



Beatriz Ribeiro Souza de Azevedo

**Estabilização de espumas de CO₂ em salmouras
de alta salinidade usando surfactantes e
nanopartículas**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio em preenchimento parcial dos requisitos para o título de Doutor(a) em Química.

Orientadora: Prof. Aurora Pérez Gramatges

Co-Orientadora: Prof. Ana Maria Percebom

Rio de Janeiro
Março de 2023



Beatriz Ribeiro Souza de Azevedo

**Estabilização de espumas de CO₂ em salmouras
de alta salinidade usando surfactantes e
nanopartículas**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio em preenchimento parcial dos requisitos para o título de Doutor(a) em Química. Aprovada pelo Comitê avaliador:

Prof. Aurora Pérez Gramatges

Orientadora
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Ana Maria Percebom

Coorientadora
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. André Silva Pimentel

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Célia Machado Ronconi

Instituto de Química – UFF

Prof. Guilherme Augusto Ferreira

Instituto de Química – UFBA

Prof. Tiago Albertini Balbino

COPPE – UFRJ

Rio de Janeiro, 3 de março de 2023

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

Beatriz Ribeiro Souza de Azevedo

Graduou-se em Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (Rio de Janeiro, Brasil) em 2018.

Ficha Catalográfica

Azevedo, Beatriz Ribeiro Souza de

Estabilização de espumas de CO₂ em salmouras de alta salinidade usando surfactantes e nanopartículas / Beatriz Ribeiro Souza de Azevedo; orientadora: Aurora Pérez Gramatges; co-orientadora: Ana Maria Percebom. – 2023. 170 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2023.
Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Estabilidade. 3. Drenagem. 4. Interação. 5. Atração eletrostática. 6. Petróleo. I. Pérez Gramatges, Aurora. II. Percebom, Ana Maria. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

À minha avó, Lúcia (*in memoriam*),
que me fez ser quem eu sou hoje.

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Maria de Lourdes Azevedo e Marcos Azevedo, que sempre se preocuparam com a minha educação, me guiaram e me deram total apoio na minha caminhada. Em especial, a minha mãe que nunca poupou esforços pra me ajudar e sempre embarcou comigo em todas as minhas invenções. Ao meu irmão Matheus Azevedo e meu tio Gilberto Costa obrigada por estarem sempre do meu lado me apoiando.

À minha orientadora, Aurora Pérez Gramatges, obrigada por toda confiança depositada em mim, por me orientar desde a iniciação científica e me guiar para o doutorado.

À minha co-orientadora, Ana Maria Percebom, obrigada por todos os ensinamentos, incentivos, conversas e pela disponibilidade para contribuir com a minha formação.

Ao Doutor Bruno Giordano, que foi fundamental na reta final da minha pesquisa, obrigada por todo o tempo disponibilizado, pela colaboração com a pesquisa e toda a orientação científica.

Aos amigos do grupo LASURF, agradeço por cada ajuda na realização de um experimento, por compartilharem as suas experiências e por tudo que aprendi com vocês nesse período. Um agradecimento especial ao Vinicius Towesend, a minha dupla de doutorado, quem eu pude compartilhar todos os desafios desde o primeiro momento e a Alessandra Pazini, a pessoa que estava faltando naquele laboratório, obrigada por tudo.

Às minhas amigas, Suzana Menezes e Gabriela Fonseca, agradeço por estarem comigo nos momentos difíceis, por me abrigarem quando eu precisei e por deixarem tudo mais leve e mais divertido.

Agradeço a todos da PUC-Rio que, de alguma forma, contribuíram para minha formação: aos colegas, professores, pesquisadores e funcionários do Departamento de Química da PUC-Rio.

Agradeço imensamente a PUC-Rio por ter sido a minha segunda casa desde a graduação. E a Shell Brasil pela oportunidade de ter realizado esse trabalho 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), 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.

Por fim, agradeço a Deus por iluminar tanto a minha vida e por me conceder oportunidades únicas acompanhadas de muita força para aproveitá-las.

Resumo

Azevedo, Beatriz Ribeiro Souza; Percebom, Ana Maria; Pérez-Gramatges, Aurora; **Estabilização de espumas de CO₂ em salmouras de alta salinidade usando surfactantes e nanopartículas.** Rio de Janeiro, 2023. 170p. Tese de doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A aplicação de espumas na indústria de petróleo ganhou interesse significativo nos últimos anos, demandando espumas estáveis nas condições da aplicação. Neste trabalho, foi realizado um estudo sistemático envolvendo surfactantes de diferentes naturezas químicas (aniônico, catiônico, não iônico e zwitteriônico) para formular espumas de N₂ e CO₂ em salmouras. Altas concentrações de sais promoveram a precipitação dos surfactantes aniônicos, especialmente com cátions bivalentes (Ca²⁺ e Mg²⁺). O *coarsening* foi significativamente mais intenso nas espumas de CO₂, devido à sua grande solubilidade na fase aquosa. Posteriormente, três surfactantes e duas nanopartículas (NPs) de óxidos (SiO₂ e Al₂O₃) foram usados em combinações de cargas similares ou opostas para estabilizar espumas de CO₂ em salmoura com formulação complexa (DSW). Experimentos de tensão superficial, viscosidade, potencial zeta e tamanho hidrodinâmico permitiram a análise da estabilidade da espuma de CO₂ com base no impacto das interações surfactante/NP nas propriedades em *bulk* e interfaciais. Sistemas com cargas opostas aumentaram a estabilidade da espuma; no entanto, maior concentração de NPs foi necessária para surfactantes de alta eficiência de adsorção em interface. Tanto a viscosidade quanto a rigidez dos filmes interfaciais aumentaram nesses sistemas, reduzindo a drenagem. Os resultados desta tese mostraram que o uso de NPs deve ser adaptado ao surfactante escolhido, considerando as condições de salinidade e o pH do meio, para alcançar a interação entre propriedades interfaciais e reológicas capazes de reduzir a drenagem em aplicações envolvendo espuma de CO₂ em salmoura.

Palavras-chave

Estabilidade; drenagem; interação; atração eletrostática; petróleo.

Abstract

Azevedo, Beatriz Ribeiro Souza; Percebom, Ana Maria; Pérez-Gramatges, Aurora; **Stabilization of CO₂-foams in high salinity brine using surfactants and nanoparticles.** Rio de Janeiro, 2023. 170p. Doctoral Thesis - Chemistry Department, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

The application of foams in the petroleum industry has gained significant interest in the past few years, demanding stable foams under applications conditions. In this work, a systematic screening study was carried out using surfactants of different chemical natures (anionic, cationic, non-ionic, and zwitterionic) to formulate N₂- and CO₂-foams in different brines. High concentrations of salts, especially bivalent cations (Ca²⁺ and Mg²⁺), led to a decrease in foam stability of anionic surfactants due to precipitation. In addition, coarsening dominated the foam destruction mechanisms of CO₂-foams, due to the large gas solubility in the aqueous phase, compared to N₂. Subsequently, three ionic surfactants and two oxide nanoparticles (NPs) (SiO₂ and Al₂O₃) were used in combinations of similar or opposite charges to stabilize CO₂ foams in a complex brine, typical of injection fluids (desulfated seawater - DSW). Surface tension, viscosity, zeta potential and hydrodynamic size experiments allowed the analysis of CO₂ foam stability based on the impact of surfactant/NP interactions on bulk and interfacial properties. All oppositely charged systems improved the foam half-life; however, a higher NP concentration was required for surfactants with high interface adsorption efficiency. Both bulk viscosity and rigidity of the interfacial films drastically increased in these systems, reducing foam drainage. The results from this thesis showed that the use of NPs should be tailored to the surfactant of choice, considering the conditions of salinity and pH of the medium, to achieve an interplay of interfacial and rheological properties able to reduce foam drainage in applications involving CO₂ foam in brine.

Keywords

Stability; drainage; interaction, electrostatic attraction; oil industry.

Sumário

1	Motivação.....	23
1.1	Estrutura da tese	25
1.2	Objetivos	27
1.2.1	Objetivos específicos	27
2	Aspectos teóricos e revisão bibliográfica.....	28
2.1	Utilização de espumas na indústria de petróleo.....	28
2.2	Espumas	29
2.2.1	Formação e estabilização de espumas	29
2.2.2	Mecanismos de desestabilização.....	36
2.2.2.1	<i>Drenagem</i>	36
2.2.2.2	<i>Coarsening</i>	37
2.2.2.3	<i>Coalescência</i>	37
2.3	Agentes espumantes	38
2.3.1	Surfactantes	38
2.3.2	Nanopartículas.....	44
2.4	Salinidade.....	46
2.5	Revisão da literatura.....	48
2.5.1	Surfactantes utilizados como agentes espumantes na indústria de petróleo	48
2.5.2	Combinações de surfactantes e nanopartículas para espumas ..	52
3	Metodologia	57
3.1	Materiais e reagentes	57
3.1.1	Surfactantes	57
3.1.2	Nanopartículas.....	61
3.2	Procedimentos experimentais.....	62

3.2.1 Preparo das soluções de surfactantes e dispersões de nanopartículas	62
3.2.1.1 Soluções de surfactantes	62
3.2.1.2 Dispersões de nanopartículas	62
3.2.2 Métodos de caracterização das espumas	63
3.2.2.1 Teste de garrafa	63
3.2.2.2 Método de Bikerman	64
3.2.2.3 Analisador dinâmico de espuma – <i>Dynamic Foam Analyser (DFA)</i>	66
3.2.3 Medidas de tensão superficial	68
3.2.4 Medidas de pH	69
3.2.5 Tamanho de agregado (DLS) e potencial zeta (ζ)	69
3.2.6 Medidas de viscosidade (η)	70
4 Triagem de surfactantes para obtenção de espumas estáveis em condições de alta salinidade	71
4.1 Triagem de surfactante pelo teste de garrafa (bottle test)	71
4.1.1 Impacto da estrutura do surfactante na espumabilidade e estabilidade da espuma	72
4.1.2 Efeito do aumento da salinidade nas propriedades da espuma: íons monovalentes	80
4.1.3 Influência do tipo de contra-íon na espumabilidade e estabilidade das espumas	87
4.2 Efeito da composição do gás nas propriedades da espuma em meios salinos	92
4.3 Conclusões parciais	100
5 Misturas de surfactante e nanopartículas para estabilização de espumas de CO ₂ em salmoura: inter-relação entre propriedades interfaciais e reológicas	102
5.1 Equilíbrio ácido-base do CO ₂ em solução aquosa	102

5.2	Influência do pH e da salinidade na carga das nanopartículas	106
5.2.1	Avaliação das cargas das nanopartículas de SiO ₂ e Al ₂ O ₃	106
5.2.2	Efeito dos sais na estabilidade coloidal das nanopartículas ..	108
5.3	Efeito da salinidade no comportamento dos surfactantes em solução	113
5.4	Estabilidade em bulk das dispersões de nanopartículas em meios salinos com surfactantes.	115
5.5	Formação de espumas de CO ₂ com surfactantes catiônico, aniônico e zwitteriônico em salmoura DSW	116
5.6	Efeito das NPs de SiO ₂ e Al ₂ O ₃ na estabilidade da espuma de CO ₂ em DSW	119
5.6.1	Efeito da concentração das NPs de SiO ₂ e Al ₂ O ₃ na estabilidade da espuma de SDS.	119
5.6.2	Influência das cargas das NPs combinadas com diferentes tipos de surfactantes na estabilidade da espuma	124
5.6.3	Avaliação das propriedades dos sistemas surfactante/NPs relevantes para a estabilização da espuma	129
5.6.3.1	<i>Caracterização reológica</i>	129
5.6.3.2	<i>Caracterizações coloidais e interfaciais</i>	132
5.6.4	Impacto do mecanismo de drenagem na presença de NPs na meia-vida da espuma.....	139
5.7	Conclusões parciais.....	148
6	Conclusões	150
7	Trabalhos futuros	152
	Referências bibliográficas	154

Lista de figuras

- Figura 1.** Formação de uma coluna de espuma e representação dos filmes interfaciais e bordas de Plateau. Autoria própria. 30
- Figura 2.** Coluna de espuma após um tempo de formada: espuma seca na parte superior (bolhas poliédricas) e espuma molhada na parte inferior (bolhas esféricas) (“Life of a foam”, 2019). 31
- Figura 3.** Formação de bolhas de gás em um líquido. Aumento de área superficial com o surgimento de novas interfaces. Autoria própria. 32
- Figura 4.** Representação do efeito Gibbs-Marangoni em uma bolha de espuma. Autoria própria. 34
- Figura 5.** Pressão de disjunção proveniente da aproximação de duas camadas interfaciais. Adaptado de Ye e Radlińska (2016). 35
- Figura 6.** Representação esquemática de uma molécula de surfactante. Autoria própria. 39
- Figura 7.** Classificação dos tipos de surfactantes de acordo com a presença de cargas na região polar da molécula. Autoria própria. 39
- Figura 8.** Representação da adsorção do surfactante em interfaces gás-água. Autoria própria. 40
- Figura 9.** Processo de formação de micela com o aumento da concentração de surfactante. Adaptado de ANTONIAZZI, MOHAMAD, et al., 2020. 43
- Figura 10.** Histograma do levantamento de artigos pela Web of Science com as palavras: surfactant*, CO₂-Foam e petroleum no intervalo de 2000-2022. 49
- Figura 11.** Histograma do levantamento de artigos pela Web of Science com as palavras: surfactante, CO₂-Foam, petroleum e sanility no intervalo de 2000-2022. 51
- Figura 12.** Estrutura química dos surfactantes aniônicos. 58
- Figura 13.** Estrutura química dos surfactantes catiônicos. 58
- Figura 14.** Estrutura química dos surfactantes não iônicos. 59
- Figura 15.** Estrutura química do surfactante zwitteriônico. 59

Figura 16. Esquema do método de avaliação dos parâmetros da espuma pelo teste de garrafa (bottle test). Autoria própria.	64
Figura 17. Coluna de espuma formada pelo método de Bikerman no tempo. Autoria própria.	65
Figura 18. Formação de espuma no Dynamic foam analyser (DFA). Autoria própria.	66
Figura 19. Princípio de funcionamento e detecção do DFA 100 por espalhamento de luz. Autoria própria.	67
Figura 20. Gráficos de barras das alturas iniciais das espumas formadas por diferentes surfactantes (0,1 %m/m) em DW.	72
Figura 21. Estabilidade das espumas em termos de H_{30}/H_0 formadas por diferentes surfactantes (0,1 %m/m) em DW.	73
Figura 22. Replicatas das colunas de espumas formadas pelo teste de garrafa em água (DW) no tempo inicial ($t=0$) e após 30 min ($t=30$) para os surfactantes aniônicos, SDS, SDBS e AOT (0,1 %m/m).	74
Figura 23. Replicatas das colunas de espumas formadas pelo teste de garrafa em água (DW) no tempo inicial ($t=0$) e após 30 min ($t=30$) para os surfactantes catiônicos: DTAB, TTAB e CTAB (0,1 %m/m).	75
Figura 24. Replicatas das colunas de espumas formadas pelo teste de garrafa em água (DW) no tempo inicial ($t=0$) e após 30 min ($t=30$) para os surfactantes não iônico e zwitteriônico: OPE10, OPE8 e CAPB (0,1 %m/m).	76
Figura 25. Efeito da salmoura S1 (35 g L ⁻¹ de NaCl) no surfactante aniônico: SDS (0,1 %m/m).	80
Figura 26. Efeito da salmoura S1 (35 g L ⁻¹ de NaCl) no surfactante aniônico: SDBS (0,1 %m/m).	81
Figura 27. Efeito da salmoura S1 (35 g L ⁻¹ de NaCl) nos surfactantes aniônicos: AOT (0,1 %m/m).	81
Figura 28. Efeito da salmoura S1 (35 g L ⁻¹ de NaCl) no surfactante catiônico: DTAB (0,1 %m/m).	82
Figura 29. Efeito da salmoura S1 (35 g L ⁻¹ de NaCl) no surfactante catiônico: TTAB (0,1 %m/m).	82
Figura 30. Efeito da salmoura S1 (35 g L ⁻¹ de NaCl) no surfactante catiônico: CTAB (0,1 %m/m).	83

Figura 31. Efeito da salmoura S1 (35 g L ⁻¹ de NaCl) no surfactante não iônico: OPE10 (0,1 %m/m).	84
Figura 32. Efeito da salmoura S1 (35 g L ⁻¹ de NaCl) no surfactante não iônico: OPE8 (0,1 %m/m).	84
Figura 33. Efeito da salmoura S1 (35 g L ⁻¹ de NaCl) no surfactante zwitteriônico: CAPB (0,1 %m/m).	85
Figura 35. Impacto das diferentes salmouras nas propriedades das espumas formadas pelos surfactantes aniônicos (0,1 %m/m).	88
Figura 36. Impacto das diferentes salmouras nas propriedades das espumas formadas pelos surfactantes catiônicos (0,1 %m/m).	89
Figura 37. Impacto das diferentes salmouras nas propriedades das espumas formadas pelos surfactantes não iônicos e zwitteriônico (0,1 %m/m).	90
Figura 38. Estabilidade das espumas com o surfactante zwitteriônico CAPB e alta resistência à salinidade.	91
Figura 39. Comparação das estabilidades das espumas de N ₂ e CO ₂ em termos de alturas relativas em 5 min (H ₅ /H ₀) para os surfactantes SDS, CTAB e CAPB nas salmouras: a) S1, b) S2 e c) S3.	95
Figura 40. Perfis de decaimento das espumas de CO ₂ na salmoura DSW com os surfactantes SDS e CAPB (0,1 %m/m) a 25 °C. (Desvio padrão: altura da espuma < 5 mL).	97
Figura 41. Alturas iniciais das espumas de CO ₂ formadas pelos surfactantes aniônico, SDS, e zwitteriônico, CAPB, na salmoura DSW pelo método de Bikerman.	98
Figura 42. Comparação das estabilidades das espumas de CO ₂ formadas pelo surfactante aniônico SDS nas quatro salmouras do estudo (S1, DSW, S2 e S3).	99
Figura 43. Comparação das estabilidades das espumas de CO ₂ formadas pelo surfactante aniônico SDS nas quatro salmouras do estudo (S1, DSW, S2 e S3).	99
Figura 44. Potencial zeta em função do pH das dispersões aquosas de SiO ₂ NPs e Al ₂ O ₃ NPs.	107
Figura 45. Comportamento dos grupos superficiais das NPs de SiO ₂ e Al ₂ O ₃ em função do pH em dispersões aquosas.	108

Figura 46. Diâmetros hidrodinâmicos da nanopartícula de SiO ₂ em água DW e na salmoura DSW. (Dispersões em pH 5 e 25 °C).	109
Figura 47. Diâmetros hidrodinâmicos da nanopartícula de Al ₂ O ₃ em água DW e na salmoura DSW. (Dispersões em pH 5 e 25 °C).	110
Figura 48. Representação dos tamanhos de agregados da SiO ₂ em água (DW) e em salmoura (DSW) em pH 5.	112
Figura 49. Representação dos tamanhos de agregados da Al ₂ O ₃ em água (DW) e em salmoura (DSW) em pH 5.	113
Figura 50. Estabilidade em bulk das dispersões de SiO ₂ NPs e Al ₂ O ₃ NPs com os diferentes surfactantes na salmoura DSW, pH 5 e em temperatura ambiente (~25 °C).	115
Figura 51. Estabilidade em bulk das dispersões de SiO ₂ NPs e Al ₂ O ₃ NPs com os diferentes surfactantes na salmoura DSW, pH 5 e 80 °C.	116
Figura 52. Perfis de decaimento de espuma de CO ₂ em DSW contendo apenas surfactante (0,1% <i>m/m</i>) a 25 °C. (Desvio padrão: altura da espuma < 5 mL).	117
Figura 53. Teste de garrafa das combinações do surfactante aniônico SDS com diferentes concentrações de SiO ₂ em pH 5 e DSW.	120
Figura 54. Teste de garrafa das combinações do surfactante aniônico SDS com diferentes concentrações de Al ₂ O ₃ em pH 5 e DSW.	121
Figura 55. Perfis de decaimento de espuma de CO ₂ em DSW com o surfactante aniônico SDS (0,1% <i>m/m</i>) combinado com diferentes concentrações de SiO ₂ NPs a 25 °C. (Desvio padrão: altura da espuma < 5 mL).	122
Figura 56. Perfis de decaimento de espuma de CO ₂ em DSW com o surfactante aniônico SDS (0,1% <i>m/m</i>) combinado com diferentes concentrações de Al ₂ O ₃ NPs a 25 °C. (Desvio padrão: altura da espuma < 5 mL).	123
Figura 57. Perfis de decaimento da espuma de CO ₂ formada para 0,1% <i>m/m</i> de DTAB (a e b), SDS (c e d) e CAPB (e e f), na ausência e presença de NPs (0,5 e 1,0 % <i>m/m</i> , DSW, e 25°C). (Desvio padrão: volume de espuma < 5 mL).	127
Figura 58. Curvas de fluxo de soluções contendo DTAB, SDS ou CAPB em DSW na presença de 1,0 % <i>m/m</i> de NPs.	130

Figura 59. Viscosidades relativas das soluções contendo DTAB, SDS ou CAPB em DSW na presença de 1,0 % m/m de NPs em uma taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} .	131
Figura 60. Mudanças no potencial zeta (ζ) das NPs na presença de surfactantes em DSW, pH 5 e $25 \text{ }^\circ\text{C}$.	133
Figura 61. Mudanças na tensão superficial (γ) dos surfactantes na presença de NPs. (Formulações em DSW, pH 5 e $25 \text{ }^\circ\text{C}$).	134
Figura 62. Diâmetro hidrodinâmico das Al_2O_3 NPs em DSW, pH 5 e na presença de CAPB	135
Figura 63. Diâmetro hidrodinâmico das SiO_2 NPs em DSW, pH 5 e na presença de CAPB.	136
Figura 64. Esquema ilustrando o efeito do surfactante zwitteriônico (CAPB) na dispersão de SiO_2 NPs (DSW e pH 5) e a adsorção na interface gás/solução.	137
Figura 65. Esquema ilustrando o efeito do surfactante zwitteriônico (CAPB) na dispersão da Al_2O_3 NPs (DSW e pH 5) e adsorção na interface gás/solução.	138
Figura 66. Perfis de conteúdo líquido normalizado (ϵ/ϵ_0) com o tempo de espumas de CO_2 formadas com o surfactante DTAB, na ausência e presença de 1,0 %m/m de SiO_2 ou Al_2O_3 NPs (em DSW, a 25°C).	140
Figura 67. Perfis de conteúdo líquido normalizado (ϵ/ϵ_0) com o tempo de espumas de CO_2 formadas com o surfactante SDS, na ausência e presença de 1,0 %m/m de SiO_2 ou Al_2O_3 NPs (em DSW, a 25°C).	140
Figura 68. Perfis de conteúdo líquido normalizado (ϵ/ϵ_0) com o tempo de espumas de CO_2 formadas com o surfactante CAPB, na ausência e presença de 1,0 %m/m de SiO_2 ou Al_2O_3 NPs (em DSW, a 25°C).	141
Figura 69. Correlação entre meia-vida de espuma ($t_{1/2}$) e meia-vida de drenagem ($d_{1/2}$) de espumas de CO_2 formadas com surfactantes na presença de NPs de 1,0 %m/m (em DSW, a 25°C).	142
Figura 70. Correlação entre viscosidade relativa de massa (η_{rel}) e meia-vida de drenagem ($d_{1/2}$) de espumas de CO_2 formadas com surfactantes na presença de NPs de 1,0 %m/m (em DSW, a 25°C).	142
Figura 71. Volumes de líquido drenado normalizado (L/L_F) no tempo para as espumas formadas com as combinações do surfactante catiônico	

DTAB (0,1 %m/m) na ausência e na presença de SiO₂ e Al₂O₃ NPs (1,0 %m/m) (em DSW, a 25°C). Os ajustes lineares foram utilizados para o cálculo do DR_i. 144

Figura 72. Volumes de líquido drenado normalizado (L/L_F) no tempo para as espumas formadas com as combinações do surfactante aniônico SDS (0,1 %m/m) na ausência e na presença de SiO₂ e Al₂O₃ NPs (1,0 %m/m). Os ajustes lineares foram utilizados para o cálculo do DR_i. 145

Figura 73. Volumes de líquido drenado normalizado (L/L_F) no tempo para as espumas formadas com as combinações do surfactante zwitteriônico CAPB (0,1 %m/m) na ausência e na presença de SiO₂ e Al₂O₃ NPs (1,0 %m/m). Os ajustes lineares foram utilizados para o cálculo do DR_i. 146

Figura 74. Taxa de drenagem inicial (DR_i) de espumas de CO₂ formadas com DTAB, SDS e CAPB, na ausência e presença de 1,0 %m/m de SiO₂ ou Al₂O₃ (em DSW, a 25 °C). 147

Lista de tabelas

Tabela 1. Levantamento dos estudos envolvendo espumas de CO ₂ em meio salino formadas por surfactantes e NPs.	52
Tabela 2. Propriedades dos surfactantes.	59
Tabela 3. Composições das salmouras.	60
Tabela 4. Características das NPs utilizadas.	61
Tabela 5. Cobertura crítica de superfície (θ_{CMC}) para as concentrações de 0,1 %m/m dos surfactantes usados nos testes de garrafa a partir das respectivas CMC em DW e 25 °C (C_{CMC}).	77
Tabela 6. Comparação entre a altura relativa da espuma após 30 min de teste (H_{30}/H_0) e após 5 min de teste (H_5/H_0) para testes de garrafa (ar) e testes de coluna Bikerman (N ₂) para os surfactantes selecionados na concentração de 0,1 %m/m nas três diferentes salmouras utilizadas neste trabalho, S1, S2 e S3.	92
Tabela 7. Estabilidades das espumas (H_5/H_0) com os gases N ₂ e CO ₂ e as variações (% _{EST}) nas estabilidades referentes a troca do gás.	96
Tabela 8. pH das combinações surfactante/NP na salmoura DSW contendo 0,1 %m/m de surfactante em várias concentrações de NPs antes do borbulhamento de CO ₂ .	104
Tabela 9. pH das combinações surfactante/NP na salmoura DSW contendo 0,1 %m/m de surfactante em várias concentrações de NPs após o borbulhamento de CO ₂ .	105
Tabela 10. Diâmetros hidrodinâmicos médios das dispersões de NPs de SiO ₂ e Al ₂ O ₃ em água (DW) e em salmoura (DSW).	112
Tabela 11. Propriedades dos surfactantes em DSW: CMC, A_m , Γ , γ_{min} , θ_{CMC} e pC_{20} .	113
Tabela 12. Propriedades das espumas de CO ₂ em DSW em termos do fator de formação de espuma (FF) e o tempo de meia-vida da espuma ($t_{1/2}$).	118
Tabela 13. Meia-vida ($t_{1/2}$) e meia-vida relativa ($t_{1/2}^{rel}$) de espumas de CO ₂ contendo surfactantes e NPs (1,0 % m/m) em DSW.	132

Tabela 14. *Potencial zeta dos sistemas contendo NPs e combinações surfactante/NPs em pH 5.*

132

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al ₂ O ₃ NPs	– nanopartículas de alumina
AOT	– bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio
CAPB	– cocamidopropil betaína
CMC	– concentração micelar crítica
CTAB	– brometo de hexadeciltrimetilamônio
DFA	– analisador de espumas dinâmico
DLS	– espalhamento de luz dinâmico
DSW	– água do mar dessulfatada
DTAB	– brometo de dodecil trimetilamônio
DW	– água ultrapura
EOR	– recuperação avançada de petróleo (Enhanced Oil Recovery)
N _A	– número de Avogadro
NPs	– nanopartículas
OPE10	– 1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil-polietilenoglicol
OPE8	– 1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil-polietilenoglicol
pzc	– ponto de zero carga
SDBS	– dodecilbenzeno sulfonato de sódio
SDS	– dodecil sulfato de sódio
SiO ₂ NPs	– nanopartículas de sílica
TTAB	– brometo de tetradeciltrimetilamônio

LISTA DE SÍMBOLOS

A_m	–	área superficial por molécula
c_i	–	concentração do íon
C_{surf}	–	concentração de surfactante
$d_{1/2}$	–	tempo de meia-vida da drenagem
D_H	–	diâmetro hidrodinâmico
DR_i	–	taxa de drenagem inicial
FF	–	fator de formação de espuma
H_0	–	altura inicial da espuma
H_i	–	altura da espuma no tempo "i"
H_{espuma}	–	altura da espuma
$H_{líquido}$	–	altura do líquido
$H_{máx}$	–	altura máxima da espuma
I	–	força iônica
L	–	volume de líquido na espuma
L_F	–	volume máximo de líquido
P	–	pressão
pC_{20}	–	eficiência de adsorção
$PC_{máx}$	–	pressão capilar máxima
pH	–	potencial hidrogeniônico
pK_a	–	potencial da constante de acidez
R	–	constante dos gases ideais
r	–	raio
R_H	–	raio hidrodinâmico
T	–	temperatura
$t_{1/2}$	–	tempo de meia-vida da espuma
$t_{1/2}^{rel}$	–	tempo de meia-vida relativo
V_f	–	volume de espuma
z_i	–	carga do íon
Γ	–	excesso superficial
γ	–	tensão superficial
γ_{min}	–	tensão superficial mínima

ΔA	– diferença de área
ΔG	– diferença de energia livre de Gibbs
ΔP	– diferença de pressão
ε	– teor de líquido na espuma
ε	– teor de líquido na espuma
ζ	– potencial zeta
η	– viscosidade
θ	– ângulo de contato
θ_{CMC}	– cobertura crítica de superfície
Π	– pressão de disjunção
Π_{elec}	– 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

1

Motivação

As espumas têm demonstrado amplo potencial para utilização na indústria de petróleo em aplicações que vão desde a perfuração até a recuperação melhorada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery*, EOR). Essa tecnologia atua fortemente na redução da mobilidade do gás, consequência do aprisionamento do mesmo em bolhas em uma matriz líquida. Somado a isso, foi reportado que a formação das espumas promove um aumento de até 1000 vezes na viscosidade aparente quando comparada com a fase gasosa separadamente (SHENG, 2013). Isto aumenta a eficiência dos processos, especialmente, em EOR, é possível ampliar a região do reservatório atingida pelo agente que promove o deslocamento de petróleo, aumentando a recuperação do mesmo. Contudo, em geral, o sucesso da aplicação de espumas está vinculado à estabilidade das mesmas, o que é um desafio adicional quando o gás utilizado é o CO₂, dada a alta solubilidade deste gás em meio aquoso. Além disso, é necessário que a espuma se mantenha estável nas condições de aplicação, como em ambientes altamente salinos (típicos dos reservatórios de petróleo).

