de forma simultânea com o termo recuperação aprimorada de petróleo (IOR). A diferença entre os dois termos é que a denominação IOR é um termo mais amplo que abrange praticamente qualquer processo (incluindo o EOR) que visa aumentar a recuperação de óleo, como melhorias na caracterização de reservatórios, técnicas de perfuração e gerenciamento de reservatórios. (GREEN; WILLHITE, 1998; PEDRONI, 2017).

Os métodos EOR são aplicados a fim de aumentar a eficiência de recuperação (ER) de um reservatório, que está relacionado a eficiências de deslocamento macroscópicas (EV) e microscópicas (DE). O fator macroscópico representa a parte do reservatório que já obteve contato por um fluido de deslocamento (água ou gás), enquanto o fator microscópico é responsável pelo óleo retido pelas forças viscosas mesmo após essa interação. Portanto, os métodos de EOR visam abordar um ou ambos os fatores para melhorar o fator de recuperação, uma vez que a ER é diretamente relacionada com o fator de recuperação (MUGGERIDGE et al., 2014; PEDRONI, 2017). Esses métodos podem ser aplicados a qualquer momento da vida útil de produção de um campo de petróleo (PEDRONI, 2017).

Os métodos de EOR podem ser classificados segundo a forma que eles alteram as propriedades físico-químicas dos fluidos e das interfaces no reservatório. Esses métodos podem ser divididos em quatro classes principais, de acordo com o principal agente de mudança das interações existentes no reservatório (Figura 1). Em alguns casos a classificação precisa pode ser complexa, uma vez que vários processos podem ser combinados (SHENG, 2011).

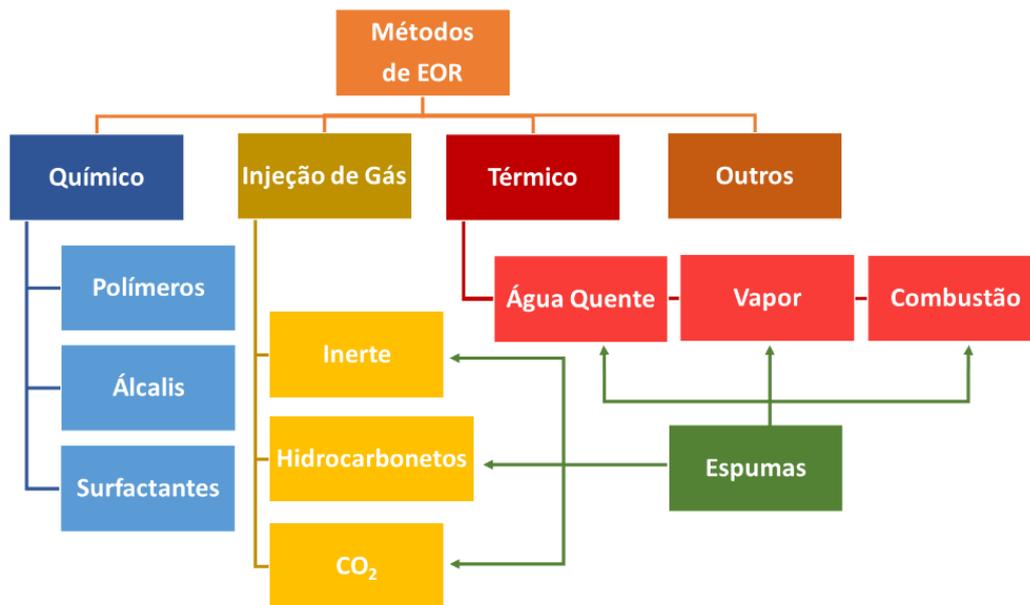


Figura 1: Classificação dos métodos de Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) simplificado. Fonte: Adaptado de Mandal (2015).

Os métodos térmicos requerem a injeção de energia térmica, na forma de água quente ou vapor, ou sua produção *in situ*, com o objetivo de reduzir a viscosidade do óleo (ALVARADO; MANRIQUE, 2010; GONÇALVES, 2020). Por sua vez, os métodos de EOR baseados na injeção de gás buscam reduzir a tensão interfacial entre o óleo e o gás e a viscosidade do óleo, diferentemente da injeção de gás usada como um processo secundário, onde o gás é injetado visando a manutenção da pressão (PEDRONI, 2017). Outra opção são os métodos químicos, que buscam melhorar o deslocamento do óleo utilizando-se formulações contendo surfactantes ou polímeros, que interajam com o fluido do reservatório para aumento da eficiência da varredura (GONÇALVES, 2020; PEDRONI, 2017). As tecnologias mais recentes ou emergentes, baseadas, por exemplo, no tratamento biológico, acústico e eletromagnético, são classificadas na categoria Outros (GURGEL et al., 2008; REGINA et al., 2016).

Os métodos híbridos também são uma alternativa e são conhecidos por utilizarem mais de um método de EOR. A técnica de WAG (do inglês, *Water Alternating Gas*) é uma técnica de recuperação de petróleo relativamente madura e tem a possibilidade de aproveitar o gás recuperado do poço. O gás é reinjetado de forma alternada com água para controlar a mobilidade e diminuir o problema da digitação viscosa (*viscous fingering*), levando a uma melhora na recuperação de óleo (AFZALI; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2018; KOKAL; AL-KAABI, 2010; REGINA et al., 2016). Apesar de ser uma técnica que combina a eficiência de

varredura da injeção de água com a eficiência de deslocamento do gás, os fluidos injetados podem atingir o poço produtor precocemente devido à presença de caminhos preferenciais, que são formados no reservatório pela alta permeabilidade do gás e a heterogeneidade da rocha (MANDAL, 2015; REGINA et al., 2016).

Outra técnica híbrida é o uso de espumas em EOR (FAWAG, *Foam Assisted Water-Alternating Gas*), que usa a geração de espuma a fim de melhorar o controle da mobilidade do gás e pode ser combinada com diferentes técnicas. A técnica consiste na injeção alternada de gás com uma solução de surfactante com a finalidade de gerar espuma. O gás aprisionado no fluido aquoso apresenta menor mobilidade no meio poroso, e dessa forma a espuma faz com que aumente a eficiência de varrido nas áreas de baixa permeabilidade, permitindo que a aplicação dessa técnica contemple o poço majoritariamente (FARAJZADEH et al., 2012; PEDRONI, 2017; REGINA et al., 2016). A Figura 2 ilustra que somente a injeção de gás não varre adequadamente o reservatório, enquanto a técnica de WAG é comparativamente melhor, mas as zonas não varridas ainda estão presentes. Nesta situação, o FAWAG pode exibir um desempenho de varredura aprimorado.

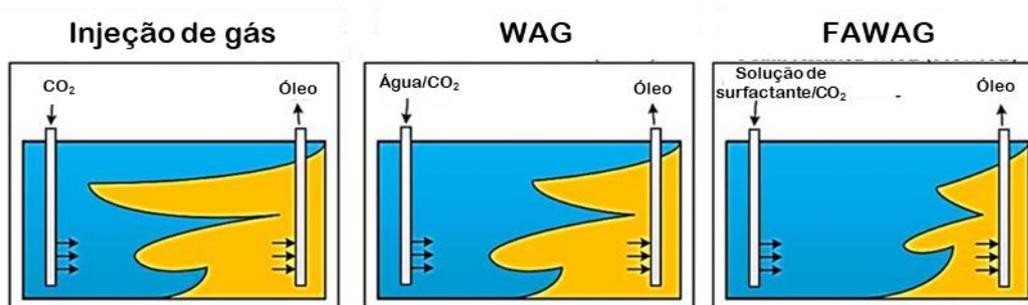


Figura 2: Esquema comparativo das técnicas de injeção de gás, WAG e FAWAG. Fonte: Adaptado de (SAGIR et al., 2018).

Nas técnicas de FAWAG são necessárias espumas com boa estabilidade (BAO et al., 2018). As condições de temperatura, salinidade e pressão dos reservatórios requerem a necessidade de selecionar surfactantes adequados que sejam estáveis em tais condições. Para o sucesso do método de injeção de espuma para o controle da mobilidade, cada reservatório deve adotar um surfactante (ou formulação) que atenda sua necessidade (MA, 2013). Portanto, a seleção efetiva de formulações de surfactantes é um processo relativamente

complexo, que envolve a análise das diferentes interações entre os fluidos e entre a rocha e os fluidos.

2.2. Surfactantes

Surfactantes são moléculas anfifílicas, isto é, apresentam uma parte polar e uma apolar em sua estrutura. Em solução aquosa, estas partes são chamadas de hidrofílica e hidrofóbica, respectivamente. Os surfactantes são substâncias superficialmente ativas que apresentam ao menos uma cabeça hidrofílica e uma cauda hidrofóbica (Figura 3). Uma das principais características dos surfactantes é sua atuação em interfaces e superfícies, de onde se origina a palavra surfactante, uma contração do inglês *surface active agent* (em tradução livre “agente ativo de superfície”, ou *surfactant*) (ROSEN, 2004).

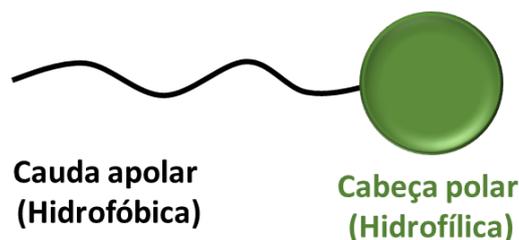


Figura 3: Representação esquemática de uma molécula de surfactante em fase aquosa.

Devido à sua atuação em interfaces, surfactantes são capazes de diminuir significativamente a tensão superficial (γ) da água. Devido a esse efeito, a adição dessa classe de substâncias na água faz com que seja possível formar e estabilizar espumas, e, por isso, são usados como agentes espumantes. A adsorção de surfactantes na interface gás/líquido é um processo termodinamicamente espontâneo, ainda que aspectos cinéticos também estejam envolvidos. A interação entre a parte apolar da molécula e a água não é energeticamente favorável. Com isso as moléculas de surfactante se adsorvem na interface gás/líquido (monocamada) orientadas com a cabeça polar para a solução, enquanto as caudas são voltadas para o ar, o que resulta em uma diminuição da energia livre de superfície, e portanto, da tensão superficial. Desta forma, as moléculas de surfactante que apresentam menor energia coesiva que a água ocupam parte da interface, minimizando a energia (MYERS, 2006; ROSEN, 2004).

A determinação direta da quantidade de surfactante adsorvido por unidade de área na interface (Γ , também chamado de excesso superficial), embora possível, geralmente não é realizada devido à dificuldade de isolar a região interfacial das fases. Em vez disso, Γ pode ser calculado indiretamente, a partir da curva de tensão superficial em função da concentração (de equilíbrio) de surfactante. O excesso superficial pode, portanto, ser calculado a partir de dados de tensão superficial pelo uso da equação de adsorção de Gibbs (Eq. (1)) (ROSEN; KUNJAPPU, 2012):

$$\Gamma = -\frac{1}{2,303RTn} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \log C_{\text{surf}}} \right)_{T,p} \quad (1)$$

Onde $\partial \gamma / (\partial \log C_{\text{surf}})$ é a inclinação da curva da tensão superficial em função do log da concentração de surfactante ($\log C_{\text{surf}}$), R é a constante universal dos gases ideais, T a temperatura (em Kelvin), e n é uma constante que depende do número de espécies adsorvidas na interface e da natureza da cabeça polar do surfactante. Para surfactantes não-iônicos ou um surfactante de carga única na presença de excesso de eletrólito com contra íon monovalente, $n=1$, enquanto $n=2$ para um surfactante de carga única na ausência de eletrólito (está equação é válida a temperatura e pressão constante).

A partir do excesso superficial, a área ocupada por molécula de surfactante na interface (a_s) é calculada a partir da relação (Eq.(2)) (ROSEN; KUNJAPPU, 2012):

$$a_s = \frac{1}{(N_A \Gamma)} \quad (2)$$

onde N_A é o número de Avogadro. A concentração de moléculas de surfactante adsorvido na interface influenciam em muitos processos industriais como detergência, formação de emulsões e formação de espumas (MYERS, 2006; ROSEN, 2004).

Uma pequena adição de surfactante causa uma grande diminuição na tensão superficial. Entretanto, existe um limite para a quantidade de moléculas na superfície, onde mesmo altas concentrações de surfactante praticamente não alteram a tensão superficial. Essa concentração coincide com o início de um novo mecanismo de minimização da energia, que leva à formação de agregados de moléculas do surfactante, chamados de micelas. Em meio polar, o surfactante tem

a cauda voltada para dentro da micela, enquanto em meio apolar voltada para fora. A concentração na qual isto ocorre é conhecida como concentração micelar crítica, CMC (Figura 4). Como após a CMC a concentração de moléculas na interface não aumenta, a CMC é comumente determinada como o ponto em que a tensão superficial atinge seu valor mínimo (RICHTERING, 2001). A CMC depende principalmente da natureza do surfactante e da orientação do mesmo na interface, além das condições do meio, como pH, força iônica. (MYERS, 2006; ROSEN, 2004).

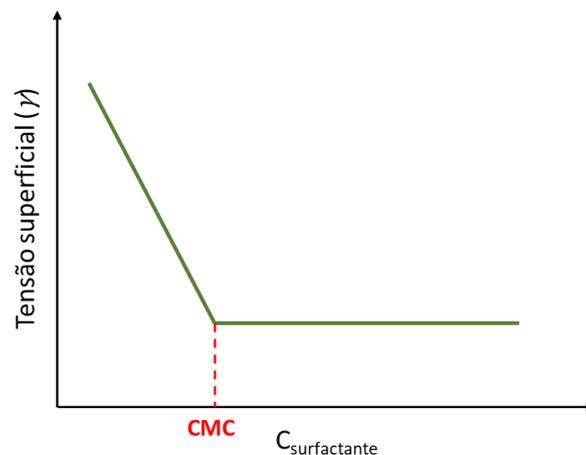


Figura 4: Comportamento característico da tensão superficial de uma solução aquosa em função da concentração de surfactante.

A morfologia das micelas é importante na determinação de várias propriedades das soluções de surfactantes, como sua viscosidade, sua capacidade de solubilizar material insolúvel e comportamento de fases (ROSEN; KUNJAPPU, 2012). O parâmetro de empacotamento crítico (CPP) (Eq. (3)) é um modelo utilizado para a predição da morfologia micelar baseando-se em fatores geométricos (ISRAELACHVILI; MITCHELL; NINHAM, 1976).

$$CPP = \frac{v}{a_0 l_c} \quad (3)$$

O modelo relaciona o volume e o comprimento da cauda hidrofóbica, respectivamente, v e l_c , da molécula do surfactante, com a área efetiva da sua cabeça hidrofílica a_0 . A Figura 5 apresenta os parâmetros geométricos da molécula de surfactante utilizados para obtenção do CPP. Além de micelas

esféricas, surfactantes são capazes de se auto-agregarem em diferentes estruturas, como por exemplo, micelas cilíndricas, cilindros alongados, vesículas e lamelas (Figura 6). Embora não seja exato, o parâmetro de empacotamento crítico oferece uma boa estimativa da geometria dos agregados para determinado sistema. Para $CPP < 1/3$, por exemplo, agregados altamente curvados são esperados, tais como micelas esferas, enquanto para $1/3 < CPP < 1/2$, estruturas cilíndricas são favorecidas. No caso de estruturas lamelares, o CPP deve ser próximo de 1. A estrutura do agregado formado é determinada pelas características químicas e estruturais intrínsecas do surfactante, contudo, parâmetros externos como concentração, temperatura, pH e força iônica podem ser alteradas a fim de se obter a estrutura desejada (CREATTO, 2018).

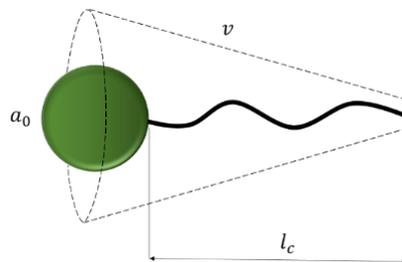


Figura 5: Esquema da representação geométrica do parâmetro de empacotamento.

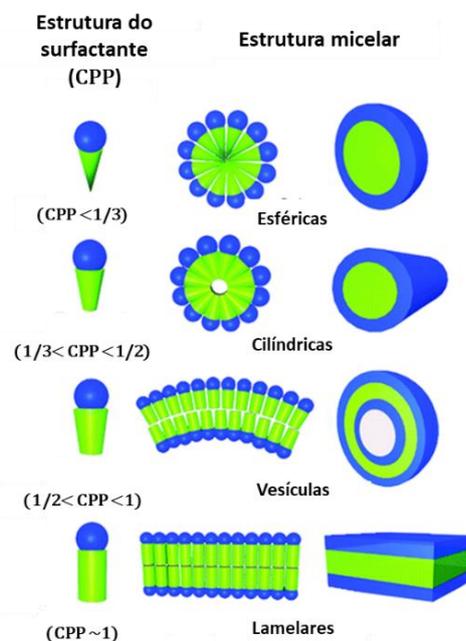


Figura 6: Perspectiva frontal e lateral da morfologia da estrutura micelar com base no parâmetro de empacotamento (CPP). Fonte: Adaptado de (RAMANATHAN et al., 2013).

Os surfactantes podem ser classificados baseados na natureza de suas cabeças polares, e são normalmente classificados em quatro tipos: aniônicos (com carga negativa), catiônicos (com carga positiva), não-iônicos (sem carga) e zwitteriônicos (contendo iguais quantidades de cargas positivas e negativas, gerando uma carga líquida igual a zero). A Tabela 1 apresenta a classificação dos surfactantes e algumas das categorias de moléculas que pertencem a cada um dos tipos.

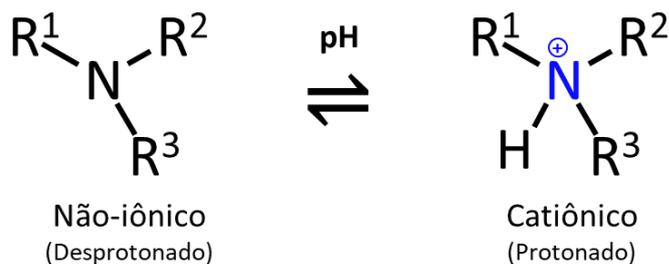
Tabela 1: Classificação e categorias pertencentes a cada classe de surfactante.

| Tipo | Carga da cabeça polar | Categoria |
|---------------|------------------------------|--|
| Aniônico | Negativa | Carboxilatos, sulfonatos, sulfatos e fosfatos (MYERS, 2006) |
| Catiônico | Positiva | Sais de amônio quaternário e óxidos de amina (ROSEN; KUNJAPPU, 2012) |
| Não-iônico | Sem Carga | Álcoois etoxilados ou propoxilado, e glucosídeos (NEGIN; ALI; XIE, 2017) |
| Zwitteriônico | Negativa e positiva | Betaínas, sultaínas e óxidos de amina (ROSEN; KUNJAPPU, 2012) |

2.2.1. Surfactantes responsivos

Os surfactantes que alteram suas propriedades devido a uma alteração química nas moléculas quando aplicado algum estímulo externo como, por exemplo, alteração do pH, pertencem a uma subclasse de surfactantes que são chamados de responsivos (*responsive* ou *switchables*, em inglês). Os surfactantes a base de aminas terciárias são exemplos de surfactantes responsivos que podem apresentar grupos protonados ou desprotonados de acordo o pH do meio (CHEN et al., 2014). Esses surfactantes, como as aminas etoxiladas, são surfactantes iônicos em valores de pH básicos, mas se comportam como catiônicos em valores de pH ácido, devido à protonação da amina (Figura 7 A) (CUI et al., 2016).

(A)



(B)

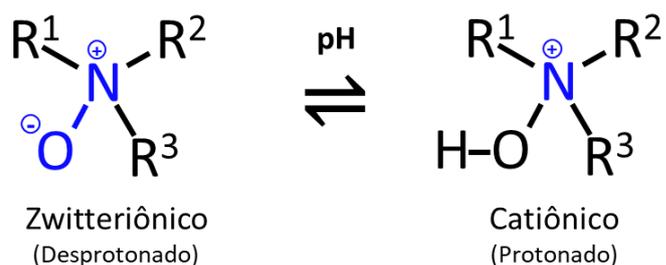


Figura 7: Representação esquemática da alteração química nas moléculas (a) aminas terciárias e (b) óxidos de amina, em função do pH.

Quando o surfactante se comporta como não-iônico (desprotonado), este apresenta baixa solubilidade em água. Enquanto na sua forma catiônica (protonado) sua solubilidade é aprimorada. A presença da carga na cabeça polar (protonado) aumenta a interação do surfactante com a água, aumentando sua solubilidade (ELHAG et al., 2018). Outro exemplo, são os surfactantes do tipo óxidos de amina (zwitteriônicos) que possuem em sua parte polar uma carga positiva permanente e uma carga negativa (Figura 7 B). Em pH fortemente ácido, o oxigênio é protonado e a molécula passa a apresentar somente carga positiva. Deste modo, os óxidos de amina se comportam como surfactantes catiônicos em meio fortemente ácido, enquanto a espécie zwitteriônica é observada em pH mais básicos (FAINERMAN; MOBIUS; MILLER, 2001). Os efeitos da protonação das moléculas de surfactante podem ser observados nas propriedades da espuma. Com o aumento da solubilidade, mais surfactantes estão disponíveis em solução, favorecendo a formação da espuma. Enquanto a repulsão eletrostática entre as moléculas de surfactantes, devido à presença de carga na cabeça polar, aumenta a repulsão entre os filmes finos, favorecendo a estabilidade da espuma (MYERS, 2006).

2.2.2. Misturas de Surfactantes

Na maioria das aplicações práticas dos surfactantes, são usadas misturas a fim de melhorar as propriedades das formulações. Na maioria dos casos, o que se busca são interações intermoleculares sinérgicas entre dois surfactantes diferentes, onde as propriedades da mistura são melhores do que seus constituintes separados. Por exemplo, um óxido de amina de cadeia longa é frequentemente adicionado a uma formulação baseada em um surfactante aniônico devido às propriedades espumantes da mistura serem melhores do que as dos seus componentes por si só (ROSEN; KUNJAPPU, 2012).

A investigação, em termos quantitativos, do sinergismo é feita através da medida (indireta) das interações intermoleculares entre os dois surfactantes. As interações intermoleculares entre dois surfactantes diferentes adsorvidos nas interfaces são medidas por um parâmetro de interação, β , que indica a natureza e a força dessas interações. O valor do parâmetro β está relacionado à mudança de energia livre ao se misturar os dois surfactantes (4) (ROSEN; KUNJAPPU, 2012):

$$\Delta G_{\text{mix}} = \beta X_1(1 - X_1)RT \quad (4)$$

onde X_1 é a fração molar do surfactante 1 adsorvido na interface, e $(1 - X_1)$ é a fração molar do surfactante 2.

Na teoria das soluções regulares (RUBINGH, 1979), β está relacionado a interações moleculares na micela mista, dado por:

$$\beta = N_A \frac{(W_{11} + W_{22} - 2W_{12})}{RT} \quad (5)$$

onde W_{12} é a energia de interação molecular entre os surfactantes 1 e 2, W_{11} é a energia de interação molecular entre dois surfactantes 1, antes da adição do segundo, W_{22} é a energia de interação molecular entre dois surfactantes 2 antes de se misturar com o primeiro, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta. O parâmetro W é negativo para interações atrativas, e positivo para interações repulsivas. Assim, a obtenção de um valor negativo para β indica que, após a mistura, os dois surfactantes apresentam uma maior atração ou menor

repulsão do que antes da mistura, enquanto, um valor positivo para β indica menor atração ou maior repulsão. Valores próximos de zero indicam pouca ou nenhuma mudança nas interações intermoleculares, sugerindo que o sistema se comporta como uma mistura ideal (ROSEN; KUNJAPPU, 2012).

Uma das propriedades fundamentais das misturas sinérgicas de surfactantes é a maior eficiência na formação de monocamadas mistas nas interfaces. O parâmetro de interação molecular para a formação de monocamada mista (β^σ) por dois surfactantes diferentes em uma interface pode ser avaliado usando as Equações (6) e (7), que são baseadas na aplicação da teoria da solução não ideal à termodinâmica do sistema (ROSEN; HUA, 1982):

$$\frac{X_1^2 \ln(\alpha C_{12}/(X_1 C_1^0))}{(1 - X_1)^2 \ln[(1 - \alpha)C_{12}/((1 - X_1)C_2^0)]} = 1 \quad (6)$$

$$\beta^\sigma = \frac{\ln(\alpha C_{12}/X_1 C_1^0)}{(1 - X_1)^2} \quad (7)$$

onde α é a fração molar do surfactante 1 em relação ao total de moléculas de surfactante no sistema, $(1 - \alpha)$ é a fração molar do surfactante 2, X_1 é a fração molar do surfactante 1 em relação ao total de moléculas de surfactante na monocamada mista (interface); C_1^0 , C_2^0 e C_{12} são as concentrações molares das soluções de surfactantes 1, 2 e sua mistura, respectivamente, necessárias para produzir um determinado valor de tensão superficial, e β^σ é o parâmetro de interação na interface.

Para a determinação experimental de β^σ , as curvas de tensão superficial em função da concentração de surfactantes para cada um dos surfactantes individuais no sistema e pelo menos uma mistura em um valor fixo de α devem ser determinadas (Figura 8) (ROSEN; KUNJAPPU, 2012).

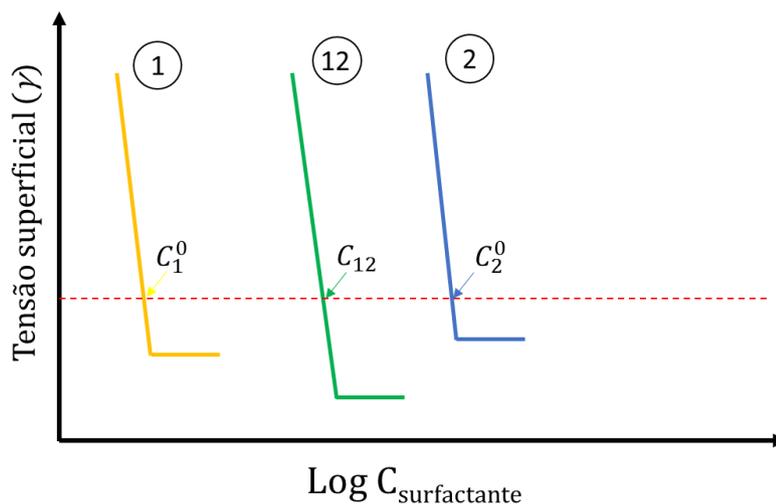


Figura 8: Esquema da avaliação experimental de β^σ . (1), Surfactante 1; (2), surfactante 2; (12) mistura do surfactantes 1 e 2 em uma fração molar (α) fixa. A linha vermelha trasejada indica as concentrações molares necessárias para produzir um determinado valor de tensão superficial. Adaptado de (ROSEN; KUNJAPPU, 2012).

Para obter valores de parâmetros β^σ válidos, ou seja, valores que não mudam significativamente com a mudança na proporção dos surfactantes na mistura, as seguintes condições devem ser atendidas (ROSEN; KUNJAPPU, 2012):

1. Os dois surfactantes devem ser molecularmente homogêneos e isentos de impurezas que sejam interfacialmente ativas.

2. Como as equações (6) e (7) negligenciam os efeitos do contra íon, todas as soluções contendo surfactantes iônicos devem ter a mesma força iônica total, com um excesso de quaisquer contra íons.

3. Uma vez que a derivação das equações é baseada na suposição de que as monocamadas podem ser consideradas como contendo apenas surfactantes, essas estruturas são consideradas sem moléculas de água livres. Isso é razoável quando as moléculas de surfactante estão tão compactadas (por exemplo, em sua concentração máxima de excesso de superfície) que toda a água presente pode ser considerada ligada aos grupos hidrofílicos. Por causa disso, é aconselhável que a determinação de β^σ seja realizada usando valores de C_1^0 , C_2^0 e C_{12} obtidos dos gráficos de log da concentração de surfactantes em um valor de γ onde as inclinações sejam todas lineares ou quase, e preferencialmente em um valor γ o mais baixo possível.

Como a equação (6) contém o termo $((X_1)^2/(1 - X_1)^2)$, que muda rapidamente em valor quando X se aproxima de 1 ou 0, é aconselhável usar para

as misturas de surfactantes valores de α que produzam valores de X_1 entre 0,2 e 0,8. Quando o valor está além desses limites, pequenos erros experimentais podem causar grandes erros no cálculo de X_1 , conseqüentemente com grandes desvios no valor de β^σ (ROSEN; KUNJAPPU, 2012).

2.3. Formação e estabilidade de espuma

Espumas são dispersões de bolhas de gás em matrizes líquidas ou sólidas (LANGEVIN, 2017). Quando o gás é disperso em matrizes líquidas, na presença de substâncias interfacialmente ativas, as espumas são caracterizada por: bolhas; filmes finos de líquido (também chamados de filmes finos) separando as bolhas; bordas de Plateau, que são as conexões de três filmes finos; e os nós que conectam quatro bordas de Plateau (Figura 9) (AMANI et al., 2022).

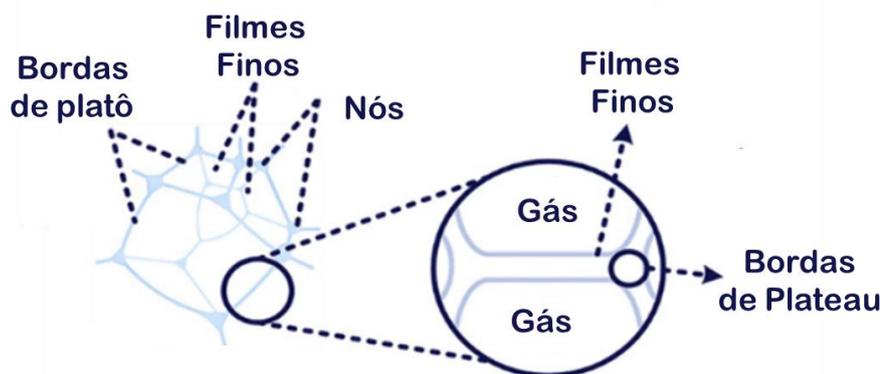


Figura 9: Esquema da estrutura geral de uma espuma em matriz líquida formada na presença de surfactante. Fonte: Adaptado de (ZHOU; RANJITH; WANNIARACHCHI, 2020).

Devido à grande diferença de densidade entre o gás e a fase líquida e a ação da gravidade, juntamente com a sucção capilar, o líquido escoar rapidamente, e são obtidas espumas secas. A fração de gás ou líquido no sistema desempenha um papel fundamental na determinação da estrutura da espuma. A fração de volume de líquido na espuma, φ , pode variar de menos de 1% (espuma seca) a mais de 10% (espuma úmida) (Figura 10). Em baixas frações de líquido, as bolhas são deformadas em poliedros com faces quase planas nas lamelas e faces curvas nas bordas. Quando a fração de líquido é maior que um valor crítico ($\varphi_c \sim 35\%$), as bolhas são esféricas e se movem independentemente; neste caso, o gás está disperso no líquido (*bubbly liquid*) e o sistema não é caracterizado como uma espuma (AMANI et al., 2022; LANGEVIN, 2017).

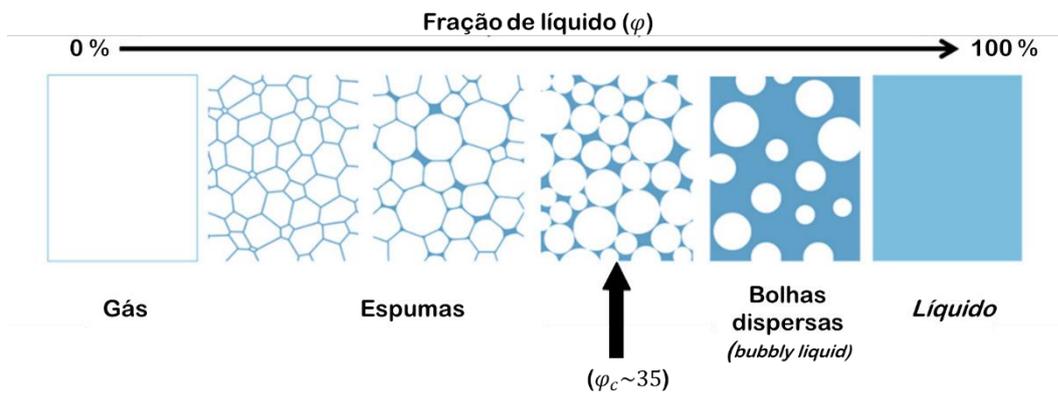


Figura 10: Esquema dos aspectos da espuma para diferentes frações de volume de líquido φ .
 Fonte: Adaptado de (LANGEVIN, 2017)

As espumas líquidas são termodinamicamente instáveis. A causa da instabilidade termodinâmica é o aumento da área interfacial (ΔA) quando as bolhas são geradas em relação à completa separação entre as fases líquida e gasosa. Como a γ é sempre positiva, um aumento de área ($\Delta A > 0$) leva a um aumento da energia livre de Gibbs (ΔG), o que significa que o processo não é espontâneo ($\Delta G > 0$) (Eq. (8)) (ROSEN, 2004). Nas espumas, a tendência termodinâmica é reduzir a área interfacial até a separação total das fases para minimizar ΔG (MYERS, 2006).

$$\Delta G = \gamma \Delta A \quad (8)$$

Os surfactantes são capazes de reduzir a quantidade de energia necessária para a criação de bolhas, tornando possível a formação da espuma. Ao formar uma monocamada dessas moléculas adsorvidas na superfície, há uma redução de ΔG devido à redução da tensão superficial entre o filme líquido da espuma e o gás presente na bolha (AMANI et al., 2022; ROSEN, 2004).

As principais propriedades usadas para avaliar o comportamento das espumas são espumabilidade e estabilidade. A espumabilidade está relacionada com a capacidade de formar espuma em uma dada condição, enquanto a estabilidade está relacionada à variação do volume de espuma gerado em função do tempo. A meia vida da espuma ($t_{1/2}$) é o principal parâmetro quantitativo utilizado na caracterização da estabilidade, e representa o tempo necessário para a espuma atingir metade do seu volume inicial (MYERS, 1999; ABBOTT, 2015).

Os surfactantes além de reduzirem a tensão superficial vão conferir estabilidade às espumas através do efeito Gibbs-Marangoni. Esse efeito, também conhecido como efeito Marangoni, é definido como a transferência de massa de fluido entre duas regiões do filme líquido devido ao gradiente de tensão superficial (Figura 11). Uma força elástica existente no filme líquido permite que o mesmo se autorregene, mantendo a alta concentração de surfactante na interface e assim contribuindo para a estabilidade da espuma. Quando a superfície da bolha se expande, a concentração do surfactante na interface diminui devido ao aumento da área superficial, resultando em um filme líquido mais fino. A tensão superficial aumenta com a redução da concentração de surfactante, e assim, essa tensão superficial mais alta causa contração da superfície para diminuir a energia. Essa contração da superfície cria um fluxo da solução próxima ao filme da região de baixa tensão na direção da região com maior tensão. Com isto, este fluxo de líquido fornece a resistência contra o afinamento do filme líquido. Em outras palavras, o efeito Gibbs-Marangoni aumenta a estabilidade da espuma devido ao gradiente de tensão superficial. Este efeito também é referido como elasticidade superficial (AFIFI et al., 2021; RENARDY; RENARDY, 2003).

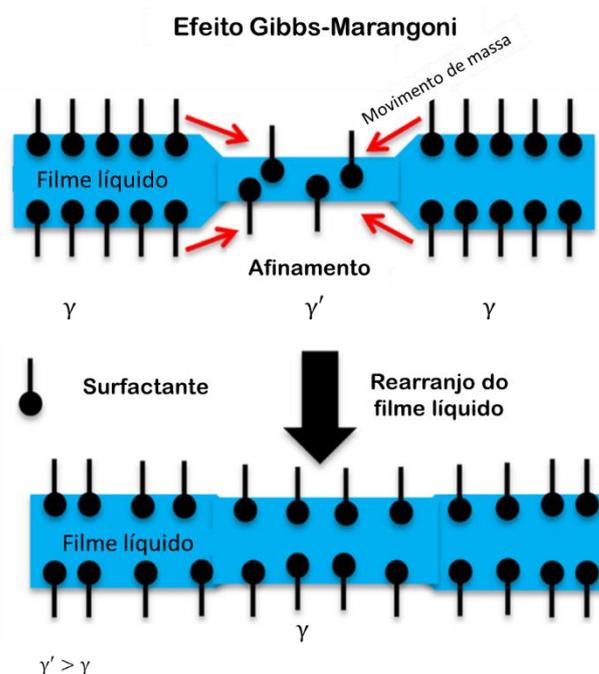


Figura 11: Esquema do efeito Gibbs-Marangoni. Fonte: Adaptado de (AFIFI et al., 2021).

A presença de surfactante também contribui a aumentar a pressão de disjunção do sistema (II), impedindo o afinamento imediato do filme graças às forças de repulsão que existem entre as duas monocamadas de surfactantes

paralelas (MYERS, 1999; SUN et al., 2019a). A pressão de disjunção (Π) é o somatório de todas as forças que atuam entre as monocamadas adjacentes e está relacionada à diferença entre as forças atrativas e repulsivas. Os três componentes primários da pressão de disjunção são as forças de Van der Waals, repulsão da dupla camada elétrica e forças estéricas ou de hidratação repulsivas de curto alcance. A equação 9 descreve essa relação de equilíbrio entre as forças (ABBOTT, 2020):

$$\Pi = \Pi_{DCE} + \Pi_{Sr} - \Pi_{vdW} \quad (9)$$

Onde, Π_{DCE} são as forças repulsivas causadas pela dupla camada elétrica (DCE) existente em surfactantes iônicos, Π_{Sr} são as repulsões estéricas causadas especialmente por grupos polares volumosos. Ambos os efeitos contribuem para a estabilidade do filme, e se opõem às forças atrativas de Van der Waals (Π_{vdW}) que tendem a afinar o filme, desestabilizando a espuma. Quando Π atinge valores negativos, o filme colapsa (ABBOTT, 2020; BEHERA et al., 2014).

A repulsão eletrostática é a principal força estabilizadora para os filmes finos. Desta forma, os surfactantes iônicos apresentam uma maior contribuição para a formação e estabilização da espuma, devido à presença da dupla camada elétrica na interface que pode interagir de forma repulsiva com a interface oposta, aumentando a pressão de disjunção. Um efeito estabilizador adicional pode ser obtido devido à hidratação do grupo iônico do surfactante, que contribui para as repulsões estéricas. Por outro lado, os surfactantes não-iônicos geralmente produzem menos espuma inicial e espumas menos estáveis comparado aos surfactantes iônicos. Em adicional, surfactantes não-iônicos etoxilados de alta massa molar devem, pela natureza de seu mecanismo de solvatação, apresentar maiores áreas de superfície por molécula, o que dificulta as moléculas adsorvidas a interagir lateralmente em um grau significativo, resultando em uma menor elasticidade interfacial. Além disso, os grupos não-iônicos volumosos e altamente solvatados geralmente apresentam baixa taxa de difusão do surfactante em solução e uma menor capacidade de autorregenerar o filme líquido, reduzindo o efeito Gibbs-Marangoni (MYERS, 2006).

2.4. Métodos de formação de espuma

Todas as técnicas de formação de espumas líquidas têm um aspecto em comum: a geração de bolhas dentro de um líquido. Isto implica na criação de interfaces gás/líquido que, por sua vez, requer trabalho sendo feito no sistema. Para tensões superficiais e tamanhos de bolhas típicos, isso é diversas ordens de grandeza maior que a energia térmica (kT), e como dito, decorre que a formação de bolhas não é um processo espontâneo, sendo necessário adicionar uma quantidade de energia ao sistema para criar a espuma. O que distingue as diferentes técnicas de formação de espuma é como exatamente se escolhe colocar essa energia. Isso pode ser feito por meios físicos, químicos ou até mesmo biológicos. Os meios físicos incluem ação mecânica (injeção de gás, agitação, etc.) ou transições de fase (ebulição, cavitação, etc.). As técnicas químicas criam bolhas por uma reação química de liberação de gás, enquanto a abordagem biológica mais comum depende das espécies geradoras de gás, como a levedura (DRENCKHAN; SAINT-JALMES, 2015).

As diferentes técnicas levam à espuma final em processos de uma ou duas etapas. Em um processo de uma etapa, o mecanismo que gera as bolhas leva diretamente à espuma final com uma fração de gás bem definida. Nesse caso, as bolhas soltas são geradas no líquido, e então são compactadas para gerar a espuma final, como por exemplo injeção de gás. Apenas algumas técnicas de formação de espuma permitem isso. Nos processos de duas etapas, o mecanismo de borbulhamento inicial cria uma espuma grossa contendo bolhas grandes, que são então quebradas em bolhas menores para criar a espuma final, como por exemplo agitação mecânica (DRENCKHAN; SAINT-JALMES, 2015). A seguir são detalhadas as duas técnicas de formação de espumas que foram aplicadas neste trabalho.

2.4.1.1. Agitação mecânica

Uma das técnicas mais simples para espumar uma solução consiste em agitar um recipiente fechado e parcialmente preenchido com a solução de surfactante. Se isso for feito de maneira controlada, o recipiente é agitado em frequência, amplitude e duração controladas a fim de se obter espumas reprodutíveis. A espumabilidade da solução é então determinada pela quantidade (volume) de espuma criada, e o tamanho das bolhas também pode ser monitorado em função dos parâmetros de agitação. Isso é muitas vezes referido como o “teste

de Bartsch”. A agitação é realizada por uma inversão controlada do recipiente em frequência controlada (e variável). É importante salientar que essa agitação também pode ser feita à mão, e isso geralmente fornece uma estimativa boa e barata (devido a agilidade do teste) da espumabilidade de diferentes formulações (DRENCKHAN; SAINT-JALMES, 2015).

2.4.1.2. Injeção de gás

O processo de borbulhar gás em um líquido estacionário é de grande importância em vários processos industriais, sendo os exemplos mais comuns os reatores de coluna de bolhas. Na maioria das aplicações, o borbulhamento ocorre através de uma placa perfurada (distribuição regular de orifícios de tamanhos iguais) ou através de um disco poroso (disposição irregular de orifícios de seção transversal irregular, mas tipicamente com tamanho característico). Para muitos propósitos é desejável conduzir a placa porosa em um modo de borbulhamento lento para manter a monodispersidade das bolhas (DRENCKHAN; SAINT-JALMES, 2015). Na formação de espuma via injeção de gás em disco poroso, os tamanhos das bolhas nos sistemas são determinados principalmente pelo fluxo de ar e pelo tamanho dos poros utilizados para sua incorporação. Assim, a formação de espuma pode ser controlada por esses dois fatores (DENKOV; TCHOLAKOVA; POLITOVA-BRINKOVA, 2020).

2.5. Mecanismos de destruição da espuma

Apesar da sua instabilidade intrínseca, as espumas podem ser estabilizadas por mecanismos cinéticos, resultante da desaceleração dos mecanismos de destruição da espuma. O entendimento dos mecanismos que fazem com que as espumas colapsem mais rápido ou devagar são importantes para a obtenção de espumas estáveis. Os principais mecanismos de desestabilização das espumas são: drenagem, envelhecimento de Ostwald e, por fim, a coalescência das bolhas (MYERS, 1999).

2.5.1. Drenagem

A drenagem de líquido, que desempenha um papel dominante no processo inicial de desestabilização da espuma, refere-se ao fluxo de líquido através da espuma impulsionado pela gravidade e pressão capilar. Mais especificamente, a

força gravitacional resulta na drenagem do líquido nas bordas de Plateau, enquanto a pressão capilar drena o líquido dos filmes finos para bordas de Plateau (ZHOU; RANJITH; WANNIARACHCHI, 2020). O efeito da gravidade faz com que o líquido se mova de cima para baixo tornando a espuma cada vez mais seca e com isso mais instável. Entretanto, quando a espuma é suficientemente estável, a força gravitacional é equilibrada por um gradiente de pressão vertical no líquido levando a um perfil vertical da fração líquida (Figura 12) (AFIFI et al., 2021). A gravidade além de afetar a estabilidade da espuma, também afeta sua formação e evolução ao causar fluxo de líquido das camadas superiores para as inferiores.

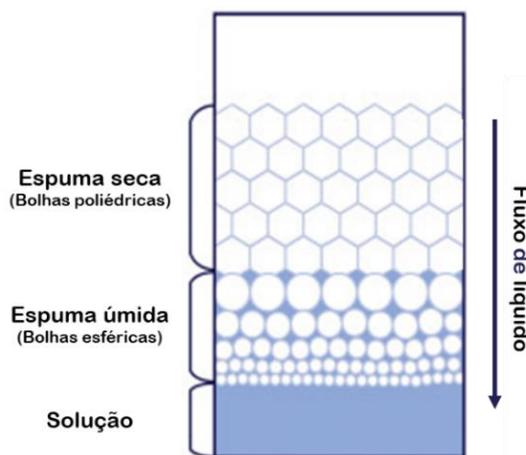


Figura 12: Esquema da drenagem da espuma. Fonte: Adaptado de (ZHOU; RANJITH; WANNIARACHCHI, 2020).

No processo de drenagem da espuma, a fração líquida da espuma pode afetar a taxa de difusão do gás. A redução da fração líquida conseqüentemente diminui a espessura do filme fino o que favorece transferência do gás entre as bolhas. O aumento do tamanho das bolhas altera a distribuição de moléculas de surfactante nas superfícies do filme fino.

2.5.1.1. Drenagem capilar

O efeito da drenagem capilar, também conhecido como sucção capilar, está relacionado com a diferença de pressão entre as bordas de Plateau. Essa diferença de pressão existente na interface curva, devido à tensão superficial ou interfacial da solução, é dada pela equação de Laplace (10) (ROSEN; KUNJAPPU, 2012):

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (10)$$

onde r_1 e r_2 são os raios de curvatura da interface. Como a curvatura nos filmes finos é maior nas bordas do Plateau, há uma pressão maior na interface nessas regiões do que em outras partes da espuma. Uma vez que a pressão do gás dentro de uma bolha individual é a mesma em todos os lugares, a pressão do líquido dentro do filme fino na borda de Plateau (maior curvatura) deve ser menor do que nas regiões mais “planas” do filme interfacial adjacentes. Esta diferença de pressão gera um fluxo de líquido em direção às bordas de Plateau, e conseqüentemente o afinamento do filme interfacial (ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Deste ponto de vista, reduzir a fase líquida pode causar instabilidade da espuma, devido à difusão do gás através dos filmes finos (AFIFI et al., 2021).

2.5.2. Envelhecimento de Ostwald

O envelhecimento de Ostwald (em espumas, também chamado de *coarsening*) altera a distribuição dos tamanhos das bolhas nas espumas pela transferência do gás das bolhas menores para as maiores através das lamelas. As bolhas de gás na estrutura da espuma não apresentam um tamanho uniforme em sua formação, e com isso a diferença da pressão interna (ΔP) varia em cada bolha de acordo com seu raio (r), conforme a equação de Laplace (Eq. (11)) (ROSEN; KUNJAPPU, 2012):

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (11)$$

A pressão interna de uma bolha é inversamente proporcional a seu raio, ou seja, a pressão dentro de uma bolha pequena é maior que em uma bolha grande. A diferença de pressão faz com que o gás se difunda das bolhas menores para as maiores. Esse processo ocorre através de eventos locais sutis em que as bolhas menores diminuem com o tempo enquanto as bolhas maiores crescem, enquanto o tamanho médio das bolhas aumenta gradativamente (Figura 13) (DENKOV; TCHOLAKOVA; POLITOVA-BRINKOVA, 2020).

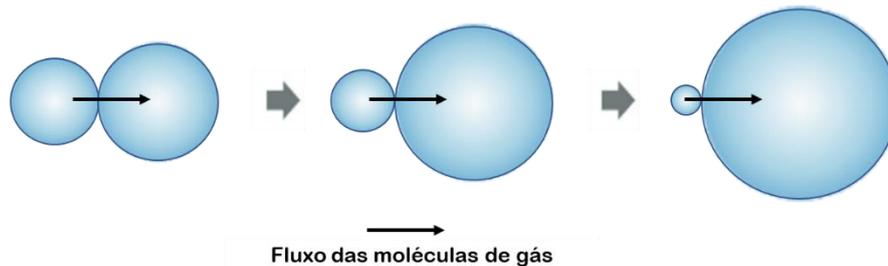


Figura 13: Esquema do mecanismo de envelhecimento de Ostwald entre duas bolhas de diferente diâmetro.

Os mecanismos de envelhecimento de Ostwald e de drenagem da espuma estão relacionados, porque a taxa de envelhecimento de Ostwald é aproximadamente proporcional à área dos filmes finos entre as bolhas vizinhas (que aumenta com a drenagem). Por outro lado, o envelhecimento de Ostwald pode alterar a estrutura da espuma de, inicialmente, pequenas bolhas esféricas para bolhas grandes e poliédricas. Essa mudança para bolhas poliédricas aumenta as curvaturas nas bordas de Plateau, que aumentam as forças que causam drenagem nessas bordas e, assim, o amadurecimento das bolhas aumenta a drenagem (DENKOV; TCHOLAKOVA; POLITOVA-BRINKOVA, 2020).

2.5.3. Coalescência

Além do envelhecimento de Ostwald e da drenagem, a coalescência das bolhas, ou seja, a ruptura de dois filmes finos vizinhos (Figura 14), também é um processo essencial que induz a instabilidade da espuma. A espessura do filme é um parâmetro importante que determina o processo de coalescência e está intimamente relacionado às condições de força nos filmes. Como dito anteriormente, a drenagem da espuma desempenha um papel dominante no processo inicial na estabilidade da espuma, e o afinamento do filme ocorre devido à perda de líquido (ZHOU; RANJITH; WANNIARACHCHI, 2020). No entanto, quando a fração líquida na espuma é tão limitada que as bolhas não podem se rearranjar o filme líquido das espumas é rompido (*bursting*), levando então avalanches de coalescência. Porém, esse efeito de afinamento do filme é retardado pela existência de uma força contrária chamada pressão de disjunção (RIO; BIANCE, 2014; ZHOU; RANJITH; WANNIARACHCHI, 2020). Comparado aos processos anteriores, o mecanismo de coalescência ainda é pouco compreendido devido à dificuldade de desacoplá-lo dos demais (ZHOU; RANJITH; WANNIARACHCHI, 2020).

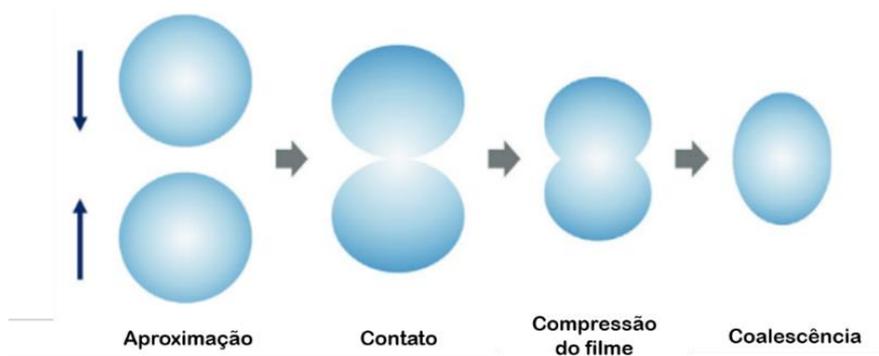


Figura 14: Esquema da coalescência entre duas bolhas. Fonte: Adaptado de (ZHOU; RANJITH; WANNIARACHCHI, 2020).

2.5.4. Fatores que afetam a estabilidade das espumas

Diversos parâmetros são capazes de retardar os mecanismos de destruição das espumas. Por exemplo, a difusão de gás atua no envelhecimento de Ostwald e, conseqüentemente na coalescência, enquanto a temperatura atua na drenagem. Alguns desses parâmetros serão discutidos a seguir.

2.5.4.1. Natureza química da fase gasosa

Quanto maior a taxa de difusão do gás de uma bolha para outra, maior é a taxa de envelhecimento de Ostwald, resultando em uma espuma mais instável. O efeito da taxa de difusão do gás na estabilidade da espuma é incorporado em dois aspectos. Primeiro, o gás dentro da bolha é parcialmente dissolvido no filme líquido. Em segundo, quanto maior for o coeficiente de permeabilidade da interface gás/líquido, mais facilmente o gás será capaz de se espalhar por todo o filme (AFIFI et al., 2021).

No primeiro aspecto, o tipo de gás vai exercer influência direta na sua solubilidade na fase aquosa do filme. Por exemplo, comparada à espuma formada com N_2 , a espuma formada com CO_2 é menos estável. Isso se dá devido à maior solubilidade do CO_2 na fase líquida. Essa propriedade é descrita pela Lei de Henry, na qual a solubilidade de um gás em água depende da pressão parcial do gás exercida sobre o líquido e de sua constante de Henry (K_H), onde quanto maior K_H maior será a solubilidade do gás (SCHMITZ, 2017). A Tabela 2 mostra os valores das constantes de Henry, em água, para os principais gases utilizados na formação de espuma, em especial em técnicas de EOR.

Tabela 2: Constante de Henry para gases dissolvidos em água, a 20° C. Fonte: SILVA, et al. (2017)

| Gás | Constante de Henry ($10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) |
|--------------------|---|
| Dióxido de Carbono | 230 |
| Oxigênio | 13 |
| Nitrogênio | 7 |

Em relação ao segundo aspecto, o coeficiente de permeabilidade depende da resistência à transferência de gás entre as duas interfaces e do líquido entre elas. Os estudos indicam que esta transferência de gás ocorre pela difusão das moléculas gasosas entre as moléculas de surfactante na interface dos filmes finos. Espera-se, portanto, que um maior excesso superficial forneça uma barreira física, reduzindo a taxa de difusão do gás entre as bolhas (ROSEN; KUNJAPPU, 2012).

2.5.4.2. Salinidade

A estabilidade da espuma é afetada pelo percentual de sais dissolvidos na fase aquosa. A presença de sais reduz a repulsão eletrostática, diminuindo o valor da pressão de disjunção do sistema e influenciando no termo Π_{DCE} (Eq. (9), o qual é inversamente proporcional à força iônica do meio ($\sum_{i=1}^n z_i^2 c_i$, onde z_i é a carga do íon e c_i é a sua concentração) (BEHERA et al., 2014; VARADE; GHOSH, 2017, 2019). A redução da repulsão das duplas camadas devido ao aumento da salinidade, promove a drenagem no filme líquido. Portanto, em geral, o aumento da salinidade em níveis mais altos, reduz a estabilidade da espuma. Em contraste, a estabilidade da espuma pode aumentar em baixa salinidade, devido ao fato de os sais diminuírem a repulsão entra as cabeças iônicas, aumentando o empacotamento do surfactante tanto na superfície como no *bulk*.

2.5.4.3. Temperatura

O comportamento da espuma é diretamente influenciado pelas mudanças de temperatura devido a sua influência no movimento browniano, CMC e viscosidade (KAPETAS et al., 2016; WANG et al., 2017). Em geral, o aumento da temperatura deixa a espuma mais instável. Adicionalmente, à medida que a temperatura aumenta, aumenta a pressão de vapor, fazendo com que as bolhas de espuma colapsem rapidamente e liberem o gás. Além disso, em altas temperaturas, as espumas são desestabilizadas pela drenagem mais rápida devido a redução da viscosidade da fase aquosa e também pela redução da

elasticidade da superfície (DA et al., 2018b; KAPETAS et al., 2016). Como resultado, a estabilidade da espuma diminui (AFIFI et al., 2021). Contudo a sensibilidade à temperatura pode variar dependendo dos diferentes tipos de surfactantes usados como agentes espumantes (WANG et al., 2017).

2.5.4.4. Tamanho e distribuição das bolhas

A textura da espuma, ou seja, o tamanho e a distribuição das bolhas, ajudam a descrever a estabilidade da espuma. Em geral, espumas mais estáveis têm bolhas menores e esféricas, enquanto espumas instáveis apresentam bolhas maiores e poliédricas. Entretanto, a estabilidade da espuma não depende tanto do tamanho dessas bolhas, embora possa haver um tamanho ideal para um determinado tipo de espuma, e sim da homogeneidade da sua estrutura, visto que a diferença entre os tamanhos de bolhas aumenta a taxa do envelhecimento de Ostwald. Portanto, se as bolhas formadas na espuma tiverem uma distribuição mais uniforme, forma-se uma espuma mais estável (AFIFI et al., 2021).

2.5.4.5. Concentração de surfactante

As propriedades das espumas também sofrem influência tanto da velocidade de difusão quanto da concentração do surfactante. A difusão dinâmica das moléculas de surfactante em solução é o processo mais importante durante a formação de espuma. A concentração de surfactante desempenha um papel fundamental na determinação do volume inicial de espuma, sendo que uma maior concentração de surfactante em solução aumenta a quantidade de moléculas de surfactantes disponíveis a serem deslocadas para a interface quando a espuma for criada. A maior adsorção de surfactantes na interface resulta em uma baixa taxa de diluição do filme e da drenagem do líquido (YEKEEN et al., 2017). Porém, a estabilidade da espuma aumenta com o aumento da concentração de surfactante até um certo limite, acima do qual a estabilidade da espuma não é melhorada, mesmo que a concentração de surfactante seja aumentada. A taxa de colapso da espuma pode aumentar com o aumento da concentração de surfactante, devido à diminuição da elasticidade superficial (AFIFI et al., 2021; VARADE; GHOSH, 2020). Em resumo, a concentração ideal de surfactante para uma melhor estabilidade da espuma está acima da CMC, entretanto aumentar a concentração de surfactante acima dessa condição ideal, pode diminuir ou manter a estabilidade máxima da espuma (YEKEEN et al., 2017).

2.5.4.6. Pressão

O efeito da pressão na estabilidade da espuma está relacionado com a difusão do gás e a resistência dos filmes finos (AFIFI et al., 2021; ZHANG et al., 2019). À medida que a pressão aumenta, tanto a densidade do gás quanto o empacotamento das moléculas de surfactantes na interface gás/líquido também aumentam, e com isso, a capacidade do gás de se mover entre os filmes finos é reduzida. Por conseguinte, o envelhecimento de Ostwald e a coalescência são retardados, melhorando assim a estabilidade da espuma. Ademais, à medida que a pressão aumenta o tamanho das bolhas de gás torna-se menor, e o aumento da densidade e da viscosidade de ambas as fases reduz a drenagem, contribuindo para estabilidade da espuma.

3. Efeito do pH nas propriedades das formulações de Ethomeen C12 para a formação de espumas

3.1. Motivação

Os surfactantes responsivos ao pH à base de amina etoxilada são agentes espumantes eficazes que também são solúveis em CO₂. Esses surfactantes são adequados para aplicações em reservatórios carbonáticos, devido à sua capacidade de assumir forma catiônica quando protonados, resultando em baixa adsorção na superfície da rocha sob a condição de pH apropriada (LE et al., 2021). Além disso, no estado catiônico o surfactante se torna mais hidrofílico, elevando o ponto de nevoa para valores acima de 120 °C (CHEN et al., 2012). Deste modo, as aminas etoxiladas responsivas ao pH combinam a solubilidade dos surfactantes iônicos em salmoura com alta solubilidade em CO₂ dos surfactantes não-iônicos, enquanto proporcionam geração de espuma a 120 °C com adsorção mínima em rochas carbonáticas.

Sun *et al.* (2019a) revisaram o uso de surfactantes responsivos ao pH para estabilizar espumas de CO₂ e apontaram que o Ethomeen C12 superou os surfactantes semelhantes. Após a injeção de C12 nas fases de CO₂ e salmoura, formaram-se espumas de CO₂ em meio poroso, atingindo qualidades de espuma de até 95% de CO₂. No entanto, o aumento do pH resultante da dissolução do carbonato de cálcio (simulando a rocha carbonática) impediu a protonação e a solvatação do surfactante, reduzindo sua solubilidade. Outra alternativa, o Ethomeen T13 (tris(2-hidroxietil)-N-seboalquil-1,3-diaminopropano), que apresenta um segundo grupo de amina etoxilada, foi proposto para gerar espumas estáveis em uma faixa de pH estendida (pH < 7,0) (ELHAG et al., 2014). No entanto, comparado ao Ethomeen C12, o Ethomeen T13 foi menos solúvel em CO₂ e menos eficaz na redução da tensão interfacial (ELHAG et al., 2018; SUN et al., 2019a), o que poderia dificultar sua aplicação. Elhag et al. (2018) usaram Duomeen TTM (N,N,N' trimetil-N'-sebo-1,3-diaminopropano) como agente espumante, que contém grupos metil ao invés de grupos etoxilados, mas é capaz de formar micelas gigantes que levam a soluções viscoelásticas. Consequentemente, as espumas formadas a 120 °C e alta salinidade (22% de sólidos totais dissolvidos - TDS) foram muito mais estáveis do que aquelas

geradas por soluções de surfactantes não viscoelásticos (por exemplo, Ethomeen C12 e T13), devido à alta viscosidade da fase aquosa produzida pela presença de micelas gigantes. No entanto, a formação das micelas gigantes só foi observada em alta salinidade e em concentrações de surfactante acima de 1 %m/m, o que pode inviabilizar economicamente seu uso em aplicações de EOR. Diferentemente dos surfactantes à base de aminas e diaminas, a triamina ODPTA (o octadecil dipropileno triamina) pode se transformar em um surfactante catiônico ou aniônico, dependendo da concentração de CO₂ (LI et al., 2017). No entanto, pode não ser adequado para reservatórios carbonáticos, pois os surfactantes aniônicos tendem a adsorver fortemente em rochas carregadas positivamente devido a forças eletrostáticas, desestabilizando a espuma e levando a perdas econômicas (GANDOMKAR; KHARRAT, 2013; MA et al., 2013).

A adsorção de surfactante nas rochas dos reservatórios afeta negativamente o controle da mobilidade da espuma, uma vez que a formação e estabilidade da mesma diminui com a concentração de surfactante na solução aquosa. Nesses casos, deve-se injetar surfactantes extras para compensar a adsorção na rocha, o que resulta em aumento de custo do processo (CUI et al., 2015). O Ethomeen C12 apresentou uma baixa adsorção de 0,47 mg·m² em carbonato puro, mas aumentou sua adsorção para 2,21 mg·m² em carbonato natural. Esse aumento é justificado pela quantidade significativa de impurezas carregadas negativamente existente nos minerais naturais de carbonato (CUI et al., 2015). Entretanto, as interações com essas impurezas podem ser reduzidas pela presença de sais com cátions multivalentes, devido à competição nos sítios de ligação negativos. Em outro estudo Da et al., (2018a) comparou a adsorção do Ethomeen C12 com um surfactante zwitteriônico (cetil betaína). A 120 °C, a adsorção da betaína em dolomita foi de ~1,38 mg m² em comparação ao Ethomeen C12 que foi ~0,9 mg·m² a 80 °C, também em dolomita. Uma possível explicação para essa maior adsorção da betaína é que esse surfactante contém cargas positivas e negativas, formando dipolos que podem fornecer sítios de ligação, aumentando sua adsorção em carbonatos, em comparação com as cargas apenas positivas do Ethomeen C12. Outros surfactantes catiônicos comercialmente disponíveis também apresentam baixa adsorção na superfície da rocha carbonática, no entanto, a maioria deles apresentam baixa solubilidade em CO₂ (LE et al., 2021).

O Ethomeen C12 tem se mostrado um surfactante promissor com uma ampla faixa de aplicabilidade que merece maior atenção. Contudo, há trabalhos limitados sobre as propriedades das espumas de C12 em diferentes valores de

pH, principalmente no estado não-iônico do surfactante, mantendo as condições de alta salinidade e temperatura. Portanto, esse capítulo tem como objetivo avaliar o comportamento das propriedades do Ethomeen C12, como comportamento de fases, propriedades interfaciais e o comportamento reológico das soluções, em função do pH em salmoura e água deionizada e suas influências nas propriedades da espuma e avaliar sua aplicação potencial para métodos EOR.

3.2. Materiais e métodos

3.2.1. Reagentes

O surfactante usado nos experimentos relatados neste capítulo foi o Ethomeen C12 (bis-(2-hidroxietil) cocoalquilamina) (Figura 15) fornecido pela Akzo Nobel Brasil com 95 % de pureza, abreviado como C12. Nos ensaios com ajuste de pH, utilizou-se HCl (37,5 %) e NaOH (100 %), ambos adquiridos da Sigma-Aldrich Brasil. As soluções de ácido utilizadas na titulação foram previamente padronizadas com tetraborato de sódio decahidratado (Sigma-Aldrich). Os gases utilizados nos ensaios envolvendo espumas foram o CO₂ (99,5 %) e o N₂ (99,8 %), fornecidos pela Air Liquide Brasil. Todos os produtos foram utilizados como recebidos e sem purificação posterior.

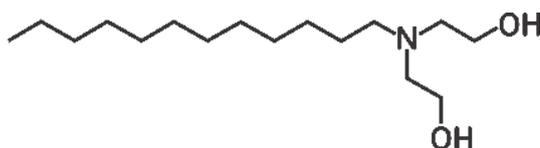


Figura 15: Esquema da estrutura química da molécula do Ethomeen C12 (bis-(2-hidroxietil) cocoalquilamina).

A salmoura utilizada nos ensaios foi preparada no laboratório, baseada na composição da água do mar dessulfatada (DSW) utilizada em técnicas de WAG em poços de petróleo do Pré-sal (Tabela 3)(PEDRONI, 2017). Os sais (≥ 99 %) utilizados foram NaCl, CaCl₂.2H₂O, MgCl₂.6H₂O, KCl, Na₂SO₄ e NaHCO₃ adquiridos da Sigma-Aldrich Brasil e utilizados como recebidos e sem purificação.

Tabela 3: Composição da água do mar dessulfatada (DSW) preparada em laboratório.

| Sais | Concentração (mg L ⁻¹) |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| NaCl | 27,93 |
| CaCl ₂ .6H ₂ O | 0,72 |
| MgCl ₂ .6H ₂ O | 1,27 |
| KCl | 0,749 |
| Na ₂ SO ₄ | 0,06 |

3.2.2. Determinação do grau de protonação

Os graus de protonação (α) do surfactante C12 em concentração de 0,5 %m/m (acima da CMC) em água deionizada (DW) e em DSW, e a temperatura ambiente, foram obtidos em triplicata a partir dos dados da titulação ácido-base da solução de C12 com 0,1 mol L⁻¹ HCl a fim de entender o comportamento do surfactante em ambos os ambientes. Para isso, foi utilizado o titulador automático Mettler Toledo T9.

Os dados do logaritmo negativo da constante de equilíbrio de protonação, pK_a, foram obtidos graficamente (pH em função do volume de HCl), a partir do valor de pH na metade do volume do ponto de equivalência. Para isso foram avaliados o ponto mínimo da primeira derivada e a interseção do eixo x do gráfico da segunda derivada.

A partir do valor de K_a, foi obtido o grau de protonação (α), definido como a fração de moléculas de surfactante protonadas em função do pH, pela equação (12), deduzida a partir de uma reação entre uma base fraca (surfactante) e um ácido forte (HCl).

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (12)$$

3.2.3. Comportamento de fases

O comportamento de fases da solução de C12 a 1 %m/m foi medido em diferentes valores de pH de 25 até 80 °C (± 1 °C) em DW e DSW. O pH da solução foi ajustado usando HCl. Após o ajuste do pH desejado, 25 mL da solução de C12 foram adicionadas em frasco Schott de 50 mL. Estes frascos foram incubados em um agitador orbital (*shaker* IKA KS 3000 I Control) na temperatura desejada, por pelo menos 3 horas. O comportamento de fases foi avaliado visualmente em termos de turbidez das amostras, ou seja, soluções límpidas foram consideradas sistemas monofásicos, enquanto a turbidez foi associada a formulações multifásicas com separação de fase microscópica e macroscópicas.

3.2.4. Medidas de tensão superficial

A tensão superficial na interface solução/ar foi medida usando um tensiômetro Kibron modelo EZ Pi-Plus equipado com um sensor de alta resolução (Kibron Inc. Finlândia). As medições foram feitas com o método Du Nouy-Paddy usando uma sonda de 0,51 mm de diâmetro, à temperatura ambiente (~25 °C). As amostras de C12 foram preparadas a partir da diluição de soluções estoque de 1 %m/m em DW e DSW. Para análise em pH 4,0, um volume da solução estoque foi acidificado com HCl até atingir pH 4,0, assim como a DW e a DSW, para garantir que não houvesse alteração no pH após as diluições. Antes das medidas, 2,5 mL da amostra foram colocados em um porta amostra de polipropileno e mantidos em temperatura ambiente por 30 minutos para atingir o equilíbrio na interface. Cada amostra teve sua tensão superficial medida no mínimo de cinco vezes e o instrumento foi calibrado com água ultrapura (Milli-Q).

A CMC foi determinada como a concentração de surfactante em que uma descontinuidade foi observada no gráfico de tensão superficial em função do logaritmo da concentração de surfactante (MYERS, 2006). O valor de Γ foi obtido a partir da equação de adsorção de Gibbs (Eq.(1)). Para o surfactante no estado não-iônico em DW e as soluções do C12 em DSW foi usado $n= 1$, enquanto $n= 2$ foi usado para a solução do C12 em pH 4,0 em DW. A área ocupada por molécula de surfactante na interface foi obtida a partir da equação (2).

3.2.5. Ensaios reológicos

A determinação da viscosidade das soluções de C12 a 1 %m/m em DW foi realizada em um reômetro *Thermo Scientific* HAAKE MARS 60 equipado com um banho termostático. Os experimentos foram realizados com uma geometria de cilindros concêntricos (*double-gap*), modelo CC27 DG/Ti, com um espaçamento entre a base de 4 mm. Antes das análises, as soluções tiveram seu pH ajustado entre 6,0 e 7,0 com HCl. Para os experimentos, 3 mL das amostras foram colocados na base do sensor com auxílio de uma micropipeta, e deixados em repouso por 5 min para atingir o equilíbrio térmico a 25 °C. Os experimentos de curva de fluxo foram realizados usando o modo de taxa de controle, com taxa de cisalhamento variando de 10^{-3} a 10^3 s⁻¹.

3.2.6. Formação de espumas

O método dinâmico por injeção de gás em um líquido estacionário foi utilizado para avaliar a formação e estabilidade da espuma. O borbulhamento foi realizado pela injeção de gás a uma vazão controlada através de filtros de papel. Dois equipamentos foram utilizados para avaliar as propriedades das espumas. O analisador de espuma dinâmico (*Dynamic Foam Analyzer 100 - DFA 100*) da Kruss foi utilizado para avaliar as propriedades da espuma em DW. Como a alta temperatura e a salinidade poderiam danificar o equipamento DFA 100, foi elaborado no laboratório uma coluna Bikerman para avaliar as propriedades da espuma em DSW e 65 °C.

3.2.6.1. Analisador de espuma dinâmico (DFA 100)

A análise do efeito do pH e da natureza química do gás nas propriedades da espuma a 25 °C, foi realizada utilizando o equipamento DFA. Os dados da altura da espuma e do líquido são obtidos através da utilização de um sensor luminescente que detecta a luz emitida por um painel de LED (Figura 16). A luz espalhada pela espuma não chega ao detector, chegando apenas as intensidades transmitidas nas regiões que não tem espuma, ou seja, nas regiões de líquido (abaixo da espuma) e de ar (acima da espuma). A altura da espuma foi medida usando uma luz de 469 nm de comprimento de onda com luminosidade de 20%. Para as análises, foram utilizados 50 mL de solução e a espuma foi gerada borbulhando o gás através de um filtro de papel com poros na faixa de 12 - 25 μm (FL4551). Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25°C).

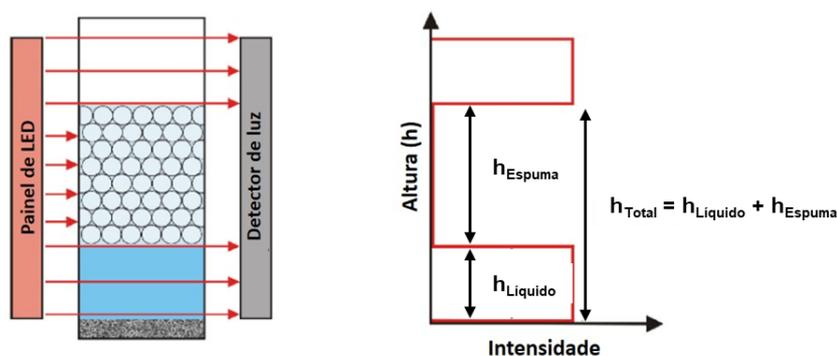


Figura 16: Princípio de funcionamento do DFA 100 por espalhamento de luz. Fonte: Adaptado de (GONÇALVES, 2020)

3.2.6.2. Coluna Bikerman

Para a análise das propriedades da espuma em DSW a 65 °C foi utilizado coluna de Bikerman com diâmetro interno e altura de 29 e 400 mm, respectivamente. Os dados da altura da espuma foram obtidos por meio de fotografias em intervalos de tempo determinados. Um Smartphone Xiaomi Redmi Note 8 foi utilizado para adquirir imagens dos frascos em diversos intervalos de tempo. As alturas das espumas foram obtidas através do processamento de dados das imagens usando o software ImageJ versão 1,53e. A temperatura da espuma foi controlada por um banho termostático (CORIO CD-B27), o qual mantinha água destilada circulando em volta da coluna a 65 °C (Figura 17). Para as análises, foram utilizados 60 mL de solução e a espuma foi gerada borbulhando o gás através de uma membrana porosa com espessura de 205 µm e poros na faixa de 14 µm. O gás foi injetado a uma vazão fixa de 0,3 L·min⁻¹ controlada por um rotâmetro. Após a espuma atingir uma altura de 200 mm, o fluxo de gás foi interrompido e a altura da espuma foi avaliada ao longo do tempo.