O efeito da salinidade nas propriedades das espumas depende da natureza dos íons presentes na formulação, da concentração dos componentes e dos tipos de compostos ativos formadores e estabilizadores da espuma. Em geral, salmouras complexas, com ampla variedade de íons e altas concentrações são prejudiciais às espumas, especialmente por promover a precipitação de agentes espumantes, como os surfactantes.

Neste sentido, tem sido reportado que as nanopartículas (NPs) possuem potencial para promover essa estabilização. No entanto, uma análise mais cuidadosa da literatura mostra que nem todas as combinações de surfactante/NP induzem mecanismos de desestabilização da espuma. Neste trabalho foi realizado um estudo sistemático para selecionar os agentes espumantes e as NPs que garantam a geração e estabilidade de

uma espuma, com a melhor relação custo-benefício nas condições variadas de salinidade dos fluidos utilizados na indústria do petróleo. Além disso, foram investigados os mecanismos específicos pelos quais as NPs podem contribuir para diferentes surfactantes na estabilização de espuma, especialmente espumas de CO₂.

1.1

Estrutura da tese

Esta tese está estruturada em 7 capítulos.

O Capítulo 1 compreende a parte introdutória da pesquisa, as motivações, a estruturação e objetivos deste trabalho.

O Capítulo 2 aborda os aspectos teóricos necessários para a compreensão deste trabalho e a revisão crítica da literatura existente, baseada na triagem de surfactantes e combinações surfactante-nanopartícula para a estabilização de espumas em EOR em ambientes salinos.

O Capítulo 3 contém informações detalhadas sobre a instrumentação empregada, materiais e reagentes e procedimentos utilizados nesta pesquisa.

Os resultados desta pesquisa foram divididos em dois capítulos.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados da pesquisa referentes ao estudo sistemático de nove surfactantes de diferente natureza química, onde foram considerados: i) Capacidade de espumação e estabilização de espumas de surfactantes de diferentes tipos (aniônicos, catiônicos, zwitteriônicos e não iônicos), avaliado pelo teste de garrafa (bottle test); ii) Resistência dos surfactantes a salinidade com NaCl; iii) Resistência dos surfactantes a íons divalentes Ca^{2+} e Mg^{2+} ; iv) Efeito da composição do gás formador de espuma (N_2 e CO_2) e comparação entre dois métodos de formação de espuma.

No Capítulo 5 o efeito da adição de nanopartículas na estabilidade da espuma de CO_2 em ambientes altamente salinos é avaliado, sobretudo as interações envolvidas nos pares surfactante-nanopartícula, mediante combinações de surfactantes com diferentes grupos polares e nanopartículas com diferentes cargas. Os testes realizados englobam: i) Comportamento das espumas de CO_2 formadas por diferentes tipos de surfactante em salmoura; ii) Efeito da adição de SiO_2 e Al_2O_3 na estabilidade das espumas; iii) Propriedades interfaciais, coloidais e reológicas de sistemas surfactante-nanopartículas; iv) Impacto do mecanismo de drenagem na estabilidade da espuma com NPs.

Por fim, os capítulos 6 e 7 apresentam as conclusões finais do trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros.

1.2 Objetivos

O objetivo consiste em realizar um estudo sistemático do efeito de diferentes surfactantes e combinações surfactante-nanopartícula na estabilização de espumas líquidas de CO₂ em meios salinos visando aplicações na indústria de petróleo.

1.2.1 Objetivos específicos

- Avaliar o desempenho de surfactantes de diferentes tipos na formação e estabilização de espumas, em formulações aquosas com diferentes níveis de salinidade;
- Avaliar a influência do tipo de gás N₂ (ar) e CO₂ na formação e estabilização de espumas;
- Investigar o uso de combinações surfactante/NPs na estabilização de espumas de CO₂ em meio salino, considerando combinações de cargas opostas ou cargas similares;
- Investigar as propriedades interfaciais e reológicas das soluções espumantes contendo misturas de surfactantes e NPs e o impacto das interações intermoleculares nos mecanismos de desestabilização das espumas de CO₂.

2

Aspectos teóricos e revisão bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados os tópicos relevantes para a compreensão do conteúdo desenvolvido na pesquisa em questão e a revisão crítica da literatura baseada nos estudos reportados até o momento

2.1

Utilização de espumas na indústria de petróleo

As espumas gás-líquido têm alcançado espaços expressivos nas indústrias de petróleo. Isto se deve ao grande potencial das espumas para atender à crescente demanda de energia e ainda mitigar problemas ambientais. As principais aplicações das espumas na indústria envolvem os processos de fraturamento hidráulico, EOR e captura e armazenamento de carbono, que pode vir em paralelo ao EOR (SCHRAMM, 1995). Esses processos são baseados na injeção de fluidos em reservatórios de petróleo, mas apesar de serem diferentes processos, a motivação para a utilização de espumas parte do mesmo princípio: a grande redução da mobilidade do gás proporcionada pela espuma (LAWSON, REISBERG, 1980).

Em EOR, a aplicação de espumas se baseia na injeção alternada de gás com uma solução de surfactante (FAWAG, Foam Assisted Water-Alternating Gas) nos reservatórios de petróleo. Com isso, o gás tem sua mobilidade reduzida por ser aprisionado no fluido aquoso, conseqüentemente, é possível atingir uma maior área do reservatório, aumentando a produção de petróleo (FARAJZADEH, ANDRIANOV, *et al.*, 2012, PEDRONI, 2017).

A maior eficiência dos processos está vinculada à estrutura e a estabilidade da espuma, sendo importante encontrar sistemas que proporcionem a formação de espumas estáveis nas condições de aplicação, que podem envolver altas temperaturas, pressões e salinidade (ROSSEN, GAUGLITZ, 1990). Entretanto, as espumas não são termodinamicamente estáveis, eventualmente elas entrarão em colapso. O

termo estabilidade da espuma representa uma estabilidade cinética, que é determinada por uma série de fatores que envolvem tanto as propriedades interfaciais quanto *bulk*. Neste cenário, é possível aumentar a estabilidade das espumas incorporando materiais aos sistemas como: surfactantes, NPs e polímeros (SHENG, 2013). Esses materiais podem aumentar a estabilidade das espumas por diferentes mecanismos incluindo a redução da tensão interfacial entre as fases gás-líquido e o aumento da viscosidade *bulk*.

2.2 Espumas

2.2.1

Formação e estabilização de espumas

As espumas líquidas podem ser definidas por dispersões de gás em um meio líquido (SCHRAMM, 1995). Com a dispersão, são formadas bolhas de gás e, conforme se aumenta o volume de gás em determinado líquido, as bolhas em conjunto estruturam a espuma (**Figura 1**). Na espuma, as bolhas são separadas por filmes interfaciais finos de líquido, e uma região se origina da aproximação de bolhas adjacentes, formando uma estrutura triangular com a interseção dos canais líquidos conhecida por borda de Plateau. Na **Figura 1** é possível observar e identificar os filmes interfaciais e as bordas de Plateau na espuma.

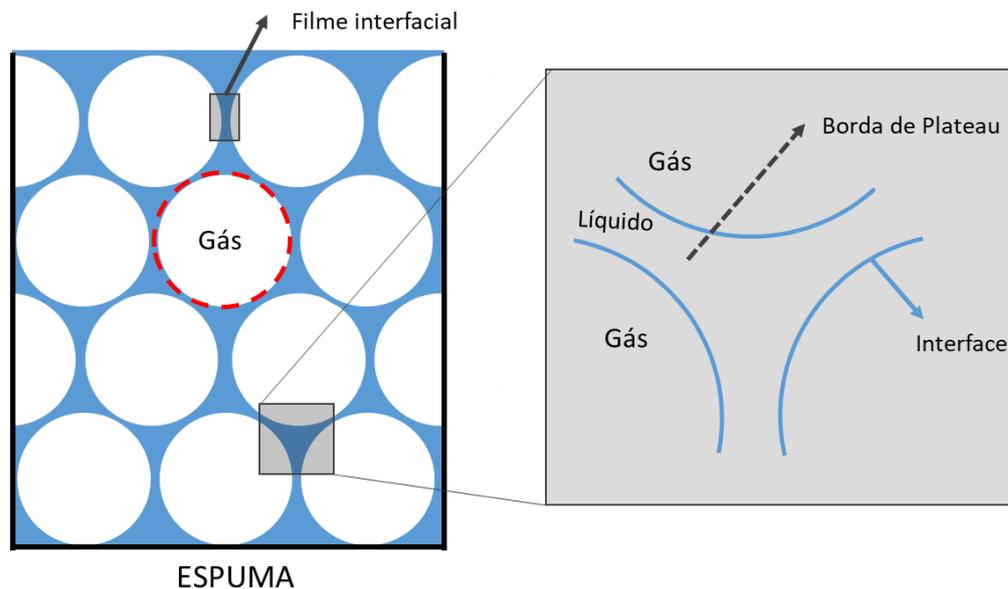


Figura 1. Formação de uma coluna de espuma e representação dos filmes interfaciais e bordas de Plateau. Autoria própria.

A relação de volume de cada fase (gás ou líquido) na espuma reflete diretamente na estrutura da espuma e na sua estabilidade. Espumas úmidas possuem alto teor de líquido entre bolhas e são caracterizadas por bolhas mais esféricas (BELYADI, FATHI, *et al.*, 2019). Por outro lado, espumas secas possuem volume reduzido de líquido no filme interfacial e bolhas poliédricas. A quantidade de líquido presente na espuma é uma das formas de caracterizá-la quanto à qualidade, que é expressa como a fração ou porcentagem do volume de gás da espuma. A transição da espuma úmida para a seca ocorre em qualidades de espuma acima de 75%.

Além da quantidade de líquido na espuma, o tamanho das bolhas também está intimamente relacionado à estabilidade da espuma. Como pode ser visto na **Figura 2**, existe uma distribuição de tamanhos de bolhas em uma coluna de espuma onde bolhas maiores são encontradas na parte superior da coluna e bolhas menores na parte inferior. Com o tempo, a tendência é o aumento do diâmetro médio das bolhas devido aos mecanismos de desestabilização atuantes na espuma.

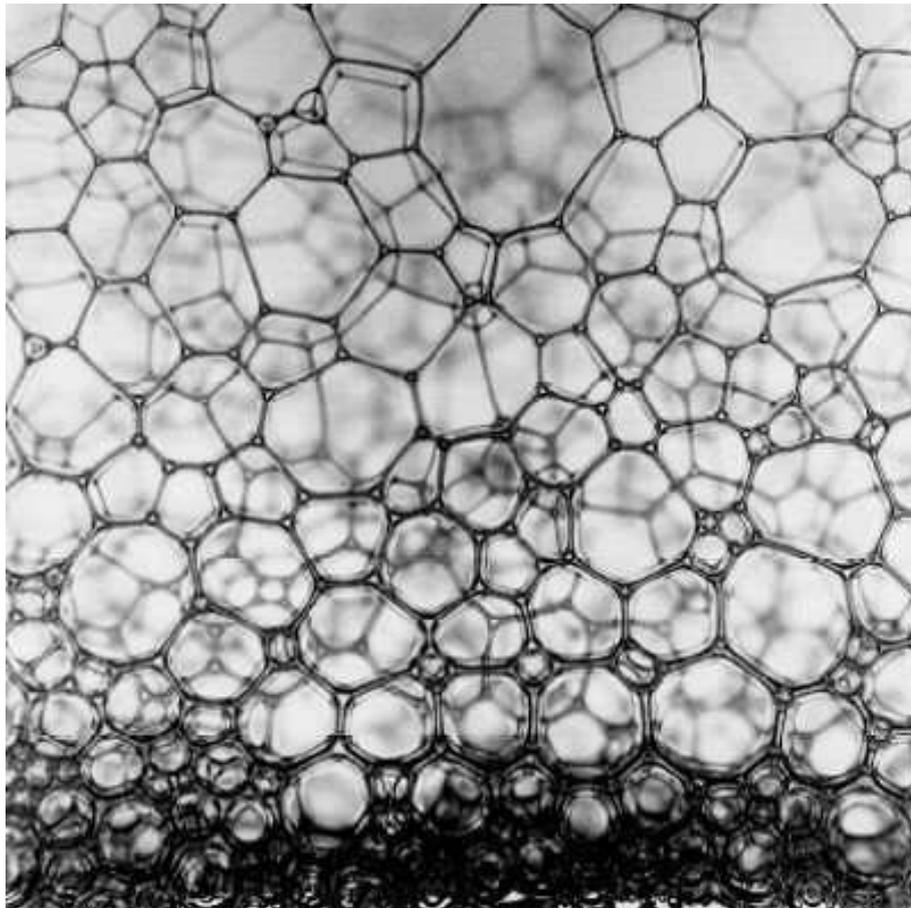


Figura 2. Coluna de espuma após um tempo de formada: espuma seca na parte superior (bolhas poliédricas) e espuma molhada na parte inferior (bolhas esféricas) (“Life of a foam”, 2019).

Os tamanhos iniciais das bolhas em uma espuma são dependentes do método utilizado para a formação da mesma (PUGH, 2016). Apesar de todos os métodos de geração de espuma líquida se basearem na geração de bolhas de um gás dentro de um líquido, cada método difere em como a energia é fornecida para produzir a espuma. É possível classificar os métodos em dois grupos principais que se baseiam em:

- Ações mecânicas: borbulhamento de gás, agitação, criação de vórtex, entre outros;
- Produção *in situ*: transição de fase por supersaturação, eletrólise, reações químicas, fermentações, entre outros.

O processo de formação das bolhas, como pode ser visto na **Figura 3**, envolve a geração de novas interfaces, logo um expressivo aumento de área superficial (ΔA).

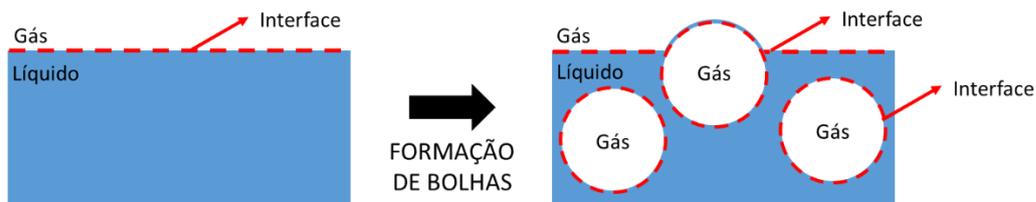


Figura 3. Formação de bolhas de gás em um líquido. Aumento de área superficial com o surgimento de novas interfaces. Autoria própria.

A energia (ΔG) requerida para esse processo de geração de novas interfaces é dependente da tensão entre as fases (γ) e do aumento de área (ΔA), conforme expresso pela **Equação 1**.

$$\Delta G = \gamma \Delta A$$

Equação 1

Dado que as superfícies são regiões de maior energia, a energia livre de superfície ou tensão superficial (γ) é decorrente da diferença de energia entre as espécies na superfície e no interior do material. Com a γ sempre positiva, o aumento de área ($\Delta A > 0$) justifica a instabilidade termodinâmica dos sistemas de espuma, pelo aumento da energia livre de Gibbs ($\Delta G > 0$) (ROSEN, KUNJAPPU, 2012). Uma vez que o princípio de energia livre mínima de Gibbs estipula que o sistema sempre tende a mínima energia, nas espumas, a tendência termodinâmica é reduzir a área interfacial até a separação das fases líquida e gasosa (ADAMSON, GAST, 1997).

No caso da água ou líquidos puros, mesmo com um borbulhamento intenso de gás, a formação de um volume de espuma não é favorecida (SCHRAMM, 1995). Por outro lado, espumas são produzidas quando um gás é borbulhado em uma solução aquosa contendo certas espécies capazes de reduzir a energia livre de superfície, como os surfactantes que atuam na redução da tensão superficial. Isso indica que certos materiais, agentes espumantes, possuem papel fundamental para garantir a formação e a estabilização das espumas.

Além da redução da tensão superficial, os agentes espumantes podem permitir o aumento da vida da espuma por diferentes mecanismos

como o aumento da elasticidade do filme interfacial (efeito Gibbs-Marangoni) e o aumento da pressão de disjunção do sistema (Π) (ROSEN, KUNJAPPU, 2012).

2.2.1.1

Gibbs-Marangoni

O efeito Gibbs-Marangoni consiste da transferência de massa fluida ao longo de uma interface devido a um gradiente de tensão superficial (SHENG, 2013). Quando as bolhas são geradas por uma força de cisalhamento externa, imediatamente o processo de retirada de líquido por forças da gravidade se inicia (drenagem), o que resulta no afinamento do filme líquido (



Figura 4). Nessa região de afinamento, há uma menor concentração local de surfactantes (maior tensão superficial), gerando um gradiente de tensão superficial na bolha. Uma maior tensão superficial promove a contração da superfície, para manter a baixa energia. Esta contração da superfície induz o fluxo de líquido no filme da região de baixa tensão para a região de alta tensão, o que se contrapõe ao afinamento do filme líquido. Dessa forma, o efeito Gibbs-Marangoni contribui para a estabilização de um sistema de espuma, fornecendo resistência ao afinamento dos filmes líquidos e elasticidade à superfície.



Figura 4. Representação do efeito Gibbs-Marangoni em uma bolha de espuma. Autoria própria.

2.2.1.1

Pressão de disjunção

A pressão de disjunção (Π) também tem papel fundamental na estabilização de espumas líquidas. Esse conceito foi definido por *Derjaguin* como a diferença entre a pressão no filme exercida pelos componentes na interface ($P_{\text{interface}}$) e a pressão na fase *bulk* (P_{bulk}) (ADAMSON, GAST, 1997). Isto é, a pressão necessária para manter as interfaces separadas (Figura 5).

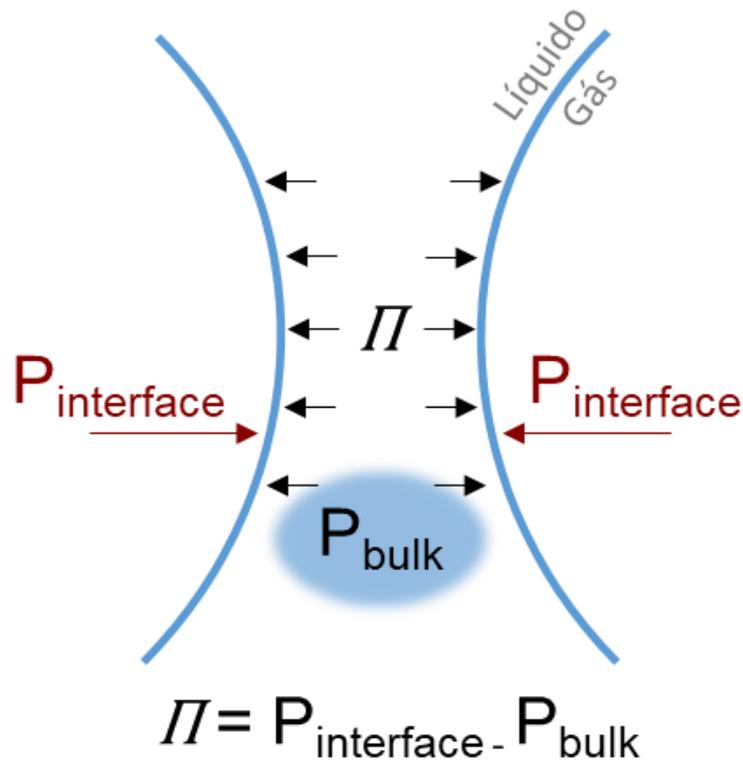


Figura 5. Pressão de disjunção proveniente da aproximação de duas camadas interfaciais. Adaptado de Ye e Radlińska (2016).

Dessa forma, esse efeito surge quando duas camadas superficiais se aproximam e é baseado no total de forças de diferentes naturezas atuantes no filme líquido como: (1) as forças de van der Waals (Π_{vdW}) que são sempre atrativas, (2) forças eletrostáticas repulsivas (Π_{elec}) e (3) forças repulsivas estéricas ou de hidratação (Π_{sr}) que se tornam dominantes em distâncias bem curtas entre as camadas (**Equação 2**).

$$\Pi = \Pi_{elec} + \Pi_{sr} - \Pi_{vdW} \quad \text{Equação 2}$$

A contribuição eletrostática (Π_{elec}) para a estabilidade do filme é dada pela repulsão entre as cargas de componentes carregados positivamente ou negativamente na interface. Para os componentes sem cargas, o fator dominante para a estabilização do filme é a repulsão estérica (Π_{sr}) causada especialmente por grupos polares volumosos. Ambos os efeitos repulsivos, eletrostático e estérico, se contrapõem às forças atrativas de van der Waals

(Π_{vdW}) que desestabilizam as espumas pelo afinamento do filme interfacial. Dessa forma, valores positivos de Π garantem a existência do filme líquido interfacial e a separação de duas bolhas adjacentes em uma espuma. Por outro lado, quando Π atinge valores negativos, o filme interfacial é desfeito e as bolhas colapsam.

2.2.2

Mecanismos de desestabilização

Existem três principais mecanismos que regem o tempo de vida de uma espuma: (1) drenagem de líquido causada por gravidade, (2) *coarsening* causado pela transferência de gás entre as bolhas induzida pelas diferenças de pressão, e (3) coalescência de bolhas causada pela ruptura de filmes líquidos entre bolhas vizinhas (CANTAT, COHEN-ADDAD, *et al.*, 2013). Esses mecanismos de desestabilização serão detalhados a seguir.

2.2.2.1

Drenagem

A drenagem consiste no movimento do líquido dos filmes interfaciais da parte superior de uma coluna de espuma para a parte inferior impulsionada pela força gravitacional. Sendo assim, a espuma se torna mais seca, com filmes interfaciais mais finos. Dado que um filme mais espesso estabiliza mais a espuma, quanto menor a quantidade de líquido, mais rapidamente ocorre a desestabilização (SAINT-JALMES, 2006).

Altas viscosidades e bolhas com diâmetros pequenos reduzem a drenagem, assim como a influência de agentes espumantes no efeito Gibbs-Marangoni e na rigidez das interfaces, colaborando com a durabilidade da espuma no sistema (SAFOUANE, SAINT-JALMES, *et al.*, 2006, STEVENSON, 2007).

2.2.2.2

Coarsening

O *coarsening* ou amadurecimento de Ostwald é o mecanismo de desestabilização de espuma baseado na transferência do gás entre bolhas. Essa transferência ocorre devido à heterogeneidade dos tamanhos das bolhas em uma espuma (KHAKALO, BAUMGARTEN, *et al.*, 2018). Uma vez que, segundo a equação de Laplace, para bolhas esféricas com espessura da interface muito menor que o raio da bolha, a pressão na bolha da espuma (ΔP) é inversamente proporcional ao raio (r) (**Equação 3**), uma distribuição de tamanhos de bolhas resulta em diferentes pressões.

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{Equação 3}$$

Essa diferença de pressão faz com que o gás se difunda das bolhas menores para as maiores. Isto é, o *coarsening* promove o aumento do volume de certas bolhas em detrimento de outras, resultando no aumento do diâmetro médio das bolhas da espuma.

Apesar do princípio distinto, o *coarsening* está intimamente ligado a drenagem uma vez que a transferência de gás por um filme interfacial depende diretamente da espessura desse filme (SAINT-JALMES, 2006). Sendo assim, regiões altamente afetadas pela drenagem, com afinamento acentuado do filme interfacial, são mais facilmente afetadas pelo *coarsening*.

2.2.2.3

Coalescência

O último mecanismo de desestabilização de espuma, a coalescência, consiste na ruptura do filme líquido fino entre bolhas vizinhas. É possível dizer que este mecanismo ocorre após a drenagem e o *coarsening* e, também é dependente da espessura e força do filme líquido (CARRIER, COLIN, 2003, MARRUCCI, 1969).

A taxa de coalescência das bolhas é muito influenciada pelo tipo e concentração dos agentes espumantes presentes na solução. Os principais

fatores que determinam o tempo de coalescência nessas soluções são o excesso superficial do ativo e as forças repulsivas da superfície, como dupla camada elétrica, hidratação e forças estéricas.

2.3

Agentes espumantes

Para a obtenção de uma espuma estável é de interesse reduzir ou retardar ao máximo os mecanismos que promovem a destruição das espumas. Com isso, alguns materiais podem ser adicionados à solução formadora de espuma como os surfactantes, polímeros e NPs. Esses aditivos podem ser empregados individualmente ou combinados. Os surfactantes são os principais agentes espumantes por contribuírem especialmente para a redução da tensão superficial, efeito Gibbs-Marangoni e pressão de disjunção. As NPs se destacam pelo aumento da resistência mecânica dos filmes interfaciais (BINKS, S HOROZOV, 2005, EMRANI, NASR-EL-DIN, 2017, GUO, ARYANA, 2016). E os polímeros, por sua vez, podem contribuir com o aumento da viscosidade da solução e com a estabilização estérica ou eletrostática do filme interfacial (TELMADARREIE, 2018). Neste trabalho, as atenções foram voltadas para a estabilização de espumas com surfactantes e NPs, que serão melhor explorados nos próximos tópicos.

2.3.1

Surfactantes

Os surfactantes são moléculas anfifílicas que podem ser divididas em duas regiões: a região hidrofílica com alta afinidade pela água (polar) e a hidrofóbica com baixa afinidade pela água (apolar) (**Figura 6**) (ROSEN, KUNJAPPU, 2012).

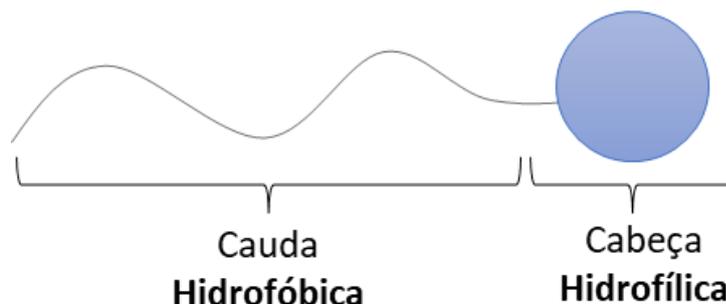


Figura 6. Representação esquemática de uma molécula de surfactante. Autoria própria.

De acordo com as características da região polar do surfactante e as cargas provenientes da dissociação do mesmo em água, os surfactantes são classificados em: catiônicos (carga positiva na região polar), aniônicos (carga negativa na região polar), zwitteriônicos (carga positiva e/ou negativa na região polar, podendo depender do pH do meio) e não iônicos (não possuem cargas) (**Figura 7**).

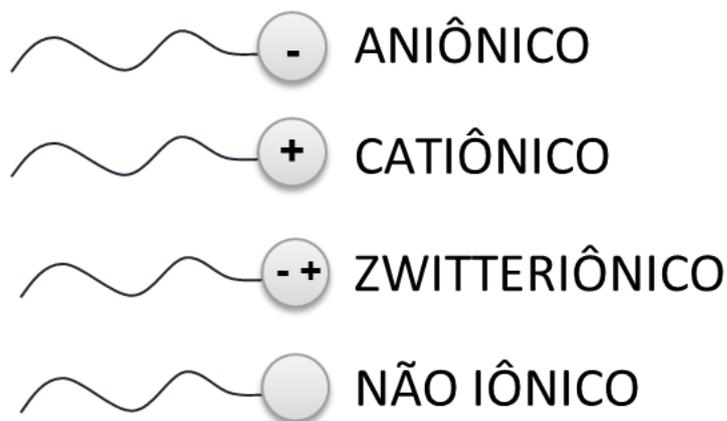


Figura 7. Classificação dos tipos de surfactantes de acordo com a presença de cargas na região polar da molécula. Autoria própria.

A natureza anfifílica das moléculas de surfactantes, faz com que esses compostos sejam importantes nos fenômenos interfaciais, uma vez que os surfactantes podem adsorver em interfaces e reduzir a energia livre entre duas fases imiscíveis, resultando em mudanças significativas na tensão superficial do sistema (γ) (DALTIM, 2011). O direcionamento da molécula de surfactante na interface é dependente das afinidades das

regiões da molécula com as fases, isto é, em uma interface água-ar o surfactante se adsorve com a parte hidrofóbica voltada para o ar enquanto a parte hidrofílica interage com a água, como pode ser visto na **Figura 8** (DALTIM, 2011) .

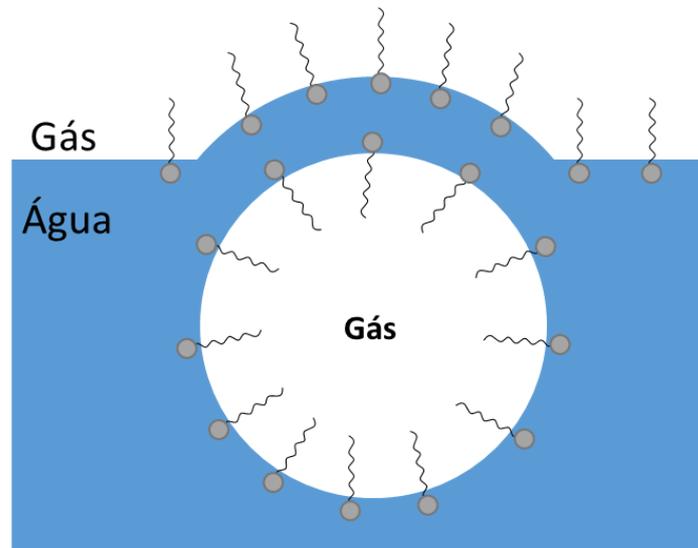


Figura 8. Representação da adsorção do surfactante em interfaces gás-água. Autoria própria.