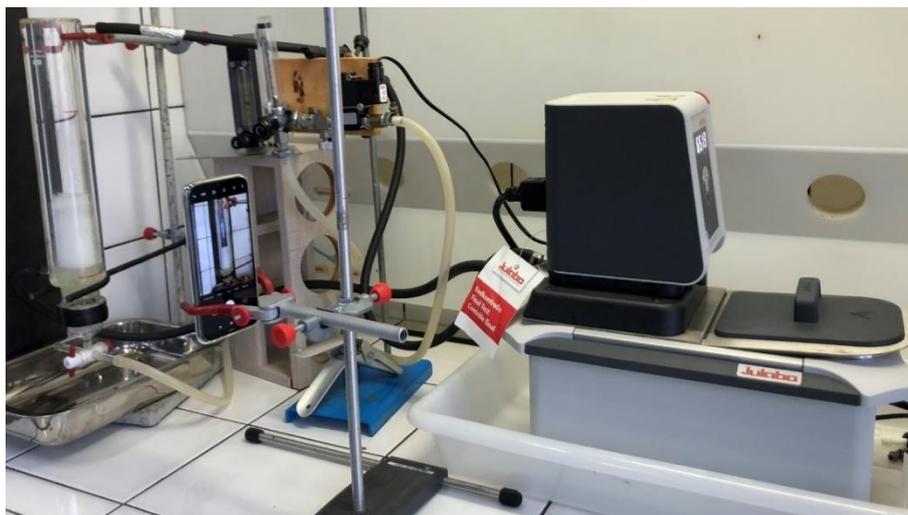


Figura 17: Coluna utilizada no método de Bikerman.

3.3. Resultados e Discussão

3.3.1. Grau de protonação

As aminas etoxiladas, contendo grupos EO curtos, são reversíveis do estado não-iônico (desprotonado) para o estado catiônico (protonado) à medida que o pH é reduzido, como representado na equação 13. Uma vez que a estrutura química dos grupos principais das moléculas são quase idênticas para ambas as espécies, o efeito da carga (estado protonado) nas propriedades do surfactante pode ser estudado sistematicamente sem ser influenciado por outros parâmetros, como diferentes tamanhos e composições do grupo principal (SCHELLMANN et al., 2015).



Um aumento das espécies H^+ , que pode ocorrer devido o CO_2 dissolvido no meio, desloca o equilíbrio favorecendo a formação da espécie catiônica do surfactante devido à protonação do grupo amino. Em uma determinada faixa de pH, as moléculas catiônicas e não-iônicas estão presentes em equilíbrio no meio, pelo qual a solução se comporta como uma mistura de surfactantes. Nesse contexto, foi necessário estudar inicialmente o efeito da variação do pH no equilíbrio das espécies do C12.

A partir das curvas de titulação potenciométrica, o grau de protonação do C12 foi obtido em função do pH do meio em DW e DSW. A concentração de 0,5 %m/m foi selecionada por ser comum nas formulações para EOR e por estar acima da CMC do surfactante. Como pode ser visto na Figura 18, a presença de sais deslocou a curva de protonação para valores maiores de pH. Com isso, a fração da espécie catiônica do surfactante é maior em DSW que em DW para um mesmo valor de pH. Como K_a é a constante de equilíbrio da reação, portanto uma constante termodinâmica, sua variação ocorre somente com a variação de pressão e temperatura. Assim, a diferença entre as titulações pode ser explicada em termos da mudança no coeficiente de atividade.

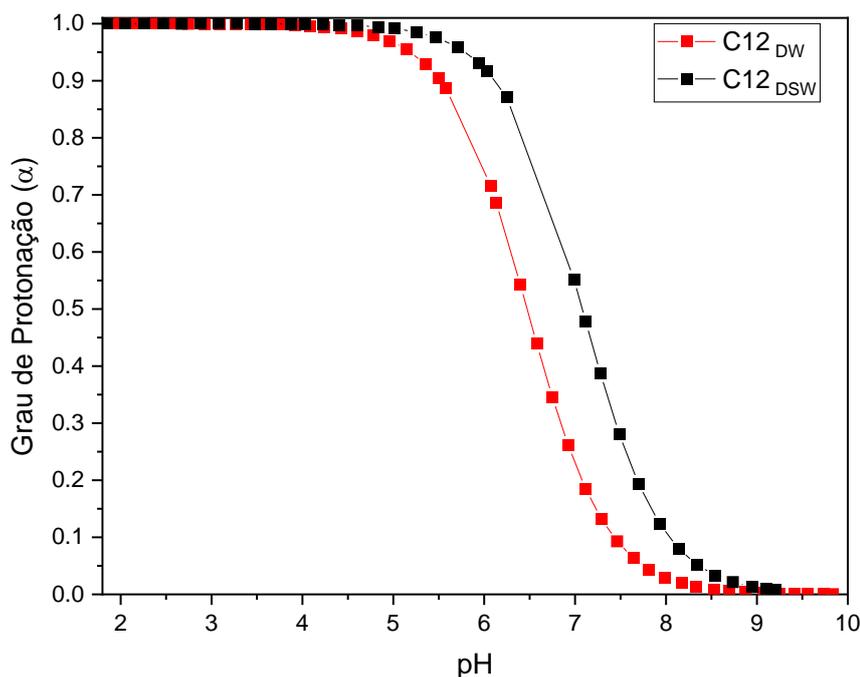


Figura 18: Grau de Protonação (α) do surfactante C12 (0,5 %m/m) em função do pH do meio.

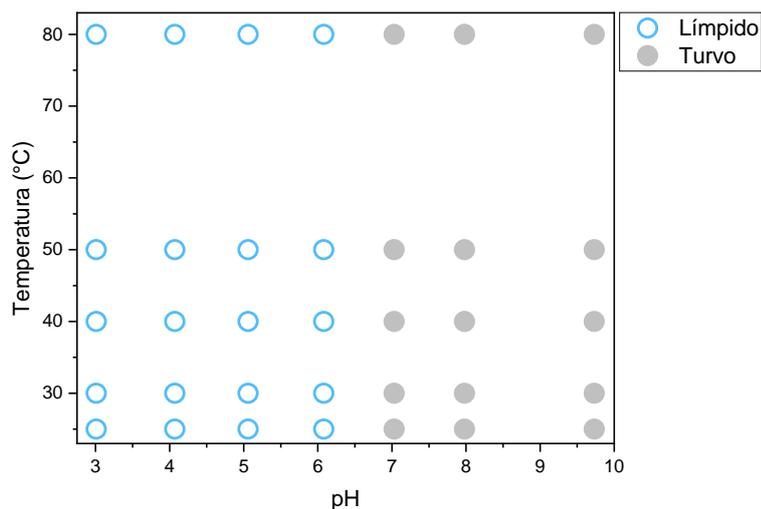
Quando o pH do meio é igual ao pK_a , o grau de protonação (α) corresponde a 50%, de cada espécie, coexistindo moléculas catiônicas e não-iônicas em igual proporção. O pK_a do sistema em DW foi $\sim 6,4$, consistente com os valores apresentados por Krogh et al., (2003). Em água, a protonação das moléculas na micela é dificultada pela repulsão eletrostática entre os íons hidrônio livres em solução e as moléculas já protonadas também presentes na micela. A presença de sais em solução reduz essa repulsão eletrostática, assim, a protonação do surfactante é favorecida com o aumento da salinidade (CHEN et al., 2016; LIEBUM; HIRASAKI; NGUYEN, 2018). Estes resultados são compatíveis com a literatura, que também relatam resultados similares para o C12 com o aumento da salinidade do meio (CHEN et al., 2016).

Com base nos resultados do grau de protonação, é possível racionalizar o comportamento do C12 nas formulações através das espécies do surfactante que podem estar presentes, e entender como estas afetam a estabilidade das espumas. Em resumo, em meio básico ($pH > pK_a$), haverá um predomínio da espécie não-iônica, enquanto em meio ácido ($pH < pK_a$), a espécie predominante será a espécie catiônica.

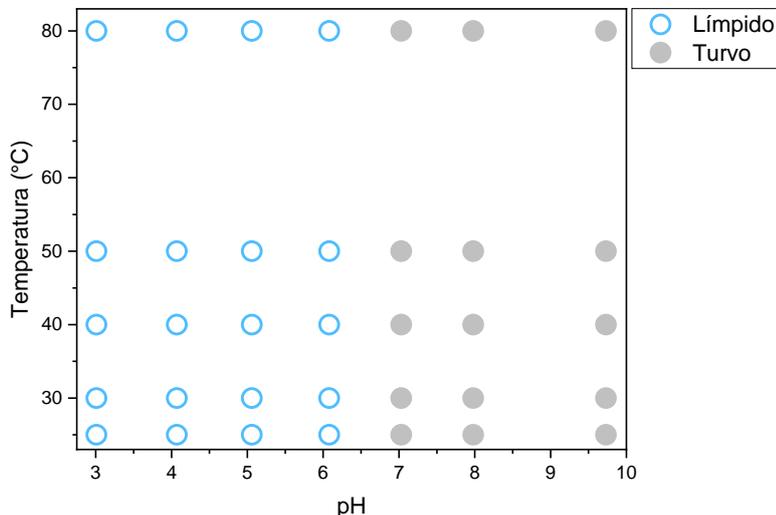
3.3.2. Comportamento de fases do C12

Nos métodos de EOR baseados em injeção de surfactante, a solubilidade das formulações é fundamental para o desempenho do processo. No entanto, as condições adversas dos reservatórios, ou seja, alta temperatura, alta salinidade e variação do pH, podem reduzir a solubilidade dos surfactantes, restringido sua aplicação (CUI, 2014). Como o C12 é um surfactante responsivo ao pH, capaz de alternar seu grau de protonação diferentemente de um surfactante não-iônico usual, o comportamento de fases do C12 deve ser analisado em função do pH. A solubilidade em fase aquosa de 0,5 %m/m do C12 em DW e DSW é mostrada na Figura 19. Abaixo de pH 7,0 as soluções de surfactante não apresentaram separação de fase em todas as temperaturas analisadas.

(A)



(B)



(c)

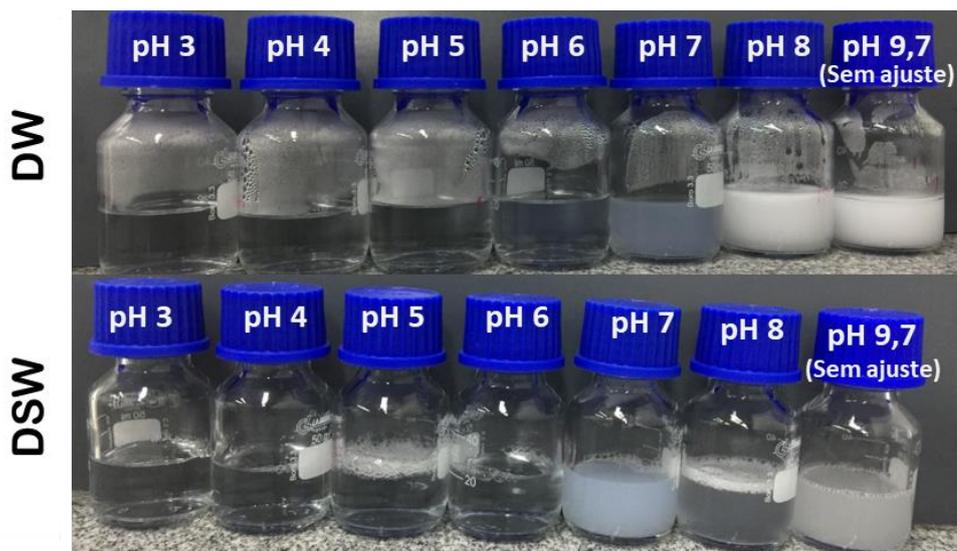


Figura 19: Comportamento de fases de 0,5 %m/m do C12 em função do pH e da temperatura. (A) água deionizada (DW), (B) salmoura (DSW) e (C) demonstração visual do comportamento de fases do C12 a 85°C em DW e DSW. Em (A) e (B), a condição “limpa” indica uma solução monofásica, enquanto “turva” denota formulações multifásicas. As amostras acima de pH 7 apresentaram separação de fase macroscópica, e após agitação apresentaram separação de fase microscópica.

O efeito do pH na solubilidade do C12 depende principalmente da solvatação do grupo hidrofílico. Em valores de pH abaixo do pK_a , a predominância da espécie catiônica faz com que o surfactante seja mais facilmente solvatado pela água, aumentando sua solubilidade em comparação ao surfactante no estado não-iônico. Adicionalmente, para valores de pH acima do pK_a , a pequena parcela de moléculas no estado catiônico não é suficiente para proporcionar repulsão eletrostática entre as micelas e favorecer a solubilidade do surfactante. Complementando a análise do comportamento de fases, o C12 não foi afetado significativamente pela presença de sais, que manteve sua solubilidade abaixo de pH 7,0 mesmo em alta temperatura (Figura 19(B)). Resultados semelhantes também foram encontrados na literatura para a solubilidade de C12 em salmoura (CHEN et al., 2014; CUI, 2014; ELHAG et al., 2018).

3.3.3. Propriedades interfaciais

As propriedades interfaciais são dependentes da estrutura química do surfactante. Portanto, o grau de protonação do C12 tem uma influência direta nas suas propriedades interfaciais. Conforme o resultado do grau de protonação

(Figura 18), em pH 4,0 o surfactante está majoritariamente no estado catiônico, enquanto a espécie não-iônica é predominante acima de pH 8,0. Deste modo, a fim de analisar o efeito da protonação do C12 nas propriedades interfaciais, inicialmente foi explorada a interface ar/solução (DW). Para isso, os perfis de tensão superficial dos surfactantes foram obtidos em pH 4,0 e sem ajuste de pH ($\text{pH} > 8,0$).

A tensão superficial mínima (γ_{cmc}) foi menor para o surfactante sem ajuste de pH, uma vez que o C12 está principalmente no estado não-iônico (Figura 20). Para o estado catiônico (pH 4,0), houve um discreto acréscimo adicional na γ_{cmc} , o que indica que as moléculas não protonadas do C12 (pH sem ajuste), formaram uma camada mais compacta na interface, favorecendo a diminuição da tensão superficial pré-micelar.

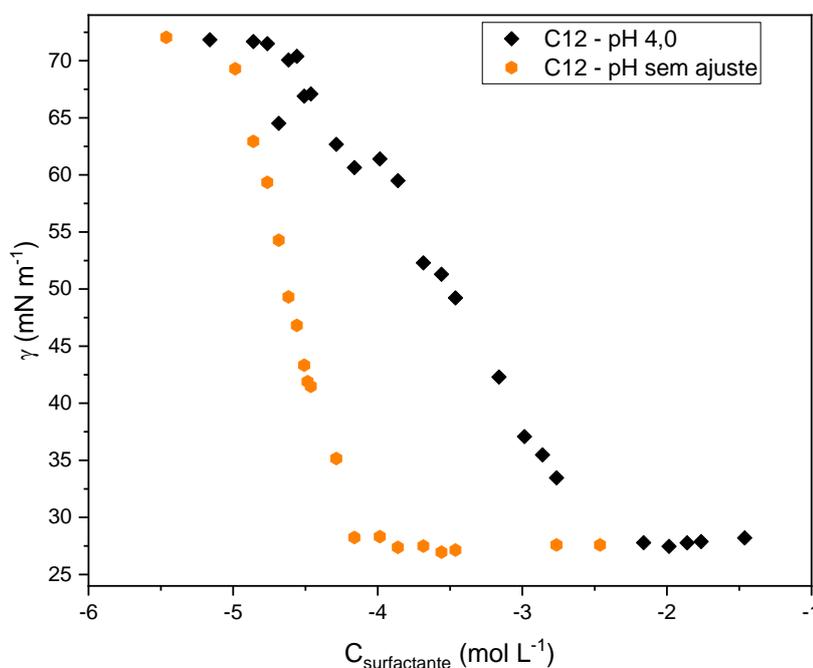


Figura 20: Perfis de tensão superficial do C12 em pH 4,0 e sem ajuste em DW a 25 °C.

Com o aumento da concentração de surfactante, houve a redução da tensão superficial até ocorrer a máxima adsorção na interface, próximo à concentração micelar crítica (CMC) (ELHAG et al., 2018). Após atingir a CMC, o valor de tensão superficial permaneceu constante. Diferentemente da γ_{cmc} , a CMC foi mais significativamente afetada pelo grau de protonação do surfactante. A CMC experimentou um aumento significativo de $0,07 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ no estado não-iônico

para $3,23 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ no estado catiônico (duas ordens de grandeza maior) (Tabela 4). A protonação do C12, além de aumentar a solubilidade prejudicou a formação de micelas como consequência da repulsão eletrostática entre os grupos hidrofílicos do surfactante, constatado pelo aumento da CMC. Outro efeito causado pela repulsão eletrostática quando o surfactante se torna catiônico, é a redução significativa do Γ e, conseqüentemente um aumento da área efetiva por molécula na interface de 22 para $87 \text{ \AA}^2\cdot\text{molécula}^{-1}$. Esses resultados indicam que as espécies catiônicas do C12 têm menos eficácia, ou seja, menor capacidade de atingir valores baixos de tensão superficial.

Tabela 4: Parâmetros obtidos das curvas de tensão interfacial do C12 em pH 4,0 e sem ajuste em DW a 25 °C.

| pH | CMC (%m/m) | CMC ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) | γ_{cmc} ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) | a_s ($\text{\AA}^2\text{molécula}^{-1}$) | Γ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) | pC_{20} |
|--|---------------------|---|---|--|---|-----------|
| 4,0 (Estado catiônico) | $9,3\times 10^{-2}$ | 3,23 | 27,8 | 87 | $2,0\times 10^{-6}$ | 2,2 |
| Sem ajuste (Estado não-iônico) | $2,0\times 10^{-2}$ | 0,07 | 27,3 | 22 | $7,0\times 10^{-6}$ | 3,9 |

Em solução aquosa, a presença de sais causa uma mudança nas propriedades interfaciais, como a CMC, sendo o efeito mais pronunciado para surfactantes iônicos do que para não-iônicos (ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Em particular, o efeito da presença de sais foi avaliado em pH 4,0. Em DSW, a CMC reduziu em duas ordens de grandeza em comparação a DW, 0,08 e $3,23 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente (Tabela 5). A redução da CMC, nestes casos, se deve principalmente à diminuição da atmosfera iônica ao redor dos grupos hidrofílicos iônicos na presença de sais e a conseqüente redução da repulsão eletrostática entre eles na micela (MYERS, 2006; ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Outro efeito decorrente da adição de sais, foi o aumento do Γ , como resultado da redução da área efetiva por molécula na interface, de 87 para $66 \text{ \AA}^2\cdot\text{molécula}^{-1}$. O efeito foi similar de quando o surfactante passou do estado catiônico para não-iônico.

Tabela 5: Parâmetros interfaciais do C12 em pH 4,0 em DW e DSW a 25 °C.

| Salinidade | CMC (%m/m) | CMC (mmol·L ⁻¹) | a _s (Å ² ·molecula ⁻¹) | Γ (mol·m ⁻²) | pC ₂₀ |
|------------|----------------------|-----------------------------|--|--------------------------|------------------|
| DW | 9,3×10 ⁻² | 3,23 | 87 | 2,0×10 ⁻⁶ | 2,2 |
| DSW | 2,0×10 ⁻² | 0,08 | 66 | 3,0×10 ⁻⁶ | 5,5 |

O parâmetro pC₂₀ compara a eficiência de adsorção dos surfactantes, ou seja, a concentração necessária para produzir uma redução de 20 mN·m⁻¹ na tensão interfacial. Quanto maior o pC₂₀, menor é a concentração de surfactante necessária para causar uma redução de 20 mN·m⁻¹ no solvente, indicando assim que o mesmo se adsorve mais eficientemente na interface (ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Os valores de pC₂₀ mostram que, ao passar do estado não-iônico para o catiônico, este parâmetro diminuiu de 3,9 para 2,2, respectivamente (Tabela 4). Esse resultado foi consistente com o aumento observado na CMC com a redução do pH, uma vez que o surfactante teve maior tendência a se manter no seio da solução com o aumento da solubilidade (ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Em adicional, a repulsão eletrostática entre os surfactantes protonados já adsorvidos na superfície e os que se aproximam com carga semelhante, aumenta a energia livre positiva na transferência do surfactante em solução para a superfície, contribuindo para a redução do pC₂₀. Comparando o C12 no estado protonado (pH 4,0), em DSW o pC₂₀ aumentou de 2,2 (DW) para 5,5. Como visto na Tabela 5, a adição de sais reduziu a repulsão eletrostática e, conseqüentemente, reduziu a energia livre, o que fez aumentar o pC₂₀.

3.3.4. Comportamento reológico

3.3.4.1. Efeito do pH

A morfologia das micelas conferem mudanças no comportamento macroscópico e nas propriedades de fluxo da solução de surfactante, as quais podem ser alteradas de acordo com as condições do sistema (LIEBUM; HIRASAKI; NGUYEN, 2018). Soluções aquosas com micelas esféricas tendem a ter comportamento newtoniano com baixas viscosidades. Quando as micelas esféricas crescem unidimensionalmente formando longos agregados cilíndricos que se sobrepõem, chamados de micelas gigantes, a solução tem sua viscosidade

umentada. Adicionalmente, materiais viscoelásticos também podem ser obtidos a partir da formação dessas micelas gigantes. Dependendo de parâmetros externos, a morfologia da micela pode passar de uma estrutura para outra. Fatores externos como salinidade, pH e temperatura podem alterar a a_0 , resultando em uma transformação das estruturas micelares, o que influencia as propriedades reológicas da solução (LIEBUM; HIRASAKI; NGUYEN, 2018).

Para o surfactante C12, a variação do pH influencia diretamente no grupo polar. No estado catiônico (molécula protonada), o grupo polar passa a ter carga positiva, o que causa um aumento em a_0 devido à repulsão eletrostática entre as cabeças de surfactantes. Como visto anteriormente, em DW a área efetiva por molécula na interface aumenta de 22 para 87 Å²·molécula⁻¹ (Tabela 4) quando o C12 passa do estado não-iônico para catiônico, o que pode acarretar uma alteração no *CPP* concomitantemente a modificações reológicas. Portanto, o efeito do pH na viscosidade das soluções de C12 com concentração de 1 %m/m em DW a 25 °C foi avaliado. Como pode ser visto na Figura 21, o pH causou uma modificação significativa na viscosidade das formulações em ambas as taxas de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) investigadas, dando origem a um máximo de viscosidade em valores de pH próximos ao pK_a . Diferentemente, as soluções contendo C12 com maior proporção do estado não-protonado (pH \geq 6,8) ou protonado (pH \leq 6,2) apresentaram baixa viscosidade, próxima à água (0,001 Pa·s).

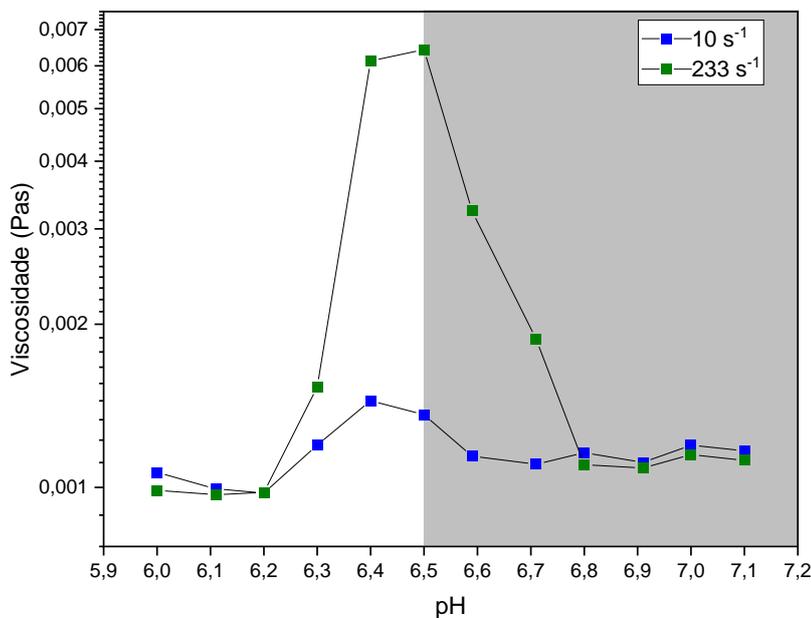


Figura 21: Efeito do pH e da taxa de cisalhamento na viscosidade de soluções de C12 com concentração de 1 %m/m em DW a 25 °C.

Os resultados mostrados na Figura 21 corroboram a hipótese de que em valores de pH próximo do pK_a , o CPP deve ser considerado para duas espécies levando a um aumento do volume da cauda hidrofóbica, devido a interação entre as duas espécies. Um comportamento semelhante foi descrito por Maeda *et al.* (2001) para o surfactante zwitteriônico óxido de tetradecildimetilamina (TDMAO), em que as soluções com valores de pH próximos ao pK_a apresentaram maiores valores de viscosidade em relação a outros estados de protonação.

3.3.4.2. Efeito da taxa de cisalhamento

Outro resultado importante foi o efeito da taxa de cisalhamento na viscosidade das soluções com pH próximos ao pK_a . Podemos notar que o aumento da taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} para 233 s^{-1} em pH 6,5 aumentou a viscosidade de 0,001 para 0,006 Pa·s (Figura 21). Isso indica a formação de estruturas induzidas por fluxo (LEROUGE; BERRET, 2009). Há uma variedade de instabilidades e transições de estruturas induzidas por cisalhamento encontradas em sistemas contendo surfactantes, uma das mais intrigantes é o espessamento induzido por cisalhamento (*shear-thickening*) observado em soluções diluídas ou muito diluídas (LEROUGE; BERRET, 2009). As soluções de surfactantes que formam micelas gigantes, em sistemas diluídos, podem apresentar comportamento extremamente complexo quando submetidas ao fluxo e, em particular, podem apresentar aumentos na viscosidade que surgem devido a uma transição induzida pelo fluxo (DUTTA; GRAHAM, 2018; LEROUGE; BERRET, 2009).

Em resumo, o aumento da viscosidade por cisalhamento ocorre para surfactantes que se agregam inicialmente em micelas alongadas, como bastões, por exemplo (DUTTA; GRAHAM, 2018; LEROUGE; BERRET, 2009). Sob cisalhamento estável, essas micelas se alinham na direção do fluxo. Acima de uma taxa de cisalhamento crítica, estas podem interagir entre si, gerando micelas cilíndricas mais longas que as micelas originais (sem cisalhamento). Uma nova fase mais viscosa se desenvolve à medida que a taxa de interação aumenta com o alinhamento, até um limite máximo (LEROUGE; BERRET, 2009; MIZUNUMA; NAKAMURA; SHIMOKASA, 2019; OHLENDORF; INTERTHAL; HOFFMANN, 1986). Em taxas de cisalhamento elevadas, acima desse limite máximo, observa-se o afinamento por cisalhamento (*shear-thinning*), devido à quebra da nova estrutura formada, e a consequente redução da viscosidade (DUTTA; GRAHAM, 2018). As etapas desse processo são ilustradas na Figura 22. Na literatura, para

soluções micelares que alteram sua viscosidade com alteração da taxa de cisalhamento os termos usados são: Fase induzida por cisalhamento (*shear-induced phase* - SIP) (BOLTENHAGEN et al., 1997), estrutura induzida por fluxo (*flow-induced structure* - FIS) (DUTTA; GRAHAM, 2018) ou estrutura induzida por cisalhamento (*shear-induced structure* - SIS) (OHLENDORF; INTERTHAL; HOFFMANN, 1986). Neste trabalho será usado o termo SIS para indicar a formação de estruturas que levam a um aumento de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

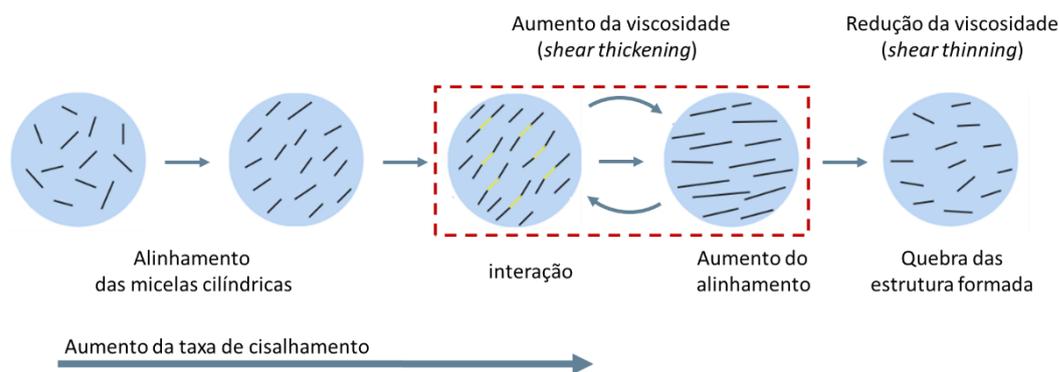


Figura 22: Esquema das etapas do processo de formação estrutura induzida por cisalhamento (SIS). Fonte: Adaptado de (DUTTA; GRAHAM, 2018).

Como a viscosidade da solução do C12 apresentou respostas diferentes à taxa de cisalhamento em uma faixa de pH de 6,0 a 7,0 (Figura 21), esses valores de pH foram selecionados para ilustrar os perfis da viscosidade em função da taxa de cisalhamento (Figura 23). Para soluções com valores de pH próximo ao pK_a (6,3-6,7) houve indicação da formação do SIS, evidenciado pelo aumento da viscosidade. Em contrapartida, para valores de pH mais distantes do pK_a o comportamento newtoniano foi observado. Notavelmente, o aumento da viscosidade é mais pronunciado para as amostras com valores de pH 6,4 e 6,5, indicando que a proporção equimolar de espécies protonada/desprotonada é mais eficaz para a obtenção de SIS. Notou-se também que para valores de pH mais distantes do pK_a houve um deslocamento no limite máximo da taxa de cisalhamento para valores mais altos, além de uma redução na amplitude da variação da viscosidade. Hofmann et al. (1991) observaram o efeito da mistura de TDMAO e dodecil sulfato de sódio (SDS) em água destilada. Os resultados demonstraram que a formação do SIS foi altamente dependente da carga superficial das micelas dada pela razão da mistura e, portanto, o potencial de

superfície das micelas, e ao reduzir essa densidade diminuiu a taxa de cisalhamento crítica. Neste caso, como a densidade de carga das micelas é determinada pela razão da mistura dos estados do C12, ou seja, pelo pH, sua variação desloca o limite máximo da taxa de cisalhamento.

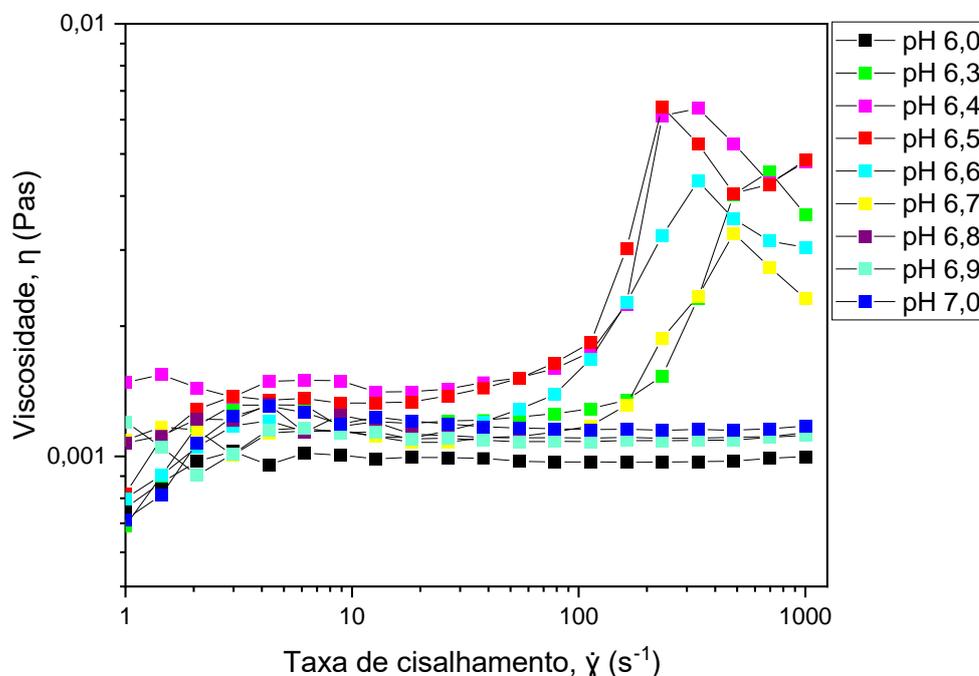


Figura 23: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (curvas de fluxo) das soluções do C12 com concentração de 1 %m/m, variando o pH entre 6,0 e 7,0 em DW a 25 °C.

Uma análise mais profunda das curvas de fluxo da solução de C12 que apresenta SIS (pH 6,4) revela que há três regimes de fluxo distintos, diferente das soluções em pH 6,0 e 7,0, que apresentaram um comportamento newtoniano em todas as taxas de cisalhamento estudadas (Figura 24). O regime I ocorre em baixas taxas de cisalhamento, abaixo da taxa de cisalhamento crítico $\dot{\gamma} = 78 \text{ s}^{-1}$, onde a solução permanece em comportamento essencialmente newtoniano (BANDYOPADHYAY; SOOD, 2001; DUTTA; GRAHAM, 2018; HU; BOLTENHAGEN; PINE, 1998; LEROUGE; BERRET, 2009). O regime II ocorre em taxas intermediárias de cisalhamento acima da $\dot{\gamma}_c$, iniciando a formação do SIS, onde se desvia do comportamento newtoniano e a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento (DUTTA; GRAHAM, 2018; LEROUGE; BERRET, 2009). No regime II a viscosidade atinge um máximo de 0,006 Pa·s em $\dot{\gamma} = 336 \text{ s}^{-1}$, 6 vezes o valor da viscosidade na região newtoniana (regime I). Em taxas de cisalhamento acima de 336 s^{-1} a viscosidade cai acentuadamente e ocorre o afinamento por cisalhamento, caracterizado por uma quebra mecânica

do SIS, indicando o regime III (DUTTA; GRAHAM, 2018; HU; BOLTENHAGEN; PINE, 1998; LEROUGE; BERRET, 2009).

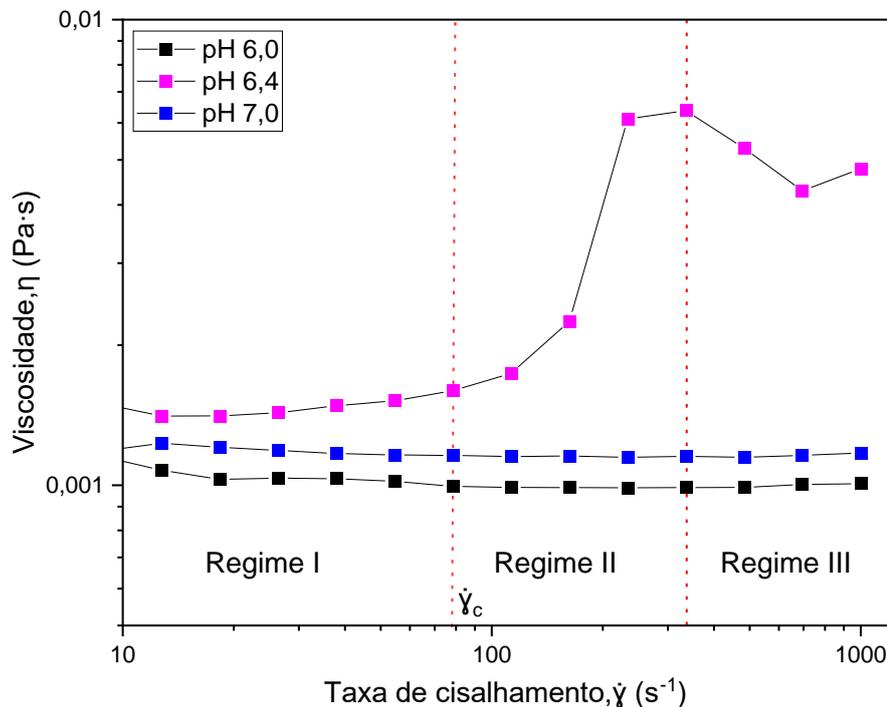


Figura 24: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (curvas de fluxo) das soluções do C12 com concentração de 1 %m/m em pH entre 6,0; 6,4 e 7,0 em DW a 25 °C. Para o pH 6,4 foi identificado três regimes de fluxo.

Perfis de curvas de fluxo semelhantes foram apresentados em vários sistemas na literatura (BANDYOPADHYAY; SOOD, 2001; BOLTENHAGEN et al., 1997; GAMEZ-CORRALES et al., 1999; HU; BOLTENHAGEN; PINE, 1998; HU; WANG; JAMIESON, 1993; LEE et al., 2002; LIU; PINE, 1996; MIZUNUMA; NAKAMURA; SHIMOKASA, 2019; ODA et al., 1997; OHLENDORF; INTERTHAL; HOFFMANN, 1986; VASUDEVAN et al., 2008). Entretanto, a formação de SIS utilizando o C12 observada no presente trabalho é, até onde sabemos, a primeira formação de SIS sem adição de sais ou misturas de surfactantes, onde a formação do SIS é suportada pelo grau de protonação. Contudo, ressaltamos que há uma carência na literatura a respeito do efeito da transição de espessamento por cisalhamento nas propriedades da espuma. Na seção 3.3.5.2 será comparado o comportamento das espumas do C12 nas condições de formação do SIS e as soluções com comportamento newtoniano (pH 4,0 e 8,0).

3.3.5. Formação e estabilidade das espumas do C12

3.3.5.1. Efeito do pH e da natureza química do gás nas propriedades da espuma em DW a 25 °C

Analisando os resultados anteriores podemos propor que o aumento do número de espécies catiônicas mediante à protonação do C12 pode contribuir com uma maior estabilidade devido ao aumento da repulsão entre as monocamadas. A fim de avaliar essa hipótese, foi realizado um estudo comparativo entre as espumas no estado majoritariamente catiônico (pH 4,0) e no estado majoritariamente não-iônico (pH 8,0) em DW, utilizando-se N₂ como gás. Para complementar o estudo, a fim de comparar o efeito do gás, também foi analisada a formação da espuma com CO₂ sem ajuste do pH.

A formação e a estabilidade das espumas foram testadas na concentração 0,1 %m/m (acima da CMC de ambos os estados do C12) e em temperatura ambiente (25°C), utilizando N₂ e CO₂ como fase gasosa a uma vazão de 0,2 L·min⁻¹. Como a solução em pH sem ajuste é turva, essa turbidez prejudicou a análise usando o software do DFA 100 para diferenciar entre solução e espuma, impedindo a medição da altura real da espuma. De modo a evitar falsa interpretação da estabilidade da espuma, as análises dos dados foram realizadas calculando a altura total (altura do líquido + altura da espuma = h_{Total}) normalizada pela altura total máxima da espuma ($h_{Total}/h_{0\ Total}$). De modo geral, as espumas formadas com N₂ apresentaram um decaimento linear ao longo do tempo, sendo este comportamento o mesmo para ambos estados (não-iônico e catiônico) (Figura 25). Diferentemente, as espumas formadas com CO₂ apresentaram um decaimento mais rápido e exponencial.

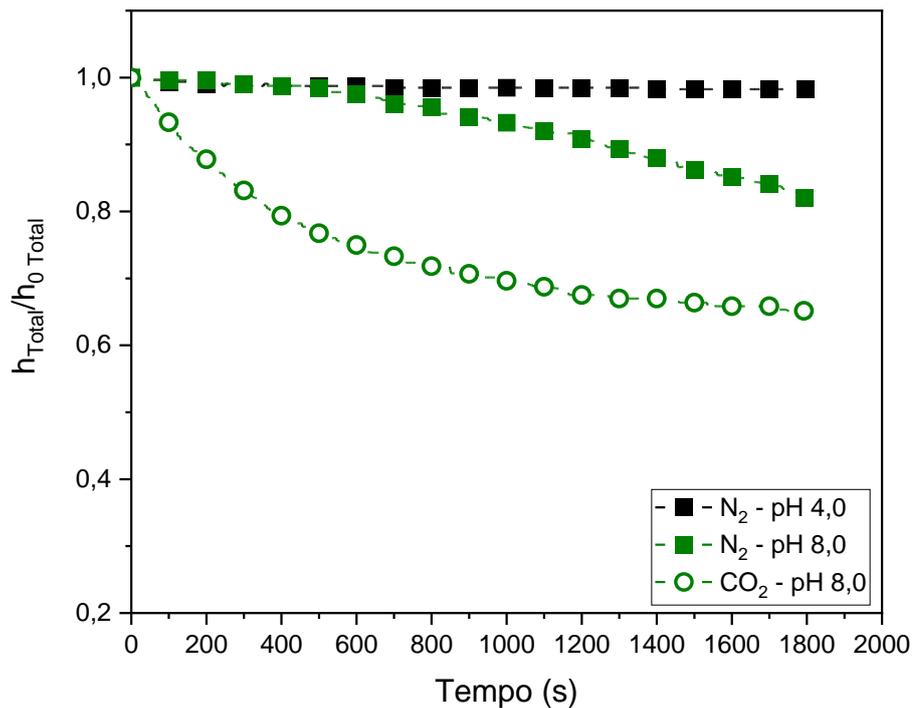
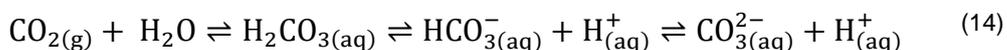


Figura 25: Decaimento normalizado da altura total em função do tempo para as espumas formadas com 0,1 %m/m de C12 em DW a 25°C, pela injeção de 0,2 L de N₂ a pH 4,0 e 8,0 e CO₂ a pH 8,0. A normalização é dada pela razão da altura total (altura do líquido + altura da espuma) pela altura total máxima da espuma ($h_{Total}/h_{0 Total}$).

A estabilidade da espuma de ambos os estados, não-iônico e catiônico, não apresentou diferenças significativas até 600 s. Na fase inicial, a diminuição da altura da espuma está relacionada à drenagem da solução como mecanismo desestabilização da espuma. Nesse período (de 0 a 600 s) ocorreu a transição de uma espuma úmida para uma espuma seca. Depois desta fase inicial, os filmes finos se tornam mais estreitos e as bolhas de gás encontram-se mais próximas, assim a repulsão entre os filmes finos se torna o principal mecanismo para evitar a desestabilização da espuma. Para tempos maiores que 600 s, o grau de protonação do C12 passa a ser mais relevante. No estado catiônico, a presença da dupla camada elétrica nas interfaces dos filmes finos interage de forma repulsiva aumentando a pressão de disjunção, resultando em um decaimento mais lento. Em comparação, no estado não-iônico a única repulsão existente é a estérica, que no caso do C12 é reduzida por não possuir grupos polares volumosos, resultando em um decaimento mais rápido. Como a estrutura do C12 é praticamente idêntica em ambos os estados, foi possível avaliar puramente o efeito da carga na estabilidade da espuma sem interferência de outros parâmetros, como diferentes estruturas e até mesmo da salinidade. Deste modo, podemos concluir que o comportamento mais estável da espuma em valores de

pH ácidos (estado catiônico) é uma vantagem para o uso de CO₂ como fase interna.

Como esperado, a espuma de CO₂ apresenta uma estabilidade muito menor do que as espumas de N₂, devido principalmente à maior solubilidade do CO₂ na solução. A alta solubilidade do CO₂, além de reduzir a estabilidade da espuma, aumenta a acidez da solução aquosa pela formação de ácido carbônico, um ácido fraco que se decompõe em bicarbonato e H⁺ (Eq. (14)). Assim, uma vez que a solução entra em contato com o CO₂, os surfactantes assumem majoritariamente o estado catiônico. Portanto, o ajuste de pH da solução para formação de espuma com CO₂ não se faz necessário, visto que na presença do CO₂ não há como comparar a estabilidade e formação da espuma entre os estados do C12, uma vez que o estado catiônico será predominante.



Para complementar a compreensão do comportamento das espumas, foi determinada a espumabilidade, utilizando para isso a altura total (h_{Total}) em função do volume de gás injetado (máximo de 0,2 L). A espumabilidade foi maior utilizando N₂ como gás, atingido valores máximos próximos a 200 mm para ambos os estados do C12 (pH 4,0 e 8,0), enquanto utilizando o CO₂ a altura máxima atingida foi de 111 mm, cerca de 44 % menor (Figura 26).

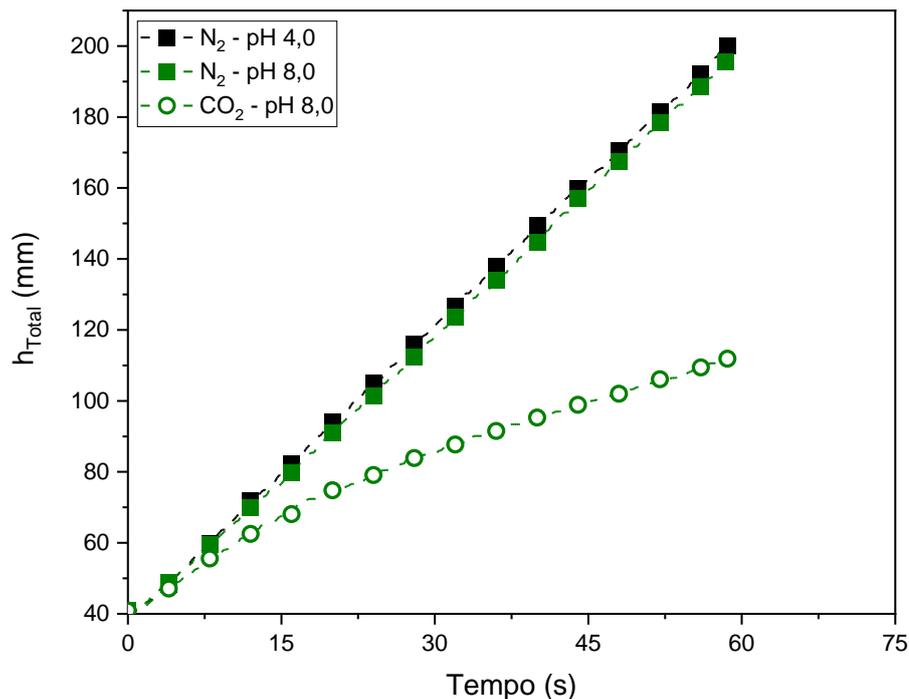


Figura 26: Altura total em função do tempo de injeção de gás das espumas formadas com 0,1 %m/m de C12 em DW a 25°C, pela injeção de 0,2 L de N₂ a pH 4,0 e 8,0 e CO₂ a pH 8,0. As linhas são guias para os olhos.

Observa-se que a espumabilidade utilizando N₂ foi semelhante tanto em pH 4,0 quanto em pH 8,0, pois para um mesmo volume de gás foram atingidos valores máximos da altura total de 200 e 195 mm, respectivamente. A taxa de formação de espuma em cada um dos sistemas foi avaliada através de um ajuste linear dos dados (Tabela 6). A análise deste ajuste permite constatar uma redução significativa da inclinação da reta (coeficiente angular, a) na formação de espuma com CO₂, o qual está diretamente relacionado à taxa de formação da espuma.

Tabela 6: Parâmetros do ajuste linear ($y = ax + b$) obtida utilizando os dados da formação de espuma em função do gás injetado (Figura A1, apêndice).

| Ensaio | $y = ax + b$ | | R^2 |
|-------------------------|--------------|-------|-------|
| | a | b | |
| N ₂ – pH 4,0 | 825,6 | 38,3 | 0,999 |
| N ₂ – pH 8,0 | 808,1 | 37,5 | 0,999 |
| CO ₂ | 349,6 | 47,63 | 0,975 |

3.3.5.1.1. Efeito do pH no mecanismo de drenagem

A drenagem é um dos fatores que afeta a estabilidade da espuma e este fenômeno governa a fase inicial da desestabilização. A natureza viscosa da solução de surfactante pode resultar na drenagem mais lenta do líquido através das bordas de Plateau, contribuindo positivamente para um aumento da estabilidade das espumas. Nesse contexto, a fim de investigar o efeito da formação do SIS na drenagem e para delinear sua contribuição para a estabilidade geral das espumas, experimentos foram conduzidos para medir a drenagem do líquido com o tempo. A estabilidade da espuma em condição de formação do SIS, ou seja, concentração de surfactante de 1 %m/m em pH 6,5, foi comparada aos dois estados de protonação (pH 4,0 e 8,0). Os resultados obtidos mostram que não houve uma relação entre a estabilidade das espumas com a formação do SIS (Figura 27). Na fase inicial, até 700 s, o comportamento das espumas foi similar em todos os casos. A partir desse ponto, o decaimento da espuma foi mais acentuado com a redução de pH (pH 8,0 > pH 6,5 > pH 4) até a meia vida da espuma, que apresentou valores similares em pH 4,0 e 8,0. Entretanto, em pH 6,5 apresentou uma meia vida da espuma menor.

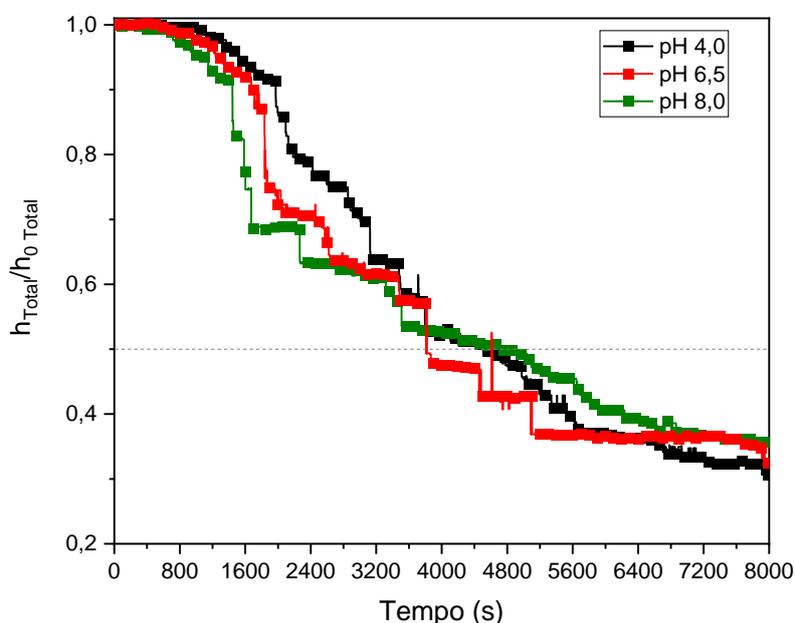


Figura 27: Decaimento normalizado da altura total em função do tempo para as espumas formadas com 1 %m/m de C12 em DW a 25°C, pela injeção de 0,5 L de N₂ a pH 4,0; 6,5 e 8,0. A normalização é dada pela razão da altura total (altura do líquido + altura da espuma) pela altura total máxima da espuma ($h_{Total}/h_{0\ Total}$).

Na Figura 28 são apresentados os dados do volume de líquido drenado (na base da coluna) em função do tempo para as soluções translúcidas, correspondentes a pH 4,0 e 6,5. Pode-se observar que o aumento do volume de líquido foi mais lento na espuma formada em pH 6,5, indicando que a morfologia das micelas nesse pH a viscosidade é maior e reduziu a drenagem. Este comportamento contrasta com os resultados obtidos da estabilidade da espuma (Figura 27), em que durante os primeiros 700 s não foi observado uma diferença no perfil de decaimento das espumas para as soluções em pH 4,0 e 6,5, enquanto para o mesmo tempo do experimento, observa-se um aumento mais lento do volume de líquido drenado em pH 6,5. O aumento da viscosidade da solução em pH 6,5 está diretamente relacionada a taxa de cisalhamento, então podemos propor que o cisalhamento causado pela ação da gravidade na drenagem da solução não foi suficiente para aumentar a viscosidade a ponto de influenciar a estabilidade da espuma. Isto sugere que, embora a drenagem seja mais rápida, a espuma mais seca formada em pH 4,0 é capaz de manter a integridade das bolhas durante o decaimento, possivelmente devido a uma maior repulsão eletrostática entre os filmes finos causado pelo estado catiônico do C12. Nessas condições, o aumento na pressão de disjunção parece ter sido o fator determinante na estabilidade final da espuma em relação à redução da drenagem causada pelo aumento da viscosidade.

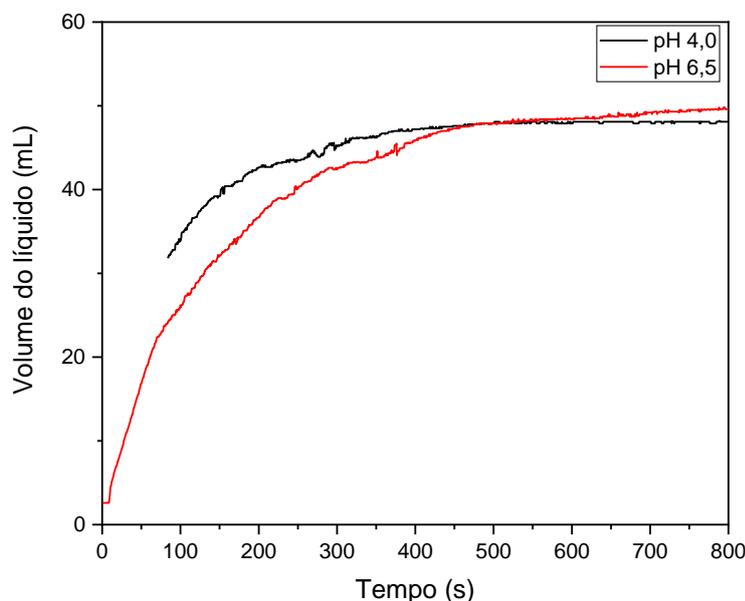


Figura 28: Variação do volume de líquido em função do tempo para as espumas formadas com 1 %m/m de C12 em DW a 25°C, pela injeção de 0,5 L de N₂ a pH 4,0 e 6,5. Em pH 4,0 houve um erro de leitura na fase inicial, portanto os dados foram apresentados à partir de 85 s.

3.3.5.2. Formação e estabilidade das espumas em DSW a 65 °C

No caso do uso potencial das espumas na recuperação de petróleo, as condições dos reservatórios são fatores importantes nos mecanismos de desestabilização da espuma. Além do pH, concentração de surfactante, a temperatura e a salinidade também podem afetar o comportamento das espumas, sendo que as formulações geralmente são preparadas utilizando água do mar dessulfatada e os reservatórios apresentam temperatura elevada. Para melhor compreensão da aplicabilidade das espumas do C12 nessas condições, os ensaios foram conduzidos na coluna Bikerman, com uma concentração total de surfactante de 0,5 %m/m, DSW e a 65 °C.

A formação e a estabilidade das espumas em pH 4,0 e 8,0 foram analisadas a 0,5 %m/m, concentração comum nas formulações para EOR, utilizando N₂ a uma vazão de 0,3 L min⁻¹. Em geral, os resultados obtidos em alta temperatura (Figura 29) mostraram a mesma ordem de estabilidade do que nos experimentos realizados a 25 °C (Figura 25); ou seja, a espuma em pH 4,0 foi a mais estável. Notavelmente, os experimentos a 65 °C mostraram uma maior discrepância entre a estabilidade da espuma em pH 4,0 e 8,0, confirmando que espumas em pH 4,0 são ainda mais estáveis do que as formadas em pH 8,0 em altas temperaturas. Além disso, o decaimento da altura da espuma foi mais acentuado a 65 °C, sendo este comportamento o mesmo para ambos os valores de pH, evidenciando a redução da estabilidade da espuma com o aumento da temperatura. Normalmente, a estabilidade da espuma reduz em maiores valores de temperatura, devido ao aumento da taxa de evaporação da solução, e fazendo com que as bolhas colapsem mais rapidamente (AFIFI et al., 2021). O aumento da temperatura também pode alterar a solubilidade do gás em solução e sua difusão, alterando a estabilidade da espuma. Em adicional, a redução da viscosidade da solução proporciona uma drenagem mais rápida, que pode causar a instabilidade da espuma.

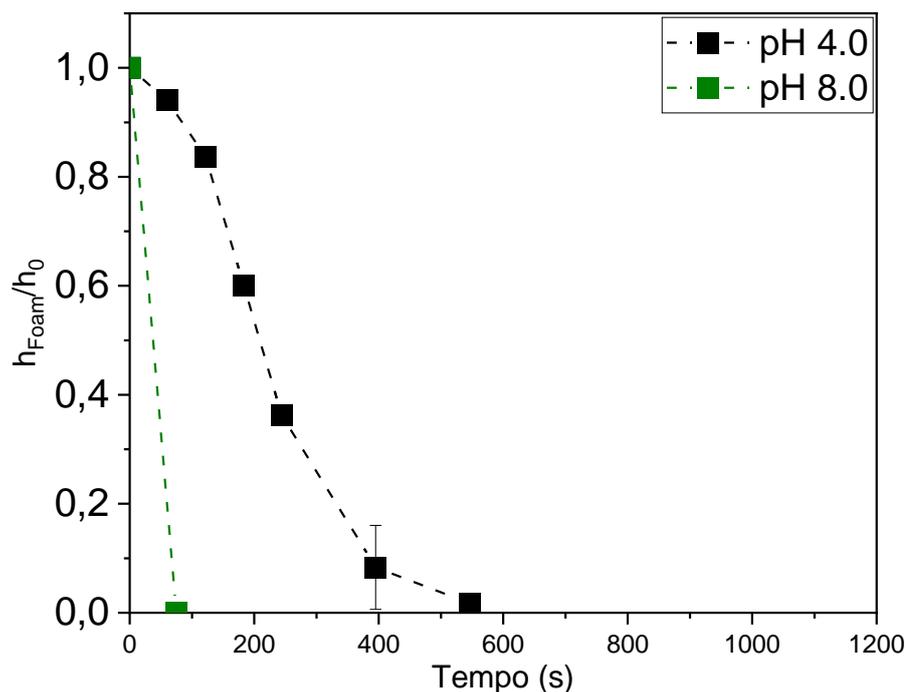


Figura 29: Decaimento normalizado da altura total em função do tempo para as espumas formadas em pH 4,0 e 8,0 com uma concentração de 0,5 %m/m de C12 em DSW a 65°C, pela injeção de N₂ a uma vazão de 0,3 L·min⁻¹.

A espumabilidade foi avaliada pelo volume de gás ($V_{\text{gás}}$) necessário para a espuma atingir uma altura fixa de 200 mm na coluna. Em pH 4,0, a espumabilidade foi consideravelmente maior (~300%) que em pH 8,0, pois uma quantidade 3 vezes menor de gás foi necessária para alcançar a mesma altura fixada (Figura 30). Como mencionado anteriormente, a solubilidade do surfactante pode interferir na formação da espuma (MYERS, 2006). Em particular, a solubilidade do C12 no estado não-iônico diminui com aumento da temperatura em DSW, pois os íons enfraquecem a ligação de hidrogênio entre a água e os grupos EO (CHEN et al., 2015; XUE et al., 2015).

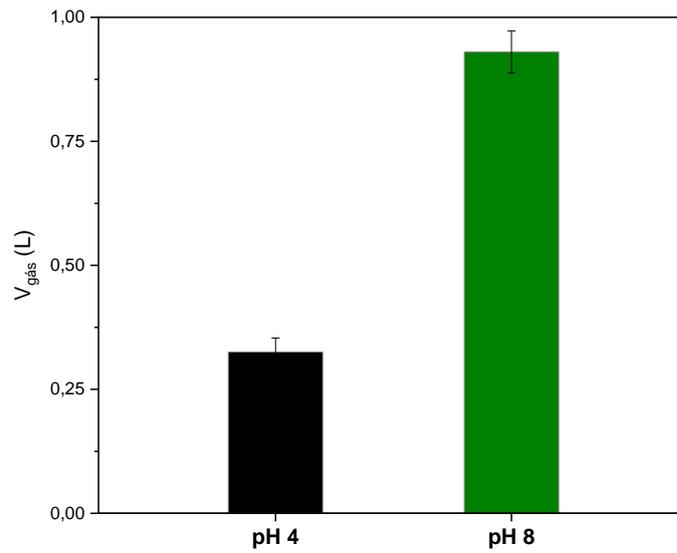


Figura 30: Volume de gás necessário para uma altura fixa da coluna de espuma de 200 mm em valores de pH 4,0 e 8,0 com uma concentração de 0,5 %m/m de C12 em DSW a 65°C, pela injeção de N_2 a uma vazão de $0,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.4. Conclusões parciais

O aumento da quantidade de moléculas de C12 no estado catiônico (protonado) com a redução do pH, reduziu o empacotamento do C12 na interface ar/solução (redução do Γ) e prejudicou a formação de micelas (aumento da CMC) devido à repulsão eletrostática entre as moléculas protonadas. Ainda assim, a estabilidade da espuma foi melhorada com a protonação do C12. A tendência observada na estabilidade da espuma pode ser interpretada principalmente pelo aumento da pressão de disjunção devido à repulsão entre os grupos polares que se tornam carregados positivamente com a redução do pH, retardando o colapso da espuma, mesmo em DSW a 65 °C.

A variação de pH para valores próximos ao pK_a causou uma modificação significativa na viscosidade das soluções de C12, aumentando a viscosidade com o acréscimo da taxa de cisalhamento, indicando a formação de SIS. Entretanto, não houve uma relação entre a estabilidade das espumas com a formação do SIS.

As propriedades da espuma associada à solubilidade do C12 no estado catiônico o tornou um bom candidato para a geração de espuma em condições de alta temperatura e alta salinidade. Em adicional, o aumento da solubilidade com a redução do pH é vantajoso, pois a espuma se torna mais estável na presença do CO_2 . Por outro lado, em altos valores de pH, o surfactante pode se agregar dentro dos reservatórios e, portanto, aumentar o risco de entupimento dos poros reduzindo a permeabilidade e injetividade. Deste modo, é necessário potencializar a solubilidade do C12 para garantir que o surfactante seja solúvel em todo o processo de EOR, mesmo em valores de pH relativamente altos.

4. Misturas binárias de surfactante contendo C12 para formação de espumas

4.1. Motivação

Apesar das propriedades promissoras dos surfactantes responsivos ao pH para estabilizar espumas de CO₂, em particular o C12, surfactantes individuais podem não ser suficientes para a estabilização adequada da espuma em aplicações de EOR. O uso de misturas de surfactantes mostraram aumentar significativamente a atividade interfacial dos componentes, aumentar a solubilidade dos surfactantes em soluções e reduzir a adsorção de surfactantes em superfícies de minerais/rochas, melhorando assim as propriedades da espuma devido aos efeitos sinérgicos em comparação com os sistemas contendo apenas um surfactante (AGNETA et al., 2019; CREATTO et al., 2021; VARADE et al., 2011; ZHOU; RANJITH; WANNIARACHCHI, 2020). Além disso, o uso de misturas de surfactantes demonstrou melhorar a resistência da espuma ao óleo (ANDRIANOV et al., 2012; OSEI-BONSU; SHOKRI; GRASSIA, 2015).

Entretanto, há uma carência de estudos sobre o uso de surfactantes responsivos em misturas para estabilização de espumas de CO₂. Pesquisas investigando misturas de C12 com outros surfactantes sob condições representativas de métodos de EOR, para formar espuma de CO₂, não foram realizadas, e a única formulação de espuma usando um sistema composto por uma mistura de C12 foi relatada por Sun et al. (SUN et al., 2019b). O sistema consistia em uma mistura binária de C12 e SDS na proporção molar de 1:1 em DW. Esta combinação produziu uma espuma mais estável do que usando apenas C12, sendo rapidamente alternada entre estados estáveis e instáveis usando CO₂ ou N₂ como gatilhos. Entretanto, a formulação apresentou separação de fases após a injeção de CO₂ (redução ao pH ácido), que foi usado como o gatilho de desestabilização da espuma, restringindo sua aplicação em EOR a base de CO₂.

Selecionar e otimizar uma formulação química para o processo de EOR é uma tarefa complexa, especialmente quando se empregam surfactantes na formação de espumas. No caso de outros métodos de EOR, como por exemplo os métodos álcali, surfactante e polímero (ASP) a seleção de produtos químicos pode se acelerar devido à enorme quantidade de estudos experimentais, pilotos e

aplicações de campo já existentes. Com isso, um banco de dados consistente pode ser construído, permitindo fornecer algumas diretrizes sólidas, não apenas sobre como selecionar produtos químicos com base nas condições desejadas, mas também quais testes de laboratório são essenciais para avaliar e otimizar efetivamente uma formulação.

Os custos associados a extensos testes de laboratório e o prazo de avaliação das formulações podem ser uma questão crítica no início de um projeto de EOR, possivelmente afetando o processo de tomada de decisão (PEDRONI, 2017). Dois métodos experimentais principais são usados para triagem das formulações: teste de espuma *bulk* e teste de espuma em meio poroso (CUI, 2014). No entanto, não é viável rastrear um grande número de surfactantes usando testes de espuma em meio poroso, como *coreflooding*, pois os mesmos exigem equipamentos especializados e testes demorados. Por outro lado, os testes de espuma *bulk* usam vidraria comumente disponível em laboratórios e levam apenas algumas horas para serem realizados (HADIAN NASR; M. MAHMOOD; HEMATPUR, 2019). Esses testes permitem a triagem rápida de um grande número de surfactantes diversificando os parâmetros como salinidade, temperatura e variação do pH (BOEIJE; BENNETZEN; ROSSEN, 2017).

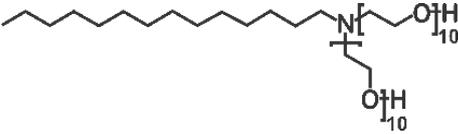
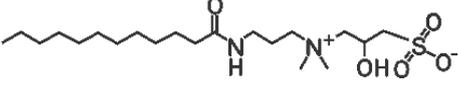
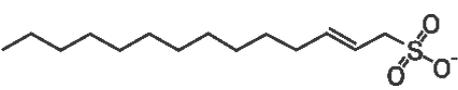
Nesse sentido, o objetivo fundamental da pesquisa descrita neste capítulo foi o avaliar as propriedades das misturas binárias de C12 com outros surfactantes, visando potencializar a sua solubilidade e propriedades espumantes através de efeitos sinérgicos devido à presença de um segundo surfactante na formulação. O estudo da seleção de surfactante foi realizado nas condições representativas de projetos de inundação de espumas de CO₂, como variação do pH, DSW e temperatura, onde formulações com boa capacidade espumante e alta estabilização de espuma são cruciais para uma aplicação bem-sucedida em EOR.

4.2. Materiais e métodos

4.2.1. Reagentes

Além do C12 (descrito no item 3.2.1), outros três surfactantes comerciais foram utilizados nestes estudos, sendo eles: amina graxa etoxilada (TFA20, Oxiteno Brasil), cocamidopropil hidroxisultaína (CAHS, Stepan Brasil), e olefina sulfonato de sódio (AOS, Stepan Brasil). As estruturas químicas desses surfactantes, tipo e pureza estão descritos na Tabela 7. A salmoura (DSW) utilizada, assim como os reagentes usados para ajuste do pH, foram os mesmos descritos no item 3.2.1. Todos os reagentes foram usados como recebidos, sem purificação posterior.

Tabela 7: Informações dos surfactantes utilizados.

| Sigla | Tipo | Estrutura | Pureza (%) |
|----------------------------|---------------|--|------------|
| TFA20 ($n_{EO} = 20$) | Não-iônico |  | 100 |
| CAHS | Zwitteriônico |  | 43 |
| AOS | Aniônico |  | 39 |

4.2.2. Preparo das amostras

As soluções estoque de surfactante foram preparadas contendo 1,0 %m/m de princípio ativo em DSW. Essas soluções foram combinadas na quantidade apropriada de cada surfactante necessária para obter misturas binárias com razões molares de 1:2, 1:1 e 2:1 entre os constituintes, mantendo a concentração total de surfactante constante (1,0 %m/m). Nas formulações finais, as soluções resultantes foram diluídas com DSW para atingir uma concentração total de

surfactante de 0,5 %m/m. A Tabela 8 mostra a concentração final de cada surfactante para todas as formulações investigadas.

Tabela 8: Concentração de surfactante para cada formulação investigada.

| Formulação | Concentração total de surfactante | | Concentração de C12 | | Concentração do segundo surfactante | |
|-----------------|-----------------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|-------------------------------------|----------------------|
| | %m/m | mmol·L ⁻¹ | %m/m | mmol·L ⁻¹ | %m/m | mmol·L ⁻¹ |
| C12 | 0,5 | 17,4 | - | - | - | - |
| CAHS | 0,5 | 11,8 | - | - | - | - |
| TFA20 | 0,5 | 4,7 | - | - | - | - |
| AOS | 0,5 | 16,0 | - | - | - | - |
| C12:CAHS (2:1) | 0,5 | 15,0 | 0,3 | 10,0 | 0,2 | 5,0 |
| C12:CAHS (1:1) | 0,5 | 14,0 | 0,2 | 7,0 | 0,3 | 7,0 |
| C12:CAHS (1:2) | 0,5 | 13,2 | 0,1 | 4,4 | 0,4 | 8,8 |
| C12:TFA20 (2:1) | 0,5 | 9,1 | 0,2 | 6,1 | 0,3 | 3,0 |
| C12:TFA20 (1:1) | 0,5 | 7,4 | 0,1 | 3,7 | 0,4 | 3,7 |
| C12:TFA20 (1:2) | 0,5 | 6,2 | 0,1 | 2,1 | 0,4 | 4,1 |
| C12:AOS (2:1) | 0,5 | 16,8 | 0,3 | 11,2 | 0,2 | 5,6 |
| C12:AOS (1:1) | 0,5 | 16,6 | 0,2 | 8,3 | 0,3 | 8,3 |
| C12:AOS (1:2) | 0,5 | 16,4 | 0,2 | 5,5 | 0,3 | 10,9 |

4.2.3. Comportamento de fases

O comportamento de fases das formulações foi avaliado, visando identificar misturas que apresentem separação de fases, as quais seriam, portanto, não recomendadas para a aplicação. Os testes foram realizados com as formulações apresentadas na Tabela 8, em condições semelhantes às de regiões próximas ao poço de injeção (a 25 °C e em pH 7,0 e 8,0 na ausência de CO₂, ou em pH 4,0 e 6,0 na presença de CO₂) e no interior do reservatório (a 65 °C e em pH 4,0 e 6,0) em DSW. As soluções foram incubadas em estufa por, pelo menos, 3 h na temperatura desejada. O comportamento de fases foi avaliado conforme o item 3.3.2.

4.2.4. Teste de garrafa

O teste de garrafa (*bottle test*) é comumente usado como um método de seleção ágil que permite a previsão das propriedades da espuma *bulk*. Para todos os ensaios foi usado um volume de 5 mL das formulações de surfactante a uma concentração de 0,5 %m/m em DSW e em pH 4,0 e 6,0, usando frascos de 45 mL. As espumas foram obtidas agitando-se os frascos manualmente por 30 s. Para os testes a 25 °C, as formulações das misturas de C12 com CAHS e TFA20 e seus constituintes foram analisadas. Para análises em 65 °C, as formulações das misturas de C12 com CAHS foram colocadas por 2 h em um agitador orbital *shaker* modelo KS 3000 (Ika Brasil) a 65 °C, para alcançar o equilíbrio térmico. Os frascos foram então agitados e colocados novamente no shaker. A câmera de um Smartphone Xiaomi Redmi Note 8 foi utilizada para adquirir imagens dos frascos em diversos intervalos de tempo. As alturas de espuma foram obtidas através do processamento de dados das imagens usando o software ImageJ versão 1,53e. A estabilidade das espumas foi avaliada pelo perfil de decaimento da altura da espuma (h_{Espuma}) em função do tempo, enquanto a espumabilidade foi avaliada pela altura inicial da espuma ($h_{0 \text{ Espuma}}$).

4.2.5. Propriedades interfaciais e parâmetro de Interação

As propriedades interfaciais das formulações nas interfaces ar/solução em pH 4,0 e 25 °C foram realizadas como descrito no item 3.2.4.

Os dados de tensão superficial foram usados para avaliar a existência de sinergismo nas misturas de C12:CAHS, calculando o parâmetro de interação na interface solução/ar (β^σ). Na teoria da solução regular, β^σ é uma medida do desvio da idealidade, e está relacionada às interações intermoleculares entre os surfactantes na monocamada mista formada na interface (HUA; ROSEN, 1982). O procedimento de obtenção do parâmetro de interação na interface consistiu em resolver iterativamente, para β^σ e X_{C12} , as relações das equações (15) e (16), utilizando o suplemento *solver* no software *Microsoft Excel*. Onde X_{C12} é a fração molar de C12 na interface, α é a fração molar de C12 na mistura (fase aquosa), e, C_{C12}^0 , C_{CAHS}^0 e $C_{C12:CAHS}^0$ são as concentrações necessárias (na fase aquosa, em mol·L⁻¹) de C12, CAHS e sua mistura, respectivamente, para atingir uma dada tensão superficial. A γ escolhida para os cálculos foi 30 mN·m⁻¹, pois atendeu ao requisito de uma inclinação linear próxima à CMC para os três sistemas (ROSEN; KUNJAPPU, 2012).

$$\frac{X_{C12}^2 \ln(\alpha C_{C12:CAHS} / (X_{C12} C_{C12}^0))}{(1 - X_{C12})^2 \ln \left[(1 - \alpha) C_{C12:CAHS} / \left((1 - X_{C12}) C_{CAHS}^0 \right) \right]} = 1 \quad (15)$$

$$\beta^\sigma = \frac{\ln(\alpha C_{C12:CAHS} / X_{C12} C_{C12}^0)}{(1 - X_{C12})^2} \quad (16)$$

4.3. Resultados e Discussão

4.3.1. Comportamento de fases das misturas e seus constituintes

Para melhor escolha das formulações e a fim de agilizar o método de triagem, inicialmente foi estudado o comportamento de fase nas condições mais críticas do reservatório. As formulações foram analisadas usando uma concentração total de surfactante de 0,5 %m/m em DSW a 65 °C e pH 4,0 (como esperado devido à presença de CO₂), para mimetizar as condições do reservatório.