A quantidade de surfactante adsorvido na interface por unidade de área, varia especialmente com a natureza do surfactante empregado e influencia diretamente na eficiência destas moléculas em muitos processos industriais, como na formação de espumas. Também conhecida como excesso superficial (Γ), a quantidade de surfactantes adsorvidos na interface por unidade de área pode ser calculada indiretamente, a partir dados de tensão superficial em função da concentração de surfactante utilizando equação de adsorção de Gibbs (**Equação 4**) (ROSEN, KUNJAPPU, 2012):

$$\Gamma = \frac{-1}{2RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_{surf}} \right)_{T,p} \quad \text{Equação 4}$$

A partir da inclinação da curva $\frac{\partial \gamma}{\partial c_{surf}}$, a constante universal dos gases ideais R e a temperatura T é possível obter o excesso superficial para um determinado surfactante. Adicionalmente, a área média ocupada pela molécula de surfactante (A_m) em uma monocamada na interface pode ser calculada a partir do excesso superficial e o número de Avogadro N_A segundo a relação da **Equação 5**.

$$A_m = \frac{1}{N_A \Gamma} \quad \text{Equação 5}$$

Essa adsorção de moléculas na interface é um equilíbrio limitado por uma monocamada de surfactante, logo, o excesso superficial indica a concentração máxima de moléculas ocupando a interface em equilíbrio com as moléculas no *bulk*. Um mecanismo alternativo à adsorção das moléculas do surfactante na interface é a formação de micelas, ou micelização (HOLMBERG, JÖNSSON, *et al.*, 2002). Dessa forma, ao passo que a concentração de surfactante em solução é aumentada, as moléculas se organizam no seio da solução em agregados organizados conhecidos por micelas. O fenômeno de micelização é um processo termodinâmico que ocorre de forma espontânea uma vez que é possível reduzir o contato das porções hidrofóbicas com a água (efeito hidrofóbico), o que reduz a energia livre do sistema. Com isso, em meios aquosos, as cadeias hidrofóbicas dos surfactantes se associam no interior

do agregado deixando as partes hidrofílicas em contato com a água (

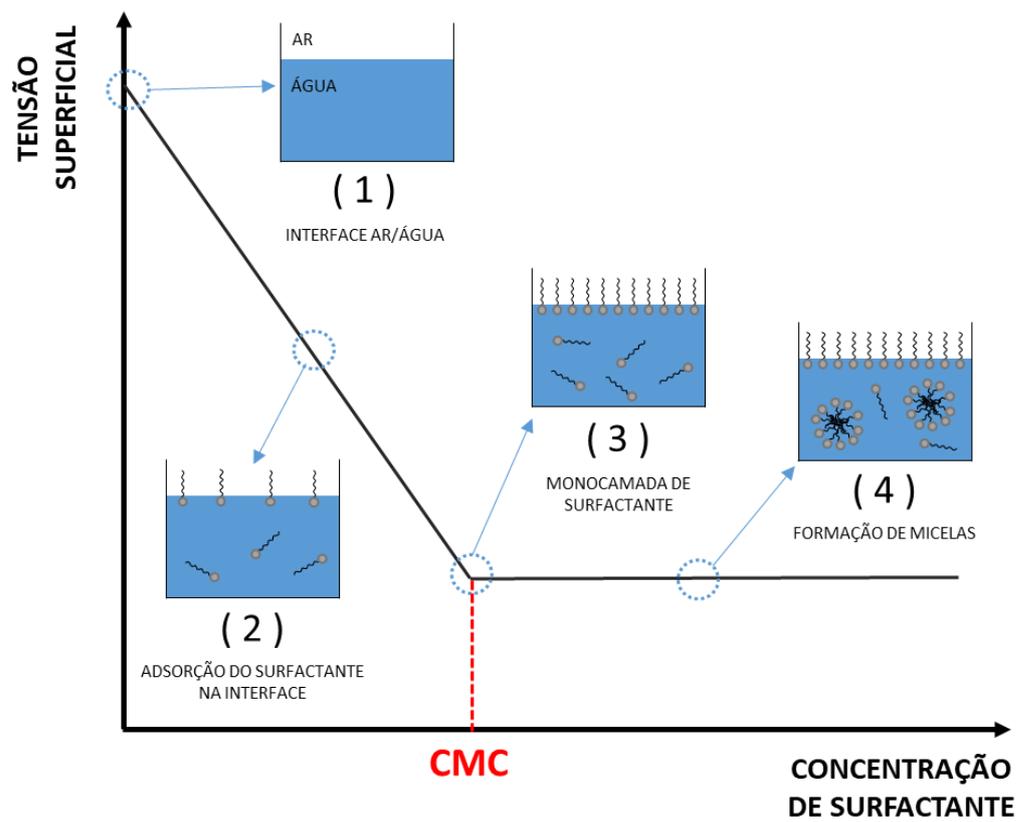


Figura 9).

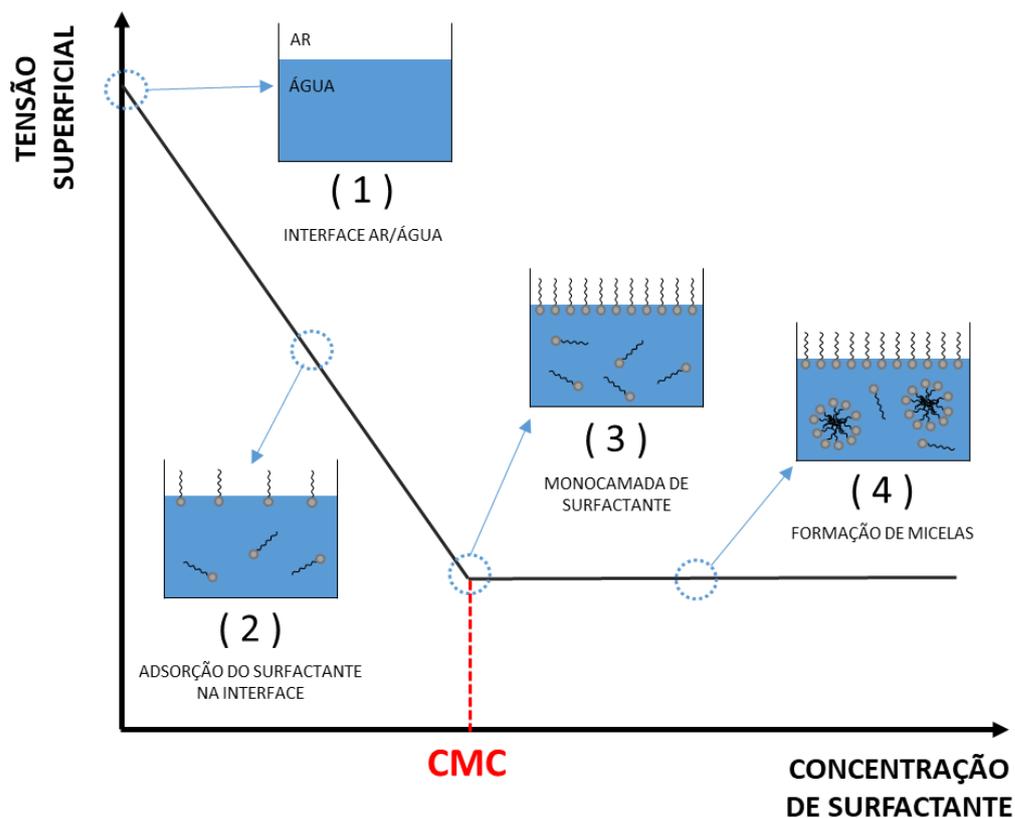


Figura 9. Processo de formação de micela com o aumento da concentração de surfactante. Adaptado de ANTONIAZZI, MOHAMAD, et al., 2020.

A concentração mínima de surfactante na qual acontece o processo de micelização, é chamada de concentração micelar crítica (CMC). A CMC é característica para cada surfactante e depende de parâmetros como temperatura, condições do meio e presença de outros compostos, como os eletrólitos (MYERS, 2006). Uma redução na CMC pode ser favorecida pelo aumento da massa molecular da parte hidrofóbica da molécula, diminuição da temperatura e adição de eletrólito. O atingimento da CMC pode ser marcado por diversas mudanças de propriedades químicas e físicas do sistema como condutividade,

viscosidade e, a representada na

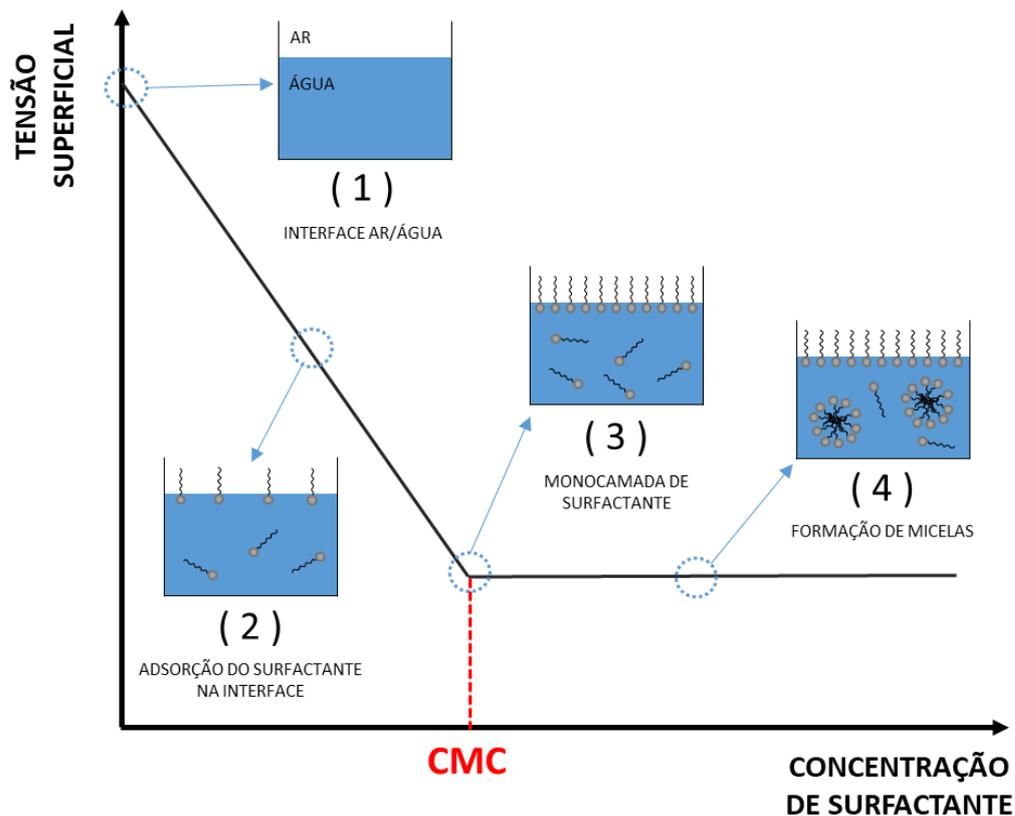


Figura 9, a tensão superficial (ABBOTT, 2019).

Em uma espuma líquida estabilizada por surfactantes, os mecanismos de destabilização atuantes estariam vinculados à baixa energia necessária para remover o surfactante da interface gás-líquido, afinar e romper o filme fino, a baixa viscosidade da fase líquida e difusão gasosa. A adição de NPs em formulações de espumas tem recebido grande atenção nos últimos anos devido ao alto potencial para mitigar esses fenômenos e, assim, tornar a espuma mais estável (BINKS, S HOROZOV, 2005, LI, LI, *et al.*, 2016).

2.3.2

Nanopartículas

Além dos desafios já mencionados para manter uma espuma estável, para a aplicação voltada para a indústria de petróleo, problemas como degradação dos agentes espumantes, perda de solubilidade, entre outros fenômenos que retiram os agentes espumantes das interfaces na

espuma, devem ser superados. Nesse cenário, as NPs têm recebido grande atenção nos últimos anos como um promissor agente estabilizador de espuma.

Diferente da adsorção reversível do surfactante na interface gás-líquido da espuma, devido ao equilíbrio entre as moléculas da interface e as moléculas do *bulk*, no caso das NPs, a adsorção é considerada irreversível. Esse processo contribui para a estabilidade da estrutura da espuma uma vez que a remoção das NPs da interface gás-líquido (dessorção) requer uma alta energia (BINKS, O. LUMSDON, 2000). Essa energia necessária para remoção das NPs adsorvidas na interface ($\Delta G_{dessorção}$) depende do raio das NPs (R_H), tensão interfacial água-gás (γ) e o ângulo de contato das NPs na interface (θ) (**Equação 6**) (BINKS, O. LUMSDON, 2000).

$$\Delta G_{dessorção} = \pi R_H^2 \gamma (1 \pm \cos\theta)^2 \quad \text{Equação 6}$$

O sinal positivo do ângulo de contato se refere as NPs hidrofílicas ($\theta < 90^\circ$), e o sinal negativo se refere as NPs hidrofóbicas ($\theta > 90^\circ$). A equação sugere que a maior energia de adsorção da nanopartícula ocorrerá em 90° , entretanto podem ocorrer variações perto desse valor.

A adsorção das NPs na interface pode dificultar a difusão do gás e a coalescência das bolhas. No que diz respeito à coalescência, para que ela ocorra, as bolhas devem superar a pressão capilar. A pressão capilar máxima ($P_c^{máx}$) é definida como a pressão máxima que o filme resiste antes que a coalescência ocorra (ALYOUSEF, ALMOBARKY, *et al.*, 2018, SINGH, MOHANTY, 2015, YEKEEN, MANAN, *et al.*, 2017) . A pressão capilar pode ser calculada segundo a equação:

$$P_c^{máx} = \frac{2\gamma}{R_H} \cos\theta \quad \text{Equação 7}$$

onde R_H é o raio da partícula, γ é a tensão interfacial gás-líquido e θ é o ângulo de contato das NPs na interface gás-líquido.

Dentre os mecanismos da estabilização de espuma por NPs é possível destacar o aumento da resistência mecânica dos filmes, aumento da pressão capilar e ainda a formação de estruturas de NPs (*network structure*) (ZHANG, LIU, *et al.*, 2021). Essas estruturas podem aumentar a viscosidade da formulação e a viscoelasticidade interfacial das bolhas, contribuindo para a redução dos mecanismos de desestabilização da espuma (RAFATI, HADDAD, *et al.*, 2016). Dessa forma, a estabilidade da espuma não depende apenas da energia de dessorção e da pressão capilar máxima, mas também das interações entre os componentes do sistema que são determinantes para a formação dessas estruturas. Adicionalmente, a formação dessas estruturas pode promover a estabilidade das espumas com o aumento da barreira estérica, reduzindo a difusão de gás, drenagem líquida e, por fim, a coalescência.

As interações entre os componentes do sistema são baseadas principalmente em forças eletrostáticas, de van der Waals e hidrofóbicas (ALYOUSEF, ALMOBARKY, *et al.*, 2018, HOROZOV, 2008, KUMAR, MANDAL, 2017b). Na presença de surfactantes, a estabilização da espuma está fortemente vinculada ao efeito sinérgico entre as NPs e o surfactante. Entretanto esse sinergismo é dependente de uma série de fatores como a natureza da nanopartícula e do surfactante, as cargas, tamanhos e concentrações dos componentes.

2.4 **Salinidade**

O efeito da salinidade nas espumas líquidas é complexo, não sendo possível generalizá-lo como favorável ou desfavorável para a estabilidade das mesmas. Enquanto em alguns sistemas certos sais são capazes de inibir a coalescência das bolhas, em outros não é observado efeito significativo, sendo dependente dos agentes espumantes presentes na formulação (OBISESAN, AHMED, 2021).

De uma forma geral, os sais podem afetar significativamente o comportamento do surfactante em equilíbrio, alterando as concentrações

micelares críticas (CMC), as tensões superficiais de equilíbrio (γ_{eq}) e o número de moléculas de surfactante na formação da micela. No caso da CMC, os sais podem reduzir a concentração no qual micelas são formadas, devido a blindagem das cargas da cabeça dos surfactantes, reduzindo a repulsão eletrostática e favorecendo a formação. Adicionalmente, em alguns casos a adição de sal pode causar mudanças expressivas na reologia dos sistemas, como no caso da formação de micelas alongadas com comportamento viscoelástico semelhante ao das soluções poliméricas (BEHERA, VARADE, *et al.*, 2014).

Os sais podem aumentar a estabilidade da espuma devido à redução da repulsão eletrostática entre cabeças carregadas dos surfactantes na interface. Isso garante um maior empacotamento da interface, proporcionando maior estabilidade ao filme interfacial da bolha (OBISESAN, AHMED, 2021). No entanto, esse efeito é expressivo principalmente abaixo ou perto da CMC do surfactante. Em concentrações maiores, o incremento na estabilidade da espuma com a concentração de surfactante se torna menos evidente e, eventualmente, permanece o mesmo ou diminui. Paralelamente, a adição de sal reduz a repulsão eletrostática da dupla camada elétrica entre as interfaces das bolhas vizinhas, facilitando a aproximação das bolhas, logo a coalescência. Dessa forma, é necessário avaliar o efeito do sal em cada sistema considerando os tipos de íons envolvidos, as concentrações e as características dos agentes espumantes.

2.5

Revisão da literatura

Nesta seção será apresentada uma revisão crítica da literatura correspondente ao uso de espumas de CO₂ na indústria de petróleo. Além do levantamento geral dos estudos envolvendo espumas, foram destacados os surfactantes mais explorados na literatura existente e as condições utilizadas para formar as espumas. Posteriormente, a revisão foi voltada para o tópico emergente na estabilização das espumas, o uso de combinações surfactante/NP.

2.5.1

Surfactantes utilizados como agentes espumantes na indústria de petróleo

Um levantamento na plataforma *Web of Science* com a combinação das palavras chaves: “*surfactant**”, “*CO₂-Foam*” e “*petroleum*”, aplicado a todos os campos, a partir dos anos 2000, exibiu um resultado de 222 artigos. Avaliando o histograma, é possível observar que o interesse neste campo de pesquisa é recente, com crescimento significativo a partir de 2014. A distribuição da quantidade de artigo por cada ano pode ser vista na **Figura 10**.

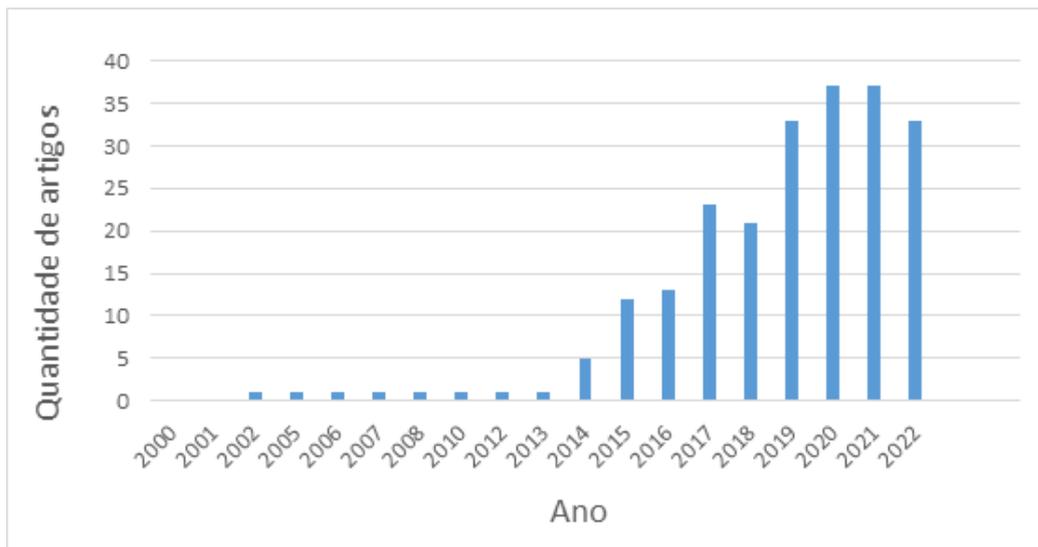


Figura 10. Histograma do levantamento de artigos pela Web of Science com as palavras: *surfactant**, *CO₂-Foam* e *petroleum* no intervalo de 2000-2022.

A classe de surfactante mais utilizada para a formação de espuma é a dos surfactantes aniônicos, como dodecil sulfato de sódio (SDS), dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS) e alfa olefina sulfonato de sódio (AOS) (PUERTO, HIRASAKI, *et al.*, 2012). Eles são bons formadores de espuma, apresentam estabilidade térmica e baixo custo, mas a alta salinidade pode ser um problema por reduzir a solubilidade dos surfactantes no meio aquoso. Além das vantagens citadas para os surfactantes aniônicos, eles receberam grande foco visando a aplicação em reservatórios de petróleo compostos por arenito, característica dos reservatórios do pós-sal. Uma vez que a carga negativa domina a superfície desta rocha, pela repulsão eletrostática é esperado que a adsorção do surfactante aniônico no arenito e consequente perda de massa seja minimizada (BAI, GRIGG, *et al.*, 2010).

Os surfactantes catiônicos também possuem espaço na formação de espumas. Em especial, os sais de amônio quaternário como o brometo de cetiltrimetilamônio – CTAB. Os estudos sugerem a utilização desses surfactantes em ambientes com rochas carbonáticas, dada a predominância das cargas positivas. Entretanto, em muitos casos, os surfactantes catiônicos perdem a atividade interfacial em temperaturas

elevadas, o que prejudica a eficiência e a estabilidade das espumas com esses surfactantes nas condições da aplicação. (CUI, KHRAMOV, *et al.*, 2008, FU, YU, *et al.*, 2018).

Já para os surfactantes não iônicos, como álcoois etoxilados, o desafio é encontrar um surfactante estável quimicamente nas condições de aplicação, como alta salinidade e, especialmente, em temperaturas elevadas, que reduzem a solubilidade desse tipo de surfactante (RICCOMINI, SANT'ANNA, *et al.*, 2012).

Os surfactantes zwitteriônicos ainda são pouco explorados para a aplicação na indústria do petróleo. Entretanto, surfactantes zwitteriônicos, como as betaínas, apresentam características desejáveis para a aplicação em petróleo como a tolerância a altas temperaturas, alta solubilidade em água e, na maioria dos casos, são resistentes à salinidade e aos íons bivalentes (BASHEVA, GANCHEV, *et al.*, 2000, ROSEN, KUNJAPPU, 2012, WANG, Liguang, YOON, 2008).

Considerando a influência da salinidade do meio aquoso nos desempenhos dos surfactantes na espuma, o levantamento da literatura foi direcionado para os estudos que utilizam salmouras relevantes à área de aplicação desta tese (como fluidos para EOR) como fase líquida. Ao adicionar a palavra-chave “*salinity*”, o recente interesse do tema fica ainda mais evidente, com trabalhos apenas a partir de 2015 e um total de 61 artigos (**Figura 11**). Entretanto, a primeira lacuna da literatura fica evidente pois a maioria expressiva dos estudos consideram poucos sais e concentrações baixas (0,1 – 5,0 g L⁻¹). Foi demonstrado que a adição de uma pequena concentração de eletrólito (0,6 – 6 g L⁻¹ de NaCl, por exemplo) teve um impacto positivo na estabilidade da espuma de surfactantes iônicos, mas prejudicou a estabilidade da espuma formada usando um surfactante não iônico (AMANI, KARAKASHEV, *et al.*, 2021). No entanto, tendo em vista que muitas aplicações na indústria de petróleo envolvem salmoura com composições complexas e concentrações próximas à da água do mar (~30 – 35 g L⁻¹ em sais) (DREXLER, SILVEIRA, *et al.*, 2021), resultados de testes com concentrações muito inferiores possivelmente não concordam com a realidade da aplicação.

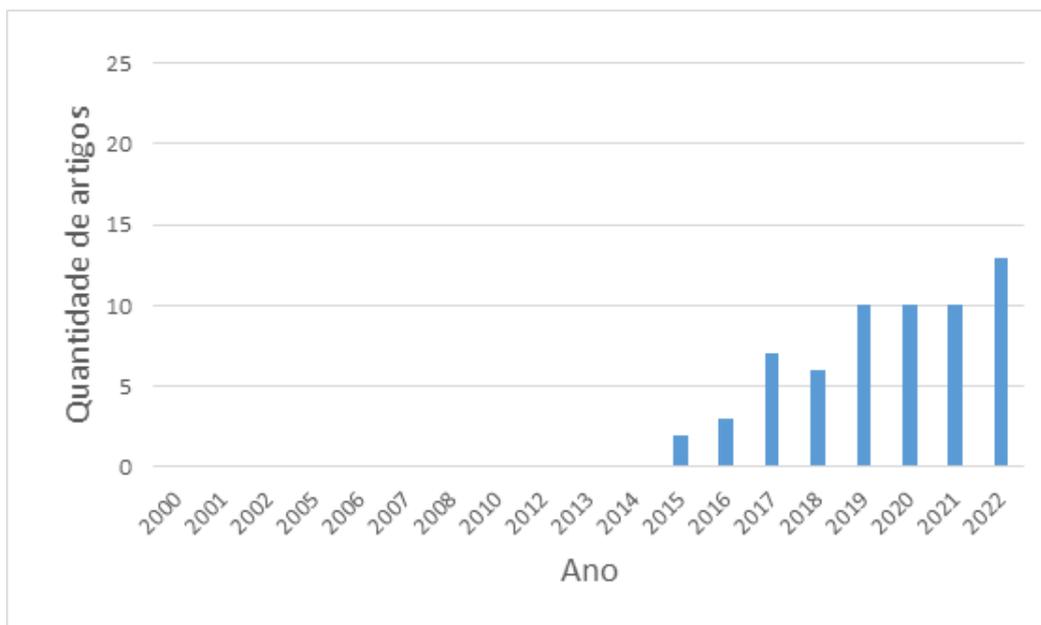


Figura 11. Histograma do levantamento de artigos pela Web of Science com as palavras: surfactante, CO₂-Foam, petroleum e sanility no intervalo de 2000-2022.

Em relação ao gás utilizado para formar espumas, o CO₂ tem despertado grande interesse para as indústrias de petróleo. Esse processo é favorável ambientalmente uma vez que é de interesse encontrar aplicações para o CO₂ minimizando sua emissão, além da vantagem de ter baixo custo. No entanto, a grande solubilidade e difusividade em água do CO₂ traz particularidades para a espuma de CO₂, como a maior dificuldade de estabilizar a espumas utilizando unicamente surfactantes (WORTHEN, BRYANT, *et al.*, 2013).

Recentemente, Bello *et. al.* (2022) compararam espumas formadas por N₂ e CO₂ em salmoura com um surfactante aniônico (AOS). Como resultado, embora o CO₂ seja capaz de gerar volumes significativos de espumas, o tempo de decaimento da espuma de CO₂ para metade da sua altura inicial (tempo de meia-vida, $t_{1/2}$) foi cerca de 45% do encontrado para espumas de N₂. Nas mesmas condições de formação de espuma, o volume inicial de espuma gerada com N₂ foi de 180 mL, enquanto com CO₂ foi de 1350 mL. Essa grande diferença foi relacionada com a tensão interfacial, que entre o CO₂ e a água é substancialmente menor que entre o N₂ e a água. Tensões interfaciais mais baixas indicam que um menor trabalho é

necessário para formar espumas, resultando em maior geração de espuma. Essa redução da tensão interfacial com o CO₂ é interessante para a indústria de petróleo, especialmente nos métodos de recuperação, onde a grande tensão interfacial entre os fluidos injetados e o óleo presente no reservatório impede que a recuperação seja eficiente. Desse modo, a utilização de CO₂ para formar espuma minimiza as tensões interfaciais, permitindo que a recuperação seja mais eficiente (ENICK, OLSEN, *et al.*, 2012). Neste cenário, é de interesse promover o aumento da estabilização das espumas de CO₂, o que pode ser feito adicionando NPs ao sistema.

2.5.2

Combinações de surfactantes e nanopartículas para espumas

Ao adicionar o termo “nanoparticle*” também aplicada a todos os campos e mantendo as palavras chaves já citadas, temos uma redução no número de trabalhos na literatura pelo levantamento na *Web of Science*, totalizando 28 resultados, sendo 25 nos últimos 4 anos (2019, 2020, 2021 e 2022). Na **Tabela 1** foram destacados os trabalhos que focaram na utilização de combinações surfactante/NP na ausência de outros aditivos (como polímeros) para formar espumas de CO₂ em meios salinos e em condições experimentais análogas às desenvolvidas nesta tese. As concentrações dos componentes foram evidenciadas assim como as composições das salmouras utilizadas em cada estudo.

Tabela 1. Levantamento dos estudos envolvendo espumas de CO₂ em meio salino formadas por surfactantes e NPs.

Ref.	Surfactante		Nanopartícula		Salmoura	
		% m/m		% m/m		% m/m
(BELLO, IVANOVA, <i>et al.</i> , 2022)	SDS	0,3	SiO ₂	0,01-	NaCl	1-10
	AOS	0,3		0,5	CaCl ₂	
	CTAB	0,04			MgCl ₂	
(DEHDARI, PARSAEI, <i>et al.</i> , 2020)	AOS	0,01-0,1	SiO ₂	0,01-0,1		0,2 - 6
	CTAB		Al ₂ O ₃ ZrO ₂		NaCl	

			TiO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO		
(BIN MOHAMAD NOOR, YI TENG, <i>et al.</i> , 2019)	SDS	0,05-0,25	SiO ₂	0,1-1,0	Salmoura Sintética	-	
(YEKEEN, IDRIS, MANAN, SAMIN, 2017)	SDS	0,3	SiO ₂	1,5	NaCl	0,5	
(YEKEEN, IDRIS, MANAN, SAMIN, <i>et al.</i> , 2017a)	SDS	0,3	SiO ₂	0,05-5,0	NaCl	0,5	
(YEKEEN, MANAN, <i>et al.</i> , 2017)	SDS	0,01-1	SiO ₂	0,01-1,5	NaCl	0,025-6	
			Al ₂ O ₃		CaCl ₂	0,125-5	
					AlCl ₃	0,025-0,1	
(KUMAR, MANDAL, 2017a)	SDS CTAB TWEEN 80	0,2 0,04 0,002	SiO ₂ Al ₂ O ₃ ZrO ₂	0,1-1	NaCl	0-4	
			BN ZrO ₂				
(MANAN, FARAD, <i>et al.</i> , 2015)	AOS	0,5	SiO ₂ Al ₂ O ₃ TiO ₂ CuO ₂	0,1-1	NaCl	2	

*AOS- Sulfonato de olefina de sódio C14-16.

As NPs mais exploradas na literatura para aplicação em indústrias de petróleo são as NPs de óxidos. Em especial, NPs de sílica (SiO_2 NPs) têm sido amplamente utilizadas e compõem todos os estudos listados na **Tabela 1**, com observações de um aumento de pelo menos 5 vezes no $t_{1/2}$ da espuma (YEKEEN, IDRIS, MANAN, SAMIN, 2017). As NPs de alumina (Al_2O_3 NPs) também têm mostrado resultados promissores na estabilização de espumas. Manan et al. (2015) avaliaram o efeito de diferentes tipos de NPs (incluindo SiO_2 e Al_2O_3) na estabilidade da espuma de CO_2 com AOS em salmoura de NaCl. Como resultado, mostraram que todas as NPs melhoraram a estabilidade da espuma de CO_2 , especialmente as de Al_2O_3 . No entanto, a causa dos diferentes desempenhos das diferentes combinações surfactante/NP não foi discutida. Kumar e Mandal (2017b) também avaliaram espumas de CO_2 com Al_2O_3 , SiO_2 NPs e outras NPs (ZrO_2 , BN, CaCO_3), com os surfactantes SDS e CTAB (aniônico e catiônico, respectivamente) em salmoura de NaCl. Os melhores resultados foram obtidos com as BN NPs, apesar das Al_2O_3 NPs também terem apresentado efeito positivo com ambos os surfactantes.

Alguns autores afirmam que NPs podem ser utilizadas para estabilizar espumas devido à sua adsorção irreversível na interface gás-líquido, atuando como uma barreira para reduzir a drenagem de líquidos e inibir a coalescência de bolhas (PHONG, M. PILUS, *et al.*, 2020, WANG, Tengfei, FAN, *et al.*, 2020). Entretanto, pesquisas sobre os efeitos dos tipos de surfactantes e tipos de NPs indicaram que as interações entre as cargas de superfície das NPs e os grupos de cabeças dos surfactantes desempenham um papel importante na estabilização da espuma (YEKEEN, PADMANABHAN, *et al.*, 2019). Interações eletrostáticas e forças de van der Waals podem ocorrer entre NPs e surfactantes (ALYOUSEF, ALMOBARKY, *et al.*, 2018, KUMAR, MANDAL, 2017a). As interações surfactante/NPs, além das condições do meio como a temperatura, dependem da natureza e cargas dos grupos da superfície das NPs e da parte polar dos surfactantes. Na literatura, foi relatado que combinações surfactante/NPs tanto de cargas semelhantes quanto de cargas opostas podem aumentar a estabilidade da espuma em comparação com a espuma contendo apenas surfactante (HU, LI, *et al.*,

2018). Entretanto, combinações de cargas opostas têm apresentado resultados superiores frente às combinações de mesma carga. Veyskarami e Ghazanfari (2018) concluíram que o efeito das SiO₂ NPs na estabilização das espumas foi expressivamente diferente com surfactante catiônico (CTAB) e aniônico (SDS), graças à modificação *in situ* da superfície das NPs por adsorção do CTAB, dada a atração eletrostática entre a combinação CTAB/SiO₂.

As concentrações de surfactante e NPs também possuem um papel importante na estabilização das espumas. O aumento da concentração de NPs pode melhorar a estabilidade da espuma, por afetar a viscosidade e a tensão interfacial do sistema (LI, QIAO, *et al.*, 2017, LI, YANG, *et al.*, 2019, MOHD, MUHAYYIDIN, *et al.*, 2014, MOHD, SHUKOR, *et al.*, 2014). No entanto, Hu *et al.* (2018) relatou uma redução na espumabilidade com o aumento da concentração de NPs em sistemas de cargas opostas. De fato, o aumento da concentração de NPs não garante a melhoria dos parâmetros da espuma, portanto é de grande interesse encontrar sistemas com concentrações menores de NPs, a fim de aumentar a viabilidade econômica da aplicação.

O incremento da estabilização da espuma nesses sistemas deve ser entendida considerando os mecanismos específicos mediados pelas afinidades surfactante/NP com base no aumento da resistência mecânica das interfaces, no aumento da pressão capilar e formação de estruturas surfactante/NPs (*network structures*) (FARHADI, RIAHI, *et al.*, 2016, YEKEEN, IDRIS, MANAN, SAMIN, *et al.*, 2017c). No caso das espumas de CO₂, o baixo pH imposto pela solubilização do gás na fase aquosa pode ter efeitos adicionais nas interações, especialmente quando NPs ou surfactantes apresentam propriedades ácido/base na solução. Efeito este que, até onde conhecemos, também não tem recebido a devida importância nos estudos presentes na literatura.

Com a relevância das cargas envolvidas no sistema para a estabilização de espumas, o efeito dos íons provenientes das salmouras também deve ser avaliado. Nesse sentido, como já mencionado, uma deficiência dos estudos já publicados é justamente a adoção de apenas salmouras simples como a de NaCl. A alta salinidade, aumento da força

iônica, pode promover a perda de solubilidade do surfactante, o que é contraproducente para a estabilidade das espumas aquosas.

Adicionalmente, íons de sais monovalentes têm um impacto menor na estabilidade da espuma em comparação com íons de sal divalente, devido a maior blindagem das cargas (EIDE, FØYEN, *et al.*, 2019, FEI, ZHU, *et al.*, 2017, JAFARI DAGHLIAN SOFLA, JAMES, *et al.*, 2018, YEKEEN, IDRIS, MANAN, SAMIN, *et al.*, 2017b). No caso das NPs, a blindagem das cargas pode eliminar a repulsão eletrostática, promovendo a agregação. Isto pode reduzir a disponibilidade das NPs nas interfaces, conseqüentemente seu poder de estabilização. Entretanto, os surfactantes também podem influenciar nesse processo. Logo, ainda é necessário o aprofundamento das pesquisas neste tópico, especialmente incluindo salmouras com composições similares às das condições de aplicação.

3 Metodologia

Neste capítulo serão apresentados os materiais e reagentes utilizados neste trabalho como os surfactantes, NPs e sais. As técnicas foram descritas com as condições utilizadas em cada experimento, como as concentrações dos componentes, temperatura, tempos de experimento e número de replicatas.

3.1 Materiais e reagentes

3.1.1 Surfactantes

Três surfactantes aniônicos (dodecil sulfato de sódio – SDS, dodecilbenzeno sulfonato de sódio – SDBS, bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio – AOT), três surfactantes catiônicos (brometo de dodecil trimetilamônio – DTAB, brometo de tetradeciltrimetilamônio – TTAB, brometo de hexadeciltrimetilamônio - CTAB), dois surfactantes não-iônicos ((1,1,3,3-Tetrametilbutil)-fenil-polietilenoglicol – OPE10, 1,1,3,3-Tetrametilbutil)fenil-polietilenoglicol – OPE8) e um surfactante zwitteriônico (cocamidopropil betaína – CAPB) foram utilizados neste trabalho. As estruturas químicas são mostradas nas **Figura 13 -Figura 15**.

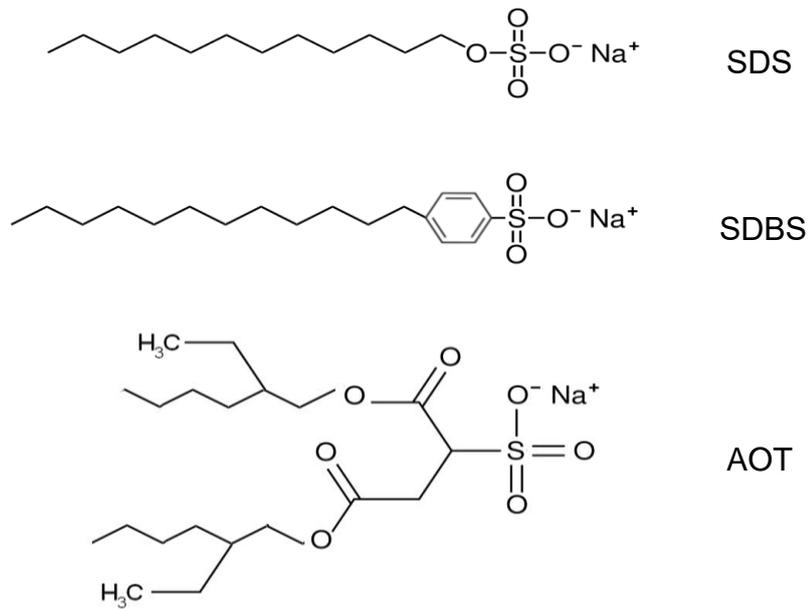


Figura 12. Estrutura química dos surfactantes aniônicos.

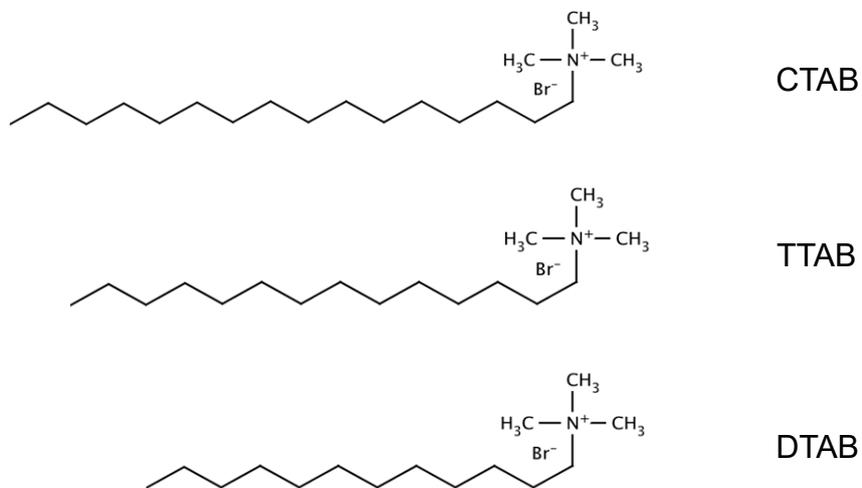
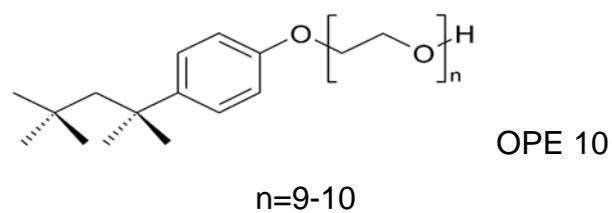


Figura 13. Estrutura química dos surfactantes catiônicos.



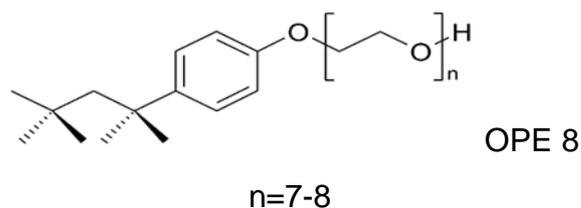


Figura 14. Estrutura química dos surfactantes não iônicos.

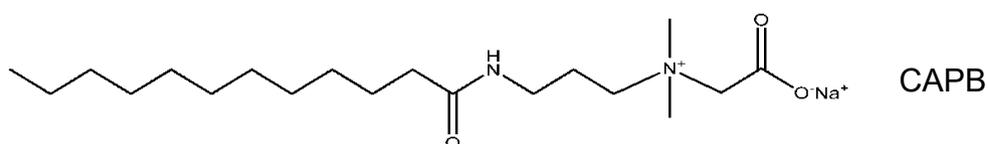


Figura 15. Estrutura química do surfactante zwitteriônico.

O surfactante CAPB foi gentilmente doado pela Oxiteno Brasil e os demais foram obtidos da Sigma-Aldrich Brasil. Todos os surfactantes foram utilizados sem purificação adicional e suas propriedades podem ser vistas na **Tabela 2**.

Tabela 2. Propriedades dos surfactantes.

Surfactante	CAS	Ativo (%)	CMC em água (%m/m)	Ref
SDS	151-21-3	99	0,23	(DUTKIEWICZ, <i>et al.</i> , 2002)
SDBS	25155-30-0	99	$5,6 \times 10^{-2}$	(ANACHKOV, <i>et al.</i> , 2015)
AOT	10041-19-7	99	0,16	(STOCKER, <i>et al.</i> , 2014)
DTAB	1119-94-4	99	0,46	(KRALCHEVSKY, <i>et al.</i> , 1997)
TTAB	1119-97-7	99	0,11	(STUBENRAUCH, <i>et al.</i> , 2005)
CTAB	57-09-0	98	$3,4 \times 10^{-2}$	(KRALCHEVSKY, <i>et al.</i> , 1997)
OPE10	9036-19-5	99	$1,5 \times 10^{-2}$	Sigma

OPE8	9036-19-5	99	1,1x10 ⁻²	Sigma (DANOV, <i>et al.</i> , 2004)
CAPB	61789-40-0	30	3,1x10 ⁻³	

Neste estudo, foram utilizadas 4 salmouras (S1, S2, S3 e DSW) com progressivas complexidades. As salmouras compreendem desde a mais simples (S1) composta por apenas NaCl até a salmoura DSW com composição semelhante a água do mar dessulfatada, comumente usada para injeção em projetos offshore no Brasil. A composição das salmouras em termos das concentrações dos sais pode ser vista na **Tabela 3**. Todos os sais utilizados foram fornecidos pela Sigma-Aldrich (Brasil) e usados sem purificação adicional. Água ultrapura (DW) obtida de um sistema Milli-Q Direct 8 (18,2 MΩ cm a 25 °C) foi usada em todas as preparações.

Tabela 3. Composições das salmouras.

Salmoura	NaCl (g L ⁻¹)	CaCl ₂ ·2H ₂ O (g L ⁻¹)	MgCl ₂ ·6H ₂ O (g L ⁻¹)	KCl (g L ⁻¹)	Na ₂ SO ₄ (g L ⁻¹)	NaHCO ₃ (g L ⁻¹)	Dureza x10 ⁻² (mol L ⁻¹)	Força iônica (mol L ⁻¹)
S1	35	-	-	-	-	-	0	0,60
S2	30	1,0	1,0	-	-	-	1,2	0,55
S3	25	5,0	1,7	-	-	-	4,2	0,55
DSW	22	0,26	0,3	0,78	0,078	0,072	0,3	0,40

A dureza da salmoura foi calculada de acordo com **Equação 8**, onde $[Ca^{2+}]$ e $[Mg^{2+}]$ são as concentrações dos cátions cálcio e magnésio em solução em mol L⁻¹, respectivamente.

$$Dureza = [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] \quad \text{Equação 8}$$

A comparação geral da concentração de todas as espécies eletricamente carregadas em solução foi feita através da força iônica (I) das salmouras. Os valores foram obtidos segundo a **Equação 9**:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i^n c_i Z_i^2 \quad \text{Equação 9}$$

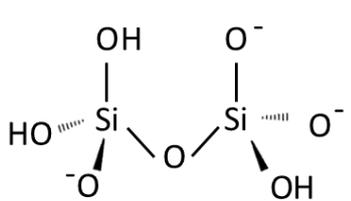
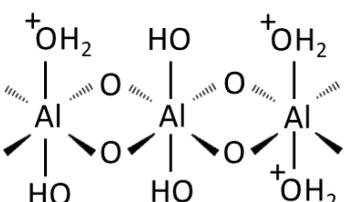
onde Z_i é a carga do íon e c_i é a sua concentração em mol L⁻¹.

3.1.2

Nanopartículas

A escolha das NPs foi baseada especialmente nas cargas superficiais das mesmas, de modo que apresentassem diferenças nas interações com os surfactantes, relevantes para a formação da espuma. Sendo assim, foram selecionadas NPs com diferentes pontos de carga zero (pzc) sendo elas: SiO₂ e Al₂O₃. Para que o tamanho e o tipo de partícula não fossem outras variáveis, foram escolhidas NPs de óxido com tamanhos primários semelhantes. As características das NPs foram detalhadas na **Tabela 4**, onde os sinais na estrutura química representam as cargas superficiais das NPs uma vez dispersas em um solvente polar (ex. água). As NPs foram obtidas da Sigma-Aldrich (Brasil) e usadas sem purificação adicional.

Tabela 4. Características das NPs utilizadas.

NP	Estrutura Química	Diâmetro primários de partículas (nm)	Pureza (%)	pzc*
SiO ₂		12	99,8	2
Al ₂ O ₃		13	99,8	9

*(DYNAMICS, 2002, LEWIS, 2004)

3.2 Procedimentos experimentais

3.2.1

Preparo das soluções de surfactantes e dispersões de nanopartículas

Neste estudo foram utilizadas concentrações de surfactantes (0,1 %m/m) e NPs (0,01 – 1,0 %m/m) comumente empregadas para estabilização de espumas na indústria de petróleo (BAYAT, RAJAEI, *et al.*, 2016, KUMAR, MANDAL, 2017b, LOPES, FAÇANHA, *et al.*, 2021, MANAN, FARAD, *et al.*, 2015, SAN, WANG, *et al.*, 2017, SUN, ZHANG, *et al.*, 2016, YEKEEN, IDRIS, MANAN, SAMIN, *et al.*, 2017d). Os seguintes pontos foram considerados: menor concentração de ativo para a formação e estabilização de espumas, porém, no caso dos surfactantes, próxima às CMCs dos mesmos; concentrações em massa (%m/m) típicas dos estudos voltados para aplicação em indústria de petróleo.

3.2.1.1

Soluções de surfactantes

Soluções estoque de surfactante foram preparadas na concentração de 10 %m/m em DW. Para os experimentos, a concentração de surfactante foi fixada em 0,1 %m/m, para isso foram feitas as diluições apropriadas e as devidas incorporações das salmouras.

3.2.1.2

Dispersões de nanopartículas

Para os testes com NPs foram preparadas dispersões estoque a 2,0 %m/m. As NPs foram dispersas em banho ultrassônico (Elmasonic EASY, 100% de potência ultrassônica, 37 kHz) por 20 min. Combinações com surfactantes, salmouras e diluições foram feitas nas proporções de interesse para cada estudo.

3.2.2

Métodos de caracterização das espumas

Neste estudo foram utilizados três métodos de formação de espuma que permitem avaliar os parâmetros de espumabilidade e estabilidade das espumas: teste de garrafa (*bottle test*), método de Bikerman e o analisador dinâmico de espuma (*Dynamic Foam Analyzer – DFA*). As principais diferenças estão no modo que a espuma é formada, tempo de experimento, nível de complexidade e forma e precisão na obtenção dos resultados.

3.2.2.1

Teste de garrafa

Por ser o método mais simples, o teste de garrafa foi aplicado na etapa inicial do estudo. A espumabilidade e a estabilidade da espuma de várias soluções de surfactantes (SDS, SDBS, AOT, DTAB, TTAB, CTAB, OPE10, OPE8 e CAPB) foram investigadas na concentração de 0,1 %m/m usando frascos de vidro (vials) em condições ambientais. Os frascos foram limpos com água deionizada e secos com N₂ antes dos experimentos. Um volume de 5 mL da solução de surfactante preparada usando apenas DW ou as diferentes salmouras (S1, S2 e S3) foi transferido para um vial de 45 mL. O vial foi devidamente fechado e agitado manualmente por 10 s e então deixado em repouso enquanto o cronômetro iniciava. A **Figura 16** representa este processo.

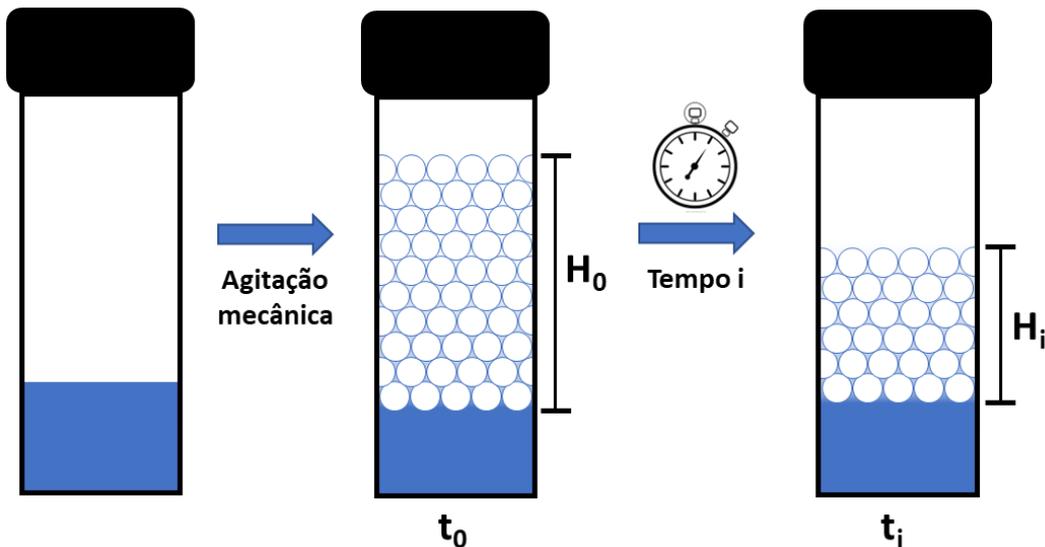


Figura 16. Esquema do método de avaliação dos parâmetros da espuma pelo teste de garrafa (bottle test). Autoria própria.

As espumabilidades das soluções foram obtidas a partir do registro das alturas imediatamente após a agitação (H_0), isto é, no tempo zero (t_0). A estabilidade das soluções foi avaliada a partir do decaimento da espuma, ou seja, as alturas das espumas dentro do frasco (H_i) foram registradas em intervalos determinados de tempo (t_i). Dessa forma a estabilidade da espuma foi avaliada qualitativamente comparando a altura da espuma para cada sistema após um intervalo de tempo (**Equação 10**):

$$Estabilidade_{t_i} = \frac{H_i}{H_0} \quad \text{Equação 10}$$

Logo, a estabilidade em 5 min é a razão da altura da espuma nesse intervalo de tempo (H_5) e a altura inicial da espuma (H_0). Cada experimento foi repetido pelo menos três vezes para garantir a reprodutibilidade e o desvio padrão para as medições foram relatados como barras de erro.

3.2.2.2

Método de Bikerman

No método de Bikerman a produção da espuma é dada por borbulhamento de gás no líquido formador de espuma através de uma membrana porosa a uma vazão controlada, se aproximando da realidade

da aplicação em meios porosos. Dessa forma, se tem um maior controle sobre a formação da espuma. Neste cenário, este método foi utilizado para comparar as propriedades da espuma formada por composições diferentes dos gases N_2 (ar) e CO_2 . Em uma coluna cilíndrica (6 cm de diâmetro e 40 cm de altura), o gás foi borbulhado através de uma membrana porosa (205 μm de espessura e poros na faixa de 14 μm) a uma vazão fixa de 0,3 $L \cdot min^{-1}$ controlada por um rotômetro em 100 mL de solução de surfactante. A coluna de espuma é formada até atingir a altura fixa de 30 cm, medida como H_0 (Figura 17).

Para avaliar a estabilidade da espuma, a altura da mesma foi registrada após 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min. Os testes foram realizados a 25 $^{\circ}C$, pressão ambiente e em triplicata para permitir o cálculo de uma média e desvio padrão para cada ponto experimental. A estabilidade da espuma é calculada da mesma forma que no teste de garrafa, pela razão entre a altura da espuma no tempo "i" (H_i) e a altura inicial ($t = 0$ min) da espuma H_0 .

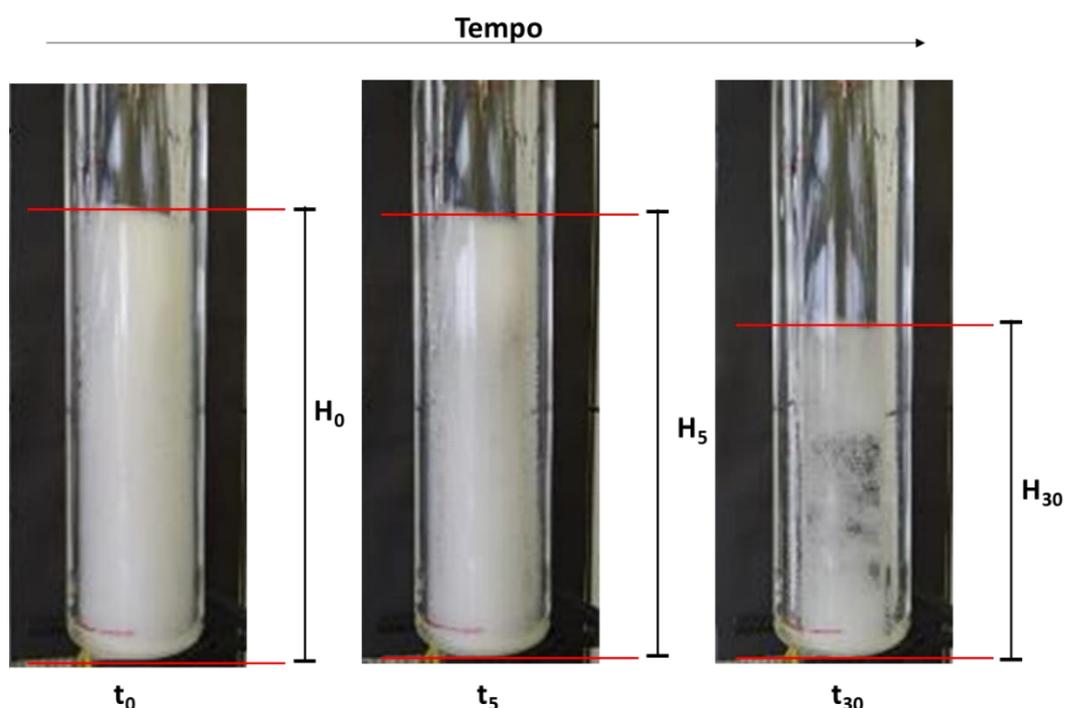


Figura 17. Coluna de espuma formada pelo método de Bikerman no tempo. Autoria própria.

3.2.2.3

Analizador dinâmico de espuma – Dynamic Foam Analyser (DFA)

O analisador dinâmico de espumas (*Dynamic Foam Analyzer - DFA100*) da Kruss com uma coluna de vidro medindo 40 mm de diâmetro, foi utilizado para avaliar o comportamento das espumas de CO₂ em salmoura formadas por surfactantes e combinados com NPs. A espuma de CO₂ foi gerada borbulhando o gás através de uma membrana porosa (filtro com 30 mm de diâmetro e tamanho de poro de 15-25 µm) em 50 mL de solução de surfactante ou surfactante/NP em salmoura (**Figura 18**).

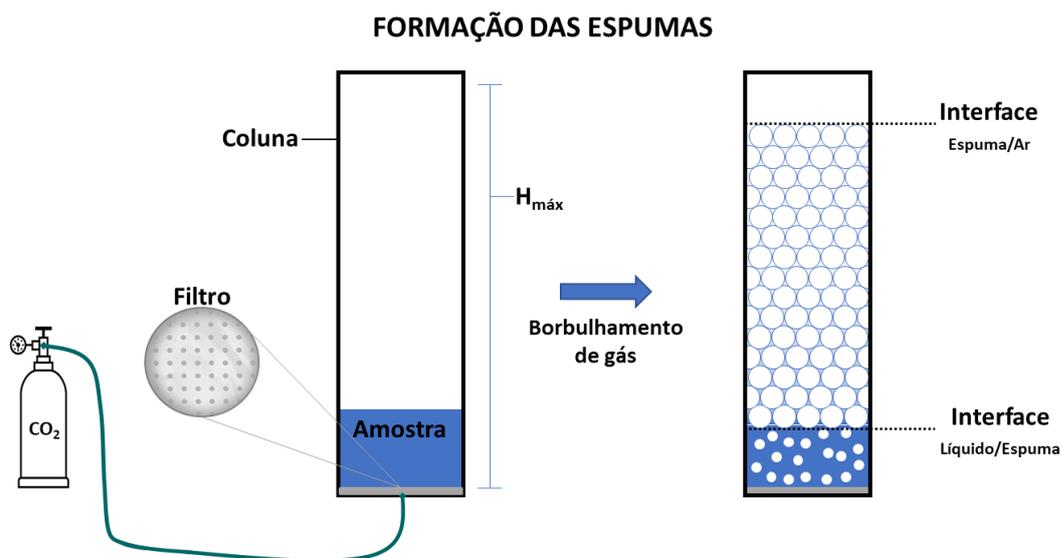


Figura 18. Formação de espuma no *Dynamic foam analyser (DFA)*. Autoria própria.

Ao contrário do método de Bikerman, esse equipamento fornece automaticamente todas as variáveis relacionadas a espumabilidade e estabilidade das espumas com um monitoramento mais minucioso dos parâmetros das espumas. As alturas de espuma (H_{espuma}) e de líquido ($H_{\text{líquido}}$) (**Figura 19**) são obtidas através de um sensor que detecta a luz emitida por uma fonte com 469 nm de comprimento e 20% de luminosidade. A luz é intensamente transmitida nas regiões que não há espuma, ou seja, nas regiões de líquido (abaixo da espuma) e de ar (acima da espuma). Na espuma a luz é espalhada, o que dificulta a chegada ao detector. Com essas alturas, os volumes de espuma (V_f) e líquido (L : volume de líquido

em um determinado momento e L_f : volume máximo de líquido) foram obtidos.

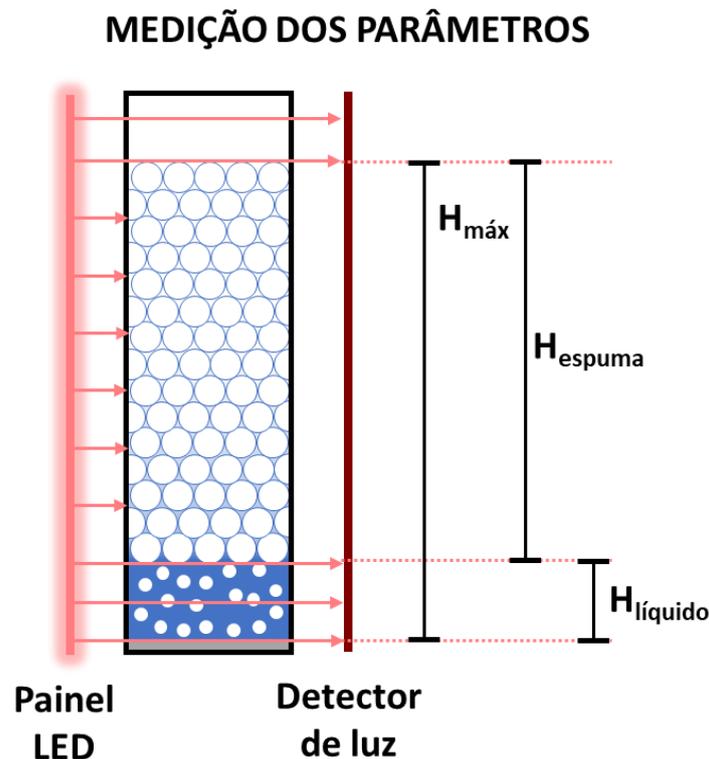


Figura 19. Princípio de funcionamento e detecção do DFA 100 por espalhamento de luz. Autoria própria.

A vazão de gás foi ajustada em $0,5 \text{ L min}^{-1}$ e foi interrompida quando a espuma atingiu a altura de 200 mm. Todas as espumas foram avaliadas pelo menos duas vezes usando preparações independentes de soluções de surfactantes. A concentração dos surfactantes foi fixada em $0,1 \text{ \%m/m}$, como nos outros testes, e a das NPs variou de $0,01 - 1 \text{ \%m/m}$.

Neste método a espumabilidade dos sistemas foi dada pelo fator de formação de espuma (FF) definido como o volume de espuma gerado dividido pelo volume de gás usado durante a formação da espuma. A meia-vida da espuma ($t_{1/2}$), definida como o tempo necessário para que a coluna de espuma decaia à metade de sua altura inicial, foi utilizada como critério de estabilidade da espuma. Além disso, a meia-vida relativa ($t_{1/2}^{rel}$) foi calculada como a razão entre as meias-vidas do surfactante/NP e das espumas apenas de surfactante. O teor de líquido (ε) foi definido como a razão entre o volume do líquido na espuma e o volume total da espuma,

sendo ε_0 a razão imediatamente após o fim do borbulhamento. A taxa de drenagem inicial (DR_i) foi obtida plotando o volume normalizado do líquido drenado (L/L_F) ao longo do tempo. As inclinações iniciais obtidas por ajuste linear representam o DR_i .