Os surfactantes individuais não apresentaram separação de fase, da mesma forma que as misturas de C12 com CAHS e TFA20 (Figura 31). Em contraste, a adição de AOS induziu à separação de fases em todas as razões molares estudadas, como visto pela alta turbidez nessas formulações. Como o C12 está na forma catiônica em pH 4,0 e o AOS é um surfactante aniônico, a separação de fases observada em suas misturas pode ser explicada pelas fortes interações eletrostáticas entre as cargas opostas do grupo polar das duas moléculas, o que leva a uma espécie cataniônica menos hidrofílica, a qual pode ter precipitado no meio altamente salino (YATCILLA et al., 1996). Sun et al., (2019b) modelaram a interação entre C12 e SDS (razão molar de 1:1) e o modelo indicou que havia uma forte atração eletrostática entre as moléculas protonadas de C12 e SDS. Essa atração eletrostática foi considerada a razão principal pela qual a formulação apresentou turbidez. É importante ressaltar, que apesar do excesso de carga positiva (C12:AOS (2:1)) ou negativa (C12:AOS (1:2)) o sistema apresentou turbidez, em contraste ao que é reportado na literatura para misturas de surfactantes catiônicos e aniônicos.

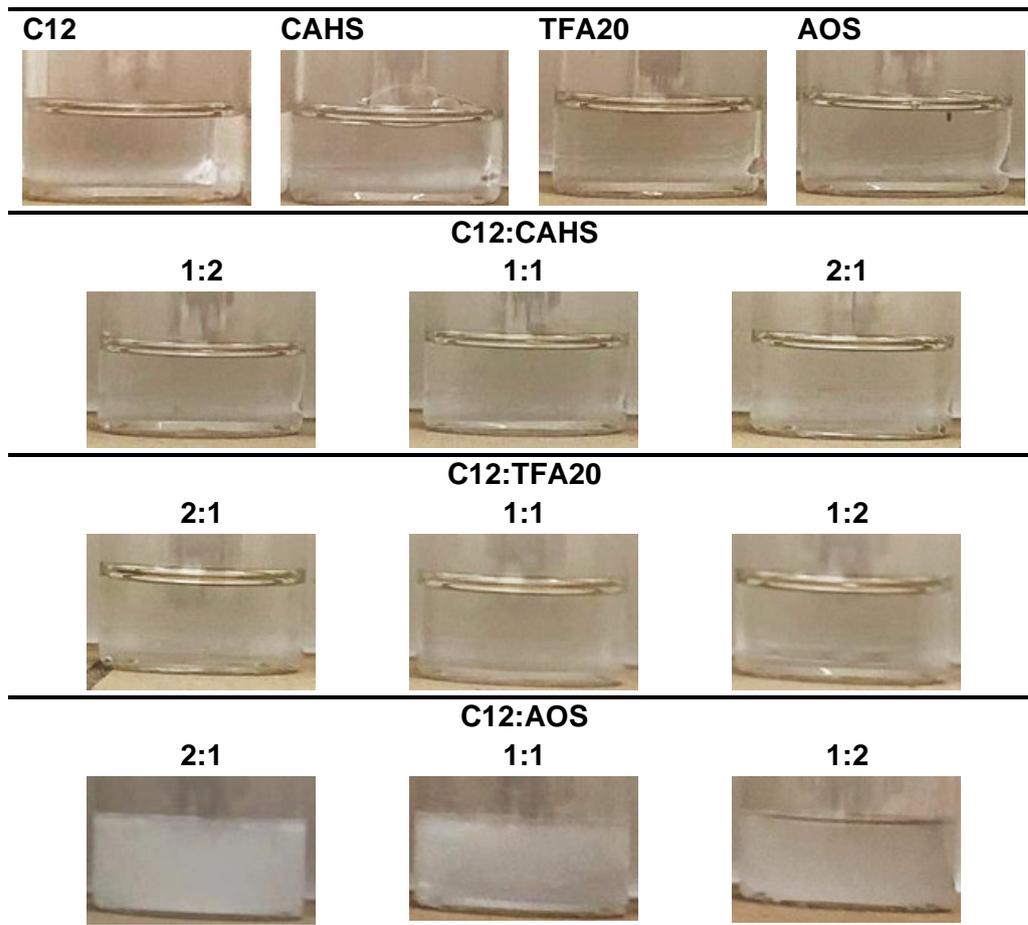


Figura 31: Comportamento de fases dos surfactantes individuais e suas misturas binárias com C12, a 65 °C. Todas as amostras continham 0,5 %m/m de concentração total de surfactante em DSW em pH 4,0. As misturas contendo C12 e AOS apresentaram separação de fases. Apesar do excesso de carga positiva (2:1) ou negativa (1:2) o sistema apresentou turbidez, em contraste ao reportado na literatura para misturas de surfactantes catiônicos e aniônicos, possivelmente pela impurezas dos surfactantes comerciais.

A separação de fase nos fluidos de injeção não é desejável, pois afeta a disponibilidade das moléculas de surfactante na fase aquosa da espuma, impactando na sua estabilidade. Além disso, podem acontecer problemas ainda mais graves com a precipitação do surfactante, como entupimento dos poros, o que prejudicaria a operação (BOEIJE; BENNETZEN; ROSSEN, 2017). Em geral, os surfactantes aniônicos e C12 mostraram-se incompatíveis para seu uso em misturas em condições representativas do poço de injeção. Portanto, apenas as formulações C12:CAHS e C12:TFA20 foram selecionadas para serem testadas quanto às suas propriedades de espuma.

A espumabilidade das misturas monofásicas também foi avaliada a diferentes razões molares (Figura 32). Nas formulações contendo CAHS, a espumabilidade foi superior na mistura com menor proporção de C12 (1:2), ~5 % maior comparada à mistura C12:CAHS (2:1), e ~18 % maior comparada à mistura C12:CAHS (1:1). Em contraste, nas misturas contendo TFA20 a espumabilidade foi incrementada com o aumento da proporção de C12 nas misturas, onde a mistura C12:TFA20 (2:1) obteve a maior espumabilidade entre todas as formulações.

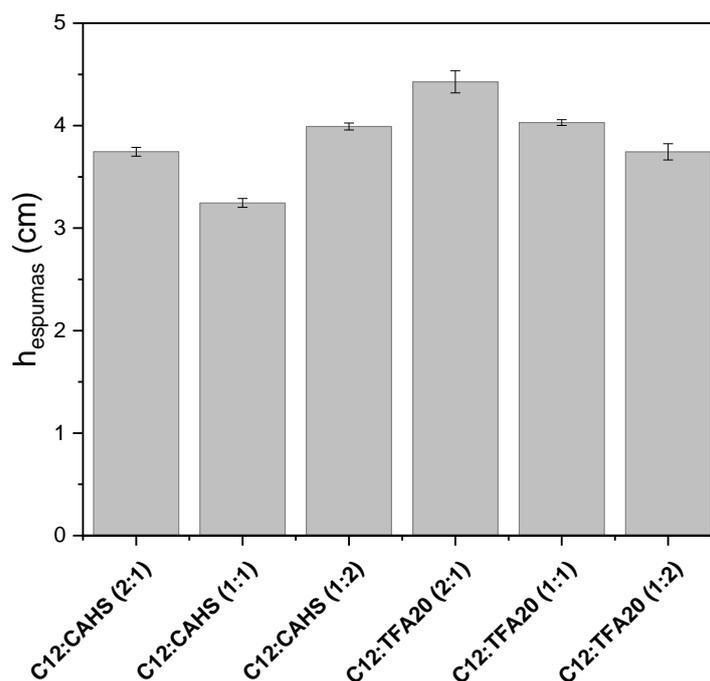


Figura 32: Parâmetros de espumabilidade de espumas formadas com as formulações C12:CAHS e C12:TFA20 em diferentes razões molares (1:2, 1:1 e 1:2) a 0,5 %m/m de concentração total de surfactante em DSW em pH 4,0 a 65°C.

Visto que, para as misturas com CAHS a razão molar 1:2 apresentou a maior espumabilidade, enquanto para a mistura contendo TFA20 foi na razão molar 2:1, ambas as razões molares foram selecionadas. No entanto, uma análise mais completa deve levar em consideração as variações do pH e da temperatura a que as formulações possam ser submetidas em métodos EOR, a fim de uma melhor comparação entre as formulações. Para isso, uma avaliação do comportamento de fases foi conduzida em condições de pH e temperatura representativas daquelas nas quais as formulações podem ser submetidas desde a injeção até a formação das espumas de CO₂ no interior dos reservatórios.

Entre as formulações de surfactantes individuais, apenas o C12 apresentou separação de fase a 25 °C, como visto pelo aparecimento de turbidez em pH 7,0 e 8 (Figura 33(A)). Isso está de acordo com nossos resultados (Figura 19) e com a literatura, uma vez que o C12 demonstrou diminuir sua solubilidade em água/DSW em baixo grau de protonação, ou seja, em sua forma não-iônica em $\text{pH} > \text{pK}_a$ (6,4) (CHEN et al., 2018; CUI, 2014; CUI et al., 2016; KROGH et al., 2003). Diferentemente do C12, as formulações contendo apenas TFA20, que possui algumas semelhanças com o primeiro (surfactantes não-iônicos com grupos amina etoxilados), não apresentaram separação de fases na faixa de pH estudada. Os surfactantes que contêm grupos amina junto com grupos EO longos se comportam mais como surfactante não-iônicos com alta solubilidade em água, devido a que o aumento do número de EO dificulta a protonação da amina, e aumenta a formação de ligações de hidrogênio (ZHANG et al., 2019).

(A)

| Formulações de surfactantes | 25 °C | | | | 65 °C |
|-----------------------------|-------|-----|-----|-----|-------|
| | 4,0 | 6,0 | pH | | pH |
| | | | 7,0 | 8,0 | 6,0 |
| C12 | | | | | |
| CAHS | | | | | |
| TFA20 | | | | | |
| C12:CAHS (2:1) | | | | | |
| C12:CAHS (1:2) | | | | | |
| C12:TFA20 (2:1) | | | | | |
| C12:TFA20 (1:2) | | | | | |

 Límpido  Turvo

(B)

| Formulações de surfactantes | pH 4,0 | pH 6,0 | pH 7,0 | pH 8,0 |
|-----------------------------|---|---|--|---|
| C12 |  |  |  |  |
| C12:CAHS (1:2) |  |  |  |  |
| C12:TFA20 (1:2) |  |  |  |  |

Figura 33: (A) Comportamento de fases dos surfactantes individuais e suas misturas binárias com C12, a 25 e 65 °C. (B) Aparência visual de C12 e suas misturas binárias na razão molar 1:2 a 25°C. Todas as amostras continham 0,5% em massa de concentração total de surfactante em DSW. Em (A), a condição “limpa” indica uma solução monofásica, enquanto “turva” denota formulações multifásicas.

A fim de avaliar a solubilidade do C12 em misturas, foram utilizadas formulações binárias com os outros surfactantes (Figura 33 (A)). De forma a ilustrar o comportamento de fases das misturas, sistemas com razão 1:2 são apresentados na Figura 33(B). Em combinação com o surfactante zwitteriônico, a mistura 1:2 (C12:CAHS) mostrou-se solúvel em DSW em toda a faixa de pH estudada. A maior proporção de CAHS foi capaz de aumentar a solubilidade do C12 em $\text{pH} > \text{pK}_a$ (onde C12 não era solúvel como surfactante individual), devido à formação de micelas mistas. No entanto, a mistura 2:1 tornou-se turva em pH 7,0 e 8,0, indicando a necessidade de um excesso de surfactante zwitteriônico para que as micelas mistas sejam solúveis em DSW, quando o C12 não estiver protonado. Isso está de acordo com o reportado por Thakkar et al. (2015), que relataram que a adição gradual de alquilsulfobetaínas zwitteriônicas a uma solução de um surfactante não-iônico (nonilfenol etoxilado, TX-100) aumentou a carga superficial nas micelas mistas, favorecendo a solubilidade do TX-100.

As misturas contendo TFA20 tiveram melhores resultados (Figura 33 (A)), e a solubilidade de C12 foi potencializada em ambas as proporções (1:2 e 2:1). Interações favoráveis entre os grupos EO presentes tanto no C12 quanto no TFA20, juntamente com a presença dos grupos EO hidrofílicos longos no TFA20, provavelmente promoveram a formação de micelas mistas responsáveis pelo aumento da solubilidade do C12. Esses resultados indicaram que a presença de surfactantes com grupos EO longos pode aumentar a solubilidade de surfactantes com grupos EO curtos nas formulações aquosas.

A análise da variação da temperatura no comportamento de fases da formulação de surfactante também é importante, uma vez que o grau de protonação do C12 diminui com a temperatura, o que pode influenciar o comportamento de fases das misturas (CHEN et al., 2016; SUN et al., 2019a). Portanto, todas as formulações também foram avaliadas a 65 °C e em pH 6,0, que são as condições esperadas devido à presença de CO₂ no reservatório, uma vez que o pH do sistema carbonato/salmoura/CO₂ pode variar de 3,0 a 6,0 (CUI et al., 2016). Todas as formulações de surfactantes selecionadas formaram soluções monofásicas límpidas nesta temperatura e valor de pH (Figura 33 (A)).

A partir desses resultados, como os surfactantes formaram soluções monofásicas límpidas, mostraram-se promissores como potencializadores da solubilidade do C12 nas misturas. Em adicional, sugere-se que o aumento da temperatura não teve influência significativa nas interações responsáveis pelo aumento da solubilidade observada a 25 °C para as misturas C12:CAHS e C12:TFA20 e, portanto, essas formulações foram selecionadas para serem testadas quanto às suas propriedades espumantes nos valores de pH relevantes para a formação de espumas de CO₂.

4.3.2. Formação e estabilidade das espumas das misturas e seus constituintes a diferente pH em DSW

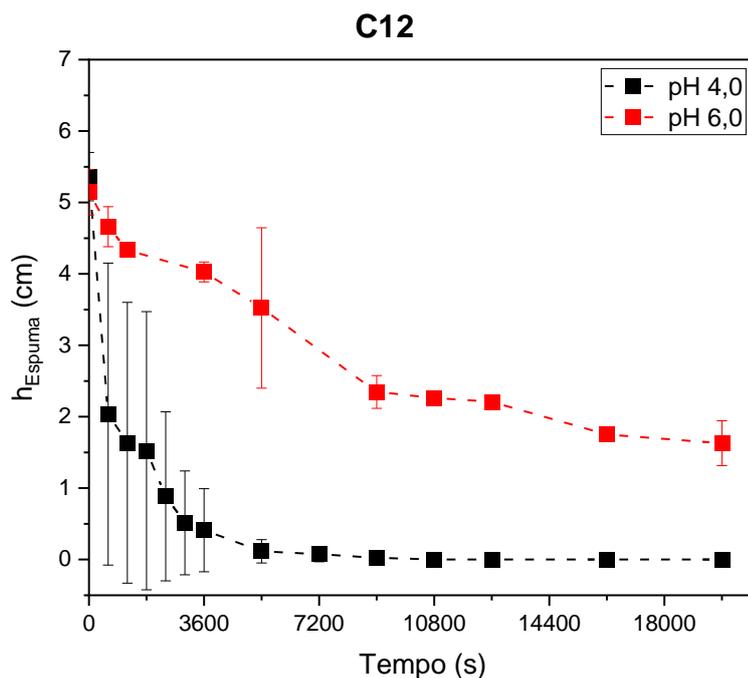
4.3.2.1. Teste de Garrafa a 25 °C

Apesar de melhorar a solubilidade do C12, a presença de um segundo surfactante pode prejudicar suas propriedades espumantes. A fim de avaliar as propriedades das espumas formadas com as formulações selecionadas e garantir uma melhor triagem, a formação e a estabilidade das espumas foram avaliadas no teste de garrafa. Inicialmente os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente (25°C) e em pH 4,0 e 6,0.

Como esperado, o C12 apresentou diferentes comportamentos de estabilidade da espuma de acordo com o pH, uma vez que apresenta responsividade ao pH (Figura 34 (A)). Neste caso, as espumas mais estáveis foram obtidas em pH 6,0 (próximo ao pK_a), onde há uma mistura de espécies protonadas (catiônicas) e não protonadas (não-iônicas) do C12 em solução. Com isso, a presença de ambas as espécies poderia diminuir a repulsão entre as espécies e formar uma camada mais condensada de moléculas de surfactantes na interface ar/solução (DANOV et al., 2004). Em contraste, em pH 4,0 há uma

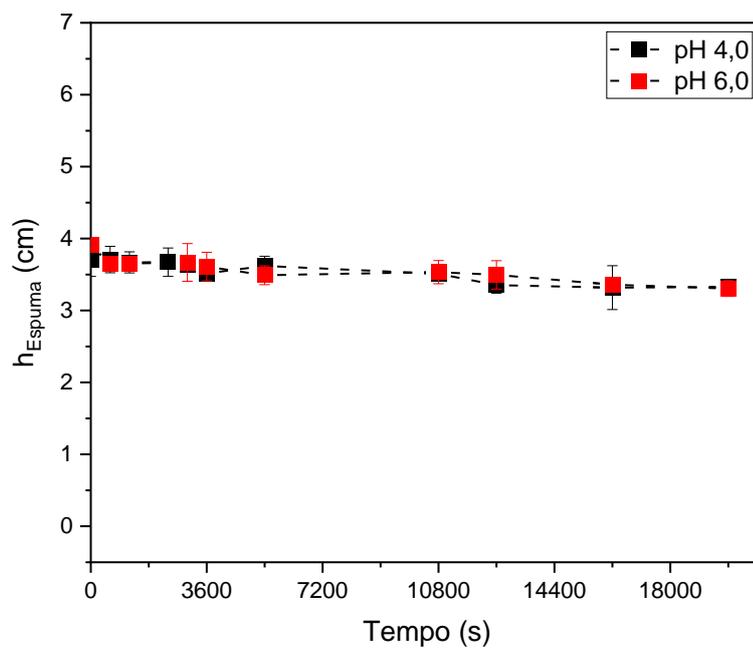
predominância de espécies catiônicas que experimentam interações repulsivas entre si, resultando em uma monocamada menos condensada de surfactantes na interface. Essa baixa compactação resulta em uma diminuição da resiliência do filme interfacial, o que pode ser responsável pelas espumas menos estáveis observadas em pH 4,0. Esses resultados concordam com aqueles relatados por Le et al., (2021), que demonstraram que a destruição mais rápida da espuma ocorreu para espumas obtidas com C12 em meio ácido, devido à redução da concentração de moléculas na interface ar/solução. O aumento da estabilidade da espuma está associado ao fato que nesse valor de pH há uma mistura ótima das espécies do surfactante (catiônico e não-iônico) em solução. Deste modo, as propriedades melhoradas da espuma em pH 6,0 foram atribuídas às interações menos repulsivas entre os estados do C12 (catiônico e não-iônico), que resultou em uma camada mais condensada de moléculas de surfactante na interface ar/solução, além de uma maior elasticidade superficial.

(A)



(B)

CAHS



(C)

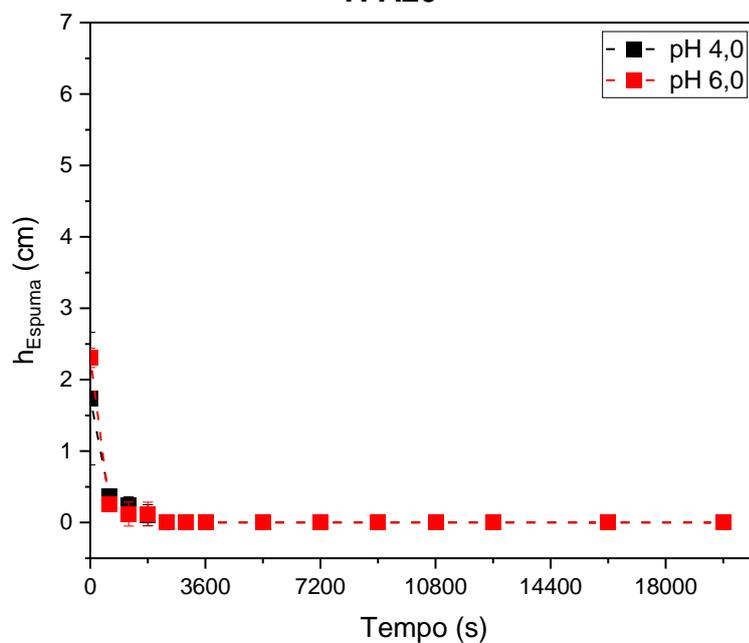
TFA20

Figura 34: Perfil de decaimento da espuma (altura da espuma em função do tempo) dos surfactantes individuais e (A) C12, (B) CAHS e (C) TFA20 em DSW a 25 °C e pH 4,0 e 6,0. Todas as amostras continham 0,5% em peso de concentração total de surfactante.

Comparando a estabilidade da espuma em DW (Figura 27) e DSW (Figura 34 (A)), neste último a estabilidade da espuma em pH 6,0 foi maior do que em pH 4,0, diferentemente das espumas formadas com DW que apresentaram maior estabilidade em pH 4,0. É importante salientar que a presença de sais reduz a

pressão de disjunção. Neste caso, podemos supor que o efeito de uma camada mais compacta de surfactante na interface foi superior ao efeito da pressão de disjunção na estabilidade da espuma, uma vez que em DSW a repulsão entre as moléculas no estado catiônico foi reduzida.

Em relação aos surfactantes individuais, o CAHS produziu as espumas mais estáveis (Figura 34 (B)), enquanto o TFA20 apresentou baixa espumabilidade e estabilidade da espuma (Figura 34 (C)); contudo, em ambos não houve um efeito significativo do pH. Os surfactantes zwitteriônicos apresentam grupos polares menores e são altamente solúveis, podendo gerar espuma estável em uma ampla faixa de pH, e na maioria dos casos, são insensíveis à salinidade (DA et al., 2018a). Suas propriedades superiores devem-se, principalmente, aos grupos funcionais com cargas opostas na mesma molécula (SIMJOO et al., 2013; SUN et al., 2016; ZHOU; RANJITH; WANNIARACHCHI, 2020). Em adicional, as formulações contendo CAHS foram eficientes na redução da tensão superficial, em comparação com as outras formulações de surfactantes (Figura A2, apêndice).

A baixa estabilidade das espumas do TFA20 (Figura 34 (C)) pode ser explicada pelo tipo de surfactante. Como o TFA20 é um surfactante não-iônico, uma monocamada não carregada é formada na interface ar/solução durante sua adsorção. Com isso, a contribuição para a pressão de disjunção ocorre apenas devido às interações estéricas, que são menos eficazes na prevenção do afinamento do filme líquido quando comparadas às eletrostáticas (CANTAT et al., 2013). Além disso, surfactantes com um grupo polar volumoso, como o TFA20, tendem a ficar de forma plana na interface, e a área ocupada pela molécula na interface é aumentada (ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Como consequência, a quantidade de moléculas de surfactante adsorvidas na interface ar/solução é reduzida, prejudicando a eficiência na redução da tensão superficial. Isto foi evidenciado na menor eficiência das formulações de surfactantes contendo TFA20 na redução da tensão superficial, em comparação com outras formulações de surfactantes (Figura A2, apêndice). Portanto, as baixas espumabilidade e estabilidade da espuma do TFA20 foram atribuídas à menor quantidade de moléculas de surfactante adsorvidas na interface ar/solução e, consequentemente, à menor redução da tensão interfacial.

Como CAHS e TFA20 apresentaram comportamentos opostos, suas misturas foram avaliadas para investigar um possível sinergismo na estabilização da espuma. Os resultados demonstram que a presença de CAHS nas misturas, em ambas as proporções investigadas, resultou em sistemas com melhor estabilidade da espuma comparadas ao C12 individualmente (Figura 35). O

aumento da proporção de CAHS foi capaz de aumentar a estabilidade da espuma, tornando o comportamento da mistura C12:CHAS (1:2) similar ao comportamento do CAHS. Sugere-se, então, que interações favoráveis entre C12 e CAHS ocorreram (DA et al., 2018a). Entretanto, a espumabilidade foi reduzida nas misturas, o que pode ser explicado pela maior proporção de CAHS, que apresentou menor espumabilidade comparado ao C12.

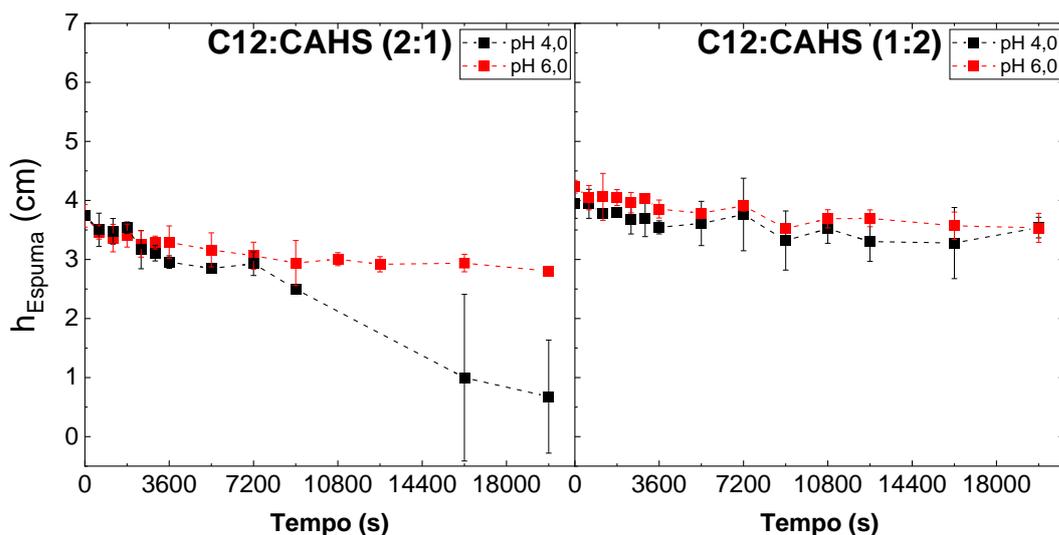


Figura 35: Perfil de decaimento da espuma (altura da espuma em função do tempo) das formulações contendo C12 e CAHS, em DSW a 25 °C e pH 4,0 e 6,0. Todas as amostras continham 0,5% em peso de concentração total de surfactante. As misturas foram investigadas em duas razões molares (1:2 e 2:1).

Em contraste, como pode ser observado na Figura 36, ambas as misturas de C12:TFA20 (2:1 e 1:2) apresentaram baixa estabilidade da espuma, com comportamento similar aos sistemas contendo apenas TFA20 (Figura 34). O comportamento do TFA20 prevaleceu em relação à estabilidade da espuma, independentemente de sua proporção nas formulações na mistura. Entretanto, ambas as formulações apresentaram uma maior estabilidade da espuma em pH 6,0, análogo ao comportamento do C12. Assim sugere-se que o longo grupo polar do TFA20 ocupa majoritariamente a interface ar/solução, reduzindo a adsorção de C12, e resultando em baixa estabilidade da espuma. Confirmando essa hipótese, as formulações contendo TFA20 apresentam maiores valores de tensão superficial, cujos valores são diminuídos com o aumento da concentração de C12 nessas misturas (Figura A2 , apêndice).

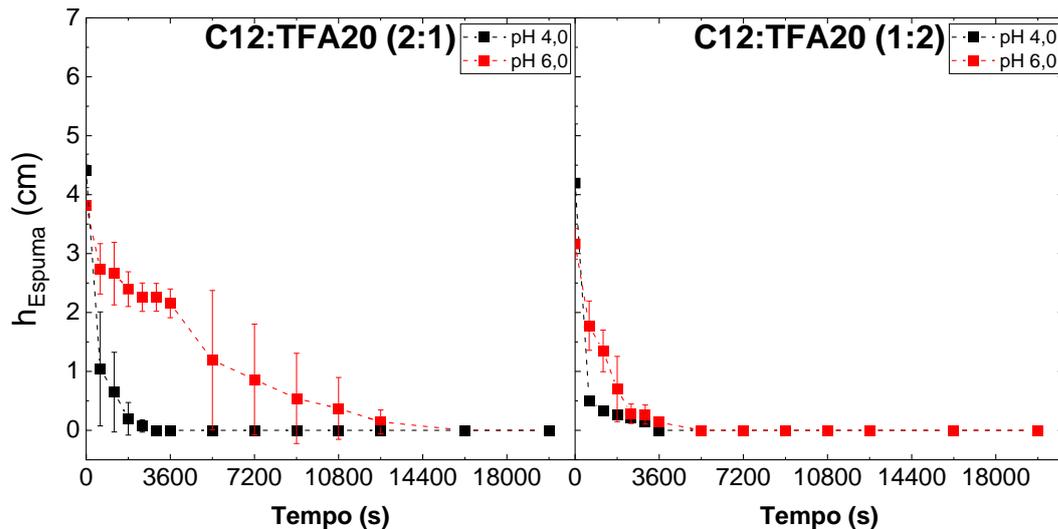


Figura 36: Perfil de decaimento da espuma (altura da espuma em função do tempo) das formulações contendo C12 e CAHS, em DSW a 25 °C e pH 4,0 e 6,0. Todas as amostras continham 0,5% em peso de concentração total de surfactante. As misturas foram investigadas em duas razões molares (1:2 e 2:1).

Em relação às misturas, a estabilidade da espuma foi impactada pelo surfactante utilizado em combinação com o C12. Além disso, as propriedades das misturas seguiram as tendências dos surfactantes individuais. Como as misturas contendo C12 e CAHS apresentaram interações favoráveis, refletindo na estabilidade da espuma das misturas, foram selecionadas para serem avaliadas em temperatura representativa do reservatório.

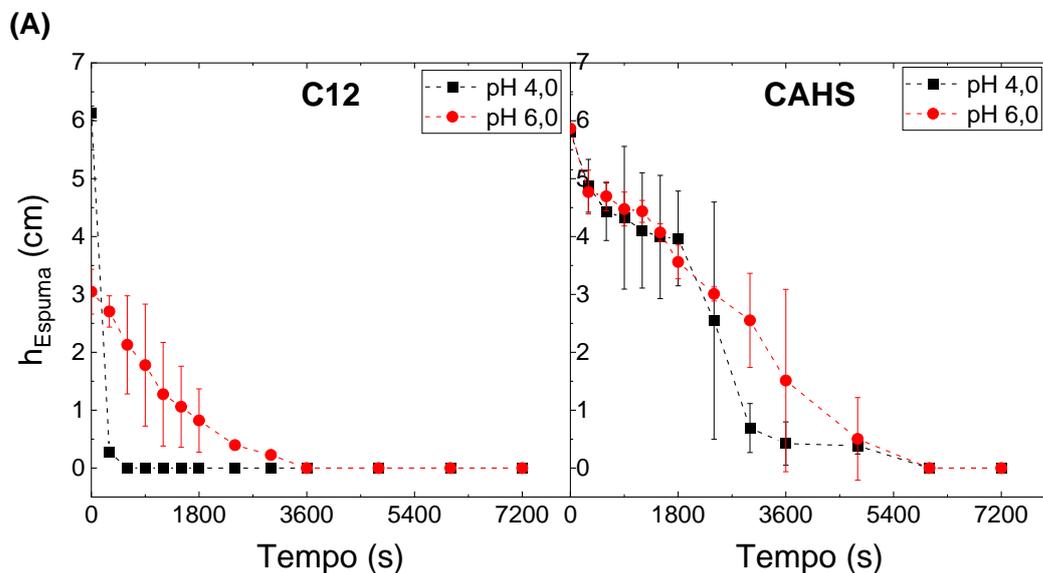
4.3.2.2. Teste de Garrafa a 65 °C

No caso do uso potencial das espumas, a temperatura do reservatório é um fator importante nos mecanismos de desestabilização das mesmas. Portanto, as formulações selecionadas foram avaliadas no teste de garrafa a 65 °C. Os ensaios foram conduzidos a uma concentração de surfactante de 0,5 %m/m em DSW em pH 4,0 e 6,0.

De acordo com os resultados obtidos, o decaimento da altura da espuma ao longo do tempo foi mais acentuado a 65 °C. Este comportamento foi observado para todas as formulações, evidenciando a redução da estabilidade da espuma com o aumento da temperatura (Figura 37).

Em geral, os perfis de decaimento das espumas em 65 °C foram similares aos perfis de decaimento a 25 °C (Figura 34 e Figura 36), exceto para a formulação C12:CAHS (1:2). Observa-se, que a 65 °C (Figura 37) as espumas formadas em pH 6,0 foram mais estáveis para o C12 e C12:CHAS (2:1), enquanto

para o CAHS o pH não apresentou efeito significativo na estabilidade da espuma em ambas as temperaturas. Em contraste, a formulação C12:CHAS (1:2) apresentou maior estabilidade da espuma em pH 6,0 a 65 °C (Figura 37 (B)), enquanto que a 25 °C não sofreu interferência do pH (Figura 35). É importante observar que o aumento da temperatura influenciou de forma particular a espumabilidade das formulações contendo CAHS. Portanto, para melhor compreensão do comportamento das espumas obtidas a 65 °C, em relação às obtidas a 25 °C, foram determinados dois parâmetros na avaliação das propriedades da espuma: a espumabilidade ($h_{0\text{ Espuma}}$) e a estabilidade (meia-vida, $t_{1/2}$). A Tabela 9 apresenta os resultados destes parâmetros para as espumas formadas com as formulações em pH 4,0 e 6,0 a 25 e 65 °C.



(B)

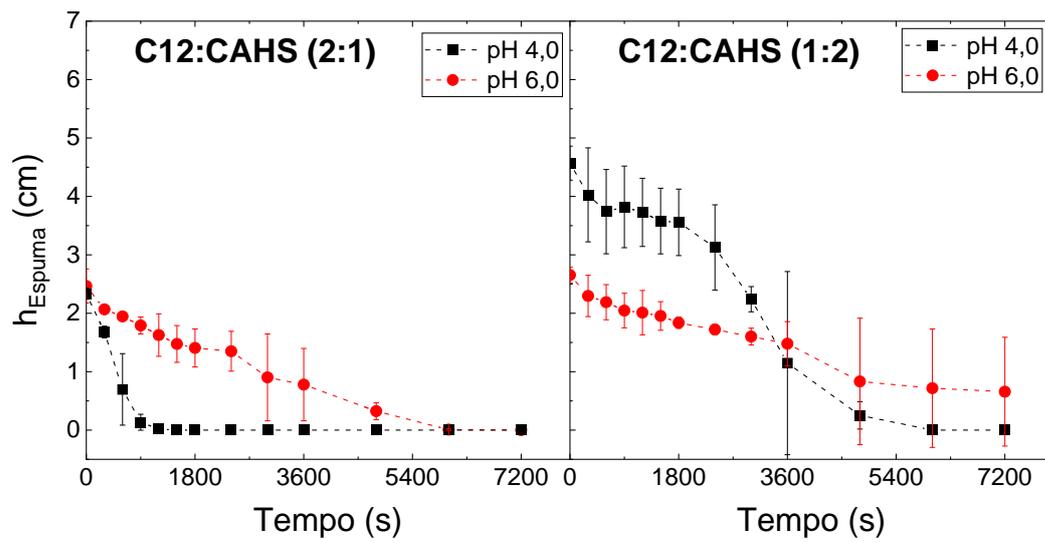


Figura 37: Perfil de decaimento da espuma (altura da espuma em função do tempo) de (a) surfactantes individuais e suas misturas (b) C12:CAHS, em condições de reservatório representativas (DSW 65°C e pH 4,0 e 6,0). Todas as amostras continham 0,5% em peso de concentração total de surfactante em DSW. As misturas foram investigadas em duas razões molares (1:2 e 2:1).

Tabela 9: Parâmetros de espumabilidade ($h_{0 \text{ Espuma}}$) e estabilidade ($t_{1/2}$) de espumas formadas com surfactantes individuais e suas misturas C12:CAHS, em DSW a pH 4,0 e 6,0 a 25 e 65 °C. Todas as amostras continham 0,5% em peso de concentração total de surfactante em DSW. As misturas foram investigadas em duas razões molares (1:2 e 2:1).

| Formulações | pH 4,0 | | | |
|----------------|--------------------------------|------------------|----------------------|-------------------|
| | $h_{0 \text{ Espuma}}$ (cm) | | $t_{1/2}$ (s) | |
| | 25 °C | 65 °C | 25 °C | 65 °C |
| C12 | 5,4 (\pm 0,3) | 6,1 (\pm 0,1) | < 600 (\pm 200) | 155 (\pm 10) |
| CAHS | 3,7 (\pm 0,2) | 5,8 (\pm 0,6) | > 18000 | 2275 (\pm 424) |
| C12:CAHS (2:1) | 3,7 (\pm 0,1) | 2,3 (\pm 0,1) | > 18000 | 493 (\pm 150) |
| C12:CAHS (1:2) | 3,9 (\pm 0,3) | 4,6 (\pm 0,3) | > 18000 | 2952 (\pm 79) |
| Formulações | pH 6,0 | | | |
| | $h_{0 \text{ Espuma}}$ (cm) | | $t_{1/2}$ (s) | |
| | 25 °C | 65 °C | 25 °C | 65 °C |
| C12 | 5,1 (\pm 0,3) | 3,0 (\pm 0,4) | ~8400 (\pm 200) | 1103 (\pm 771) |
| CAHS | 3,9 (\pm 0,1) | 5,9 (\pm 0,1) | > 18000 | 2803 (\pm 606) |
| C12:CAHS (2:1) | 3,7 (\pm 0,1) | 2,5 (\pm 0,4) | ~ 12000 (\pm 500) | 2717 (\pm 755) |
| C12:CAHS (1:2) | 4,2 (\pm 0,2) | 2,7 (\pm 0,2) | > 18000 | 3863 (\pm 720) |

A espumabilidade aumentou com a temperatura para as formulações de C12 e C12:CAHS (1:2) em pH 4,0 e de CAHS em ambos os valores de pH. Por outro lado, para o C12 em pH 6,0 a espumabilidade foi reduzida com o aumento da temperatura de 25 °C para 65 °C, com $h_{0 \text{ Espuma}}$ de 5,1 e 3,0 cm, respectivamente. Essa redução da espumabilidade refletiu nos sistemas C12:CAHS, que também tiveram estabilidade reduzida com o aumento da temperatura em pH 6,0. Um caso particular, em pH 4,0 foi o sistema (2:1) que também teve a espumabilidade reduzida com o aumento da temperatura.