3.2.3

Medidas de tensão superficial

As medidas de tensão superficial (γ) foram realizadas usando um tensiômetro Kibron EZ PI-Plus a 25 °C pelo método de Wilhelmy (desvio padrão $< 0,01 \text{ mN m}^{-1}$). Um gráfico da tensão superficial (γ) versus a concentração de surfactante ($\log C_{surf}$) foi usado para determinar a tensão superficial mínima (γ_{min}), CMC, concentração de excesso superficial (Γ) e área superficial por molécula (A_m).

As CMCs dos surfactantes (SDS, DTAB E CAPB) em DSW foram determinadas como a concentração de surfactante na qual uma descontinuidade foi observada no gráfico de tensão superficial (ROSEN, KUNJAPPU, 2012). O Γ foi obtido a partir da equação de adsorção de Gibbs (**Equação 4**), onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ L kPa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura. A área ocupada por uma molécula de surfactante na monocamada na superfície foi calculada pela **Equação 5**.

Além disso, os dados de tensão superficial foram usados para avaliar o parâmetro pC_{20} , que indica a eficiência de adsorção do surfactante (log negativo da concentração mínima de surfactante no bulk necessária para produzir adsorção máxima na interface (ROSEN, KUNJAPPU, 2012). O parâmetro pC_{20} foi calculado como o logaritmo da concentração de surfactante necessária para reduzir a tensão superficial de soluções aquosas em 20 mN m^{-1} .

No caso dos sistemas surfactante/NP, a tensão superficial da fase aquosa foi medida após a formação da espuma de CO_2 no DFA. Todas as medições de tensão superficial foram realizadas em triplicata.

3.2.4

Medidas de pH

Para determinar os valores de pH nas soluções de surfactante e dispersões contendo NPs, antes e depois dos ensaios de formação de espumas de CO₂, foi utilizado o pHmetro/conduvímetero modelo 914 (Metrohm). O equipamento foi previamente calibrado com tampões padrão com pH 4, 7 e 10.

3.2.5

Tamanho de agregado (DLS) e potencial zeta (ζ)

Medições de espalhamento dinâmico de luz (DLS) foram realizadas a 25 °C para obter o diâmetro hidrodinâmico (D_H) das NPs nos diferentes meios, usando um Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Reino Unido) equipado com um laser de He-Ne a 633 nm. Foi utilizada uma cubeta de poliestireno com paredes polidas (DTS0012). Os testes foram realizados em triplicata, com durações definidas em modo automático (mínimo de 10 e máximo de 100 execuções), configuração de retroespalhamento ($\theta = 173^\circ$) e a 25 °C. As dispersões de NPs (0,01 %m/m) foram avaliadas em água ultrapura, em DSW e em soluções de surfactantes (0,1 %m/m) em salmoura. O pH final de todas as dispersões foi de aproximadamente 5 devido à saturação anterior com CO₂ (semelhante a condições de formação de espuma).

A avaliação das cargas dos componentes foi feita com medidas de potencial zeta, à 25 °C, no mesmo equipamento utilizado no DLS. Adicionalmente as titulações de potencial foram realizadas com o acoplamento do autotitulado MPT-2 (Malvern Instrument, Reino Unido). A equação de Smoluchowski foi usada para converter a mobilidade eletroforética em valores de carga de superfície. Dispersões de 0,01 %m/m de NPs foram avaliadas em água ultrapura, DSW e na presença de surfactantes (0,1 %m/m), usando uma célula de potencial zeta de alta concentração (ZEN1010, Malvern Instruments, Reino Unido). Para ajuste do pH, foram utilizadas soluções aquosas de NaOH (0,1 mol L⁻¹) e HCl (0,01 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹).

3.2.6

Medidas de viscosidade (η)

A variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento (curvas de fluxo) das soluções de surfactante e dispersões de surfactante/NP foi avaliada usando um reômetro HAAKE MARS 60 equipado com célula de duplo gap (volume: 3 mL; gap: 4 mm). Inicialmente, todas as amostras foram submetidas a ajuste de pH por borbulhamento com CO₂ por 2 min. As formulações contendo NPs foram colocadas em banho ultrassônico por 10 min antes das medidas no reômetro. As amostras foram deixadas em repouso por 10 min no reômetro antes da medição para equilibrar a temperatura. A temperatura foi regulada para 25 °C por meio de um sistema externo de banho-maria com precisão de 0,1 °C. As curvas de fluxo foram obtidas em uma faixa de taxa de cisalhamento de 0,01 a 1000 s⁻¹. Os experimentos foram realizados em triplicata, com soluções independentes.

4

Triagem de surfactantes para obtenção de espumas estáveis em condições de alta salinidade

Neste capítulo é apresentada a parte inicial do estudo que envolve a triagem de surfactantes baseada na resistência à diferentes sais e suas concentrações. Inicialmente as propriedades das espumas foram avaliadas em água ultrapura (DW) e comparadas as três salmouras S1, S2 e S3 com aumentos significativos na concentração de íons divalentes Ca^{2+} e Mg^{2+} . Além disso, o efeito da composição do gás também foi avaliado comparando as espumas formadas com N_2 e CO_2 . Ao final, os surfactantes mais promissores foram avaliados em condições mais próximas da aplicação nas indústrias de petróleo, espumas de CO_2 em salmoura DSW.

4.1

Triagem de surfactante pelo teste de garrafa (bottle test)

Em projetos de espuma, para que um surfactante seja adequado para o controle da mobilidade, é necessário que o mesmo seja capaz de produzir espumas com alta estabilidade (JONES, VAN DER BENT, *et al.*, 2016). Além disso, para diminuir os custos do projeto, é desejável alcançar tal resultado com a menor concentração de surfactante (MANNHARDT, SVORSTØL, 2001). Portanto, o primeiro passo de qualquer projeto de espuma é avaliar rapidamente as propriedades das formulações, como estabilidade e solubilidade, nas condições dos experimentos.

Como método rápido de seleção de surfactante, comumente se utiliza o teste de garrafa (*bottle test*). Esse método permite avaliar as propriedades da espuma bulk como a espumabilidade, correspondente à altura inicial da espuma (H_0), e a estabilidade acompanhando a variação de altura da coluna de espuma formada no tempo (H_i). A estabilidade das espumas formadas com os surfactantes aniônicos (SDS, SDBS e AOT), catiônicos (DTAB, TTAB e CTAB), não iônicos (OPE10 e OPE8) e

zwitteriônico (CAPB) foram avaliadas nos intervalos de 5 (H_5) e 30 min (H_{30}).

4.1.1

Impacto da estrutura do surfactante na espumabilidade e estabilidade da espuma

Inicialmente, as propriedades de espuma de cada surfactante foram investigadas em DW para definir um caso base e entender o comportamento do tipo de surfactante na concentração alvo de 0,1 %m/m.

Os resultados do teste de garrafa com DW mostraram que os surfactantes iônicos (catiônicos e aniônicos) promoveram uma maior espumabilidade ($3 \text{ cm} < H_0 < 6 \text{ cm}$) em relação aos surfactantes não iônicos e zwitteriônicos, exceto para o caso do surfactante catiônico DTAB (**Figura 20**).

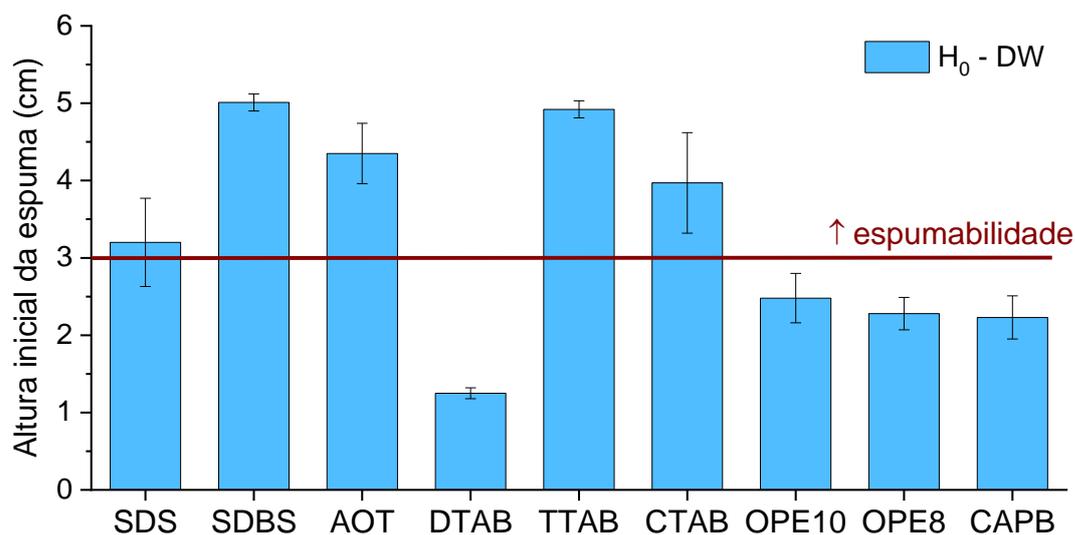


Figura 20. Gráficos de barras das alturas iniciais das espumas formadas por diferentes surfactantes (0,1 %m/m) em DW.

Já com relação à estabilidade da espuma, apenas dois surfactantes apresentaram baixa estabilidade, o aniônico AOT e o catiônico DTAB, ambos com $H_{30}/H_0 < 0,1$ (**Figura 21**).

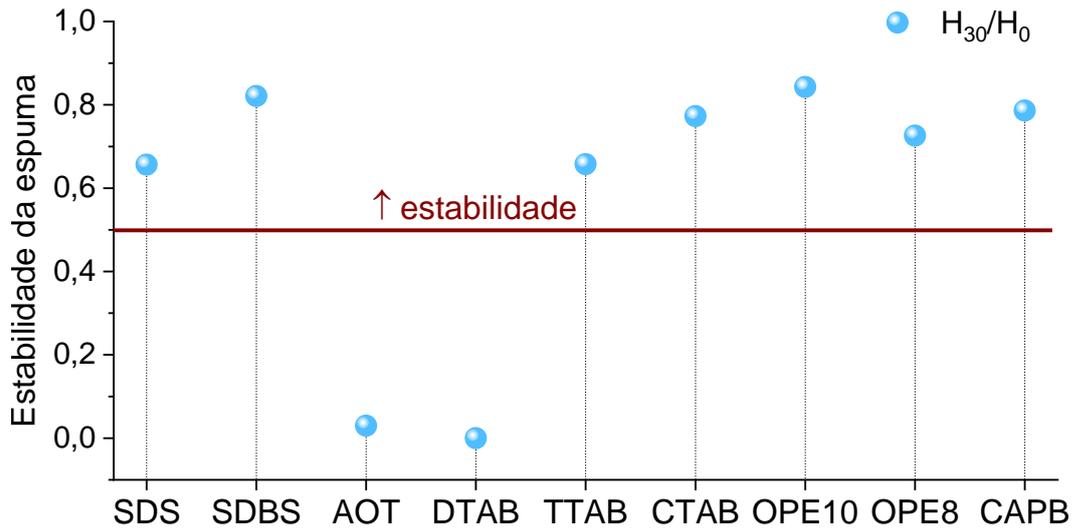


Figura 21. Estabilidade das espumas em termos de H_{30}/H_0 formadas por diferentes surfactantes (0,1 %m/m) em DW.

Nas **Figura 22 -Figura 24** é possível ver as espumas formadas pelos surfactantes no teste de garrafa. Apesar do baixo controle sobre a formação de espuma, as triplicatas foram concordantes. Com as espumas formadas, fica claro que as propriedades de espumabilidade e estabilidade não possuem uma relação direta. Isto é, uma alta espumabilidade não garante uma boa estabilidade, como é visto para o surfactante aniônico, AOT que embora forme uma boa coluna de espuma em DW (**Figura 22**), esta espuma não consegue se manter estável por pelo menos 30 min (**Figura 22**). Analogamente, mesmo sem formar grandes espumas, certos surfactantes são capazes de manter a espuma estável, como os surfactantes não iônicos e o zwitteriônico (**Figura 24**).

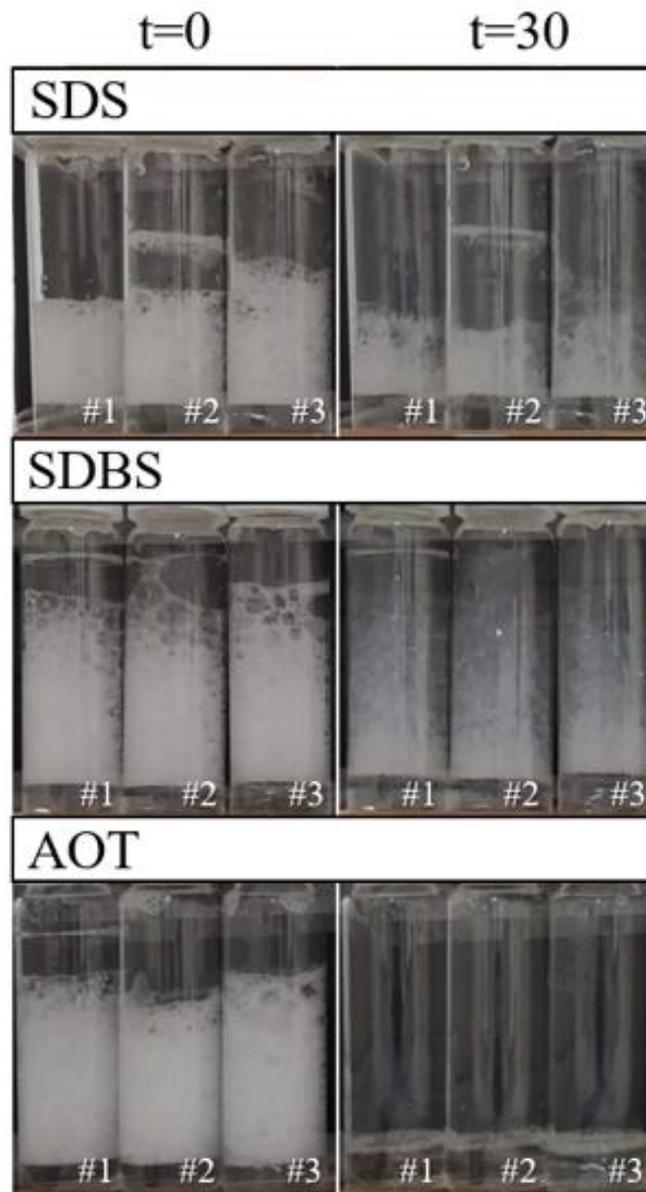


Figura 22. Replicatas das colunas de espumas formadas pelo teste de garrafa em água (DW) no tempo inicial ($t=0$) e após 30 min ($t=30$) para os surfactantes aniônicos, SDS, SDBS e AOT (0,1 %m/m).

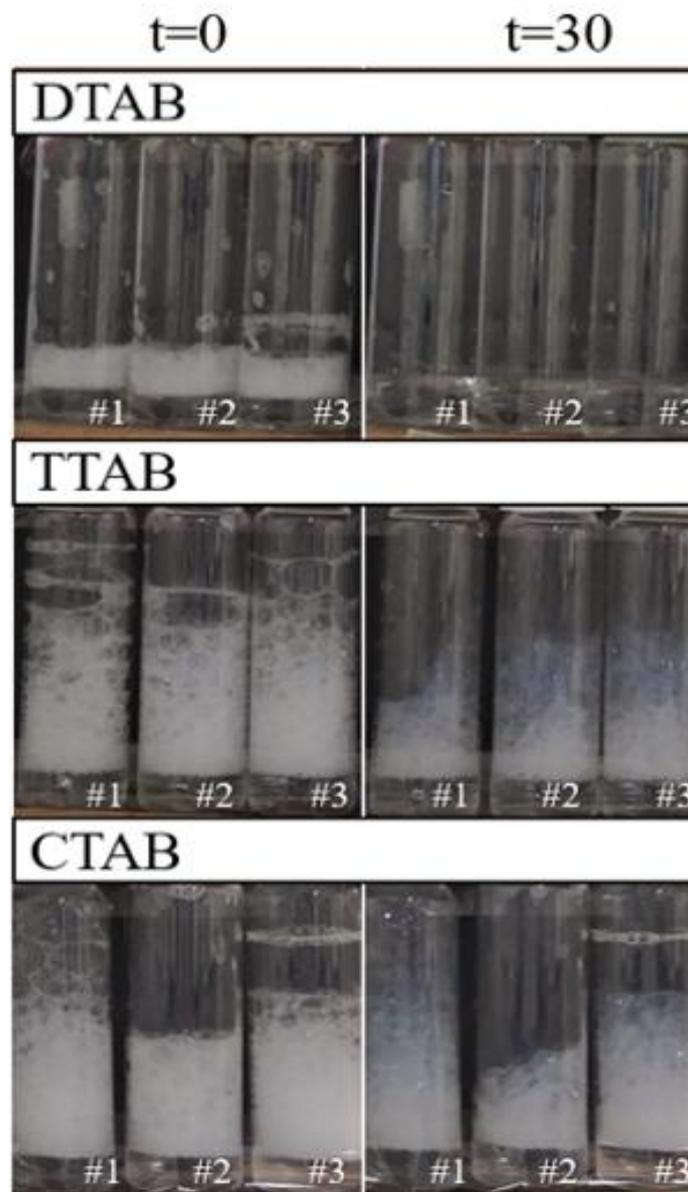


Figura 23. Replicatas das colunas de espumas formadas pelo teste de garrafa em água (DW) no tempo inicial ($t=0$) e após 30 min ($t=30$) para os surfactantes catiônicos: DTAB, TTAB e CTAB (0,1 %m/m).

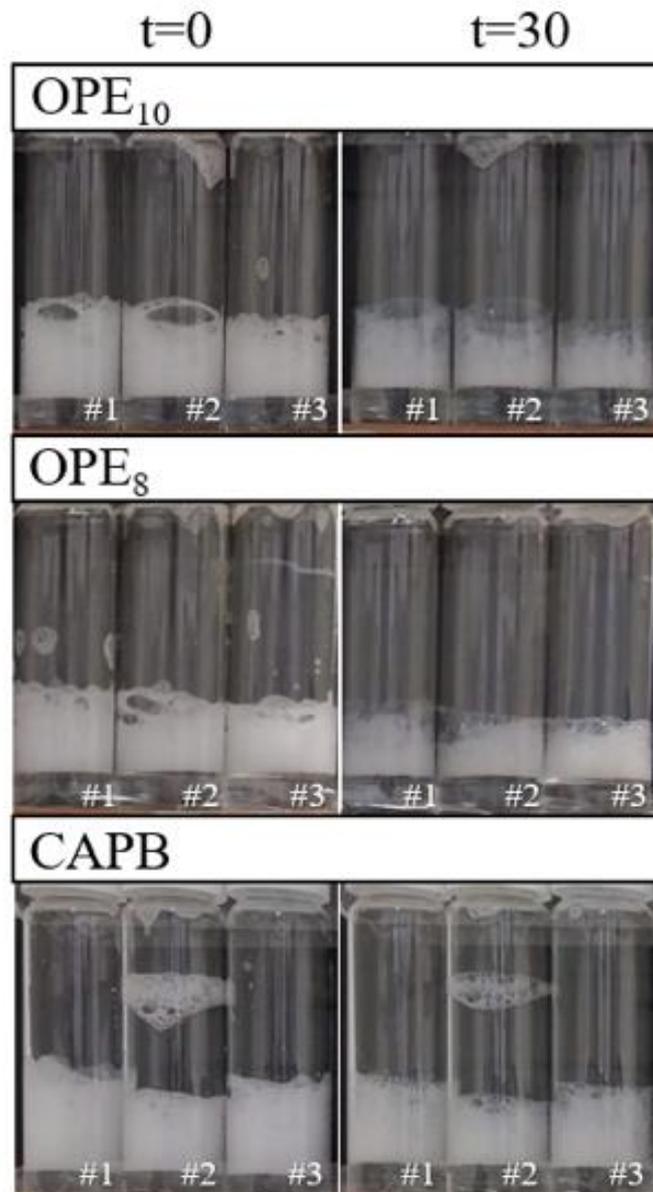


Figura 24. Replicatas das colunas de espumas formadas pelo teste de garrafa em água (DW) no tempo inicial ($t=0$) e após 30 min ($t=30$) para os surfactantes não iônico e zwitteriônico: OPE10, OPE8 e CAPB (0,1 %m/m).

A formação de um grande volume de espuma (diretamente proporcional à altura da coluna de espuma) está ligada à capacidade de retenção de ar dentro do líquido e à supressão ou diminuição da coalescência das bolhas durante a agitação mecânica (PETKOVA, TCHOLAKOVA, *et al.*, 2020). Isso ocorre quando o surfactante migra rapidamente para a interface ar-água impedindo a coalescência devido à existência de forças repulsivas/estéricas e retardando a drenagem através do efeito Marangoni, que restaura a distribuição homogênea do surfactante

ao longo da interface (SAULNIER, BOOS, *et al.*, 2014). Foi apontado por Petkova e colaboradores (PETKOVA, TCHOLAKOVA, *et al.*, 2020), que o alto volume de espuma para surfactantes iônicos e não iônicos estava associado a uma cobertura crítica de superfície (θ_{CMC}). Essa cobertura crítica de superfície se dá pela Equação 11:

$$\theta_{CMC} = \frac{C_{surf}}{C_{CMC}} \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

onde C_{surf} é a concentração de surfactante na solução e C_{CMC} é a concentração micelar crítica do surfactante. Para surfactantes iônicos, $\theta_{CMC} > 30\%$ permitiriam a obtenção de espumas com boa espumabilidade. Na **Tabela 5** são apresentados os valores de θ_{CMC} para todos os surfactantes em DW onde é possível notar que todos os surfactantes iônicos atingiram o valor mínimo de θ_{CMC} . Entretanto, o DTAB atingiu a menor cobertura superficial do estudo, apenas 32%, valor limítrofe para uma boa espumabilidade com surfactantes desse grupo, o que pode contribuir para o baixo desempenho na formação de espuma.

Tabela 5. Cobertura crítica de superfície (θ_{CMC}) para as concentrações de 0,1 %m/m dos surfactantes usados nos testes de garrafa a partir das respectivas CMC em DW e 25 °C (C_{CMC}).

Surfactante	SDS	SDBS	AOT	DTAB	TTAB	CTAB	OPE ₁₀	OPE ₈	CAPB
C_{CMC} em DW e 25 °C (%m/m)	0,23	0,06	0,16	0,46	0,11	0,03	0,02	0,01	0,003
θ_{CMC} (%)	45	100	88	32	85	100	100	100	100

Comparando o DTAB com outro surfactante iônico, SDS, com o mesmo comprimento de cadeia hidrofóbica (C12) mas com carga e natureza química diferentes na porção polar, foi observado que o SDS foi mais eficaz na produção de um alto volume (altura) de espuma em DW. Isso mostra que, nessas condições do teste, a natureza química do

surfactante tem grande influência nos parâmetros da espuma. Visto que as forças repulsivas entre oxigênios negativos do grupo sulfato (SO_4^{2-}) do SDS são mais fortes do que as promovidas pelo nitrogênio quaternário carregado positivamente do DTAB, o SDS seria mais eficaz em evitar a coalescência das bolhas.

Na ausência de cargas nas moléculas de surfactante, no caso dos surfactantes não iônicos, foi relatado que uma alta cobertura superficial ($\theta_{CMC} > 95\%$) é necessária para reduzir o afinamento do filme fino e a coalescência (PETKOVA, TCHOLAKOVA, *et al.*, 2020). Os surfactantes não iônicos avaliados neste trabalho, OPE10 e OPE8, atingiram a máxima cobertura superficial por estarem em uma concentração bem acima da CMC. No entanto, foi observada uma menor espumabilidade em relação aos surfactantes com cargas. Interfaces cobertas por surfactantes não iônicos são estabilizados por forças estéricas que, em comparação com as interfaces estabilizadas por repulsão eletrostática, na espuma, tendem a apresentar filmes entre bolhas com menor espessura. Dessa forma, esses filmes mais finos são mais suscetíveis ao colapso e, portanto, mais difícil de formar altos volumes de espuma.

Uma vez formada a coluna de espuma, sua estabilidade dependerá especialmente da capacidade do surfactante em retardar a drenagem dos filmes líquidos. A drenagem mais lenta implica em uma diminuição da taxa de afinamento do filme que levaria à coalescência, mantendo assim uma boa altura de espuma em relação ao valor inicial. Foi possível obter espumas estáveis com todos os grupos de surfactantes, isto é, a razão entre a altura inicial da espuma e a altura da espuma após 30 min foi maior que 0,5 ($H_{30}/H_0 > 0,5$).

Para os surfactantes avaliados acima da CMC (OPE10, SDBS, CAPB, CTAB e OPE8), a grande disponibilidade de moléculas de surfactante permite a restauração da distribuição homogênea do surfactante ao longo da superfície do filme (efeito Gibbs-Marangoni), o que contribui para retardar a drenagem do filme e conseqüentemente manter a espuma estável (SAULNIER, BOOS, *et al.*, 2014). Embora a estabilização da espuma seja facilitada para concentrações de surfactante acima da CMC, foi observado que o SDS é capaz de formar espuma estável mesmo

na concentração menor que a metade da CMC. O SDS se destaca na literatura como um ótimo agente espumante, capaz de formar espumas altamente estáveis (JIANG, YU, *et al.*, 2020). Tem sido demonstrado na literatura que a tensão superficial de soluções com SDS não é alterada significativamente com a rápida mudança na área superficial da bolha, significando que há uma rápida migração das moléculas deste surfactante do *bulk* para a interface mesmo abaixo da CMC (LIN, TSAY, *et al.*, 2020). Isso mostra que o efeito Gibbs-Marangoni contra o afinamento do filme é significativo para o SDS, de modo que impede a coalescência e, conseqüentemente, mantém o volume de espuma. Por outro lado, os surfactantes AOT e DTAB, também avaliados abaixo da CMC, não apresentaram altura de espuma significativa após 30 min. Ao contrário do SDS, a dupla cauda hidrofóbica dificulta a migração das moléculas do AOT do *bulk* para a interface. Dessa forma, o AOT não é capaz de compensar o gradiente de tensão criado durante a drenagem e, conseqüentemente, o afinamento do filme e a coalescência (LIN, TSAY, *et al.*, 2020). Adicionalmente, este surfactante tem uma área por molécula na interface ar-água de 100 \AA^2 (STOCKER, MILLER, *et al.*, 2014), o que significa que menos moléculas são adsorvidas na interface gás-água em comparação com SDBS e SDS, cujas áreas por molécula são 83 \AA^2 (ANACHKOV, TCHOLAKOVA, *et al.*, 2015) e 33 \AA^2 (PETKOVA, TCHOLAKOVA, *et al.*, 2020), respectivamente.

De forma geral, a avaliação inicial dos surfactantes em DW deixou claro que comportamentos diferentes para espumabilidade e estabilidade de espumas são esperados, até dentro de uma mesma classe de surfactantes. Assim como uma boa espumabilidade não é garantia de uma alta estabilidade de espuma. Apesar da aplicação em foco neste trabalho não envolver meios como DW, esta avaliação inicial foi importante para estipular a base dos comportamentos dos surfactantes na formação e estabilização de espumas e, assim, posteriormente mensurar a influência dos sais nesses sistemas. Sendo assim, nos tópicos a seguir, foram avaliadas as influências dos sais de forma gradativa, com íons monovalentes e divalentes.

4.1.2

Efeito do aumento da salinidade nas propriedades da espuma: íons monovalentes

A avaliação do impacto da salinidade na solubilidade do surfactante na fase aquosa e nas propriedades da espuma é extremamente importante durante a fase de triagem de formulações de surfactantes para indústrias de petróleo, visto que, a alta salinidade (alta força iônica) pode promover a perda de solubilidade do surfactante, o que é contraproducente para a estabilidade das espumas aquosas. Neste cenário, o efeito da salinidade foi avaliado partindo da salmoura (S1) contendo 35 g L^{-1} de NaCl.

Os resultados de testes de garrafa mostraram que os efeitos, na espumabilidade e estabilidade, da adição de NaCl na concentração de 35 g L^{-1} foram diferentes para cada surfactante. Para os surfactantes aniônicos, as propriedades da espuma melhoraram com o aumento da salinidade para o SDS, enquanto pioraram para SDBS e AOT (**Figura 25 - Figura 27**).

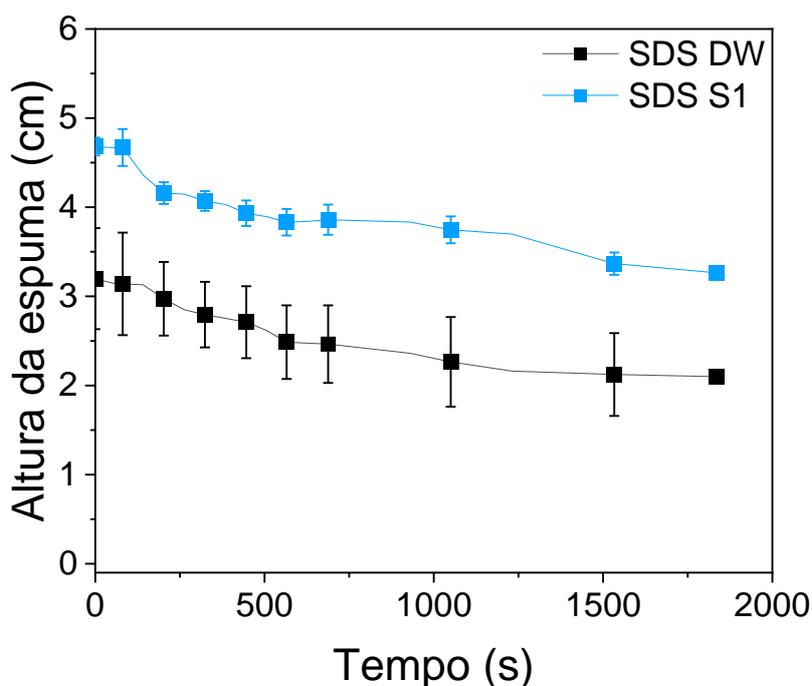


Figura 25. Efeito da salmoura S1 (35 g L^{-1} de NaCl) no surfactante aniônico: SDS ($0,1 \text{ \%m/m}$).

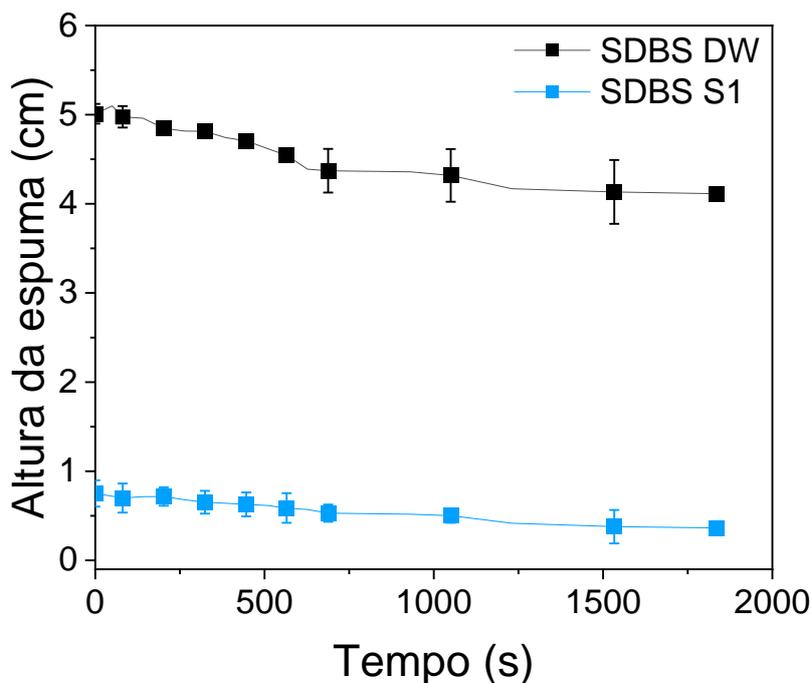


Figura 26. Efeito da salmoura S1 (35 g L^{-1} de NaCl) no surfactante aniônico: SDBS ($0,1 \text{ \%m/m}$).

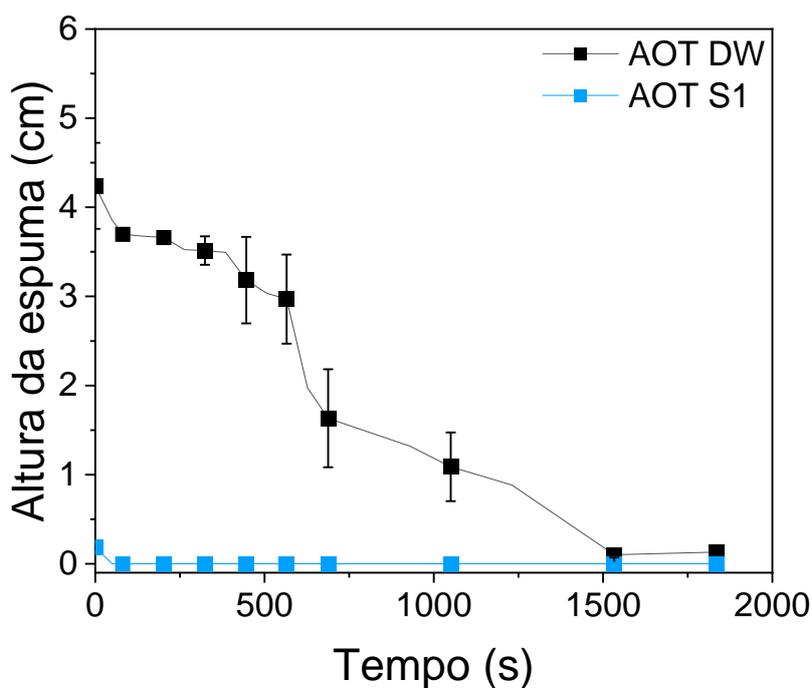


Figura 27. Efeito da salmoura S1 (35 g L^{-1} de NaCl) nos surfactantes aniônicos: AOT ($0,1 \text{ \%m/m}$).

No caso dos catiônicos, a presença de cloreto de sódio melhorou a espumabilidade do DTAB, que foi baixa em DW, enquanto que para o TTAB

e o CTAB, essa condição de salinidade reduziu tanto a espumabilidade quanto a estabilidade em comparação com DW (**Figura 28 -Figura 30**).

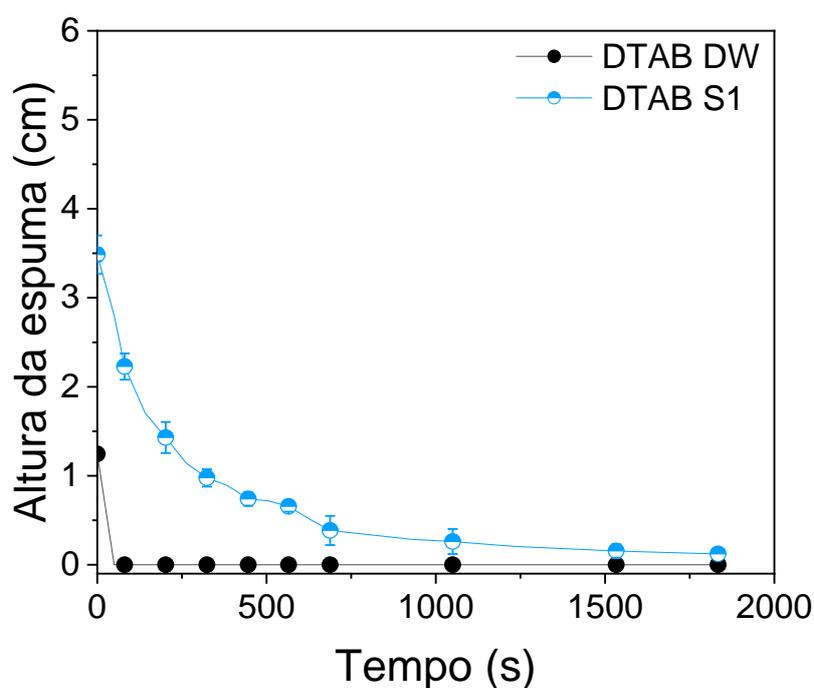


Figura 28. Efeito da salmoura S1 (35 g L⁻¹ de NaCl) no surfactante catiônico: DTAB (0,1 %m/m).

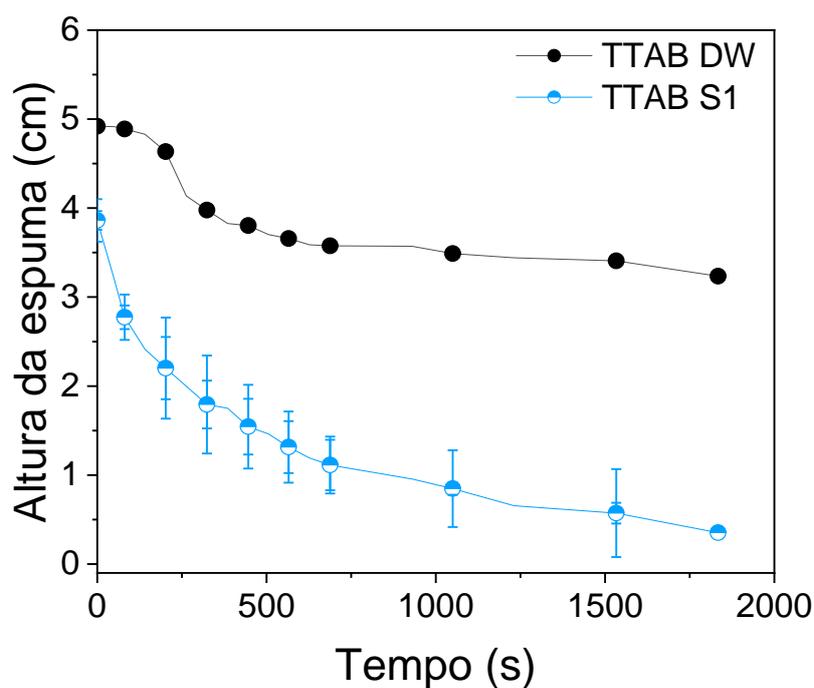


Figura 29. Efeito da salmoura S1 (35 g L⁻¹ de NaCl) no surfactante catiônico: TTAB (0,1 %m/m).

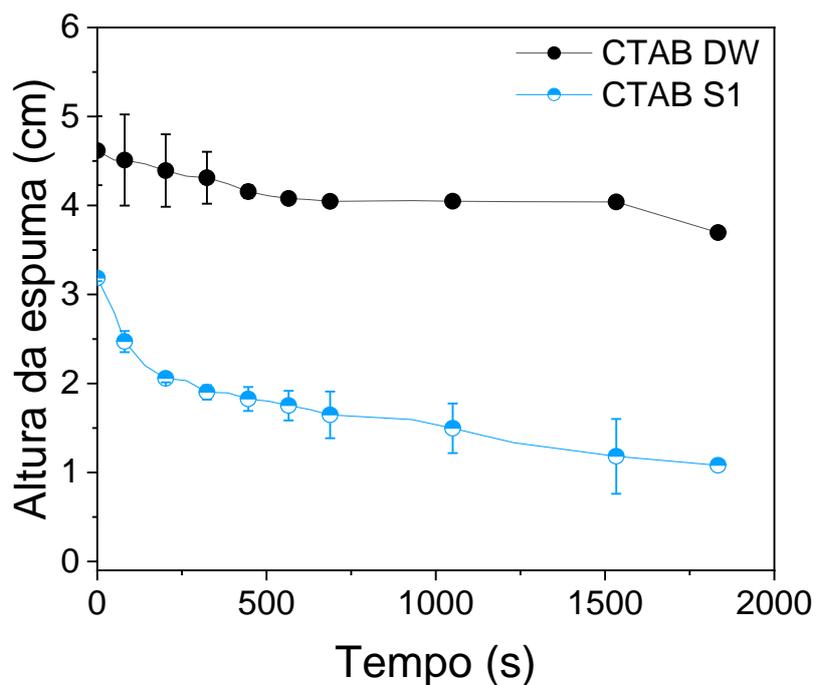


Figura 30. Efeito da salmoura S1 (35 g L^{-1} de NaCl) no surfactante catiônico: CTAB (0,1 %m/m).

A adição de NaCl não teve impacto significativo na espumabilidade do OPE10 e CAPB, porém reduziu a espumabilidade e estabilidade do OPE8 (Figura 31 - Figura 33).

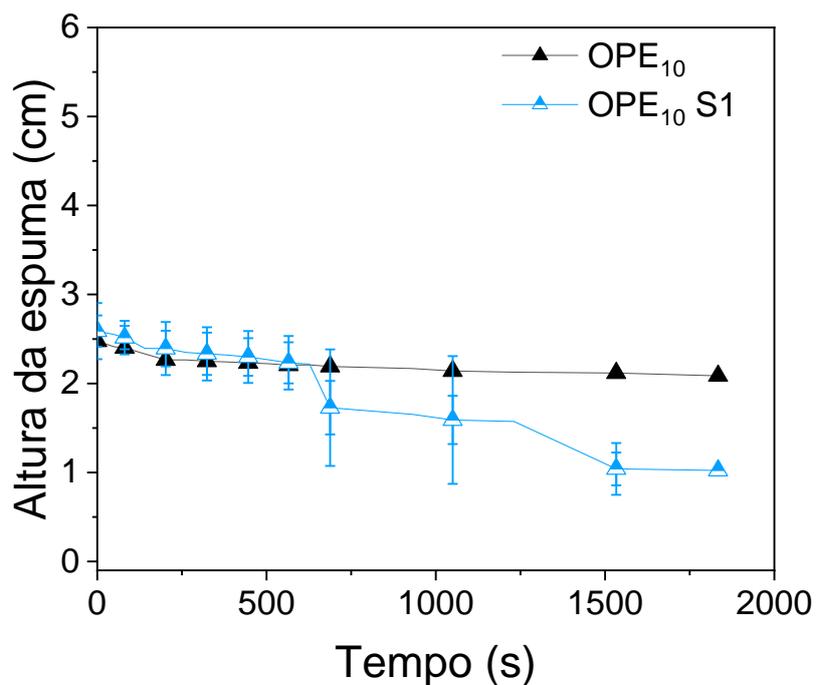


Figura 31. Efeito da salmoura S1 (35 g L^{-1} de NaCl) no surfactante não iônico: OPE10 (0,1 %m/m).

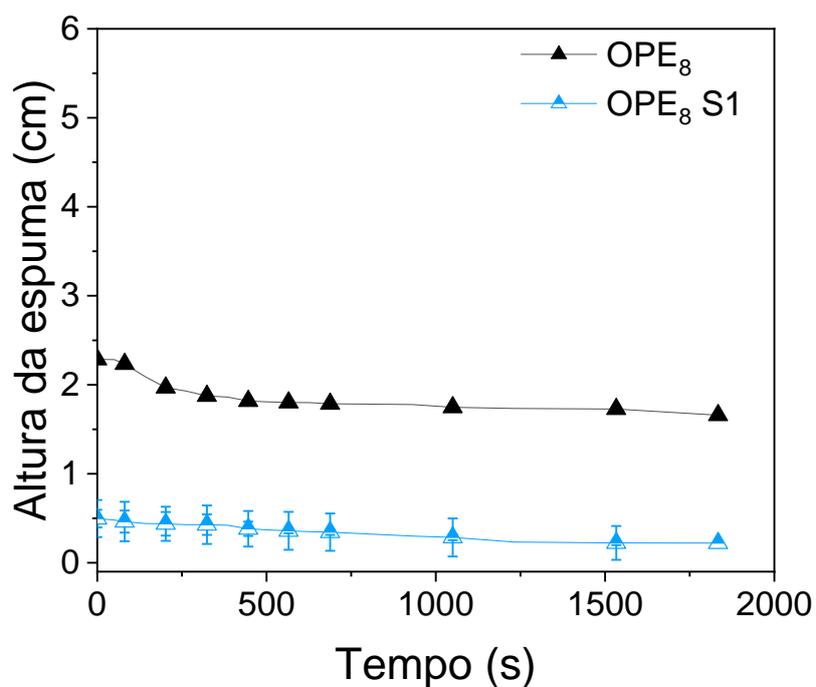


Figura 32. Efeito da salmoura S1 (35 g L^{-1} de NaCl) no surfactante não iônico: OPE8 (0,1 %m/m).

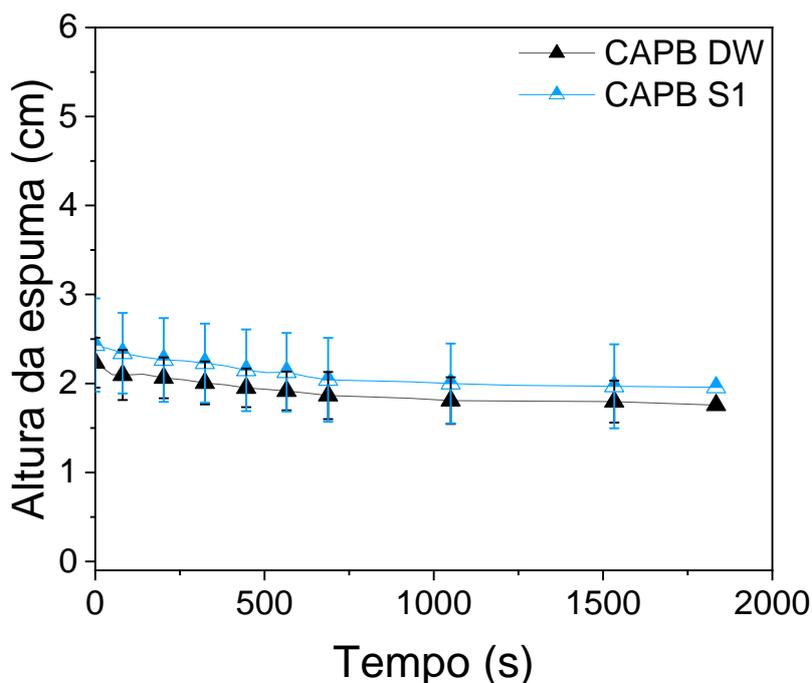


Figura 33. Efeito da salmoura S1 (35 g L^{-1} de NaCl) no surfactante zwitteriônico: CAPB ($0,1 \text{ \%m/m}$).

A melhoria nas propriedades da espuma do SDS com o aumento da salinidade se deve a três razões principais. A primeira é que houve uma redução na CMC do SDS, devido a diminuição da repulsão eletrostática entre as cabeças polares na presença de um contra-íon (excesso de Na^+ neste caso) (PETKOVA, TCHOLAKOVA, *et al.*, 2020). Para fins de comparação, a CMC do SDS foi relatada como $0,87 \text{ mmol L}^{-1}$ para uma concentração de NaCl $0,35 \text{ mmol L}^{-1}$, ou seja, reduziu uma ordem de grandeza em comparação com a CMC em DW ($7,8 \text{ mmol L}^{-1}$) (PETKOVA, TCHOLAKOVA, *et al.*, 2020). Assim, a concentração de surfactante usada no teste ($0,1\text{ \%m/m}$) superou a CMC do SDS e a interface gás-água atingiu sua cobertura total.

A segunda razão foi que, na presença de eletrólito, a tensão superficial dinâmica e a transferência de massa de SDS do bulk para a interface permanecem inalteradas (LIN, TSAY, *et al.*, 2020), contribuindo para a rápida restauração da cobertura de surfactante na interface gás-água durante a drenagem. A terceira razão é o aumento da pressão de ruptura do filme fino (pressão de disjunção) devido à alta concentração de cloreto de sódio (ARONSON, BERGERON, *et al.*, 1994). Esses elementos

combinados reduziram a coalescência das bolhas e melhoraram a capacidade de espuma e a estabilidade da espuma. Comparando SDS (**Figura 25**) com o DTAB (**Figura 28**), que possui o mesmo comprimento de cadeia hidrofóbica, mas carga polar diferente, foi possível observar a mesma tendência. A redução da CMC do DTAB na presença de eletrólito, melhorou sua espumabilidade em relação aos resultados obtidos em DW, resultando em uma maior cobertura superficial e maior capacidade de resistir à coalescência. No entanto, essas alterações ainda não foram suficientes para promover a estabilidade da espuma com DTAB. Apesar de ambos os surfactantes terem sua CMC reduzida, na literatura, foi reportado que, enquanto para romper um filme de surfactante contendo 1 mmol L^{-1} de SDS em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de solução de NaCl foi necessário uma pressão da ordem de 10 kPa (ARONSON, BERGERON, *et al.*, 1994), para o DTAB foi necessária uma pressão de 0,1 kPa (BERGERON, 1997). Dessa forma, o filme estabilizado pelo surfactante aniônico SDS foi, pelo menos, 100 vezes mais estável que o formado por DTAB.

Já a redução da espumabilidade para SDBS, AOT e OPE8 em salmoura está relacionada com a diminuição da sua solubilidade na fase aquosa. A condição experimental de concentração de SDBS de $2,9 \text{ mmol L}^{-1}$ e concentração de NaCl = $0,60 \text{ mol L}^{-1}$ cai na região de precipitação de SDBS como demonstrado no trabalho de Paternina e colaboradores (PATERNINA, LONDOÑO, *et al.*, 2019). A diminuição da solubilidade em água de AOT e OPE8 com o aumento da concentração de eletrólitos também foi relatada na literatura (GU, GALERA-GÓMEZ, 1995, UMLONG, ISMAIL, 2005). A perda da solubilidade do surfactante na fase aquosa dificulta a migração das moléculas para a interface das bolhas, resultando em baixa capacidade de formação e estabilização do filme líquido na espuma.

No caso do CAPB, foi notado praticamente o mesmo comportamento para as espumas em DW e na salmoura contendo apenas NaCl (**Figura 33**), o que demonstra a alta resistência do surfactante zwitteriônico a esses íons. Como o surfactante zwitteriônico tem ambas as cargas em sua cabeça polar, essas cargas podem interagir efetivamente com cátions e ânions de sais monovalentes e melhorar a adsorção do surfactante na

interface gás-água (TIAN, MAO, *et al.*, 2021), o que mantém a estabilidade do filme.

Considerando apenas o efeito da salmoura de NaCl, já fica evidente que o efeito do sal não pode ser facilmente previsto considerando apenas os tipos de surfactantes. Uma vez que, para um mesmo tipo de surfactante, por exemplo os aniônicos, para o SDS o sal melhorou os parâmetros da espuma, mas para os demais (SDBS e AOT) o efeito do sal foi prejudicial à formação e estabilização das espumas. Dessa forma, limitar o estudo do efeito do sal apenas ao NaCl poderia desprezar possíveis efeitos ligados aos demais íons, como os divalentes, especialmente Ca^{2+} e Mg^{2+} . Para avaliar esses efeitos, e visando simular meios mais próximos da aplicação dos fluidos usados nas indústrias de petróleo, salmouras mais complexas também foram utilizadas, como será discutido no próximo tópico.

4.1.3

Influência do tipo de contra-íon na espumabilidade e estabilidade das espumas

Investigar o impacto dos sais divalentes nas propriedades da espuma é muito importante para a seleção de surfactantes para projetos de espuma. As salmouras utilizadas em aplicações nas indústrias de petróleo geralmente não se limitam a presença dos íons monovalentes, Na^+ e Cl^- , mas contêm concentrações variadas de cátions divalentes, como cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), que podem afetar a solubilidade do surfactante e, conseqüentemente, a estabilidade da espuma. Dessa forma, foi investigado o impacto da dureza da salmoura variando as concentrações de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ conforme especificado na **Tabela 3**. É importante destacar que, apesar do aumento da dureza, a força iônica foi mantida nas três salmouras (S1 – $0,60 \text{ mol L}^{-1}$, S2 – $0,55 \text{ mol L}^{-1}$ e S3 – $0,55 \text{ mol L}^{-1}$), visto que o aumento da concentração dos sais divalentes, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (salmoura S2 – $1,0 \text{ g L}^{-1}$, salmoura S3 – $5,0 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente) e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (salmoura S2 – $1,0 \text{ g L}^{-1}$, salmoura S3 – $1,7 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente), foi acompanhado por redução na concentração de NaCl (salmoura S2 – 30 g L^{-1} , salmoura S3 – 25 g L^{-1} , respectivamente).

Dessa forma, o impacto da dureza da salmoura fica concentrado ao efeito da natureza dos íons e, conseqüentemente, das cargas (monovalente ou divalente).

Os surfactantes aniônicos drasticamente afetados pelo NaCl na salmoura S1: SDBS e AOT foram igualmente afetados com a adição de cátions divalentes nas salmouras S2 e S3 (**Figura 34**). A redução da solubilidade desses surfactantes ocorreu em todas as salmouras, o que inviabiliza a utilização deles em projetos de petróleo.

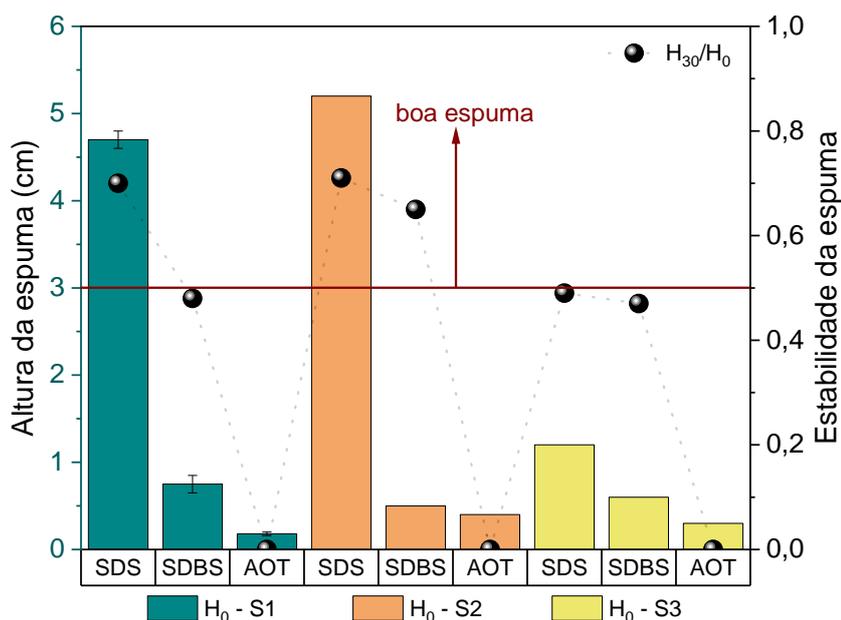


Figura 34. Impacto das diferentes salmouras nas propriedades das espumas formadas pelos surfactantes aniônicos (0,1 %m/m).

Para os surfactantes catiônicos, os parâmetros das espumas nas salmouras S2 e S3 permaneceram comparáveis àquelas observadas para salmoura sem sais divalentes. Em especial, o CTAB foi o surfactante catiônico com as espumas mais estáveis em todos os meios ($>0,3$) apesar da tendência da redução da espumabilidade a cada incremento de salinidade (**Figura 35**).

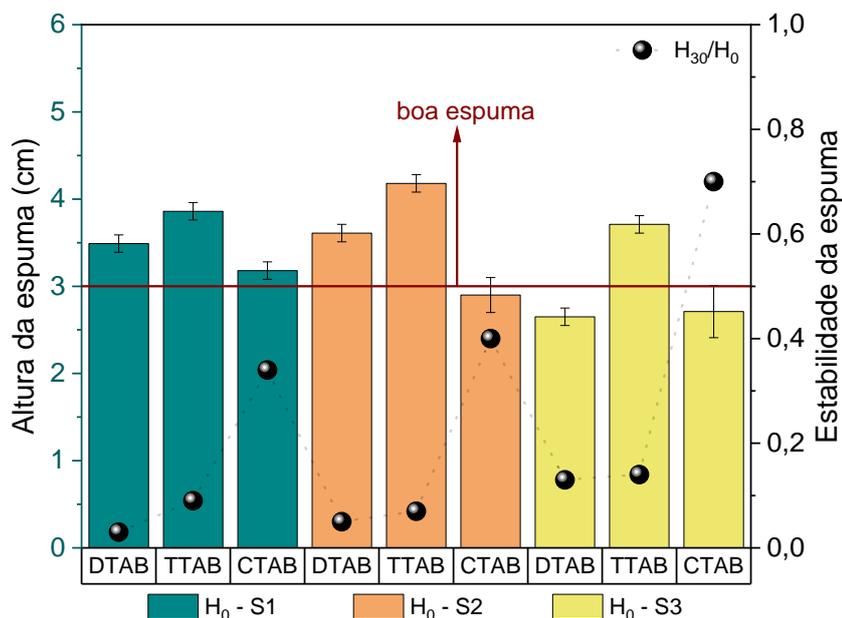


Figura 35. Impacto das diferentes salmouras nas propriedades das espumas formadas pelos surfactantes catiônicos (0,1 %m/m).

O surfactante não iônico OPE8 que, similar ao SDBS e o AOT, teve seus parâmetros de espuma significativamente reduzidos com a salmoura S1, foi igualmente afetado com a adição de cátions divalentes nas salmouras S2 e S3. Isso indica que, independentemente da presença de íons divalentes, a concentração do sal NaCl já é limitante para a utilização desses surfactantes nas aplicações na indústria de petróleo. Já o OPE10 teve a sua espumabilidade levemente reduzida com o aumento da dureza das salmouras enquanto as estabilidades das espumas formadas se mantiveram comparáveis nas três salmouras (**Figura 36**).

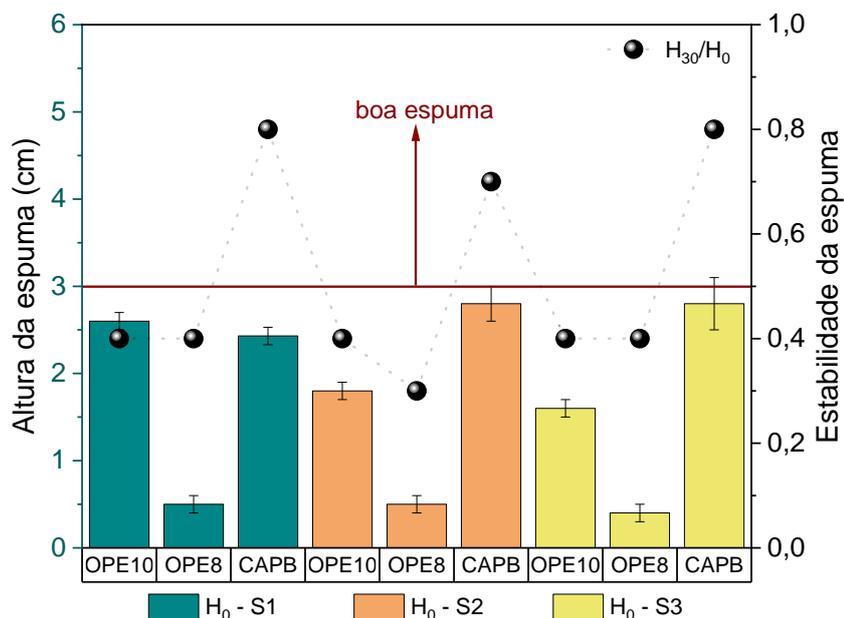


Figura 36. Impacto das diferentes salmouras nas propriedades das espumas formadas pelos surfactantes não iônicos e zwitteriônico (0,1 %m/m).

Enquanto o surfactante SDS foi afetado com a salmoura mais concentrada em divalentes, S3, o surfactante CAPB (zwitteriônico) (**Figura 36 e Figura 37**) se mostrou altamente resistentes ao aumento da dureza da água para 1,2 g L⁻¹ (salmoura S2) e para 4,2 g L⁻¹ (salmoura S3), manteve a formação de uma coluna de espuma considerável, sendo capaz de produzir espumas com estabilidade > 0,7. No caso do SDS, a diminuição da sua performance se relaciona com a troca do contra íon sódio pelos íons Ca²⁺ ou Mg²⁺, formando os sais dodecil sulfato de cálcio e magnésio (Ca(DS)₂ e Mg(DS)₂). O problema da formação desses sais é a baixa solubilidade dos mesmos, que promove a retirada do surfactante de solução.