Em todas as formulações, a meia-vida foi reduzida pelo aumento da temperatura (Figura 37 e Tabela 9). Em temperaturas mais baixas, a estabilidade da espuma ($t_{1/2}$) pode ser influenciada pela taxa de difusão do gás, enquanto, em

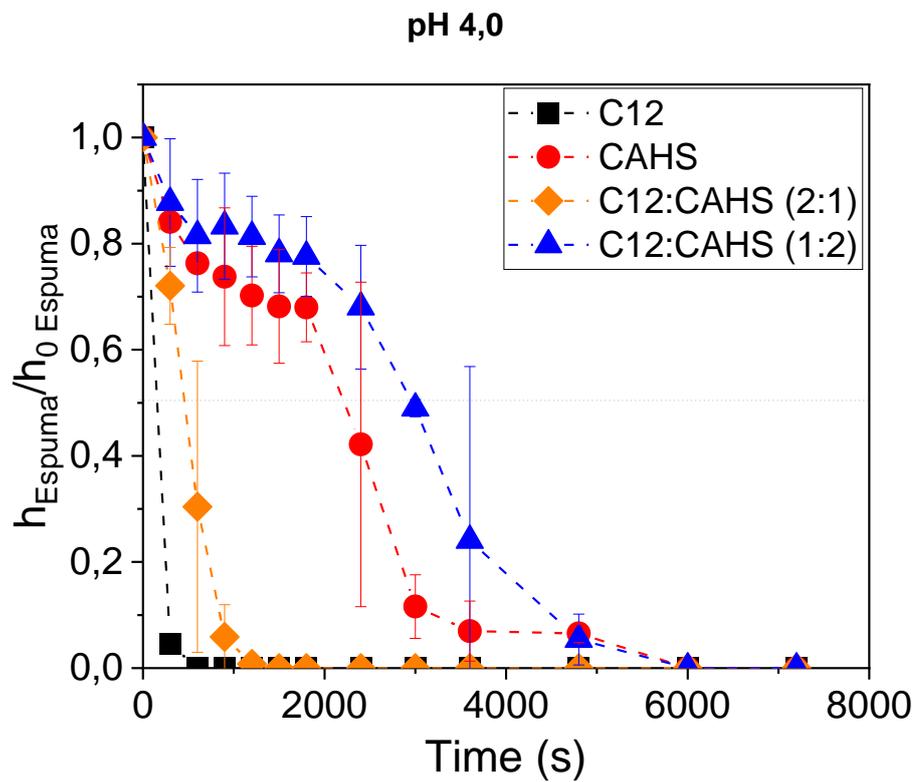
temperaturas mais altas, acredita-se que a viscosidade da superfície seja a principal influência, causando uma drenagem de líquido cada vez mais rápida (WANG et al., 2017). Assim, $t_{1/2}$ foi mais alto em temperaturas mais baixas e diminuiu com o aumento da temperatura.

As misturas contendo CAHS resultaram em sistemas com melhor estabilidade da espuma a 65 °C em relação ao C12, confirmando a ocorrência de interações favoráveis entre C12 e CAHS (Tabela 9). Nesse caso, o uso de surfactantes zwitteriônicos foi usado como um *booster* na estabilidade da espuma (DA et al., 2018a). Ressalta-se que as interações entre C12 e CAHS foram dependentes do pH, o que evidenciou a influência do C12, surfactante responsivo ao pH, no comportamento da espuma nas misturas. Como pode ser observado, a mistura com excesso de C12 se assemelhou ao comportamento deste surfactante (Figura 37 (A) e (B)), com discreto aumento da estabilidade em ambos os valores de pH. No entanto, quando o teor de C12 foi diminuído (mistura 1:2), a influência deste surfactante foi mais evidente em pH 4,0 apresentando um perfil de decaimento mais estável em comparação ao C12.

Como nenhum benefício foi obtido pela combinação de TFA20 com C12, novas investigações foram realizadas apenas com a combinação mais promissora: C12:CAHS. Particularmente, uma questão importante a ser respondida é se essas misturas apresentam ou não sinergismo em termos de estabilização de espuma, ou seja, se seria mais vantajoso utilizar a mistura ou seus componentes de forma independente. Portanto, uma análise dos dados foi realizada calculando a altura normalizada da espuma ($h_{\text{Espuma}}/h_{0 \text{ Espuma}}$) e comparando a estabilidade da espuma em pH 4,0 e 6,0 a 65 °C (Figura 38). Os resultados demonstraram que a estabilidade da espuma foi potencializada quando a proporção de 1:2 foi usada, comparado aos surfactantes individuais, em acordo com os dados da Tabela 9. Em pH 4,0 por exemplo, a combinação dos surfactantes aumentou a meia-vida das espumas de 155 e 2275 s, para C12 e CAHS, respectivamente, para 2952 s. Isto representa uma melhoria da estabilidade da espuma ~19x maior ao comparar o uso de C12 individualmente. Dado que a condição para que ocorra o sinergismo é que a combinação de dois componentes produza melhores resultados quando comparado aos constituintes separados (HUA; ROSEN, 1982), concluímos que as misturas C12:CAHS são sinérgicas em termos de estabilização da espuma. Isso é de grande importância do ponto de vista das aplicações em EOR, pois não apenas a presença de CAHS melhora a solubilidade do C12, mas também potencializa as propriedades das espumas para produzir espumas de CO₂ ainda mais estáveis em valores de pH

relevantes (4,0 e 6,0). É importante salientar que embora tenha havido uma diminuição na espumabilidade em comparação com os surfactantes individuais, a espuma produzida é suficiente para a aplicação pretendida, pois em aplicações EOR a espuma é gerada continuamente através do meio poroso (SKAUGE et al., 2020).

(A)



(B)

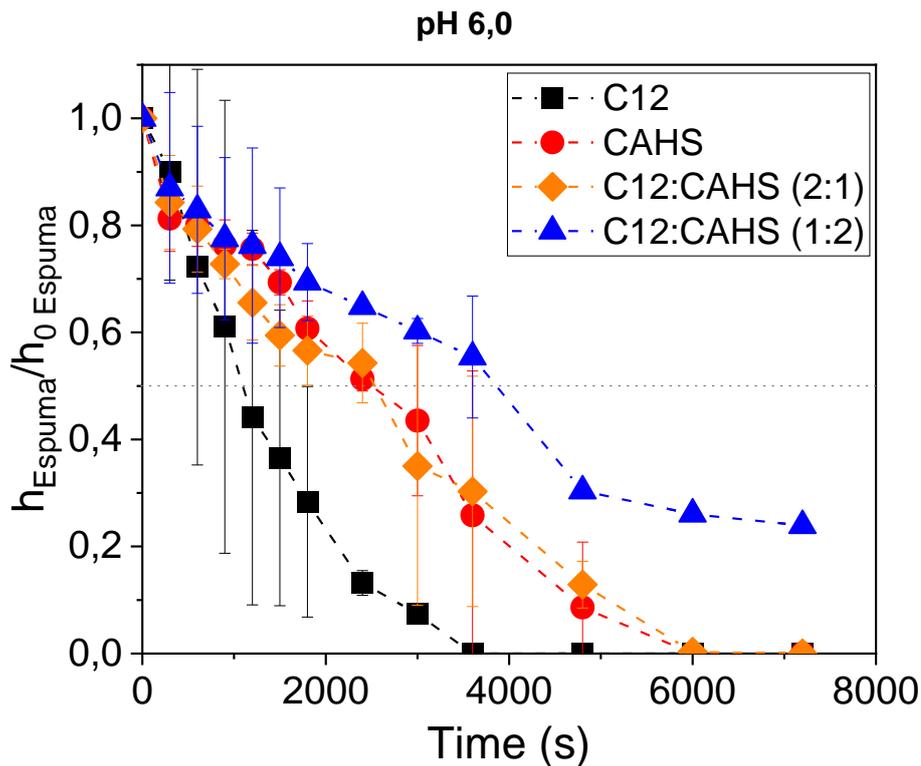


Figura 38: Perfis de decaimento de espuma normalizados (a) pH 4,0 e (b) pH 6,0 das espumas formadas com C12, CAHS e suas misturas, em pH 4,0 e 6,0. Todas as amostras continham 0,5% em peso de concentração total de surfactante em DSW a 65°C.

Uma possível explicação para a ocorrência de sinergismo em misturas C12:CAHS é a existência de interações eletrostáticas favoráveis. Sendo um surfactante zwitteriônico, o CAHS possui uma carga negativa (e uma positiva), o que poderia promover atração entre as moléculas de CAHS e C12 quando este último é carregado positivamente ($\text{pH} < \text{pK}_a \approx 7,0$), melhorando a estabilidade da espuma devido à maior elasticidade superficial das monocamadas formadas. A forte sinergia observada quando C12 está no estado catiônico pode explicar o aumento obtido nas propriedades da espuma em pH 4,0 com a mistura 1:2 (C12:CAHS), em comparação com o comportamento em pH 6,0 (Figura 38). Essa interpretação concorda com a falta de sinergismo observada nas misturas C12:TFA20, nas quais a atração eletrostática não é possível, pois o TFA20 é um surfactante não-iônico. Em adicional, foi relatado o sinergismo de CAHS com surfactantes aniônicos (CREATTO et al., 2021; MA et al., 2022), demonstrando a versatilidade deste componente em misturas de surfactantes.

Também é interessante notar que enquanto a razão 1:2 (C12:CAHS) demonstrou sinergismo, nenhuma melhora aparente na estabilização da espuma

foi encontrada para a razão 2:1 (Figura 38). Isso a princípio parece contraditório, pois quando dois surfactantes têm sinergia, eles a experimentam em todas as proporções (HUA; ROSEN, 1982). No entanto, a magnitude da sinergia é diferente para cada proporção, e um máximo de sinergia deve ocorrer. Uma possível explicação para os resultados observados é que a relação 1:2 está mais próxima do máximo de sinergia em relação ao 2:1, resultando em espumas mais estáveis para o primeiro sistema. Isso é suportado pelo fato de que dispor as moléculas C12 e CAHS em uma proporção de 1:2 (C12:CAHS) em uma superfície é mais vantajoso para minimizar a repulsão eletrostática dos grupos polares do C12 em comparação com a proporção de 2:1 (MA et al., 2022). Devido à menor repulsão, as moléculas de surfactante adsorvem em maior quantidade na interface ar/solução, levando a propriedades interfaciais aprimoradas que favorecem a estabilização da espuma.

4.3.3. Propriedades interfaciais sinérgicas

A sinergia observada nas espumas formadas com a mistura C12:CAHS (1:2) foi explorada investigando-se as propriedades interfaciais e interações intermoleculares na interface ar/solução, que estão diretamente relacionadas à estabilidade das espumas. Para isso, os perfis de tensão superficial dos surfactantes individuais e da mistura foram obtidos em pH 4,0 e 25 °C. A tensão superficial mínima foi menor para o surfactante zwitteriônico, uma vez que o C12 está principalmente no estado catiônico neste valor de pH (Figura 39). Como visto anteriormente (item 3.3.3), a repulsão eletrostática entre as moléculas do C12 quando este está no estado catiônico reduzem a sua capacidade de atingir valores menores de tensão superficial. Para a mistura, houve uma redução adicional, que indicou que as interações moleculares entre C12 e CAHS, na razão molar de 1:2, favoreceram uma sinergia no sentido de diminuir a tensão superficial.

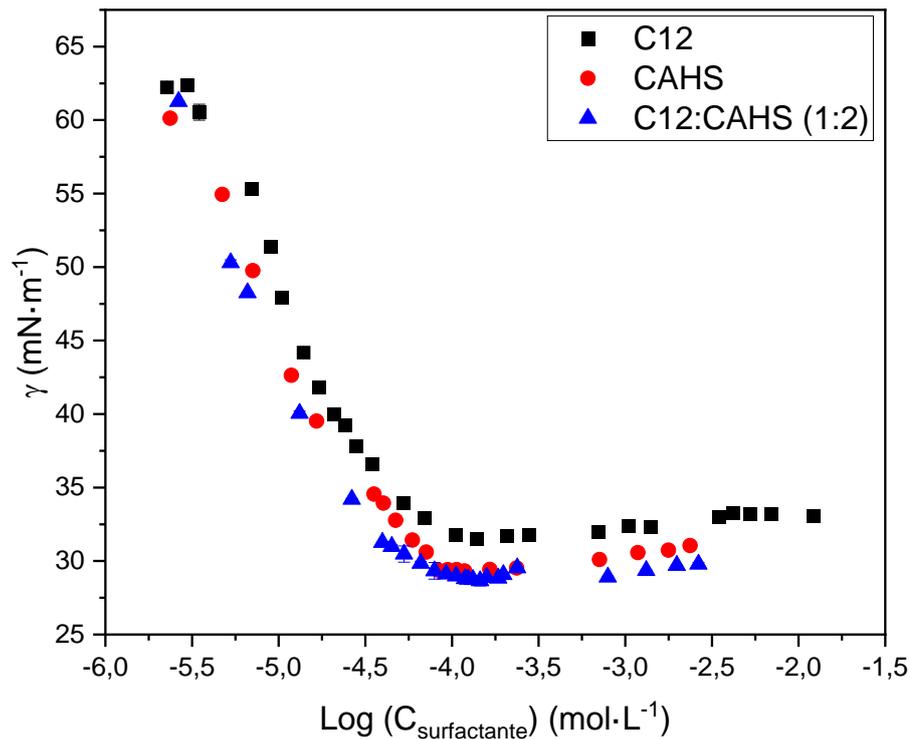


Figura 39: Perfis de tensão superficial das formulações C12, CAHS e C12:CAHS (1:2) em DSW, em pH 4,0 e 25 °C.

Da mesma forma, houve uma redução no valor da CMC da mistura em comparação com os surfactantes individuais, e mais importante, uma redução significativa na área por molécula na interface (Tabela 10). Este resultado é uma clara indicação das fortes interações entre os dois surfactantes, com impacto direto nas propriedades interfaciais que determinam a estabilidade da espuma. Portanto, pode-se correlacionar o sinergismo na eficiência de redução de tensão superficial observado para este sistema com o obtido para estabilização de espuma, uma vez que ambos estão relacionados à formação de uma monocamada interfacial mais compactada, capaz de aumentar a elasticidade do filme e reduzir a permeabilidade do gás através da interface da bolha. Esses dois efeitos estão diretamente relacionados à diminuição do envelhecimento de Ostwald e da coalescência, respectivamente, levando a espumas mais estáveis (SZABRIES; JAEGER; AMRO, 2019).

Tabela 10: Parâmetros interfaciais de C12, CAHS e C12:CAHS (1:2) em DSW, em pH 4,0 e 25 °C.

| Formulações | CMC ¹ (%m/m) | CMC ¹ (mol·L ⁻¹) | γ_{cmc} ² (mN·m ⁻¹) | Γ ³ (mol·m ⁻²) | a_s ⁴ (Å ² ·molec ⁻¹) | β^σ ⁵ | C_{C12}^0 (mol·L ⁻¹) | C_{CAHS}^0 (mol·L ⁻¹) |
|-------------------|----------------------------|--|--|---|--|-----------------------------|---------------------------------------|--|
| C12 | 2,4×10 ⁻³ | 8,0×10 ⁻⁵ | 31,4 | 3,0×10 ⁻⁶ | 66 | - | 4,0×10 ⁻² | - |
| CAHS | 3,7×10 ⁻³ | 9,0×10 ⁻⁵ | 29,2 | 3,0×10 ⁻⁶ | 64 | - | - | 7,0×10 ⁻² |
| C12:CAHS (1:2) | 1,8×10 ⁻³ | 5,0×10 ⁻⁵ | 28,6 | 4,0×10 ⁻⁶ | 42 | -2,2 | - | - |

¹ CMC é a concentração micelar crítica

² γ_{cmc} é a tensão superficial mínima

³ Γ é a concentração de excesso do surfactante

⁴ a_s é a área por molécula de surfactante

⁵ β^σ é o parâmetro de interação

Nesse sentido, a avaliação das interações moleculares na interface usando o parâmetro de interação pode confirmar a existência desse tipo de sinergia na mistura (HUA; ROSEN, 1982). De acordo com o método da teoria da solução regular, duas condições seriam necessárias para que esse tipo de sinergismo existisse, a saber, $\beta^\sigma < 0$ e $|\beta^\sigma| > |\ln(C_{C12}^0/C_{CAHS}^0)|$; onde C_{C12}^0 e C_{CAHS}^0 são a concentração molar de C12 e CAHS, respectivamente, para atingir uma tensão superficial (selecionada) de 30 mN·m⁻¹. Os valores encontrados para β^σ , C_{C12}^0 e C_{CAHS}^0 confirmaram a existência de sinergismo na eficiência de redução da tensão superficial em misturas C12:CAHS (1:2) (Tabela 10). Além disso, o valor negativo obtido para o parâmetro de interação ($\beta^\sigma = -2,2$) mostrou que as duas moléculas experimentaram uma forte atração, provavelmente eletrostática, devido à interação entre a carga negativa presente no CAHS e a carga positiva do C12 (em pH 4,0). Esses resultados corroboraram as observações dos testes de espuma, confirmando que o uso da mistura 1:2 (C12:CAHS) é mais vantajoso para a estabilização da espuma do que o uso desses dois surfactantes separados. Posto que valores de parâmetros β^σ serem válidos somente para soluções puras, achamos interessante aplicar e calculamos o parâmetro para as soluções comerciais. Entretanto, os resultados foram de encontro com os resultados da sinergia na estabilidade da espuma, portando podemos afirmar que houve sinergia e que β^σ apresenta sinal negativo.

4.4. Conclusões parciais

A avaliação do comportamento de fases indicou que a mistura de C12 com surfactante aniônico (AOS) reduziu a sua solubilidade em DSW mesmo em valores de pH ácidos. As misturas de C12 com surfactantes aniônicos não apresentam interações favoráveis para potencializar a sua solubilidade, principalmente quando o C12 se encontra no estado catiônico ($\text{pH} < \text{pK}_a$), devido as interações eletrostáticas entre as cargas opostas. A baixa solubilidade resulta em uma menor concentração de surfactante disponível em solução, podendo prejudicar a formação e a estabilidade da espuma.

A formação de micelas mistas na presença de TFA20 na formulação espumante aumentou a solubilidade do C12 em DSW, mesmo em valores de pH básico. Entretanto, não foi observado uma melhora nas propriedades das espumas quando comparado ao C12. Apesar das interações entre o C12 e TFA20 favorecer a solubilidade, essas interações não foram suficientes para fornecer uma monocamada de surfactante na interface mais compacta, resultando em menor elasticidade superficial responsável pela baixa estabilidade da espuma da mistura.

Nos sistemas contendo C12 e o surfactante zwitteriônicos (CAHS) somente a mistura C12:CAHS 1:2 foi capaz de aumentar a solubilidade do C12 em DSW em valores de pH básicos. Em relação às misturas, apenas aquelas com o surfactante zwitteriônico na proporção 1:2 (C12:CAHS) apresentaram um aumento na estabilidade da espuma em relação a seus constituintes. Esses resultados evidenciaram a necessidade da predominância do CAHS para que os efeitos sinérgicos sejam observados tanto na solubilidade quanto na estabilidade da espuma. Adicionalmente, mesmo em menor proporção, o comportamento dependente do pH característico do C12 foi mantido, com um efeito sinérgico significativo na estabilidade da espuma da mistura em pH 4,0.

As interações favoráveis entre as moléculas de C12 e CAHS na interface (na razão molar 1:2) em pH 4,0 foram evidenciadas pela redução no valor de CMC e na área por molécula na interface, bem como o valor negativo do parâmetro de interação ($\beta^\sigma = -2,2$). Esses resultados indicaram uma menor concentração de surfactante necessária para formação e estabilização da espuma devido a redução da CMC, no qual se torna vantajoso em operações de EOR. Além disso, a redução da área por molécula na interface indicou a formação de uma camada condensada de surfactantes na interface ar/solução capazes de reduzir o envelhecimento de Ostwald e a coalescência, mecanismos de destruição da

espuma. Portanto, O sinergismo observado na estabilização da espuma foi atribuído à forte atração eletrostática entre as moléculas de C12 e CAHS.

5. Formação e estabilidade das espumas em alta pressão e alta temperatura (HPHT)

5.1. Motivação

A triagem de formulações de surfactantes para fins de métodos EOR geralmente não inclui experimentos em condições de pressão representativa de reservatório, embora se saiba que o aumento da pressão desempenha um papel importante na estabilidade da espuma, podendo ter efeito diferente conforme o surfactante utilizado (SZABRIES; JAEGER; AMRO, 2019). Condições de alta pressão só são comumente adotadas em experimentos em meios porosos, e raramente adotadas em testes de espuma *bulk* (HOLT; VASSENDEN; SVORSTOL, 1996; SZABRIES; JAEGER; AMRO, 2019). Entretanto, antes da investigação do desempenho das espumas em meios porosos (custosos e demorados), é interessante utilizar experimentos em *bulk* (mais simples) para avaliar a influência de parâmetros como pressão, temperatura, pH, tipo de gás e concentração do surfactante nas propriedades das espumas (SZABRIES; JAEGER; AMRO, 2019).

Nos estudos laboratoriais de espuma, as espumas de CO₂ e N₂ são as mais utilizadas. As diferenças inerentes entre os gases CO₂ e N₂, tais como densidade e solubilidade em água, explicam a variação nas propriedades das espumas formada por esses gases. Essas diferenças são ampliadas com um aumento da pressão, especialmente na pressão supercrítica para o CO₂, 73,8 bar a 31,1 °C (ABDELAAL; GAJBHIYE; AL-SHEHRI, 2020). Adicionalmente, em pressões acima do ponto crítico do CO₂, as moléculas de surfactante podem ser parcialmente dissolvidas na fase supercrítica. Este “efeito de extração” resulta na diminuição da concentração de surfactante na interface (líquido/CO₂) o que leva à redução da elasticidade superficial e a desestabilização da espuma. (ABDELAAL; GAJBHIYE; AL-SHEHRI, 2020; SZABRIES; JAEGER; AMRO, 2019).

Szabries *et al.*, (2019) avaliaram o efeito da pressão nas propriedades das espumas (*bulk*) de CO₂ e N₂ estabilizadas com TX-100. A estabilidade da espuma de N₂ aumentou com o aumento da pressão entre 1 e 150 bar. A maior estabilidade da espuma com o incremento da pressão foi relacionada com o

aumento da densidade e da viscosidade de ambas as fases (redução da drenagem), interações mais fortes do surfactante na interface e redução da difusão do gás. Por outro lado, a estabilidade das espumas de CO₂ não apresentou uma relação contínua com o aumento da pressão. Para pressões entre 25 e 75 bar, a estabilidade da espuma diminuiu com o aumento da pressão, devido ao aumento da miscibilidade de ambas as fases com incremento da pressão reduzindo a estabilidade da espuma. Em contraste, a 85 bar a espuma foi mais estável comparadas àquelas formadas em mais baixas pressões. Em pressões acima do ponto crítico do CO₂, o aumento da densidade e da viscosidade de ambas as fases favoreceu a estabilidade da espuma. Notavelmente, em pressão ambiente (~1 bar) a espuma de CO₂ foi mais estável comparada as outras pressões (25 a 85 bar), entretanto os autores não relataram o motivo desse resultado. Outros estudos foram realizados para comparar as propriedades das espumas de CO₂ e N₂ em relação a sua eficácia na aplicações em EOR (LIU; GRIGG; SVEC, 2005; SZABRIES; JAEGER; AMRO, 2019; WANG, 1984). Esses estudos demonstraram que o CO₂ é incapaz de gerar espumas estáveis como as formadas com N₂, o que é atribuído à solubilidade do CO₂ em solução de surfactante, difusão do gás, densidade e viscosidade.

A incapacidade de CO₂ para gerar espumas tão estáveis quanto as de N₂ leva a um aumento na mobilidade do gás, resultando em baixa eficiência de varredura. Essas dificuldades podem ser superadas substituindo parte do CO₂ por N₂, ou seja a espuma pode ser gerada por uma mistura desses gases (ABDELAAL; GAJBHIYE; AL-SHEHRI, 2020; SIDDIQUI; GAJBHIYE, 2017). Lopes *et al.* (2021) demonstraram através de um micromodelo que a estabilidade da espuma utilizando uma mistura de CO₂/N₂ (40:60) foi maior que utilizando apenas CO₂. Os resultados foram relacionados à diminuição da difusão do gás devido à adição de um gás menos solúvel em água que o CO₂, retardando o envelhecimento de Ostwald. Além disso, a adição de N₂ ao CO₂ aumentou a adsorção do surfactante na interface gás/líquido, resultado em uma elasticidade superficial maior e mais resistente a deformação das bolhas durante o fluxo. Abdelaal *et al.*, (2020) utilizaram espumas de CO₂/N₂ (20:80) na recuperação de óleo acima das condições supercríticas do CO₂ em meio poroso. Como resultado, o sistema de espuma de CO₂/N₂ permitiu o aumento da recuperação de óleo em 62,5% em relação ao sistema de espuma de CO₂. Siddiqui e Gajbhiye (2017) observaram a partir de um estudo experimental em meio poroso, que tanto para o surfactante comercial FS-51 (óxido de amina parcialmente fluorado) quanto para AOS, o uso de qualquer proporção de N₂ e CO₂ (supercrítico) aumentou a estabilidade das

espumas formadas apenas com CO₂. As propriedades das espumas foram melhoradas, como foi demonstrado pela análise da textura, onde a adição de N₂ tornou as bolhas da espuma menores e mais esféricas. Porém, embora existam estudos comparando espumas de CO₂ e N₂ e suas misturas, estudos prévios investigando misturas de C12 com outros surfactantes sob pressões representativas para uso de espuma em EOR não têm sido reportados.

Os resultados obtidos no presente trabalho em condições de pressão atmosférica demonstraram que a mistura C12:CAHS (1:2) apresentou as melhores propriedades espumantes em comparação com as outras misturas de surfactantes analisadas, devido à maior estabilidade da espuma nos dois valores de pH de interesse, que são típicos em reservatórios na presença de CO₂ (CUI et al., 2016). Em particular, o efeito sinérgico nas propriedades interfaciais observado em pH 4,0 (típico de fluidos aquosos em equilíbrio com CO₂) podem ser relevantes para retardar o efeito de envelhecimento de Ostwald em espumas a alta pressão. Portanto, o estudo apresentado neste capítulo tem como objetivo avaliar as propriedades de espuma *bulk* desta mistura e seus constituintes em condições de alta pressão (100 bar) e alta temperatura (65 °C) em pH 4,0, utilizando N₂, CO₂ e sua mistura como fase gasosa. Para complementar a avaliação das propriedades das espumas, foi explorado o efeito da concentração de surfactante.

5.2. Materiais e métodos

5.2.1. Reagentes

Para avaliar as propriedades da espuma nos experimentos de HPHT os surfactantes usados foram o C12 (descrito no item 3.2.1) e o CAHS (descrito no item 4.2.1), e uma mistura destes na proporção de 1:2 (C12:CAHS), devido aos melhores resultados em pH 4,0 (capítulo 4). A salmoura (DSW) utilizada, os reagentes para ajuste do pH e os gases utilizados foram os mesmos descritos no item 3.2.1. Todos os reagentes foram usados como recebidos, sem purificação adicional.

5.2.2. Formação de espumas em alta pressão e alta temperatura

As propriedades das espumas sob condições de alta pressão e alta temperatura foram analisadas usando um Analisador de Espuma de Alta Pressão (*High Pressure Foam Analyzer - HPFA*) (*ADVANCE, Krüss, Alemanha*). A altura da espuma e sua estrutura foram detectadas simultaneamente em tempo real, possibilitando a relação de ambas as propriedades em função do tempo. O HPFA consiste em uma bomba de deslocamento positivo, com acesso óptico resultante de três janelas de vidro de safira (Figura 40). A altura da espuma é detectada opticamente através da luz transmitida, permitindo seu rastreamento no tempo. A bomba foi usada para injetar a fase gasosa em vazão constante de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, enquanto o computador era usado para armazenamento e processamento de dados. A câmara de visualização foi preenchida com 200 mL de solução de surfactante. Então o sistema de aquecimento foi ajustado para uma temperatura de $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Após o equilíbrio térmico, a célula é pressurizada a 100 bar de pressão pela introdução lenta da fase gasosa por cima (Figura 41, válvula D). Nitrogênio e dióxido de carbono foram usados como fase gasosa. Para os experimentos com mistura de gases, primeiramente foi injetado CO_2 até serem atingidos 30 bar de pressão, e após o equilíbrio foi injetado N_2 até alcançar 100 bar. Vale ressaltar que o pH das soluções de surfactante foi ajustado a pH 4,0 nos experimentos utilizando somente N_2 . A espuma foi então gerada injetando o gás na fase inferior (Figura 41, válvula C) de um difusor, que consistiu em um meio poroso de vidro sinterizado com uma distribuição de tamanho de poros de 10–16 μm . A injeção de gás durou até a altura da espuma atingir 90 mm. As propriedades da espuma foram monitoradas por aproximadamente 7200 s, e todo o experimento foi gravado

em vídeo e analisado usando o software *Krüss Advance* (*ADVANCE*, *Krüss*, Alemanha).

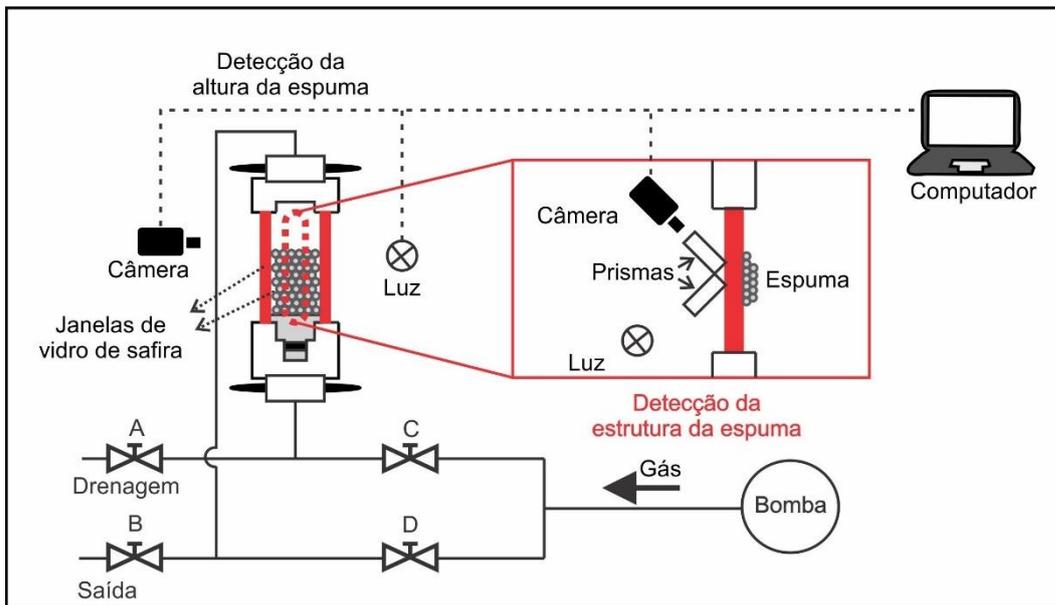


Figura 40: Esquema da configuração do analisador de espuma de alta pressão (HPFA).

5.3. Resultados e Discussão

5.3.1. Formação e estabilidade das espumas da mistura e seus constituintes em HPHT em DSW

5.3.1.1. Propriedades das espumas de N₂

Diante das propriedades sinérgicas exibidas pela mistura de C12:CAHS (1:2) em pH 4,0, as propriedades de espuma desta formulação e seus componentes individuais foram avaliadas a 100 bar e 65 °C. Os resultados obtidos em altas pressões (Figura 41) mostraram os perfis de decaimento das espumas similares aos experimentos realizados em pressão atmosférica (Figura 37). Observa-se que a espuma com a mistura C12:CAHS foi estável, semelhante à de CAHS, enquanto a espuma formulada com C12 apresentou a menor estabilidade. A estabilidade obtida com a mistura C12:CAHS, com mais de 90% da espuma produzida ainda presente ao final do experimento, pode ser atribuída ao sinergismo entre os dois surfactantes na proporção 1:2, em pH 4,0.

Conforme discutido anteriormente para os testes à pressão atmosférica, as espumas formadas apenas com o C12 apresentaram baixa estabilidade, o que prejudica seu uso para espumas de CO₂ (Figura 41). O perfil de decaimento da espuma apresentou uma rápida diminuição da altura da espuma nos primeiros 1800 s, e ao final do experimento (7200 s), estava próximo à meia-vida da espuma, com mais de 40% do valor inicial da espuma destruída. Em contraste, as espumas obtidas com a mistura C12:CAHS apresentaram uma estabilidade comparável à do surfactante zwitteriônico individual. Ressalta-se que, para estas espumas, não foi possível determinar a meia-vida, pois a estabilidade estava acima de 90% ao final do experimento.

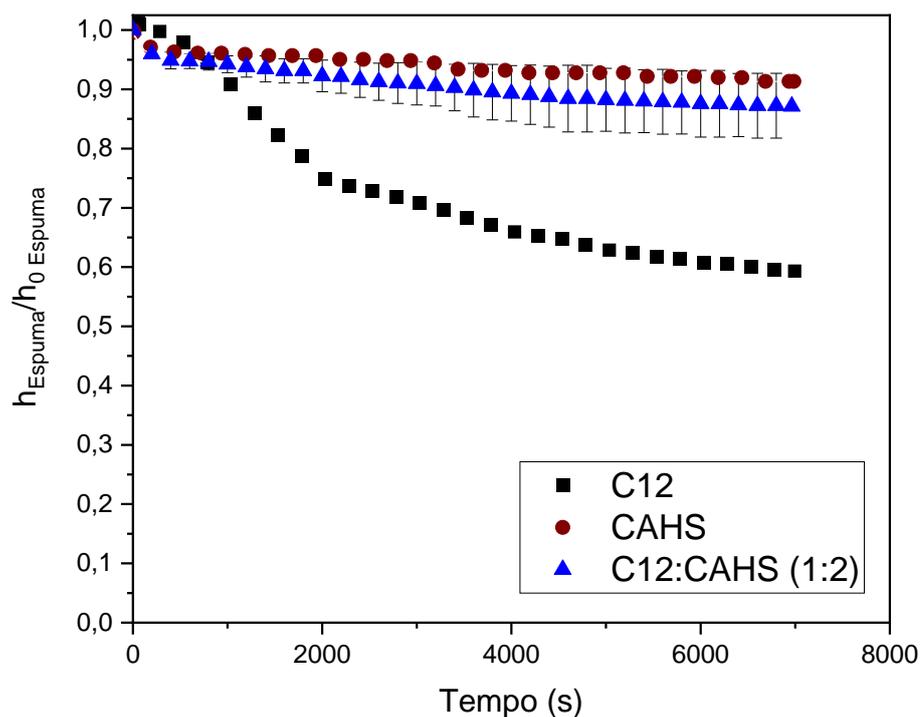


Figura 41: Perfis normalizado do decaimento das espumas formadas com C12, CAHS e sua mistura, em alta pressão (100 bar) utilizando N_2 para formação da espuma. Todas as amostras continham 0,5% m/m de concentração total de surfactante em DSW em pH 4,0 à 65°C.

Mais informações sobre o efeito da mistura de surfactantes na estabilização das espumas foram obtidas analisando a morfologia das espumas em diferentes momentos do experimento (Figura 42). Embora a textura inicial da espuma tenha sido semelhante para as três formulações, observou-se um maior aumento no tamanho das bolhas para a espuma obtida com o C12 após os primeiros 1800 s, bem como um colapso parcial da estrutura, deixando regiões vazias (buracos). Este resultado sugere que o choque de pressão resultante da ruptura de um único filme de bolha levou à ruptura imediata das células vizinhas (SZABRIES; JAEGER; AMRO, 2019). Este efeito não foi observado na espuma formada com a mistura, corroborando a sinergia entre os dois surfactantes e seu efeito estabilizador obtido em pH 4,0 e 65 °C em alta pressão.

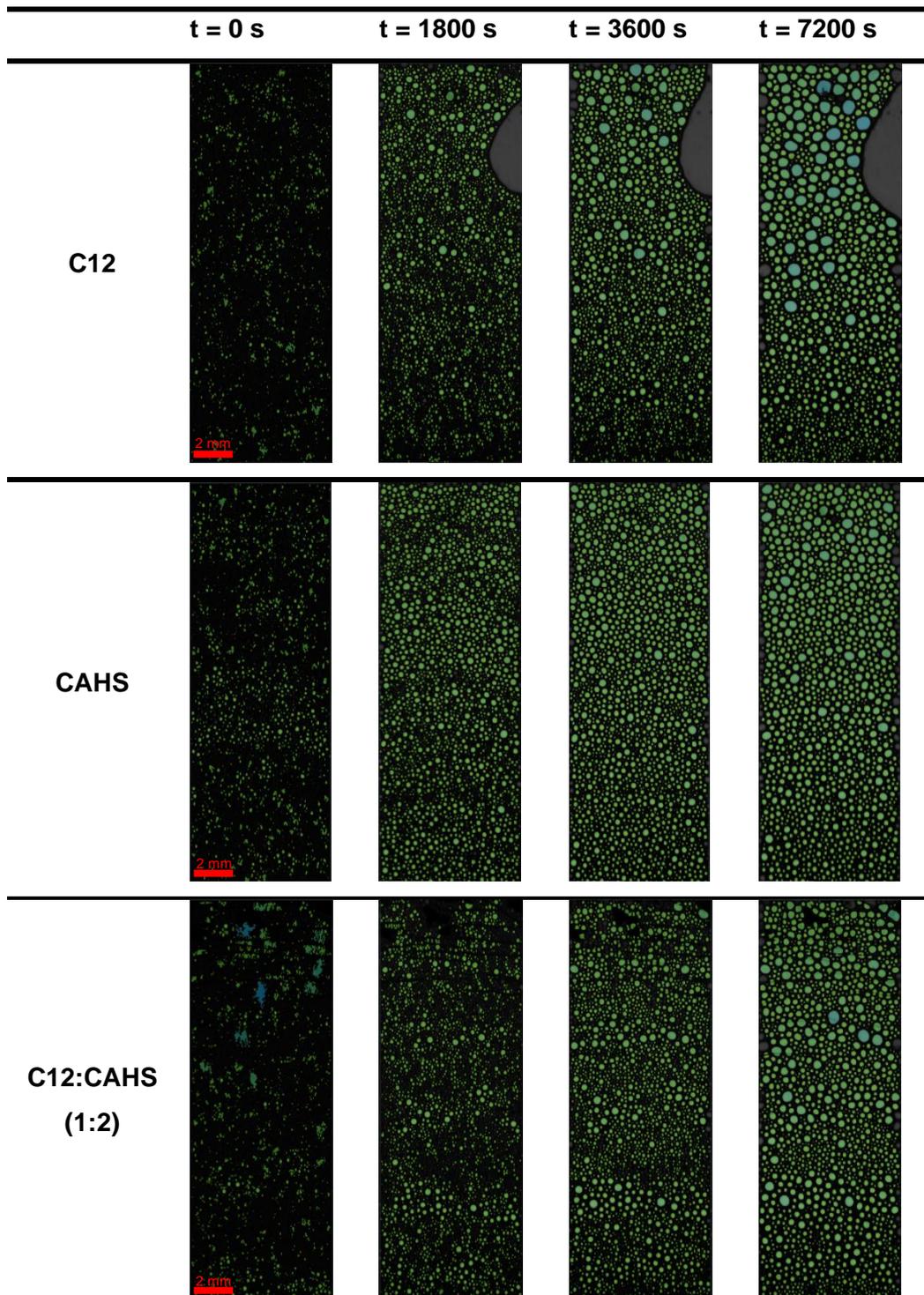
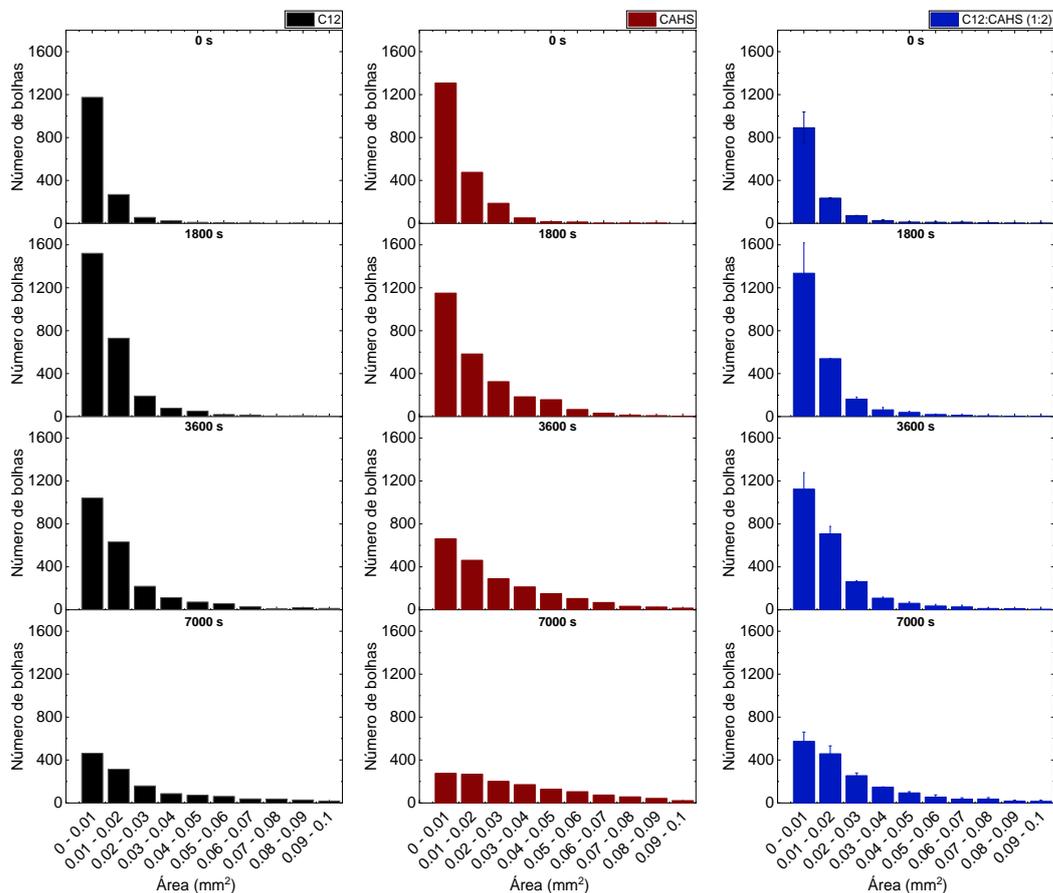


Figura 42: Textura das espumas formadas com C12, CAHS e sua misturas em função do tempo, em alta pressão (100 bar) utilizando N_2 para formação da espuma. Todas as amostras continham 0,5% m/m de concentração total de surfactante em DSW a pH 4,0 e $65^\circ C$.

Uma análise mais detalhada do impacto da mistura de C12:CAHS nos mecanismos de desestabilização da espuma foi obtida pela análise do histograma do número de bolhas por área em diferentes momentos (Figura 43 (A)). Os dois

surfactantes individuais produziram um número maior de pequenas bolhas (0 - 0,01 mm²) em t = 0 s, em comparação com a mistura C12:CAHS. No entanto, à medida que a espuma envelheceu, este número de bolhas diminuiu mais lentamente para a mistura, e após 7200 s, a espuma obtida com a mistura apresentou o maior número de bolhas com menor área. Além disso, a diminuição da quantidade de bolhas menores aumentou significativamente o número de bolhas maiores para os surfactantes individuais comparado a mistura (por exemplo, em 7000 s). Esta é uma evidência importante do impacto no envelhecimento Ostwald e coalescência da espuma com a combinação dos dois surfactantes, em particular, a vantagem de usar uma mistura na razão molar apropriada para obter efeitos sinérgicos.

(A)



(B)

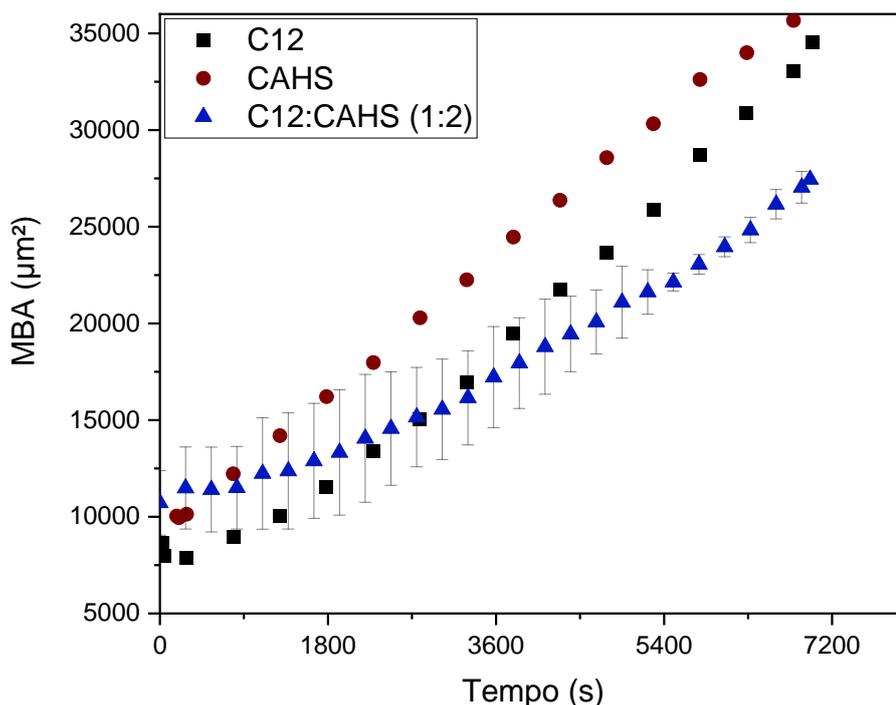


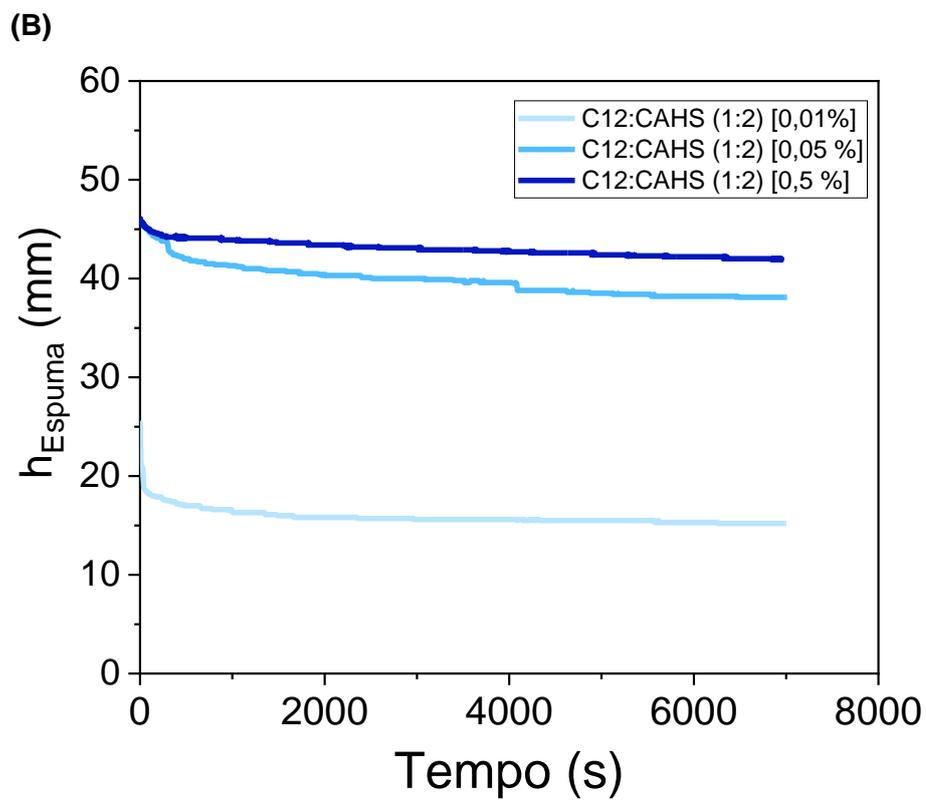
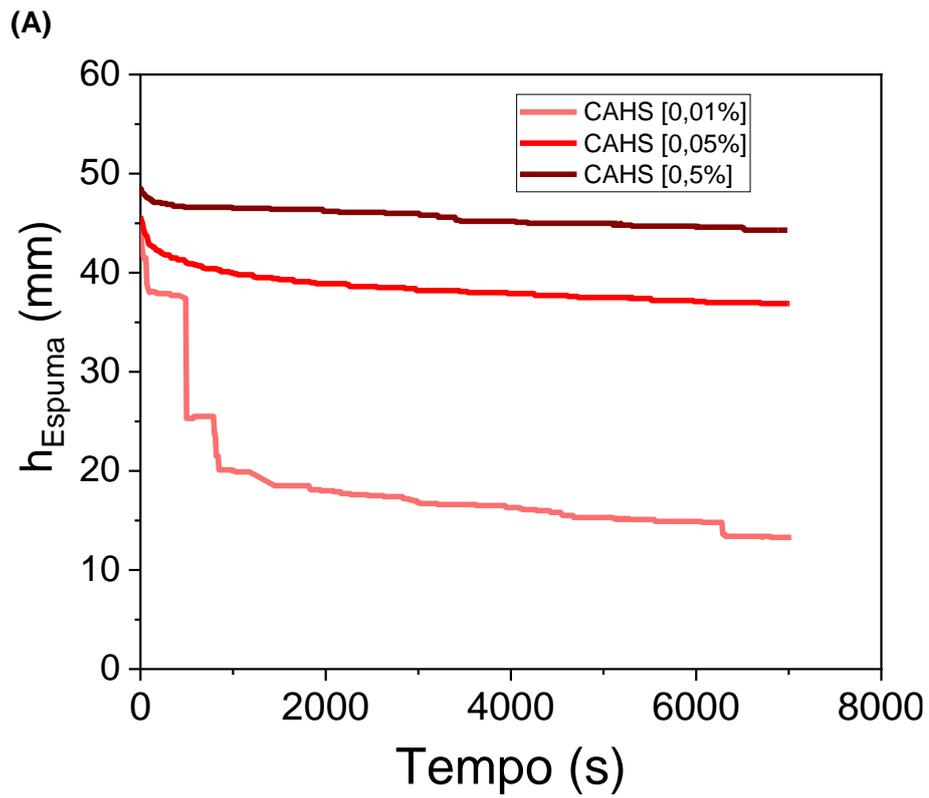
Figura 43: Evolução do crescimento de bolhas com o tempo das espumas formadas com C12, CAHS e C12:CAHS (1:2) em alta pressão (100 bar) utilizando N_2 para formação da espuma. (A) Histograma do número de bolhas em função da área das bolhas; (B) Área média da bolha (MBA) em função do tempo. Todas as amostras continham 0,5% m/m de concentração total de surfactante em DSW a pH 4,0 e 65°C. A Figura 43 (A) pode ser vista ampliada na Figura A5, apêndice.

A evolução do crescimento das bolhas com o tempo nas espumas formadas sob condições de alta pressão e alta temperatura também foi avaliada pelo comportamento da área média de bolhas (*MBA*) ao longo do tempo (Figura 43(B)). A taxa de crescimento de bolhas, calculada como $dMBA/dt$, confirmou o efeito da mistura de surfactantes em reduzir os mecanismos de desestabilização da espuma, destacando a diferença com as espumas formadas com os surfactantes individuais. Enquanto os surfactantes individuais apresentaram o mesmo comportamento, caracterizado por um crescimento sustentado e mais rápido das bolhas (maior $dMBA/dt$), a espuma com a mistura C12:CAHS teve um crescimento lento no período inicial (até cerca de 1800 s), que aumentou ligeiramente por mais tempo. Como discutido anteriormente, monocamadas de surfactantes mais densas podem diminuir o coeficiente de difusão do gás através da interface da bolha, reduzindo assim os efeitos da coalescência e envelhecimento de Ostwald (SZABRIES; JAEGER; AMRO, 2019), o que é crucial para a aplicação pretendida, pois esses dois mecanismos são fundamentais na determinação da estabilidade da espuma em meio poroso (condições de reservatório).

5.3.1.1.1. Efeito da concentração do surfactante

As propriedades da espuma estão diretamente relacionadas ao transporte e distribuição de moléculas de surfactante da solução para a interface gás/solução. Portanto, é crucial selecionar a concentração adequada de surfactante, de modo a estabilizar a espuma em um processo EOR (AHMED et al., 2017; VARADE; GHOSH, 2020). Como o resultado da mistura C12:CAHS (1:2) apresentou uma maior concentração de surfactantes na interface (uma camada de surfactantes mais densa) e, conseqüentemente, um menor impacto nos efeitos e coalescência e envelhecimento Ostwald, foi explorado o efeito da concentração de surfactante nas propriedades da espuma desse sistema. O efeito da concentração das espumas formadas com CAHS também foi testado a fim de comparação, por apresentar bons resultados de estabilidade da espuma. Os ensaios foram conduzidos variando a concentração entre 0,01 e 0,5 %m/m em pH 4,0, 25 °C e a 100 bar.

A estabilidade das espumas foi potencializada com o incremento da concentração de surfactante para ambos os sistemas estudados (Figura 44). Esses resultados eram esperados, visto que a presença de mais moléculas de surfactante disponíveis em solução resulta em uma baixa taxa de diluição do filme e de drenagem do líquido (YEKEEN et al., 2017).



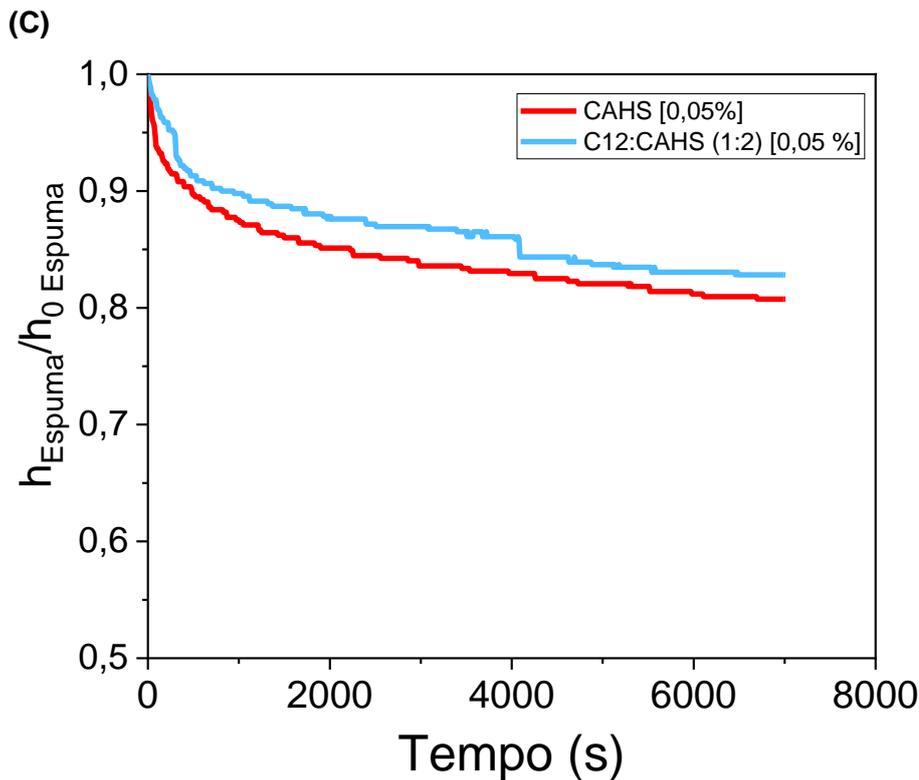


Figura 44: Perfil de decaimento da espuma em função da concentração total de surfactante de (a) CAHS, (b) C12:CAHS (1:1) e (c) Perfis normalizados do CHAS e C12:CAHS (1:2) a 0,05 %m/m. Condições de reservatório representativas (DSW, 65°C e pH 4,0 e 100 bar), utilizando N₂ para formação da espuma.

Com o incremento da concentração de 0,01 para 0,05 %m/m, a espuma formada com a mistura foi mais estável comparado à do CAHS, como pode ser melhor observado nos dados normalizados de decaimento da espuma ($h_{Espuma}/h_{0\ Espuma}$) na Figura 44(C). Essa melhoria poder ser diretamente relacionada com a CMC, sendo que a CMC da mistura é menor comparado à do CAHS individual, 0,002 e 0,004 %m/m, respectivamente. Para a concentração total de surfactante de 0,05, o CAHS estava 12 vezes acima da CMC, enquanto a mistura 1:2 estava 25 vezes, apresentando uma maior concentração de surfactantes disponíveis em solução e favorecendo a formação de uma espuma mais estável. Uma menor CMC associada a uma camada mais compacta de surfactantes na interface indicaram que a mistura 1:2 (C12:CAHS) necessita de uma menor concentração para atingir a sua máxima estabilidade da espuma, o que é economicamente vantajoso em projetos de EOR. Em contraste, na menor concentração testada (0,01 %m/m), as propriedades das espumas foram drasticamente reduzidas (Figura A3, apêndice), em particular a espumabilidade da mistura foi mais afetada (Figura A4, apêndice), devido à concentração estar próximo da CMC de ambos os

surfactantes. Nessa condição, a adsorção de surfactante na interface é baixa, reduzindo assim as propriedades da espuma.

5.3.1.2. Propriedades das espumas contendo CO₂

A mistura de gases é o cenário mais provável nas operações de EOR (DE MORAES CRUZ et al., 2016; PEDRONI, 2017). Apesar de uma mistura de CO₂ e metano (CH₄) representar melhor as condições reais do reservatório, por razões de segurança o CH₄ foi substituído por N₂, dada a baixa solubilidade em água de ambos os gases (HAGHIGHI; CHAPOY; TOHIDI, 2009; SMITH; KELEMEN; NAGY, 1962). Embora a mistura de gases seja aquela usada na prática, o uso de CO₂ puro foi avaliado a modo de comparação, para avaliar o efeito das formulações de surfactante em cada sistema na estabilização da espuma. Como a mistura C12:CAHS (1:2) indicou resultados promissores nas espumas formadas com N₂, esta mistura também foi avaliada para a formação de espumas de CO₂ em condições de alta pressão (100 bar) e alta temperatura (65 °C). A concentração de surfactante foi mantida a 0,5 %m/m, a fim de comparação. Esses ensaios foram conduzidos como prova de conceito para complementar a avaliação da escolha da formulação em condições operacionais da aplicação de injeção de espuma de CO₂.

As espumas formadas com CO₂ foram menos estáveis (Figura 45) que a espuma formada com N₂ (Figura 41), como esperado. O CO₂ é mais solúvel na fase líquida do filme comparado ao N₂, o que leva a um aumento na taxa de difusão do gás e, conseqüentemente, acelera o envelhecimento de Ostwald e a coalescência. Conforme os resultados apresentados, as três formulações apresentaram uma estabilidade semelhantes até 220 s. Após esse tempo a espuma da CAHS se mostrou mais estável, enquanto a espumas da mistura apresentou uma queda acentuada. É interessante mencionar que no momento que essa queda foi evidenciada também foram observados o colapso e a aderência da espuma no vidro da janela de observação do equipamento, impossibilitando uma análise confiável após esse período. Considerando que a propagação da espuma em meios porosos depende do equilíbrio entre a criação e destruição das bolhas, as quais são formadas de forma contínua (SKAUGE et al., 2020), a estabilidade inicial da espuma é o parâmetro mais relevante para sua aplicação. Portanto, a partir desse estudo preliminar a formulação C12:CAHS (1:2) mostrou potencial para a aplicação em EOR baseado em espumas contendo CO₂.

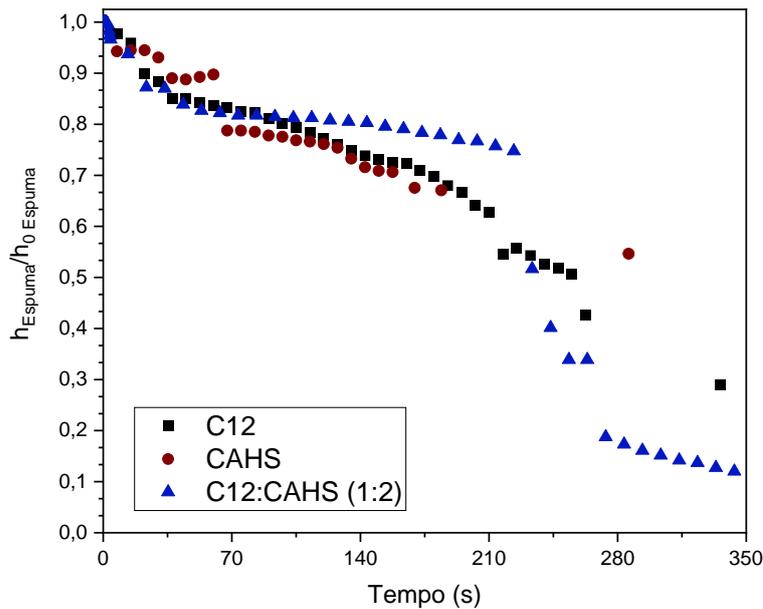


Figura 45: Perfis normalizado do decaimento das espumas formadas com C12, CAHS e sua mistura, em alta pressão (100 bar) utilizando CO₂ para formação da espuma. Todas as amostras continham 0,5% m/m de concentração total de surfactante em DSW a 65°C.

As formulações também foram testadas usando uma mistura de gases, semelhantes as misturas usadas em métodos EOR. Espera-se que a estabilidade da espuma seja melhorada quando o gás adicional é menos solúvel em água do que o CO₂; portanto foram avaliadas as propriedades de espumas formadas com 30% de CO₂ e 70 % N₂, a 100 bar e 65 °C. Essa proporção de gases se encontra dentro da faixa reportada na literatura para esse experimento (ABDELAAL; GAJBHIYE; AL-SHEHRI, 2020; LOPES et al., 2021). É importante ressaltar que nenhum ajuste de pH foi feito previamente, devido à presença do CO₂ na formação da espuma, pois nesta proporção dos gases, a quantidade de CO₂ foi suficiente para reduzir o valor de pH para condições ácidas. Os resultados obtidos com a mistura de gases (Figura 46) foram semelhantes aos experimentos realizados utilizando somente N₂ (Figura 41), ou seja, as espumas formuladas com a mistura C12:CAHS e CAHS apresentaram estabilidade semelhantes, enquanto a espuma formulada com C12 apresentou a menor estabilidade. Portanto a estabilidade da espuma obtida com a mistura C12:CAHS, pode ser atribuída ao efeito sinérgico, já comprovado entre os dois surfactantes, em valores de pH ácido. Isso atesta a eficiência e adequação de tal sistema em comparação a seus constituintes para aplicações onde é necessária alta estabilidade de espuma em um ambiente ácido e em condições de pressão severas.

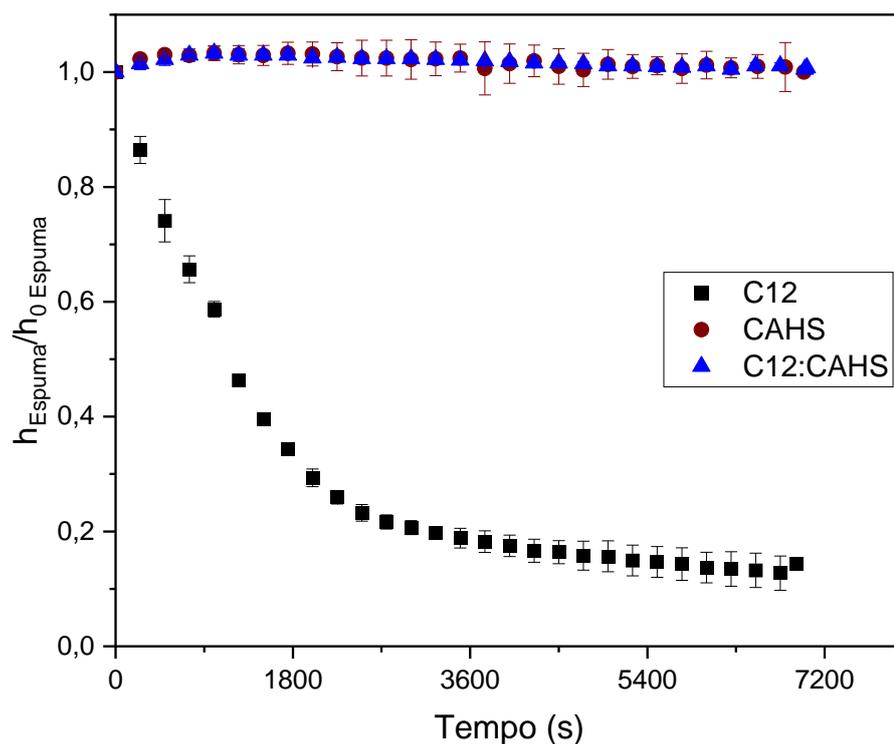


Figura 46: Perfis normalizado do decaimento das espumas formadas com C12, CAHS e sua misturas, em alta pressão (100 bar) utilizando N_2/CO_2 (7:3) para formação da espuma. Todas as amostras continham 0,5% m/m de concentração total de surfactante em DSW a 65°C.

Conforme discutido anteriormente, as espumas formadas apenas com o surfactante C12 apresentaram baixa estabilidade, o que prejudica seu uso para espumas de CO_2 (Figura 46). O perfil de decaimento da espuma apresentou uma diminuição da altura da espuma mais rápido em comparação à espuma formada apenas com N_2 (Figura 41), com o valor da meia-vida da espuma próximo a 1200 s. A espuma formada com N_2 apresentou aproximadamente 40% do valor inicial da espuma destruída ao final do experimento (7200 s). Em contraste, as espumas obtidas com a mistura C12:CAHS (Figura 46) apresentaram uma estabilidade comparável à do surfactante zwitteriônico individual, tanto na mistura de gases quanto com uso de apenas N_2 . Ressalta-se que para estas espumas, não foi possível determinar a meia-vida, pois a estabilidade estava acima de 90% ao final do experimento.

5.4. Conclusões parciais

Os efeitos sinérgicos na estabilidade da espuma usando a mistura 1:2 de C12 e CAHS também foram observados em condições de alta pressão (100 bar) e alta temperatura (65 °C) com N₂ como fase interna. A espumabilidade e a estabilidade da espuma aumentaram com o aumento da concentração de surfactantes. Para uma concentração total de surfactante de 0,05 %m/m, a estabilidade da espuma da mistura C12:CAHS (1:2) foi mais estável comparado ao CAHS, indicando que a mistura consegue atingir a sua máxima estabilidade de espuma a partir de uma menor concentração total de surfactante, o qual representa uma vantagem econômica nas aplicações de EOR.

A melhora obtida na estabilidade das espumas de N₂ com C12:CAHS (1:2) foi correlacionada com a redução da taxa de crescimento de bolhas, que foi resultado do efeito de um maior empacotamento de surfactante na interface, diminuindo a difusão do gás e, portanto, o envelhecimento de Ostwald. Em contraste, as espumas formadas com CO₂ apresentaram menor estabilidade, independentemente das formulações usadas. Ainda assim, a formulação C12:CAHS (1:2) apresentou a maior estabilidade da espuma no período de decaimento inicial após a sua formação. Adicionalmente, as propriedades das espumas formadas com mistura de gases (N₂/CO₂, 70:30) foram similares às espumas formadas apenas com N₂, indicando o alto potencial do sistema C12:CAHS (1:2) para formação e estabilização das espumas em condições relevantes do reservatório.

6. Conclusões

Neste trabalho foi demonstrado que as propriedades espumantes de um surfactante comercial responsivo ao pH (C12), em condições relevantes para métodos EOR baseados em espuma, podem ser significativamente melhoradas pela mistura com um surfactante zwitteriônico (CAHS) em uma proporção que promova efeitos sinérgicos para redução da tensão superficial e melhora no empacotamento na interface.

A solubilidade e as propriedades da espuma das formulações de C12 foram melhoradas com o aumento das espécies catiônicas (moléculas protonadas), pela redução do pH. O aumento da estabilidade da espuma foi atribuído ao aumento da pressão de disjunção, devido à maior proporção do surfactante no estado catiônico com a redução do pH, retardando os efeitos da coalescência e o envelhecimento de Ostwald, tanto em DW quanto em DSW à 65 °C. Entretanto, a espuma mostrou uma maior estabilidade em DSW em pH 6,0. Esse resultado está associado à formação de uma camada mais compacta de surfactante na interface, proporcionando uma maior elasticidade superficial. O estudo do comportamento de fases indicou que as misturas de C12 com surfactantes não-iônicos e zwitteriônicos aumentaram a solubilidade do primeiro em DSW em valores de pH básicos, mesmo quando o C12 está no estado não-iônico. No entanto, apenas as misturas com o surfactante zwitteriônico na proporção 1:2 (C12:CAHS) apresentaram um aumento significativo na estabilidade da espuma em relação aos seus constituintes, mantendo o comportamento dependente do pH característico do C12.

O sinergismo observado na estabilização da espuma foi atribuído à forte atração eletrostática entre as moléculas de C12 e CAHS na interface (na razão molar 1:2), que não pode ser obtida nas misturas com o surfactante não-iônico. As interações moleculares favoráveis nesta mistura de surfactantes foram evidenciadas pela redução no valor de CMC e na área por molécula de surfactante na interface, bem como o valor negativo do parâmetro de interação ($\beta^\sigma = -2,2$). Tais resultados caracterizaram a formação de camadas condensadas de surfactante na interface ar/solução que foram capazes de reduzir o

envelhecimento de Ostwald e os mecanismos de coalescência de destruição da espuma.

Os efeitos sinérgicos na estabilidade da espuma de N_2 usando a mistura 1:2 de C12 e CAHS também foram observados em condições de alta pressão (100 bar) e alta temperatura (65 °C). A melhora na estabilidade foi correlacionada com a redução da taxa de crescimento de bolhas, que foi resultado do efeito de um maior empacotamento de surfactante na interface, diminuindo a difusão do gás e, portanto, o envelhecimento de Ostwald. Usando o CO_2 para formação das espumas, as mesmas apresentaram uma piora nas propriedades em comparação às espumas formadas com N_2 . Contudo, a formulação C12:CAHS (1:2) apresentou a maior estabilidade da espuma em curto período. Este resultado é relevante para geração e transporte de espuma em meios porosos, onde a dispersão se comporta como um trem de bolhas que controla a mobilidade do fluido. Usando uma mistura de gases (N_2/CO_2) para formação das espumas, mais próximo do utilizado em operações reais de EOR onde o CO_2 é injetado em mistura com outros gases, demonstramos que as propriedades das espumas foram similares as espumas formadas apenas com N_2 . Isto comprova a eficiência e adequação do sistema C12:CAHS (1:2) em comparação a seus constituintes na estabilização de espumas em presença de CO_2 (ambiente ácido), e em condições de pressão e temperatura típicas dos reservatórios, indicando que este sistema é um candidato promissor para EOR baseado em espumas de CO_2 .

A melhora na solubilidade e estabilidade da espuma da formulação C12 obtida na presente investigação pela mistura sinérgica com um surfactante zwitteriônico permitiu seu uso em uma faixa de pH mais ampla (como a encontrada durante as operações de EOR), não apenas mantendo suas principais propriedades, mas também aumentando a estabilidade da espuma em presença de CO_2 nas condições relevantes do reservatório. Adicionalmente, uma formulação que apresenta propriedades da espuma melhoradas com uma menor quantidade do surfactante zwitteriônico proporciona uma redução no custo das operações de EOR, visto que os surfactantes zwitteriônicos apresentam valores elevados.

6.1. Trabalhos futuros

As observações apresentadas a seguir, bem como as suas implicações, são sugeridas para serem desenvolvidas em pesquisas futuras, devido à sua relevância para o avanço da tecnologia de espuma EOR.

Uma das grandes preocupações na aplicação das espumas em EOR é a estabilidade da espuma na presença de óleo. O efeito destrutivo do óleo sobre a estabilidade da espuma tem sido observado em muitos estudos experimentais, tanto em *bulk* quanto em meios porosos. Muitos estudos experimentais revelaram que, na presença de óleo, as espumas geradas por diferentes surfactantes se comportam distintamente. Além disso, o uso de misturas de surfactantes tem demonstrado melhorar as propriedades das espumas na presença de óleos. Consequentemente avaliar o efeito do óleo nas propriedades das espumas aqui estudadas é um passo de grande importância para a aplicação das mesmas.

A adsorção de surfactante nas rochas do reservatório afeta negativamente o processo de recuperação do óleo, visto que as propriedades das espumas diminuem com a redução da concentração de surfactante. Deve-se evitar o uso de surfactantes extras para compensar a adsorção de surfactantes na rocha, o que resultaria em aumento de custo para o processo. Nesse contexto, a adsorção de C12 e CAHS quando usados simultaneamente é um fator que pode limitar sua aplicação, devendo, portanto, ser estudada.