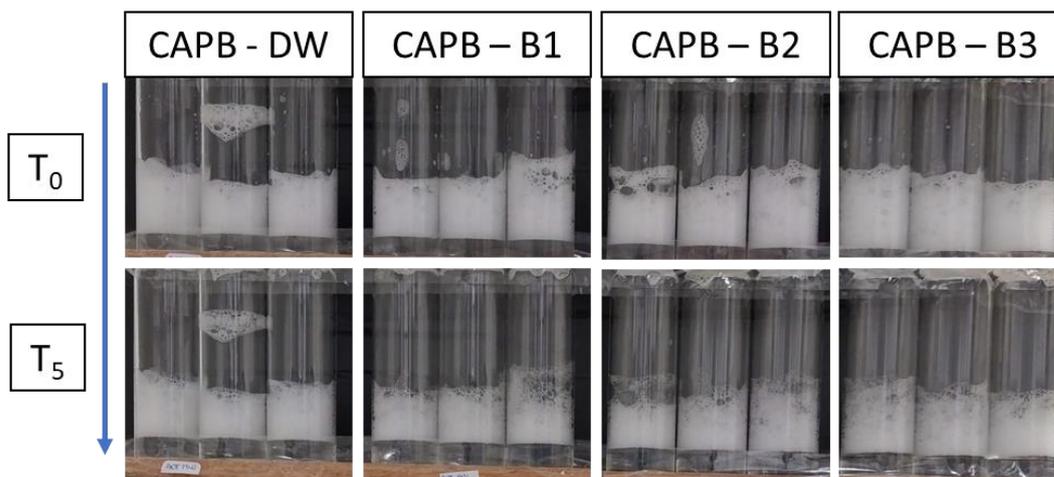


Figura 37. Estabilidade das espumas com o surfactante zwitteriônico CAPB e alta resistência à salinidade.

Tendo em vista o bom desempenho do CAPB nas salmouras utilizadas nos testes, os surfactantes zwitteriônicos poderiam ser potenciais candidatos para a formação de espuma em reservatórios onde a água de formação (salinidade maior que a da água do mar dessulfatada (ZANDONADE, SANJOMBI, 2015)) ainda está presente.

Com exceção do CAPB, a tendência geral observada é uma redução dos parâmetros das espumas com a inserção de íons divalentes e o respectivo aumento da concentração. Em especial, o surfactante com o melhor desempenho em DW e na salmoura contendo apenas NaCl, o SDS, foi o mais sensível aos íons divalentes, o que reitera a importância dos estudos que utilizam espumas considerarem efetivamente as condições da aplicação.

Além da salinidade, outro parâmetro importante a ser estudado é o efeito da composição do gás na estabilidade da espuma. Espumas formadas por gases mais solúveis na fase aquosa, como o CO₂, geralmente apresentam estabilidades menores que as formadas por ar ou N₂, devido à difusão do gás solúvel através do filme de água, causando o *coarsening* das bolhas, acelerando a destruição da espuma. Assim, na próxima seção, o teste de Bikerman, que permite usar diferentes tipos de gases, foi utilizado para avaliar a estabilidade da espuma com os surfactantes que tiveram o melhor desempenho nos testes de garrafa e tolerância à salinidade: SDS, CTAB e CAPB.

4.2

Efeito da composição do gás nas propriedades da espuma em meios salinos

Primeiramente, foram realizados testes de Bikerman usando nitrogênio (N_2) como gás formador de espuma e as soluções dos surfactantes selecionados (SDS, CTAB e CAPB) preparadas nas três salmouras diferentes (S1, S2 e S3) a uma concentração de 0,1% m/m. Dada a diferença de altura da espuma entre os frascos e a coluna (frasco de 6 cm vs. coluna de 30 cm) o efeito da gravidade na drenagem é mais intenso e relevante, o que pode alterar a interpretação dos resultados de estabilidade da espuma. Para validar a comparação dos testes de garrafa e Bikerman, foi avaliada a altura relativa da espuma, ou seja, a razão entre a altura em um determinado momento (H_t) e a altura inicial da espuma (H_0). Foram comparados os valores de altura relativa da espuma em 5 min (H_5/H_0) e 30 min (H_{30}/H_0) para ambos os tipos de experimentos. Os resultados mostraram que após 30 min, H_{30}/H_0 para Bikerman e testes de garrafa foram semelhantes nas salmouras S1 e S2, mas para a salmoura S3 os resultados divergiram para todos os surfactantes testados (**Tabela 6**).

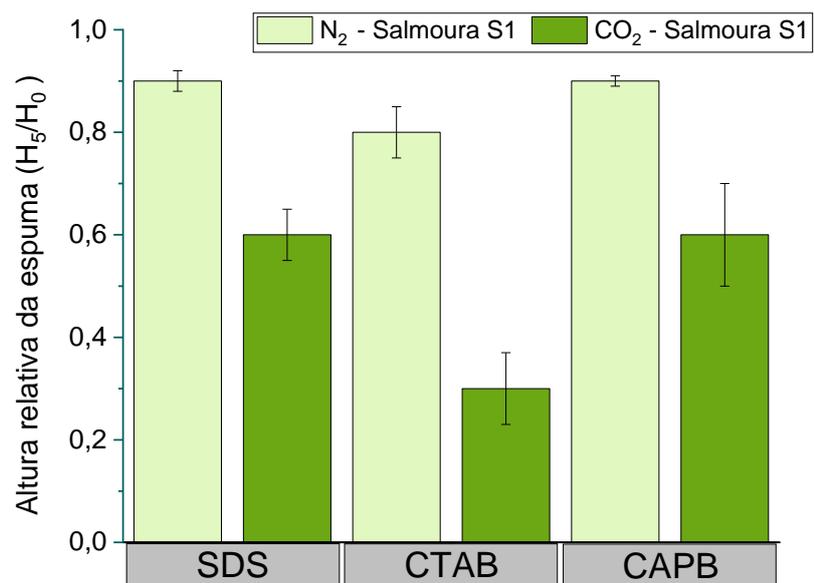
Tabela 6. Comparação entre a altura relativa da espuma após 30 min de teste (H_{30}/H_0) e após 5 min de teste (H_5/H_0) para testes de garrafa (ar) e testes de coluna Bikerman (N_2) para os surfactantes selecionados na concentração de 0,1 %m/m nas três diferentes salmouras utilizadas neste trabalho, S1, S2 e S3.

Surfactante	H_{30}/H_0 – Teste de garrafa			H_{30}/H_0 – Bikerman			H_5/H_0 – Teste de garrafa			H_5/H_0 – Bikerman		
	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3	S1	S2	S3
SDS	0,7	0,7	0,4	0,5	0,4	0,0	0,9	0,9	0,5	0,9	0,9	0,1
CTAB	0,3	0,4	0,7	0,4	0,2	0,2	0,6	0,6	0,9	0,8	0,5	0,5
CAPB	0,8	0,7	0,8	0,9	0,8	0,3	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9

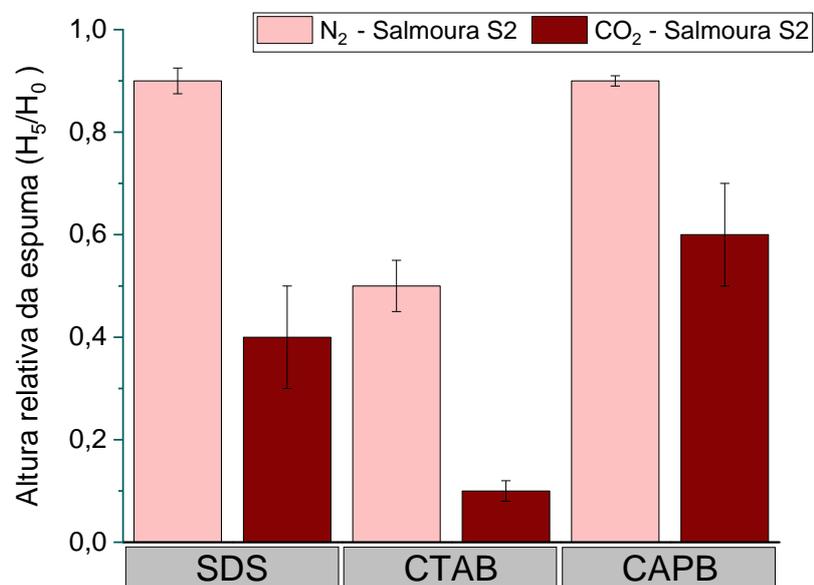
Considerando a aplicação das espumas em operações da indústria de petróleo, especialmente aplicações em meio poroso onde a espuma é formada continuamente devido à estrutura dos poros, a estabilidade da espuma nos momentos iniciais da sua formação é a mais crítica (ROSSEN, GAUGLITZ, 1990). Considerando essa premissa, foram comparadas as alturas relativas das espumas aos 5 min (H_5/H_0) para os testes de garrafa e Bikerman. As estabilidades das espumas obtidas pelos dois métodos foram concordantes nesse intervalo de tempo, com uma maior discrepância apenas para salmoura S3, logo foi possível avaliar o efeito da composição do gás, comparando a altura relativa da espuma em 5 min (H_5/H_0) para cada surfactante testado.

O impacto da composição do gás na estabilidade da espuma foi investigado alterando o gás borbulhado nas soluções nos testes de Bikerman para CO₂. Os resultados experimentais mostraram que as espumas formadas com o gás CO₂ foram menos estáveis frente às espumas de N₂ (**Figura 38**), como esperado. A divergência na estabilidade da espuma pode ser atribuída às diferentes solubilidades em água de CO₂ e N₂. O primeiro gás é 50 vezes mais solúvel em água do que o último (DU, BENI, *et al.*, 2008). Como a permeabilidade através do filme é diretamente proporcional à solubilidade do gás na fase aquosa (TCHOLAKOVA, MITRINOVA, *et al.*, 2011), o transporte de CO₂ através do filme líquido é mais rápido comparado ao transporte do gás N₂, promovendo o *coarsening* das bolhas, conseqüentemente, a destruição mais rápida da espuma.

(a)



(b)



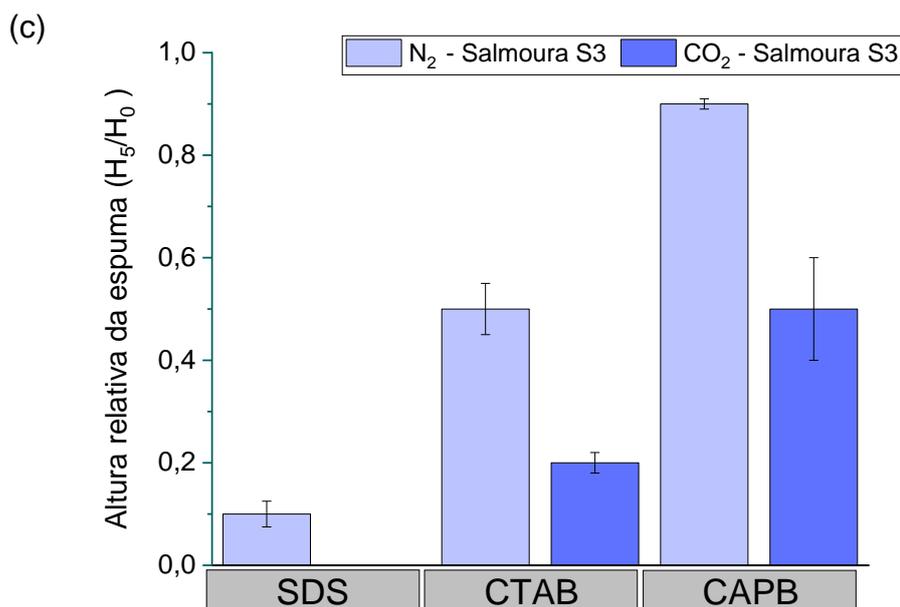


Figura 38. Comparação das estabilidades das espumas de N₂ e CO₂ em termos de alturas relativas em 5 min (H_5/H_0) para os surfactantes SDS, CTAB e CAPB nas salmouras: **a)** S1, **b)** S2 e **c)** S3.

Na salmoura composta apenas por NaCl, as espumas formadas pelos surfactantes SDS e CAPB apresentaram estabilidades similares. Com o gás N₂ ambos os surfactantes formaram espumas com 0,9 de estabilidade e com CO₂ 0,6 de estabilidade. Dessa forma, a perda de estabilidade da espuma devido ao gás utilizado foi de 33% para os surfactantes aniônico e o zwitteriônico (**Tabela 7**). Por outro lado, a espuma com o surfactante CTAB foi mais sensível ao gás CO₂, com uma estabilidade de 0,3. Comparando com a espuma em N₂, a redução na estabilidade da espuma de CTAB foi superior à 60%. Esses resultados indicam que o surfactante catiônico CTAB tem menor capacidade de mitigar os efeitos do gás CO₂, como dificultar o transporte do gás pelo filme líquido.

Tabela 7. Estabilidades das espumas (H_5/H_0) com os gases N_2 e CO_2 e as variações ($\%_{EST}$) nas estabilidades referentes a troca do gás.

	SDS			CTAB			CAPB		
	H_5/H_0	H_5/H_0	$\%_{EST}$	H_5/H_0	H_5/H_0	$\%_{EST}$	H_5/H_0	H_5/H_0	$\%_{EST}$
	N_2	CO_2	N_2-CO_2	N_2	CO_2	N_2-CO_2	N_2	CO_2	N_2-CO_2
S1	0,9	0,6	33%	0,8	0,3	63%	0,9	0,6	33%
S2	0,9	0,4	56%	0,5	0,1	80%	0,9	0,6	33%
S3	0,1	0	100%	0,5	0,2	60%	0,9	0,5	44%

A maior sensibilidade das espumas de CTAB ao CO_2 se repete nas demais salmouras, assim como o melhor desempenho do CAPB (Tabela 7). O surfactante zwitteriônico CAPB foi tolerante à salinidade e apresentou os melhores resultados em termos de estabilidade da espuma de CO_2 . A maior redução de estabilidade da espuma de CAPB com CO_2 foi de 44% na salmoura S3, enquanto para os outros surfactantes, uma redução de estabilidade de 56% ou mais foi observada na presença de íons divalentes. Na literatura, foi demonstrado que a camada de adsorção de surfactante também influencia a permeabilidade ao gás através dos filmes (TCHOLAKOVA, MITRINOVA, *et al.*, 2011). Em outras palavras, se as moléculas de surfactante são capazes de compactar densamente a interface gás-água, o transporte de gás através do filme diminuiria, conseqüentemente diminuindo o *coarsening* e aumentando a estabilidade da espuma. O empacotamento da interface também pode ter forte relação com as interações existentes visto que ligações de hidrogênio podem ser formadas entre os grupos hidrofílicos do CAPB e a água, o que pode colaborar com a formação de uma monocamada densa na interface (TIAN, MAO, *et al.*, 2021).

Apesar da sensibilidade do SDS aos íons divalentes em altas concentrações, é interessante destacar que esse surfactante ainda apresenta boa performance na formação de espuma em alta força iônica. Dessa forma os melhores surfactantes CAPB e SDS foram testados nas condições mais próximas da aplicação na indústria de petróleo. Para isso foram feitas espumas de CO_2 em uma salmoura com formulação complexa (com composição semelhante à água do mar dessulfatada, DSW),

contendo menores concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} , porém com adição de outros íons como SO_4^{2-} , K^+ e HCO_3^- . O comportamento das espumas pode ser visto da **Figura 39**.

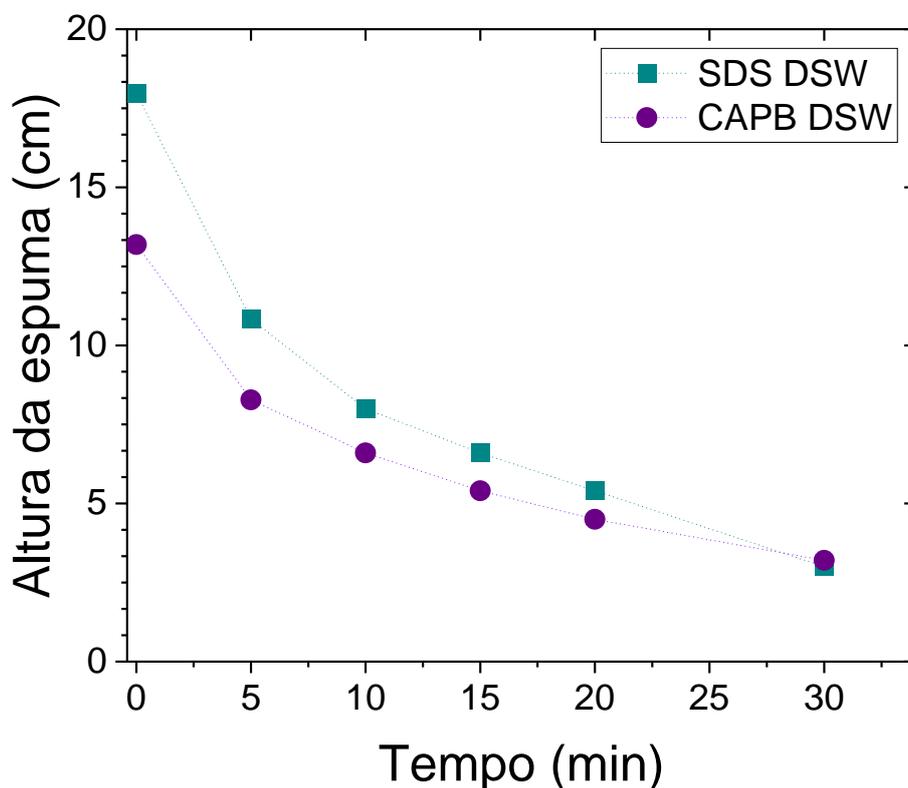


Figura 39. Perfis de decaimento das espumas de CO_2 na salmoura DSW com os surfactantes SDS e CAPB (0,1 %m/m) a 25 °C. (Desvio padrão: altura da espuma < 5 mL).

É possível destacar que as espumas de SDS e CAPB em DSW apresentam comportamento similar e os surfactantes não foram sensíveis aos novos íons presentes na DSW. O SDS formou espumas com alturas um pouco maiores que o CAPB (**Figura 40**), em contrapartida o decaimento da espuma de SDS é ligeiramente mais intenso antes dos 5 min, o que resulta em estabilidades próximas (~0,6 de alturas relativas, **Figura 41** e **Figura 42**). O panorama geral das estabilidades das espumas de CO_2 formadas pelos surfactantes SDS e CAPB, em relação à concentração dos íons divalentes nas quatro salmouras estudadas, foi representado nas **Figura 41** e **Figura 42**, onde é possível notar que os surfactantes não foram sensíveis aos novos íons presentes na DSW.

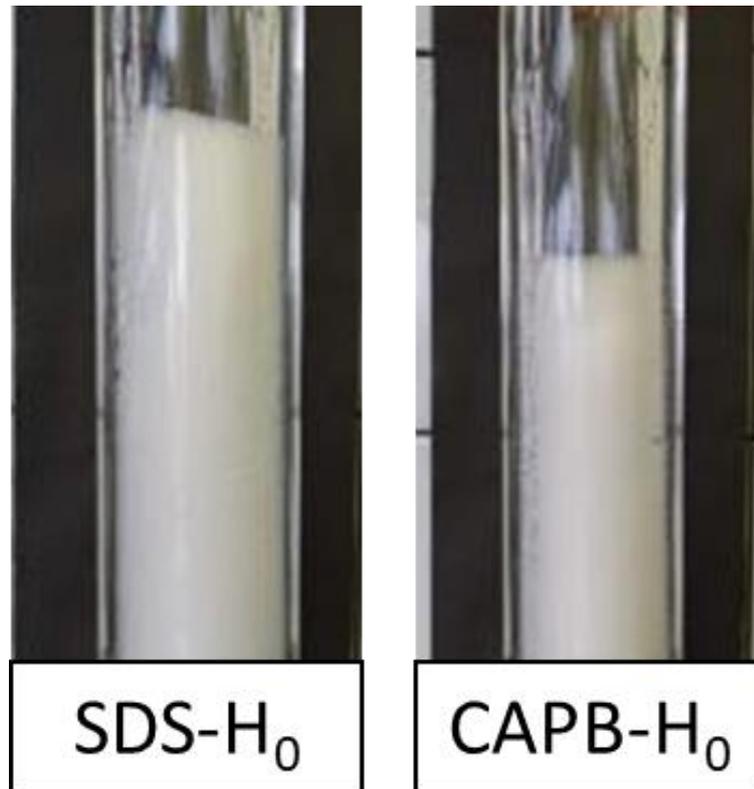


Figura 40. Alturas iniciais das espumas de CO₂ formadas pelos surfactantes aniônico, SDS, e zwitteriônico, CAPB, na salmoura DSW pelo método de Bikerman.

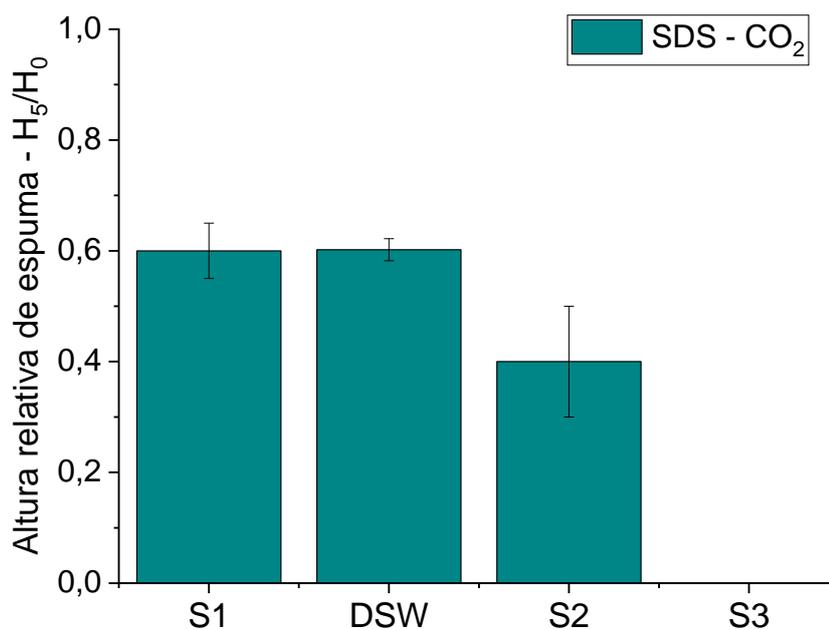


Figura 41. Comparação das estabilidades das espumas de CO_2 formadas pelo surfactante aniônico SDS nas quatro salmouras do estudo (S1, DSW, S2 e S3).

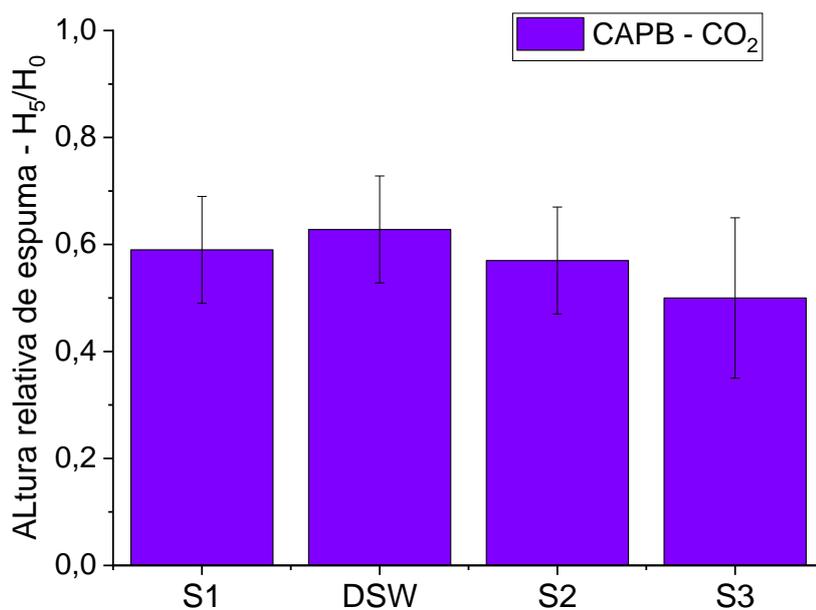


Figura 42. Comparação das estabilidades das espumas de CO_2 formadas pelo surfactante aniônico SDS nas quatro salmouras do estudo (S1, DSW, S2 e S3).

Com o panorama geral das estabilidades das espumas de CO₂ formadas pelos surfactantes SDS e CAPB, é possível concluir que a boa performance do SDS é dependente de uma concentração máxima de íons divalentes, entre a concentração da S2 e a concentração da S3. Em contrapartida, o surfactante zwitteriônico, CAPB, não demonstrou nenhuma limitação em formar espumas nas quatro salmouras avaliadas, sendo capaz de formar espumas significativamente estáveis em ambientes altamente salinos.

4.3

Conclusões parciais

Os resultados do estudo mostraram como nove diferentes estruturas de surfactantes, com diferentes grupos e cargas na porção hidrofílica, respondem à presença de diferentes sais e concentrações na ausência de aditivos. Além disso, foi avaliado o efeito do método de formação de espuma e da composição do gás na estabilidade da espuma de surfactantes selecionados. Os destaques desse estudo foram:

- O aumento da salinidade do meio com a adição de íons monovalentes (NaCl) resultou em problemas de solubilidade para os surfactantes aniônicos SDBS e AOT, e o surfactante não iônico OPE8, conseqüentemente impactando sua capacidade de gerar e estabilizar a espuma. Logo, esses surfactantes não são adequados para aplicações de espuma em ambientes altamente salinos;
- As espumas de CO₂ se mostraram mais difíceis de estabilizar e, comparadas com as espumas de N₂, foram ao menos 33% menos estáveis, nas mesmas condições experimentais;
- O efeito do aumento da dureza da salmoura foi mais significativo para o surfactante SDS, não sendo possível formar espumas de CO₂ estáveis com esse surfactante em 5,0 g L⁻¹ de Ca²⁺ e 1,7 g L⁻¹ de Mg²⁺. Entretanto, o SDS se mostrou um bom candidato para aplicações de espuma que utilizam DSW como salmoura;
- O surfactante zwitteriônico CAPB apresentou boa tolerância à salinidade, permanecendo solúvel nas salmouras testadas e gerando as espumas de CO₂ mais estáveis deste estudo. Neste cenário, o CAPB é um candidato promissor para aplicações de

espumas que envolvem meios altamente salinos até na presença de íons divalentes.

De forma geral, os resultados indicaram que para aplicação de surfactantes em espumas na indústria de petróleo, é necessário que os candidatos se mantenham solúveis nas condições de aplicação e estejam disponíveis para adsorção e estabilização das interfaces. Dessa forma, é importante que as condições dos testes se alinhem com as condições das possíveis aplicações, em especial, considerando os íons e concentrações dos componentes. Adicionalmente, a perda de estabilidade das espumas ao trocar o gás disperso para CO₂ ficou evidente. Desse modo, a utilização de aditivos, como as NPs, seria uma alternativa para contribuir com os surfactantes na estabilização das espumas de CO₂.

5

Misturas de surfactante e nanopartículas para estabilização de espumas de CO₂ em salmoura: inter-relação entre propriedades interfaciais e reológicas

Neste capítulo as nanopartículas (NPs) são introduzidas nas formulações com surfactantes visando o aumento da estabilidade da espuma. Para a avaliação mais próxima das condições de aplicação na indústria de petróleo, o cenário foi fixado em espumas de CO₂ com a salmoura DSW. É de interesse entender os mecanismos envolvidos na estabilização da espuma, dado pelas interações existentes entre as combinações surfactante/NP. Desse modo, para essa etapa do estudo foram selecionados os dois surfactantes que tiveram destaque na etapa de triagem com espumas de CO₂, o surfactante aniônico, SDS e o zwitteriônico, CAPB. Ambos os surfactantes apresentam 12 carbonos em sua cauda hidrofóbica, logo, diferem apenas na região hidrofílica e os efeitos na espuma se restringem a essa região. Para ampliar a avaliação das cargas dos surfactantes, o surfactante catiônico com o mesmo tamanho de cauda apolar também foi avaliado, DTAB.

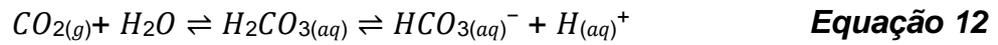
NPs com tamanhos nominais similares e diferentes cargas superficiais foram selecionadas: SiO₂ – negativamente e Al₂O₃ – positivamente carregada. Os efeitos nas espumas foram discutidos segundo a concentração de NPs e a combinação surfactante/NP.

5.1

Equilíbrio ácido-base do CO₂ em solução aquosa

Apesar de negligenciado em muitos estudos, o pH do meio pode influenciar diretamente as propriedades dos componentes estudados e, conseqüentemente, afetar as interações existentes (MAEDA, MUROI, *et al.*, 1995). Desse modo, para entender especialmente as interações surfactante/NP é importante considerar o pH do meio no qual os componentes estão inseridos.

Isso é ainda mais relevante com o uso de CO₂ para formar espumas devido à sua capacidade de acidificação do meio por solubilização. O CO₂ em contato com a água produz o ácido carbônico, um ácido fraco que se decompõe em bicarbonato e H⁺, o que reduz o pH do meio (**Equação 12**).



O efeito do CO₂ foi avaliado verificando o pH de todas as combinações surfactante/NP em DSW, antes e após o borbulhamento de CO₂ para formar as espumas. Os valores podem ser vistos na **Tabela 8** e

Tabela 9. pH das combinações surfactante/NP na salmoura DSW contendo 0,1 %m/m de surfactante em várias concentrações de NPs após o borbulhamento de CO₂.

Tabela 8. pH das combinações surfactante/NP na salmoura DSW contendo 0,1 %m/m de surfactante em várias concentrações de NPs antes do borbulhamento de CO₂.

Concentração de NPs (%m/m)		0	0,01	0,1	0,5	1,0
SDS	SiO ₂	7,7	7,7	7,7	7,6	7,5
	Al ₂ O ₃	7,7	7,8	7,8	7,7	7,7
DTAB	SiO ₂	7,6	7,6	7,7	7,7	7,7
	Al ₂ O ₃	7,6	7,6	7,7	7,7	7,7
CAPB	SiO ₂	7,6	7,6	7,6	7,6	7,7
	Al ₂ O ₃	7,6	7,6	7,6	7,7	7,7

Tabela 9. pH das combinações surfactante/NP na salmoura DSW contendo 0,1 %m/m de surfactante em várias concentrações de NPs após o borbulhamento de CO₂.

Concentração de NPs (%m/m)		0	0,01	0,1	0,5	1,0
SDS	SiO ₂	4,8	4,8	4,8	4,8	4,9
	Al ₂ O ₃	4,8	4,9	5,0	5,1	5,6
DTAB	SiO ₂	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	Al ₂ O ₃	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
CAPB	SiO ₂	4,7	4,7	4,8	4,8	4,9
	Al ₂ O ₃	4,7	4,7	4,8	5,0	5,2

Uma vez que o pH da salmoura (pH_{DSW}) utilizada nas dispersões é ~7,6, com a **Tabela 8** é possível observar que a incorporação dos surfactantes e das nanopartículas não afeta o pH. Comparando os valores de pH das combinações (**Tabela 8** e

Tabela 9. pH das combinações surfactante/NP na salmoura DSW contendo 0,1 %m/m de surfactante em várias concentrações de NPs após o borbulhamento de CO₂.