Diferentemente das propriedades da espuma *bulk*, em meios porosos a espuma é confinada em poros com diâmetro característico menor ou com a mesma ordem de magnitude do tamanho das bolhas. Isso faz com que as propriedades das espumas sejam diferentes nessas condições. A literatura reporta que a melhor maneira de determinar o desempenho de um surfactante para aplicação em EOR são os experimentos laboratoriais em meios porosos em condições representativas do reservatório. Porém, esses experimentos são demorados e caros, especialmente se a escolha do surfactante tiver que ser feita a partir de muitos candidatos. Portanto, a etapa final na validação das misturas de C12:CAHS aqui investigadas deve ser realizada através de ensaios *core flooding*, possibilitando assim maior entendimento de sua eficiência na recuperação de óleo.

Referências bibliográficas

ABBOTT, S. **Surfactant science: principles and practice**. 1 Ed ed. Ipswich: Steven Abbott TCNF Ltd, 2020.

ABDELAAL, A.; GAJBHIYE, R.; AL-SHEHRI, D. Mixed CO₂/N₂ Foam for EOR as a Novel Solution for Supercritical CO₂ Foam Challenges in Sandstone Reservoirs. **ACS Omega**, v. 5, n. 51, p. 33140–33150, 29 dez. 2020.

AFIFI, H. R. et al. A comprehensive review on critical affecting parameters on foam stability and recent advancements for foam-based EOR scenario. **Journal of Molecular Liquids**, p. 116808, jun. 2021.

AFZALI, S.; REZAEI, N.; ZENDEHBOUDI, S. A comprehensive review on Enhanced Oil Recovery by Water Alternating Gas (WAG) injection. **Fuel**, v. 227, p. 218–246, set. 2018.

AGNETA, M. et al. Investigating synergism and antagonism of binary mixed surfactants for foam efficiency optimization in high salinity. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 175, p. 489–494, abr. 2019.

AHMED, S. et al. A Review on CO₂ Foam for Mobility Control: Enhanced Oil Recovery. In: **ICIPEG 2016**. Singapore: Springer Singapore, 2017. p. 205–215.

ALVARADO, V.; MANRIQUE, E. Enhanced Oil Recovery Concepts: Field Planning and Development Strategies. In: **Enhanced Oil Recovery**. 1. ed. Burlington: Elsevier, 2010. p. 7–16.

AMANI, P. et al. Pickering foams and parameters influencing their characteristics. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 301, p. 102606, mar. 2022.

ANDRIANOV, A. et al. Immiscible Foam for Enhancing Oil Recovery: Bulk and Porous Media Experiments. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 5, p. 2214–2226, fev. 2012.

BANDYOPADHYAY, R.; SOOD, A. K. Chaotic dynamics in shear-thickening surfactant solutions. **Europhysics Letters (EPL)**, v. 56, n. 3, p. 447–453, nov. 2001.

BAO, L. et al. Stabilization of CO₂-in-water emulsions by nonfluorinated surfactants with enhanced CO₂-philic tails. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, n. September 2017, p. 163–170, mar. 2018.

BEHERA, M. R. et al. Foaming in micellar solutions: Effects of surfactant, salt, and oil concentrations. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 48, p. 18497–18507, 3 dez. 2014.

BOEIJE, C. S.; BENNETZEN, M. V.; ROSSEN, W. R. A Methodology for Screening Surfactants for Foam Enhanced Oil Recovery in an Oil-Wet Reservoir. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, v. 20, n. 04, p. 0795–0808, 1 nov. 2017.

BOLTENHAGEN, P. et al. Observation of Bulk Phase Separation and Coexistence in a Sheared Micellar Solution. **Physical Review Letters**, v. 79, n. 12, p. 2359–2362, 22 set. 1997.

CANTAT, I. et al. **Foams: Structure and Dynamics**. 1. ed. Oxônia: Oxford University Press, 2013.

CHEN, H. et al. Oil effect on CO₂ foam stabilized by a switchable amine surfactant at high temperature and high salinity. **Fuel**, v. 227, p. 247–255, set. 2018.

CHEN, Y. et al. **Ethoxylated Cationic Surfactants For CO₂ EOR In High Temperature, High Salinity Reservoirs**. SPE Improved Oil Recovery Symposium. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 4 abr. 2012Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/154222-MS>>

CHEN, Y. et al. Switchable Nonionic to Cationic Ethoxylated Amine Surfactants for CO₂ Enhanced Oil Recovery in High-Temperature, High-Salinity Carbonate Reservoirs. **SPE Journal**, v. 19, n. 02, p. 249–259, 1 abr. 2014.

CHEN, Y. et al. CO₂-in-Water Foam at Elevated Temperature and Salinity Stabilized with a Nonionic Surfactant with a High Degree of Ethoxylation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 16, p. 4252–4263, 29 abr. 2015.

CHEN, Y. et al. Phase behavior and interfacial properties of a switchable ethoxylated amine surfactant at high temperature and effects on CO₂-in-water foams. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 470, p. 80–91, maio 2016.

CREATTO, E. J. **Forças Hidrofóbicas E Eletrostáticas Na Formação De Micelas Gigantes De Surfactantes Quaternários De Amônio E Cossolutos Aromáticos**. Tese. Instituto de química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.

CREATTO, E. J. et al. Viscosity-driven stabilization of CO₂-in-brine foams using mixtures of cocamidopropyl hydroxysultaine and sodium dodecyl sulfate. **Journal of Molecular Liquids**, v. 329, p. 115614, 1 maio 2021.

CUI, L. **Application of Foam for Mobility Control in Enhanced Oil**

Recovery (EOR) Process. Tese. Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Rice University, 2014.

CUI, L. et al. Adsorption of a Switchable Cationic Surfactant on Natural Carbonate Minerals. **SPE Journal**, v. 20, n. 01, p. 70–78, 9 fev. 2015.

CUI, L. et al. Mobility of Ethomeen C12 and Carbon Dioxide (CO₂) Foam at High Temperature/High Salinity and in Carbonate Cores. **SPE Journal**, v. 21, n. 04, p. 1151–1163, 15 ago. 2016.

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

DA, C. et al. Design of CO₂-in-Water Foam Stabilized with Switchable Amine Surfactants at High Temperature in High-Salinity Brine and Effect of Oil. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 12, p. 12259–12267, 20 dez. 2018b.

DANOV, K. D. et al. Mixed Solutions of Anionic and Zwitterionic Surfactant (Betaine): Surface-Tension Isotherms, Adsorption, and Relaxation Kinetics. **Langmuir**, v. 20, n. 13, p. 5445–5453, 1 jun. 2004.

DE MORAES CRUZ, R. O. et al. **Lula NE Pilot Project - An Ultra-Deep Success in the Brazilian Pre-Salt.** Day 1 Mon, May 02, 2016. **Anais...OTC**, 2 maio 2016 Disponível em: <<https://onepetro.org/OTCONF/proceedings/16OTC/1-16OTC/Houston,Texas,USA/84739>>

DENKOV, N.; TCHOLAKOVA, S.; POLITOVA-BRINKOVA, N. Physicochemical control of foam properties. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 50, p. 101376, 1 dez. 2020.

DRENCKHAN, W.; SAINT-JALMES, A. The science of foaming. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 222, p. 228–259, ago. 2015.

DUTTA, S.; GRAHAM, M. D. Mechanistic constitutive model for wormlike micelle solutions with flow-induced structure formation. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 251, p. 97–106, jan. 2018.

ELHAG, A. S. et al. Switchable Diamine Surfactants for CO₂ Mobility Control in Enhanced Oil Recovery and Sequestration. **Energy Procedia**, v. 63, p. 7709–7716, 2014.

ELHAG, A. S. et al. Viscoelastic diamine surfactant for stable carbon dioxide/water foams over a wide range in salinity and temperature. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 522, p. 151–162, jul. 2018.

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

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

FARAJZADEH, R.; VINCENT-BONNIEU, S.; BOURADA BOURADA, N. Effect of Gas Permeability and Solubility on Foam. **Journal of Soft Matter**, v. 2014, p. 1–7, 30 nov. 2014.

GAMEZ-CORRALES, R. et al. Shear-Thickening Dilute Surfactant Solutions: Equilibrium Structure As Studied by Small-Angle Neutron Scattering. **Langmuir**, v. 15, n. 20, p. 6755–6763, 28 set. 1999.

GANDOMKAR, A.; KHARRAT, R. Anionic Surfactant Adsorption through Porous Media in Carbonate Cores: An Experimental Study. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 35, n. 1, p. 58–65, 2 jan. 2013.

GONÇALVES, C. C. R. **Estabilidade de espumas de CO₂ a partir de formulações com óxidos de amina em ambiente altamente salino**. Dissertação. Departamento de química, Pontifícia Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2020.

GREEN, D. W.; WILLHITE, G. P. **Enhanced oil recovery**. Richardson: TX: Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers, 1998.

GREEN, D. W.; WILLHITE, G. P. **Enhanced Oil Recovery**. 2. ed. Richardson: Society of Petroleum Engineers, Texas, USA, 2018.

GURGEL, A. et al. Brazilian Journal of Petroleum and Gas a Review on Chemical Flooding Methods Applied in Enhanced Oil Recovery. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 2, n. 2, p. 83–95, 2008.

HADIAN NASR, N.; M. MAHMOOD, S.; HEMATPUR, H. A rigorous approach to analyze bulk and coreflood foam screening tests. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 9, n. 2, p. 809–822, 6 jun. 2019.

HAGHIGHI, H.; CHAPOY, A.; TOHIDI, B. Methane and Water Phase Equilibria in the Presence of Single and Mixed Electrolyte Solutions Using the Cubic-Plus-Association Equation of State. **Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP**, v. 64, n. 2, p. 141–154, 9 mar. 2009.

HOFMANN, S.; RAUSCHER, A.; HOFFMANN, H. Shear Induced Micellar Structures. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 95, n. 2, p. 153–164, fev. 1991.

HOLT, T.; VASSENDEN, F.; SVORSTOL, I. **Effects of Pressure on Foam Stability; Implications for Foam Screening**. SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. **Anais...**Society of Petroleum Engineers, 4 abr. 1996Disponível em:

<<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/35398-MS>>

HU, Y. T.; BOLTENHAGEN, P.; PINE, D. J. Shear thickening in low-concentration solutions of wormlike micelles. I. Direct visualization of transient behavior and phase transitions. **Journal of Rheology**, v. 42, n. 5, p. 1185–1208, set. 1998.

HU, Y.; WANG, S. Q.; JAMIESON, A. M. Rheological and flow birefringence studies of a shear-thickening complex fluid—A surfactant model system. **Journal of Rheology**, v. 37, n. 3, p. 531–546, maio 1993.

HUA, X. Y.; ROSEN, M. J. Synergism in binary mixtures of surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 90, n. 1, p. 212–219, nov. 1982.

ISRAELACHVILI, J. N.; MITCHELL, D. J.; NINHAM, B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2**, v. 72, p. 1525, 1976.

KACZEREWKA, O. et al. Environmental behaviour and ecotoxicity of cationic surfactants towards marine organisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 392, p. 122299, jun. 2020.

KAPETAS, L. et al. Effect of temperature on foam flow in porous media. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, p. 229–237, 25 abr. 2016.

KOKAL, B. Y. S.; AL-KAABI, A. **Enhanced oil recovery: challenges & opportunities**. Word Petroleum Council, 2010

KROGH, K. . et al. Environmental properties and effects of nonionic surfactant adjuvants in pesticides: a review. **Chemosphere**, v. 50, n. 7, p. 871–901, fev. 2003.

LANGEVIN, D. Aqueous foams and foam films stabilised by surfactants. Gravity-free studies. **Comptes Rendus Mécanique**, v. 345, n. 1, p. 47–55, 1 jan. 2017.

LE, L. et al. Insights into CO₂ Foaming Behavior of Ethoxylated Amines. **Energies**, v. 14, n. 2, p. 290, 7 jan. 2021.

LEE, J.-Y. et al. Cone angle effects, radial pressure profile, and second normal stress difference for shear-thickening wormlike micelles. **Journal of Rheology**, v. 46, n. 1, p. 195–208, jan. 2002.

LEE, S.; KAM, S. I. Enhanced Oil Recovery by Using CO₂ Foams. In: **Enhanced Oil Recovery Field Case Studies**. Houston: Elsevier, 2013. p. 23–61.

LEROUGE, S.; BERRET, J.-F. Shear-Induced Transitions and Instabilities in Surfactant Wormlike Micelles. In: **Polymer Characterization**. Heidelberg: Springer, 2009. p. 1–71.

LI, D. et al. CO₂-sensitive and self-enhanced foams for mobility control during CO₂ injection for improved oil recovery and geo-storage. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 120, p. 113–120, abr. 2017.

LIEBUM, M. M.; HIRASAKI, G.; NGUYEN, Q. P. A systematic rheological study of alkyl amine surfactants for fluid mobility control in hydrocarbon reservoirs. **Petroleum Science**, v. 15, n. 3, p. 538–551, 10 ago. 2018.

LIU, C.-H.; PINE, D. J. Shear-Induced Gelation and Fracture in Micellar Solutions. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 10, p. 2121–2124, 2 set. 1996.

LIU, Y.; GRIGG, R. B.; SVEC, R. K. **CO₂ Foam Behavior: Influence of Temperature, Pressure, and Concentration of Surfactant**. All Days. **Anais...SPE**, 16 abr. 2005Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEOKOG/proceedings/05POS/All-05POS/SPE-94307-MS/88873>>

LOPES, L. F. et al. Coarsening reduction strategies to stabilize CO₂-foam formed with a zwitterionic surfactant in porous media. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 207, p. 109141, dez. 2021.

MA, K. **Transport of Surfactant and Foam in Porous Media for Enhanced Oil Recovery Processes**. Tese. Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Rice University, 2013.

MA, K. et al. Adsorption of cationic and anionic surfactants on natural and synthetic carbonate materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 408, p. 164–172, out. 2013.

MA, K. et al. Strong synergistic interactions in zwitterionic–anionic surfactant mixtures at the air–water interface and in micelles: The role of steric and electrostatic interactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 613, p. 297–310, 2022.

MAEDA, H. et al. Effects of Protonation on the Viscoelastic Properties of Tetradecyldimethylamine Oxide Micelles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 23, p. 5411–5418, 14 jun. 2001.

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

MIZUNUMA, H.; NAKAMURA, S.; SHIMOKASA, K. An anomalous curved jet emerging from laminar Poiseuille flow (gel-like behavior and breakdown of transparent shear-induced structures in dilute cationic surfactant solutions). **Journal of Rheology**, v. 63, n. 4, p. 693–704, jul. 2019.

MUGGERIDGE, A. et al. Recovery rates, enhanced oil recovery and

technological limits. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 372, n. 2006, p. 20120320, 13 jan. 2014.

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

MYERS, D. **Surfactant science and technology**. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2006. v. 1

NEGIN, C.; ALI, S.; XIE, Q. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. **Petroleum**, v. 3, n. 2, p. 197–211, 1 jun. 2017.

ODA, R. et al. Direct Evidence of the Shear-Induced Structure of Wormlike Micelles: Gemini Surfactant 12–2–12. **Langmuir**, v. 13, n. 24, p. 6407–6412, nov. 1997.

OHLENDORF, D.; INTERTHAL, W.; HOFFMANN, H. Surfactant systems for drag reduction: Physico-chemical properties and rheological behaviour. **Rheologica Acta**, v. 25, n. 5, p. 468–486, set. 1986.

OSEI-BONSU, K.; SHOKRI, N.; GRASSIA, P. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Foam stability in the presence and absence of hydrocarbons : From bubble- to bulk-scale. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 481, p. 514–526, 2015.

PEDRONI, L. G. **Experimental study of mobility control by foams : potential of a FAWAG process in pre-salt reservoir conditions**. Tese. Département Fluides & Roches, Université Pierre et Marie Curie, 2017.

RAMANATHAN, M. et al. Amphiphile nanoarchitectonics: from basic physical chemistry to advanced applications. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 26, p. 10580, 2013.

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

RENARDY, M.; RENARDY, Y. Stability and Instability in Viscous Fluids. In: **Handbook of Mathematical Fluid Dynamics**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2003. p. 223–287.

RICHTERING, W. The Colloidal Domain – where physics, chemistry, biology and technology meet. **Applied Rheology**, v. 11, n. 4, p. 177–177, 1 ago. 2001.

RIO, E.; BIANCE, A.-L. Thermodynamic and Mechanical Timescales Involved in Foam Film Rupture and Liquid Foam Coalescence. **ChemPhysChem**, v. 15, n. 17, p. 3692–3707, 1 dez. 2014.

ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 3. ed. New Jersey:

John Wiley & Sons, 2004.

ROSEN, M. J.; HUA, X. Y. Surface concentrations and molecular interactions in binary mixtures of surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 86, n. 1, p. 164–172, mar. 1982.

ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012.

RUBINGH, D. N. Mixed Micelle Solutions. In: **Solution Chemistry of Surfactants**. Boston, MA: Springer New York, 1979. p. 337–354.

SAGIR, M. et al. CO₂ Capture, Storage, and Enhanced Oil Recovery Applications. In: **Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials**. 1. ed. Elsevier, 2018. p. 52–58.

SCHELLMANN, K. et al. Effects of protonation on foaming properties of dodecyldimethylamine oxide solutions: a pH-study. **Soft Matter**, v. 11, n. 3, p. 561–571, 21 jan. 2015.

SCHMITZ, K. S. Thermodynamics of the Liquid State. In: **Physical Chemistry**. Elsevier, 2017. p. 203–260.

SHENG, J. J. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery. In: **Modern Chemical Enhanced Oil Recovery**. Elsevier, 2011. p. 1–11.

SIDDIQUI, M. A. Q.; GAJBHIYE, R. N. Stability and texture of CO₂/N₂ foam in sandstone. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 534, p. 26–37, dez. 2017.

SILVA, L. A. et al. Solubilidade e Reatividade de Gases. v. 40, n. 7, p. 824–832, 2017.

SIMJOO, M. et al. Foam stability in the presence of oil: Effect of surfactant concentration and oil type. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 438, p. 148–158, dez. 2013.

SKAUGE, A. et al. Foam Generation, Propagation and Stability in Porous Medium. **Transport in Porous Media**, v. 131, n. 1, p. 5–21, 11 jan. 2020.

SMITH, N. O.; KELEMEN, S.; NAGY, B. Solubility of natural gases in aqueous salt solutions—II. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 26, n. 9, p. 921–926, set. 1962.

SUN, L. et al. The oil recovery enhancement by nitrogen foam in high-temperature and high-salinity environments. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 147, p. 485–494, nov. 2016.

SUN, L. et al. Recent advances of surfactant-stabilized N₂/CO₂ foams in enhanced oil recovery. **Fuel**, v. 241, p. 83–93, abr. 2019a.

SUN, S. et al. CO₂/N₂ switchable aqueous foam stabilized by SDS/C12A

surfactants: Experimental and molecular simulation studies. **Chemical Engineering Science**, v. 209, p. 115218, 14 dez. 2019b.

SZABRIES, M.; JAEGER, P.; AMRO, M. M. Foam Analysis at Elevated Pressures for Enhanced Oil Recovery Applications. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 5, p. 3743–3752, 16 maio 2019.

THAKKAR, K. et al. Investigations on zwitterionic alkylsulfobetaines and nonionic triton X-100 in mixed aqueous solutions: Effect on size, phase separation and mixed micellar characteristics. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 569–577, set. 2015.

THOMAS, S. Enhanced Oil Recovery - An Overview. **Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP**, v. 63, n. 1, p. 9–19, 30 jan. 2008.

VARADE, D. et al. On the origin of the stability of foams made from cationic surfactant mixtures. **Soft Matter**, v. 7, n. 14, p. 6557, 21 jul. 2011.

VARADE, S. R.; GHOSH, P. Foaming in aqueous solutions of zwitterionic surfactant: Effects of oil and salts. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 38, n. 12, p. 1770–1784, 2 dez. 2017.

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

VARADE, S. R.; GHOSH, P. Foaming in aqueous solutions of zwitterionic surfactant in presence of monovalent salts: The specific ion effect. **Chemical Engineering Communications**, v. 207, n. 9, p. 1216–1233, 1 set. 2020.

VASUDEVAN, M. et al. Self-similar shear thickening behavior in CTAB/NaSal surfactant solutions. **Journal of Rheology**, v. 52, n. 2, p. 527–550, mar. 2008.

WANG, G. C. **A Laboratory Study of CO₂ Foam Properties and Displacement Mechanism**. All Days. **Anais...SPE**, 15 abr. 1984Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEIOR/proceedings/84EOR/All-84EOR/Tulsa,Oklahoma/66638>>

WANG, H. et al. Effect of Temperature on Foaming Ability and Foam Stability of Typical Surfactants Used for Foaming Agent. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 20, n. 3, p. 615–622, 24 maio 2017.

XUE, Z. et al. CO₂-Soluble Ionic Surfactants and CO₂ Foams for High-Temperature and High-Salinity Sandstone Reservoirs. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 9, p. 5750–5760, 17 set. 2015.

YATCILLA, M. T. et al. Phase Behavior of Aqueous Mixtures of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) and Sodium Octyl Sulfate (SOS). **The**

Journal of Physical Chemistry, v. 100, n. 14, p. 5874–5879, jan. 1996.

YEKEEN, N. et al. Influence of surfactant and electrolyte concentrations on surfactant Adsorption and foaming characteristics. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 149, p. 612–622, jan. 2017.

ZHANG, X. et al. CO₂ in water foam stabilized with CO₂-dissolved surfactant at high pressure and high temperature. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 178, p. 930–936, 1 jul. 2019.

ZHOU, J.; RANJITH, P. G.; WANNIARACHCHI, W. A. M. Different strategies of foam stabilization in the use of foam as a fracturing fluid. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 102104, fev. 2020.

Apêndice

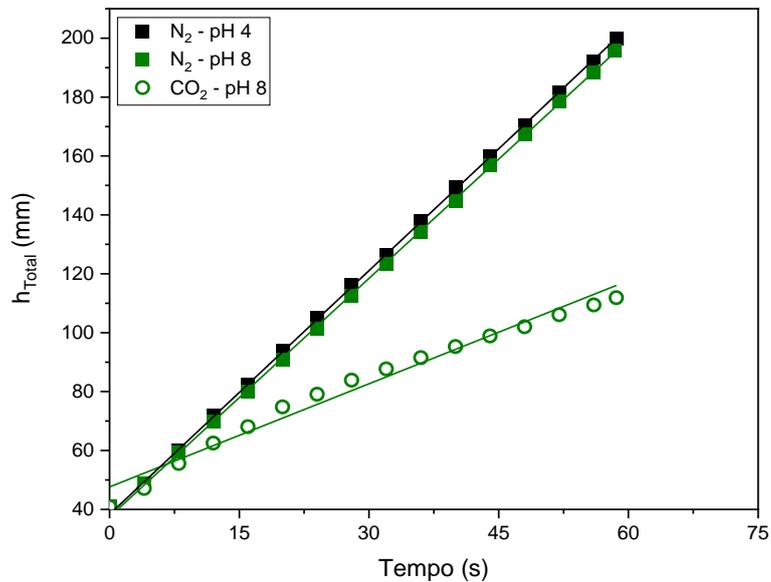


Figura A1: Ajuste linear da altura total em função do volume de gás injetado das espumas formadas com 0,1 %m/m de C12 em DW a 25°C, pela injeção de 0,2 L de N₂ a pH 4,0 e 8 e CO₂ a pH 8.

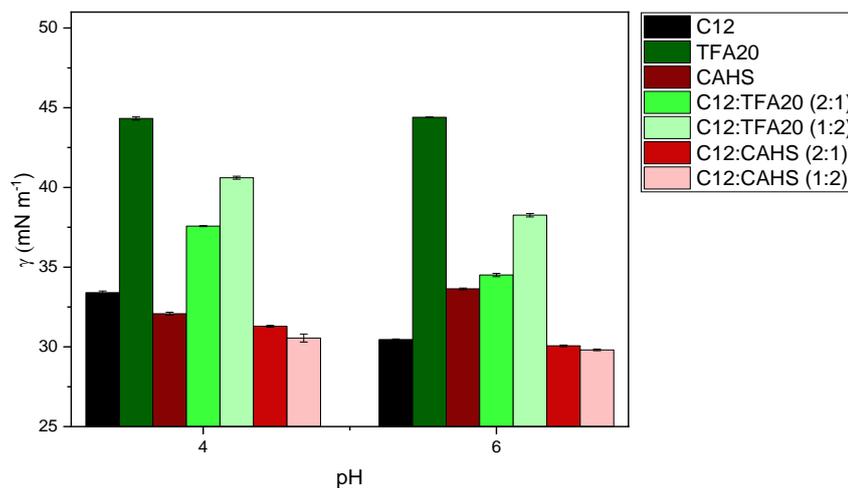


Figura A2: Avaliação da tensão superficial (γ) de surfactantes individuais e suas misturas com C12 a 25 °C e pH 4,0 e 6,0. Todas as amostras continham 0,5% em peso de concentração total de surfactante em DSW.

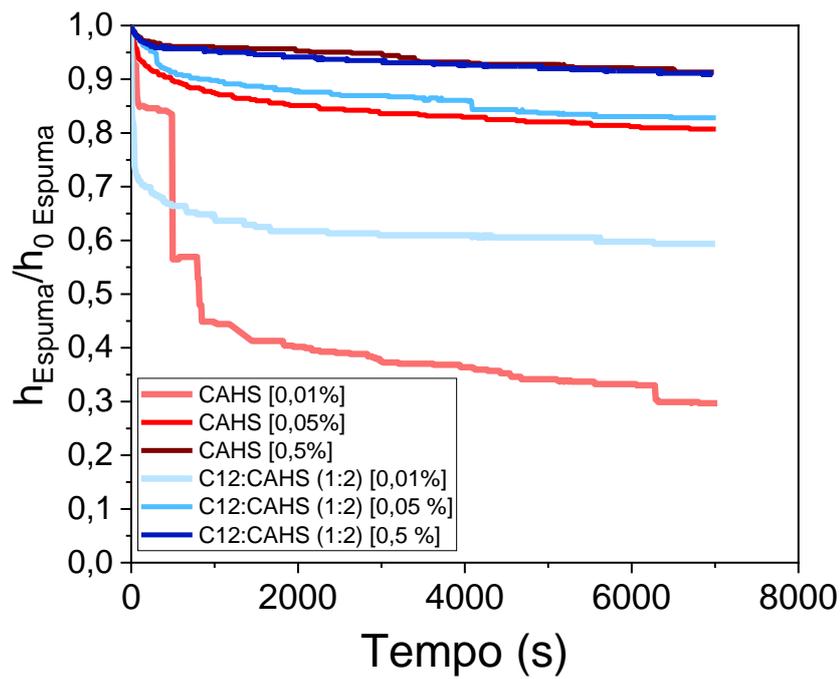


Figura A3: Perfis normalizado do decaimento das espumas em função da concentração total de surfactante. Em condições de reservatório representativas (DSW, 65°C e pH 4,0 e 100 bar) utilizando N₂ para formação da espuma.

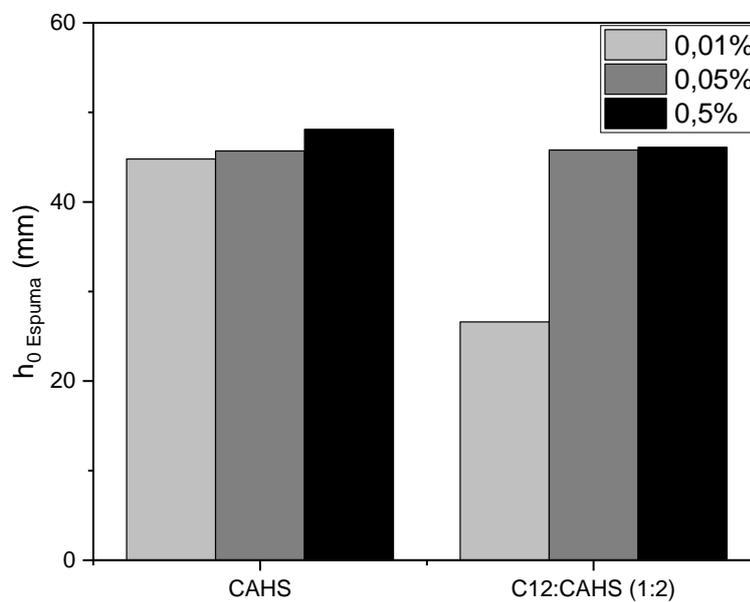
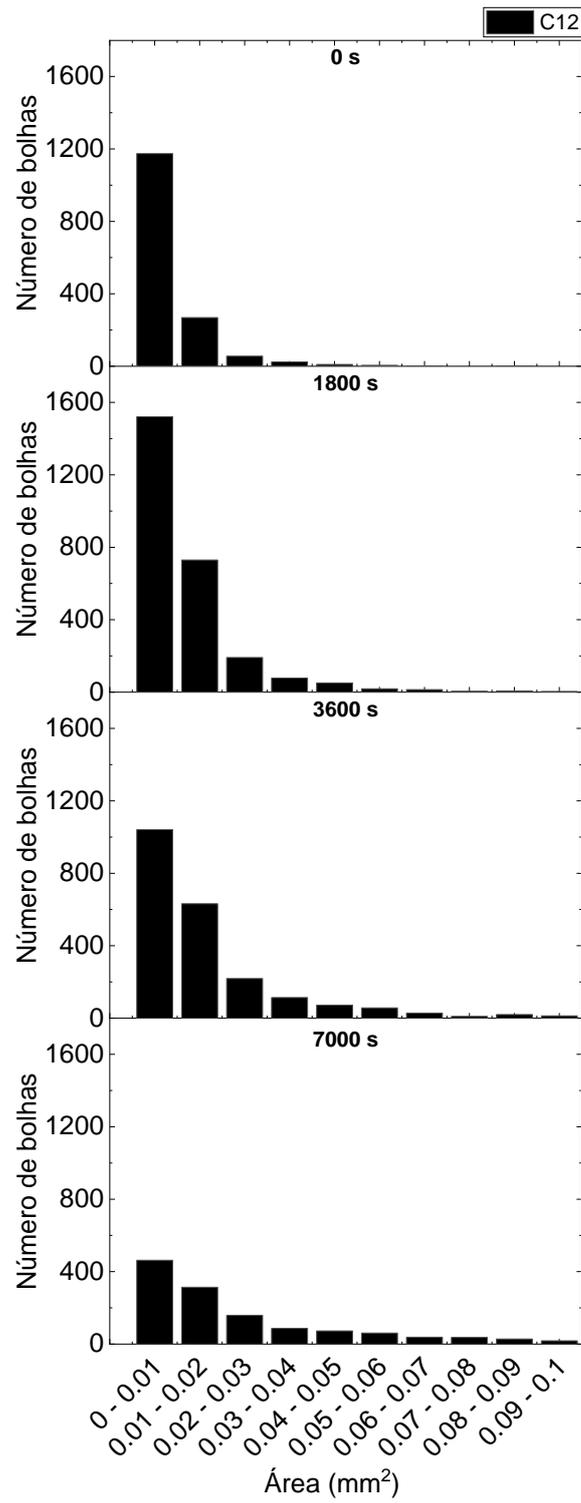
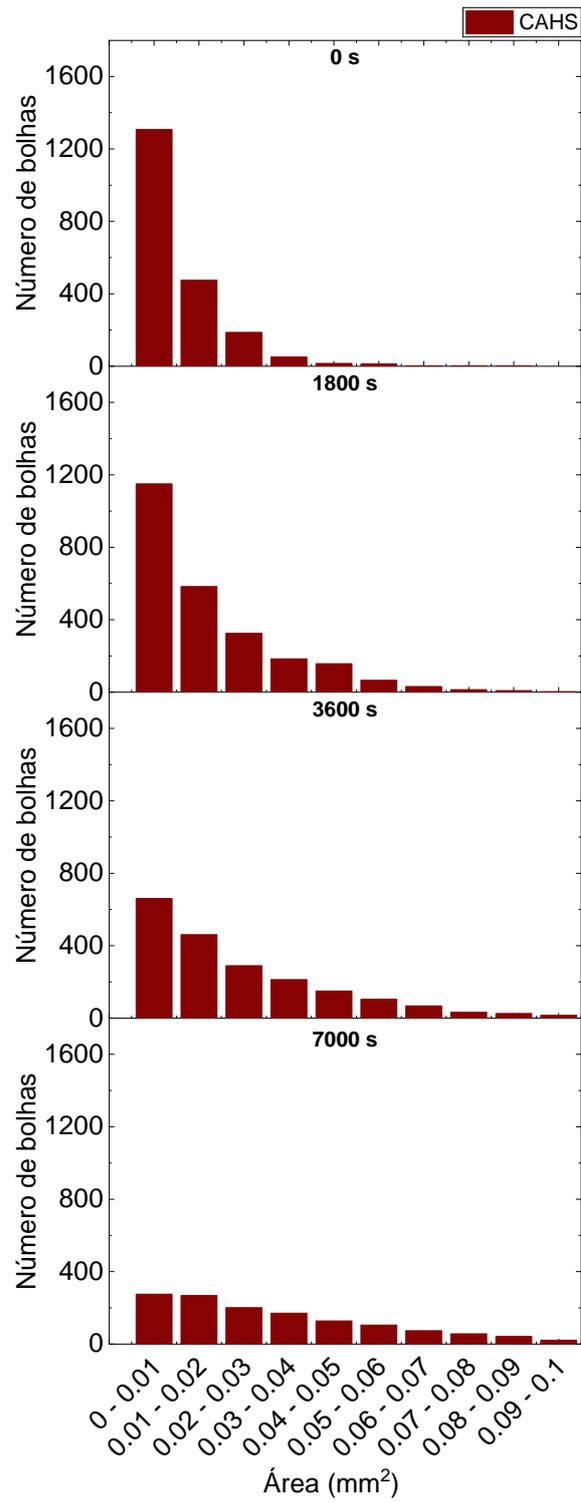


Figura A4: Espumabilidade em função da concentração total de surfactante. Em condições de reservatório representativas (DSW, 65°C e pH 4,0 e 100 bar) utilizando N₂ para formação da espuma.

(A)



(B)



(c)

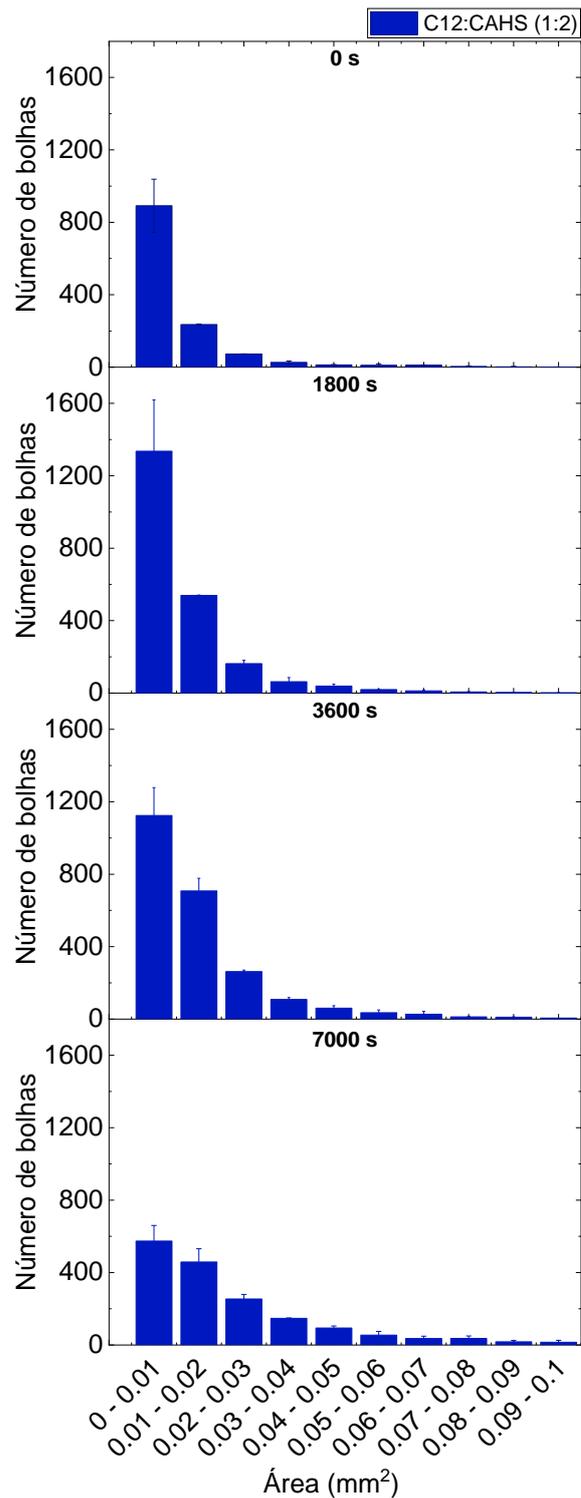


Figura A5: Histograma do número de bolhas em função da área das bolhas das espumas formadas com (A) C12, (B) CAHS e (C) C12:CAHS (1:2) em alta pressão (100 bar) utilizando N_2 para formação da espuma. Todas as amostras continham 0,5% m/m de concentração total de surfactante em DSW a pH 4,0 e 65°C. A figura 43 (A) pode ser vista ampliada na Figura A4, em apêndice.