), fica evidente a acidificação do meio pelo borbulhamento do CO₂. Adicionalmente é possível afirmar que saturação de CO₂ é alcançado neste processo, visto que o pH médio das combinações foi de $4,9 \pm 0,2$. O tipo de surfactante ou NPs não teve influência na alteração de pH, tampouco a concentração das NPs. Portanto, para todos os experimentos com CO₂, foi considerado pH 5.

5.2

Influência do pH e da salinidade na carga das nanopartículas

A extensão e a durabilidade da espuma com NPs pode estar vinculada às características das NPs como tamanho, carga superficial e hidrofobicidade. As condições do meio como: concentração de NP, presença de sais e temperatura também podem afetar a espuma. Para melhor compreensão dos sistemas com as misturas surfactante/NP, foi necessário realizar uma caracterização das NPs.

5.2.1

Avaliação das cargas das nanopartículas de SiO₂ e Al₂O₃.

A estabilidade coloidal das dispersões é governada pelas cargas superficiais das NPs e pelas propriedades químicas dos grupos funcionais de superfície das mesmas. As medições de potencial zeta forneceram informações sobre a carga superficial das NPs em função do pH do meio. A variação de carga superficial com pH das SiO₂ NPs e Al₂O₃ NPs em água ultrapura (DW) pode ser visto na **Figura 43**.

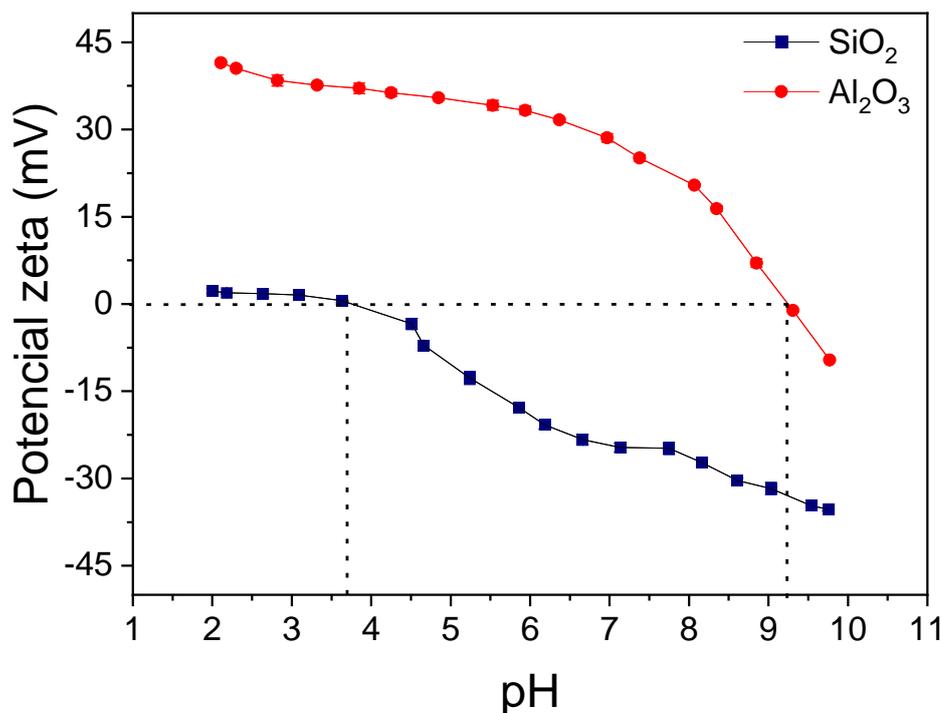


Figura 43. Potencial zeta em função do pH das dispersões aquosas de SiO₂ NPs e Al₂O₃ NPs.

Os pontos de carga zero (pzc) das NPs foram 3,5 e 9,3, para SiO₂ e Al₂O₃ respectivamente. Esses valores estão coerentes com os já reportados na literatura para NPs semelhantes (LEWIS, 2004). Nesses valores de pH, a carga geral das NPs é zero, ou seja, a repulsão eletrostática é eliminada e a atração governa as interações. Dessa forma, a agregação tende a ser intensa em meio aquoso, resultando em baixa estabilidade da dispersão de NPs. Assim, para dispersões de NPs estáveis, é indicado que o pH do meio se mantenha distante desses valores de pzc.

Uma vez que ambas, SiO₂ NPs e Al₂O₃ NPs, são NPs de óxido, a avaliação da carga também é indicativo da distribuição dos grupos superficiais. Em geral, NPs de óxido são recobertas por grupos –OH quando no ponto de zero carga (pzc) (BARISIK, ATALAY, *et al.*, 2014). Esses grupos –OH podem atuar como sítios de ligação de hidrogênio para água e outras moléculas hidrofílicas. Conforme o pH do meio diminui ou aumenta, os grupos –OH podem ser protonados ou desprotonados, respectivamente, aumentando a repulsão entre as NPs e, portanto, a estabilidade coloidal da dispersão. Dessa forma, grupos –OH²⁺ são

formados na superfície das NPs quando $\text{pH} < \text{pzc}$, logo o aumento das cargas positivas. Por outro lado, grupos $-\text{O}^-$ são formados quando $\text{pH} > \text{pzc}$. A **Figura 44** representa o comportamento dos grupos superficiais das NPs em função do pH.

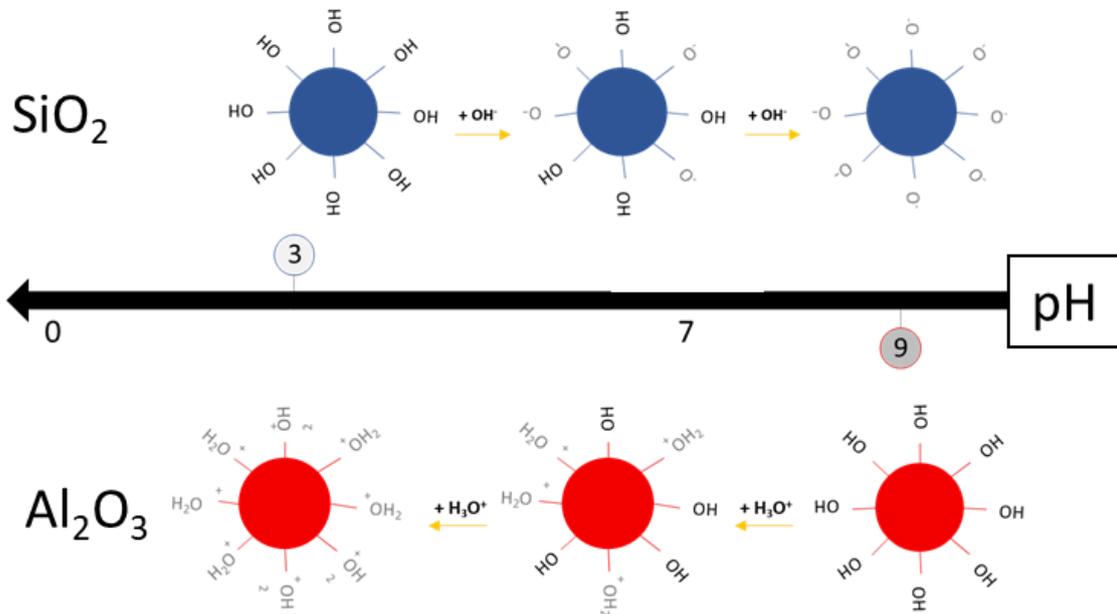


Figura 44. Comportamento dos grupos superficiais das NPs de SiO_2 e Al_2O_3 em função do pH em dispersões aquosas.

Considerando o pH próximo de 5 nos testes com CO_2 , as NPs avaliadas apresentam cargas opostas, SiO_2 negativa e Al_2O_3 positiva. Ademais, pela amplitude do potencial zeta, é esperado que as Al_2O_3 NPs estejam com praticamente todos os sítios protonados, visto que o valor do potencial zeta (**Figura 43**) só apresenta uma ligeira mudança para $\text{pH} < 5$. Por outro lado, é esperado que as SiO_2 NPs ainda apresentem muitos sítios $-\text{OH}$, visto que o potencial zeta reduz expressivamente com o aumento do pH ($\text{pH} > 5$).

5.2.2

Efeito dos sais na estabilidade coloidal das nanopartículas

Forças eletrostáticas repulsivas contribuem para as NPs carregadas se manterem afastadas em uma dispersão, evitando a agregação que pode

culminar na precipitação. Tendo em vista que íons provenientes dos sais podem blindar as cargas dos grupos superficiais das NPs e reduzir a repulsão eletrostática, alterações nos tamanhos de agregados das NPs podem ocorrer em meios salinos. O efeito da DSW nos raios hidrodinâmicos das NPs de SiO_2 e Al_2O_3 podem ser vistos nas **Figura 45** e **Figura 46**.

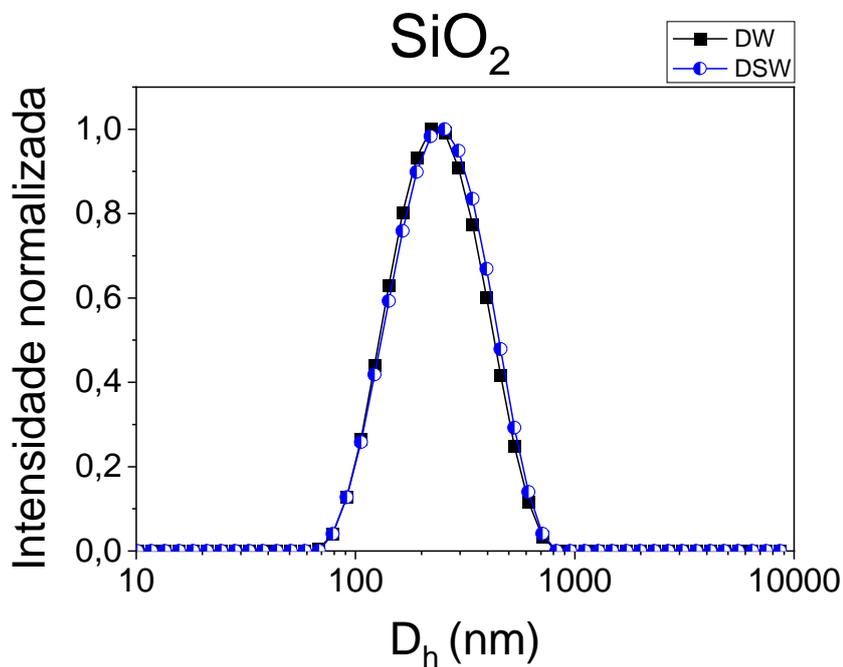


Figura 45. Diâmetros hidrodinâmicos da nanopartícula de SiO_2 em água DW e na salmoura DSW. (Dispersões em pH 5 e 25 °C).

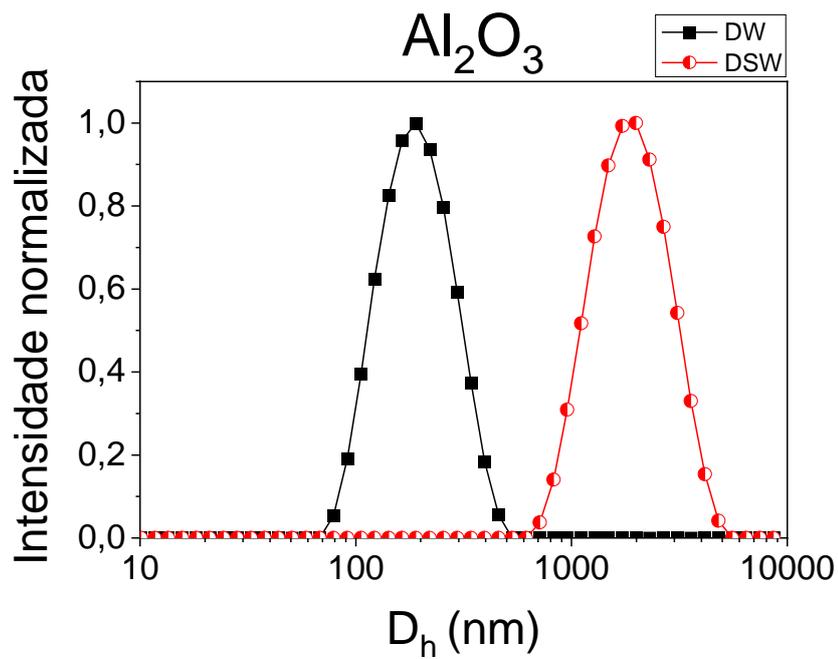


Figura 46. Diâmetros hidrodinâmicos da nanopartícula de Al₂O₃ em água DW e na salmoura DSW. (Dispersões em pH 5 e 25 °C).

Para a sílica, é possível observar que as populações obtidas pelo DLS estão praticamente sobrepostas, o que sugere que o efeito da salmoura não é significativo. Na

Tabela 10 é possível confirmar os valores de D_H médios, sendo observado apenas um pequeno aumento no tamanho da SiO_2 em DSW. Correlacionando com os grupos presentes nas superfícies das SiO_2 NPs, em pH 5 a SiO_2 está parcialmente negativa ($\zeta \sim -17$ mV), isto é, apresenta muitos sítios $-\text{OH}$ com alguns sítios $-\text{O}^-$. Isto indica que as interações predominantes entre NPs (SiO_2 - SiO_2) neste pH são por ligações de hidrogênio $\text{OH}-\text{OH}$, como representado na **Figura 47**. Desse modo, é justificável que a neutralização de alguns sítios negativos da SiO_2 não tenha um efeito tão pronunciado na agregação.

Tabela 10. Diâmetros hidrodinâmicos médios das dispersões de NPs de SiO_2 e Al_2O_3 em água (DW) e em salmoura (DSW).

	DW	DSW
SiO_2	246 ± 20 nm	333 ± 4 nm
Al_2O_3	204 ± 10 nm	2516 ± 59 nm

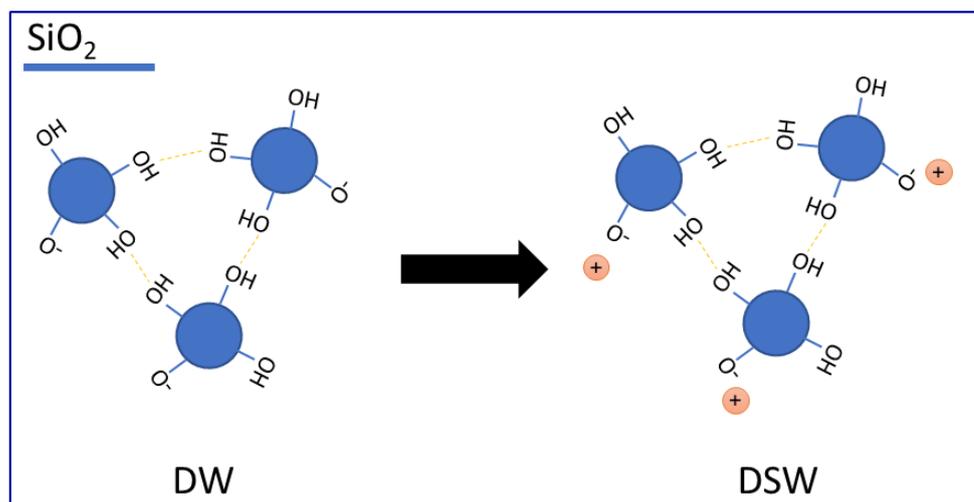


Figura 47. Representação dos tamanhos de agregados da SiO_2 em água (DW) e em salmoura (DSW) em pH 5.

Por outro lado, o efeito da salmoura na Al_2O_3 NPs foi bem expressivo. O tamanho do agregado da Al_2O_3 NPs aumenta cerca de dez vezes em DSW (

Tabela 10). Isso indica que os íons presentes na DSW promovem agregação da Al_2O_3 NPs em pH 5. Pelo potencial zeta neste pH ($\zeta \sim +35$ mV), a Al_2O_3 NPs é carregada positivamente (**Figura 43**), logo, os íons da DSW que poderiam promover esse aumento na agregação são os negativos. Adicionalmente, foi reportado na literatura que o SO_4^{2-} pode interagir com os grupos de superfície positivos da alumina. Dessa forma, esses íons poderiam interligar as Al_2O_3 NPs e promover um aumento expressivo no tamanho hidrodinâmico (**Figura 48**) (ROMERO, JELDRES, *et al.*, 2018).

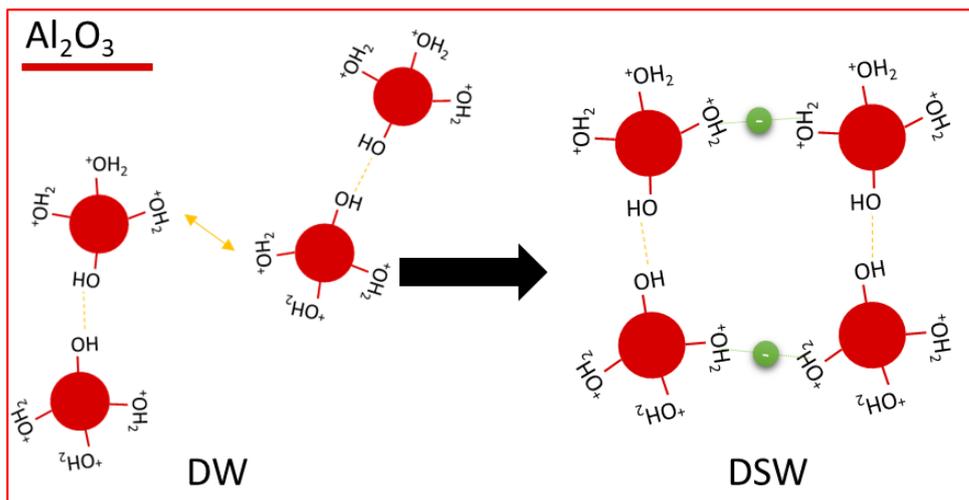


Figura 48. Representação dos tamanhos de agregados da Al_2O_3 em água (DW) e em salmoura (DSW) em pH 5.

5.3

Efeito da salinidade no comportamento dos surfactantes em solução

Como mencionado, os íons alteram a disposição de surfactantes no bulk, alterando a CMC, excesso de concentração de surfactante (Γ), a área média por molécula de surfactante na interface (A_m) e tensão superficial mínima atingida por cada surfactante (γ_{min}). Dessa forma, esses parâmetros foram determinados para os surfactantes em DSW e os valores obtidos podem ser vistos na **Tabela 11**.

Tabela 11. Propriedades dos surfactantes em DSW: CMC , A_m , Γ , γ_{min} , θ_{CMC} e pC_{20} .

Surfactante	CMC_{DSW} (%/m/m)	A_m (Å ² molec ⁻¹)	Γ (mol m ⁻²)	γ_{min} (N m ⁻²)	θ_{CMC} (%)	pC_{20}
SDS	0,01	38,7	$4,29 \times 10^{-6}$	31,3	100	3,1
DTAB	0,05	37,4	$4,44 \times 10^{-6}$	38,1	100	2,0
CAPB	0,002	25,4	$6,54 \times 10^{-6}$	35,3	100	3,4

De fato, as CMCs dos surfactantes são significativamente reduzidas na presença da salmoura DSW. Essa redução nas CMCs garante que a concentração de surfactante utilizada nos experimentos com DSW (0,1 %/m/m) supere a CMC de todos os surfactantes e, conseqüentemente, a máxima cobertura crítica de superfície seja atingida ($\theta_{CMC} = 100$).

Comparando o efeito da DSW na CMC dos três surfactantes, foi possível notar que o efeito para os surfactantes aniônico e catiônico foi mais pronunciado. Enquanto a CMC do CAPB foi reduzida em 33% (de 0,003 % m/m para 0,002 % m/m), as CMCs do DTAB e do SDS foram reduzidas em, respectivamente, 89% e 96%. Esse resultado reforça o maior efeito dos eletrólitos no comportamento dos surfactantes em solução e na CMC para surfactantes aniônicos e catiônicos em comparação a surfactantes zwitteriônicos (ROSEN, KUNJAPPU, 2012). A repulsão eletrostática entre os grupos de cabeça dos surfactantes aniônicos e catiônicos são enfraquecidas na presença de contra-íons permitindo a aproximação das moléculas na interface. No entanto, para os surfactantes zwitteriônicos, ambas as forças de repulsão e atração eletrostática estão presentes e o arranjo das moléculas dos surfactantes nas micelas e nas superfícies é dado por um equilíbrio entre elas. Dessa forma, os eletrólitos enfraquecem tanto as forças de repulsão quanto as de atração, levando a uma alteração no equilíbrio menor que no caso dos outros surfactantes (KAMENKA, CHEVALIER, *et al.*, 1995, KESHAVARZI, MAHMOUDVAND, *et al.*, 2020, ROSEN, KUNJAPPU, 2012).

5.4

Estabilidade em bulk das dispersões de nanopartículas em meios salinos com surfactantes.

As combinações surfactante/NP (ambos à 0,1 %m/m) em DSW foram previamente submetidas à saturação de CO₂ para considerar o efeito do pH e as respectivas estabilidades em bulk foram visualmente avaliadas em um intervalo de 24 h. Essa avaliação é importante para eliminar a possibilidade de precipitação de surfactantes e sedimentação de NPs, uma vez que ambos os mecanismos são desfavoráveis para o processo de formação de espuma, pois além dos componentes não atuarem mais nas interfaces, precipitados podem ser um problema em meios porosos.

Com a **Figura 49** é possível observar que todas as combinações surfactante/NP foram macroscopicamente estáveis no intervalo observado. Não foram identificados corpos de fundo nos *vials* nem sinais de segregações. A maior opacidade das dispersões com Al₂O₃ NPs se deve ao maior índice de refração desse material, o que causa um espalhamento de luz mais intenso (WYPYCH, 2016). Logo, foi possível afirmar que todas as combinações surfactante/NP desse estudo foram estáveis nas condições impostas de pH e salinidade.

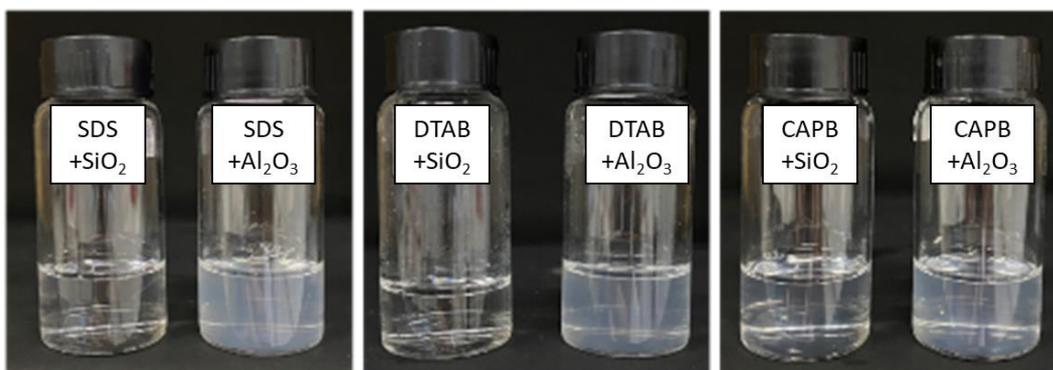


Figura 49. Estabilidade em bulk das dispersões de SiO₂ NPs e Al₂O₃ NPs com os diferentes surfactantes na salmoura DSW, pH 5 e em temperatura ambiente (~25 °C).

Adicionalmente, os sistemas foram submetidos ao aumento de temperatura, até 80 °C, uma vez que o processo de aumentar a temperatura acelera o movimento browniano das NPs na dispersão. O movimento acelerado aumenta a probabilidade de colisão entre diferentes

NPs e, conseqüentemente a precipitação das NPs (YU, CHEN, *et al.*, 2017).

Ao comparar as **Figura 49** e **Figura 50** não foi observado mudanças. Desse modo, macroscopicamente, não foi possível identificar potenciais problemas na utilização das combinações de NPs e surfactantes em meios com pH baixo, presença de sais em alta concentração e até mesmo em temperatura de até 80 °C, o que viabilizaria a utilização dessas amostras nas indústrias de petróleo.

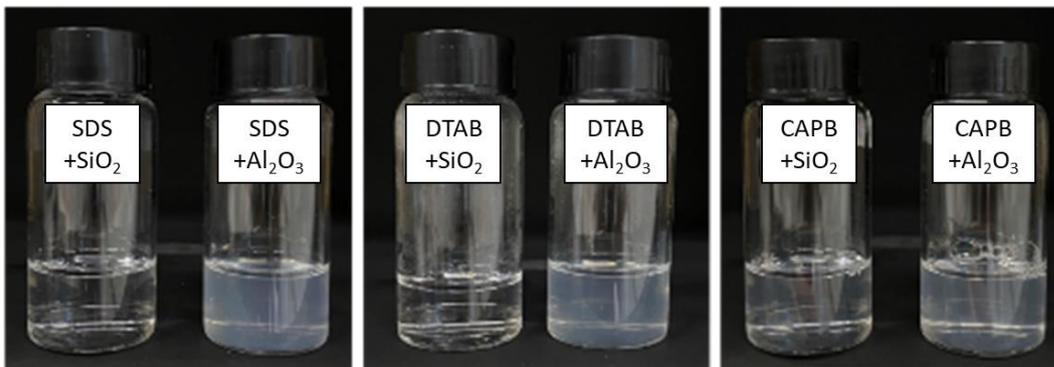


Figura 50. Estabilidade em bulk das dispersões de SiO_2 NPs e Al_2O_3 NPs com os diferentes surfactantes na salmoura DSW, pH 5 e 80 °C.

5.5

Formação de espumas de CO_2 com surfactantes catiônico, aniônico e zwitteriônico em salmoura DSW

A fim de obter os perfis de decaimento das espumas e assim comparar os surfactantes em termos das contribuições para retardar os mecanismos de desestabilização das espumas, o DFA foi utilizado para produzir as espumas de CO_2 em DSW com os surfactantes SDS, DTAB e CAPB. Neste método a espumabilidade foi avaliada por meio do fator de formação de espuma (FF), que exprime o volume de gás necessário para a espuma atingir a altura determinada. Já a estabilidade da espuma foi dada através do tempo que a coluna de espuma demora para reduzir a sua altura a metade, tempo de meia-vida ($t_{1/2}$).

Dessa forma, o comportamento da espuma de CO_2 em DSW contendo apenas surfactantes foi analisado considerando as propriedades interfaciais do surfactante. Os perfis de decaimento da espuma foram muito semelhantes para os surfactantes SDS e CAPB, coerente com o observado

no teste de Bikerman. Adicionalmente, ambos apresentaram espumas mais estáveis que o surfactante catiônico de mesmo comprimento de cadeia, DTAB (**Figura 51**), que apresentou um decaimento com alta inclinação nos tempos iniciais do experimento. Esse pior desempenho do DTAB em estabilizar espumas também está de acordo com os testes de garrafa realizados no capítulo 4 e com o que tem sido relatado na literatura para espumas de nitrogênio (PETKOVA, TCHOLAKOVA, *et al.*, 2020, WANG, Ce, FANG, *et al.*, 2016).

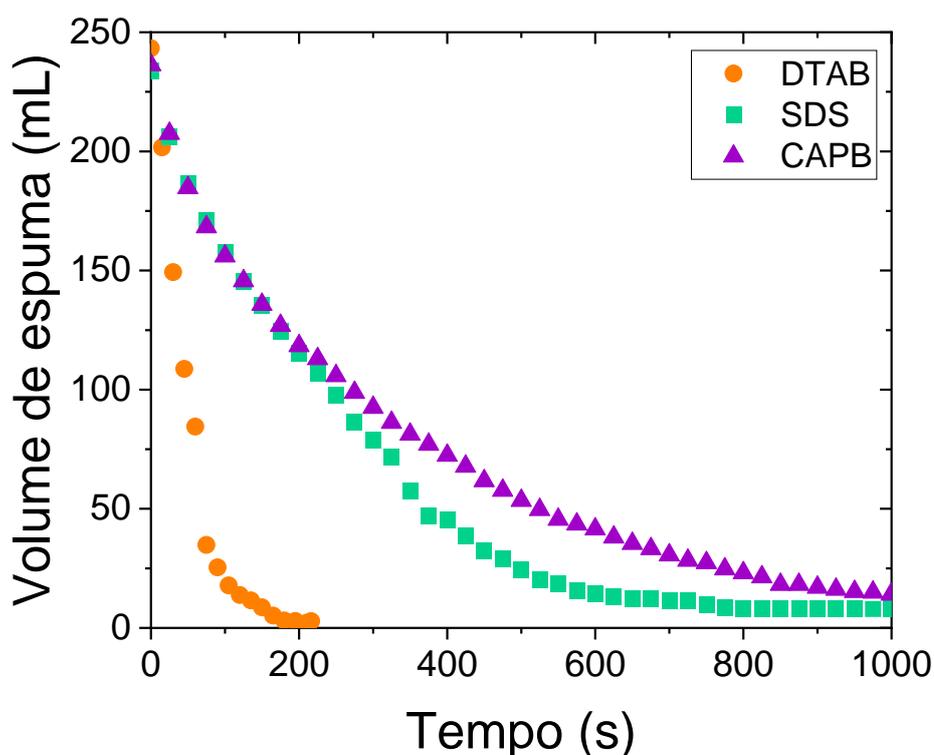


Figura 51. Perfis de decaimento de espuma de CO_2 em DSW contendo apenas surfactante (0,1%*m/m*) a 25 °C. (Desvio padrão: altura da espuma < 5 mL).

Para a espumabilidade (*FF*), a natureza da cabeça iônica não teve efeito significativo (**Tabela 12**), o que pode ser explicado pela tensão superficial crítica mínima (γ_{min}), que ficou na faixa de 30 – 40 mN m^{-1} para todos os surfactantes. Essa redução na tensão superficial foi suficiente para criar novas interfaces na geração das bolhas.

Tabela 12. Propriedades das espumas de CO₂ em DSW em termos do fator de formação de espuma (*FF*) e o tempo de meia-vida da espuma (*t*_{1/2}).

Surfactante	<i>FF</i>	<i>t</i> _{1/2} (s)
DTAB	0,51	39
SDS	0,55	196
CAPB	0,56	201

A avaliação dos tempos de meia-vida (*t*_{1/2}) mostrou que as diferenças observadas na estabilidade da espuma não puderam ser diretamente correlacionadas com a *CMC* dos surfactantes em DSW (**Tabela 11**). A *CMC* do surfactante zwitteriônico foi uma ordem de grandeza menor do que a dos surfactantes aniônicos e catiônicos (**Tabela 11**). No entanto, o *t*_{1/2} do CAPB foi muito semelhante ao do SDS, enquanto a espuma DTAB apresentou um tempo muito menor. Uma análise semelhante usando a *A_m* indicou que os filmes interfaciais formados pelos surfactantes aniônicos e catiônicos na interface gás/água apresentaram empacotamento semelhante, logo também não seria o parâmetro determinante (**Tabela 11**). Uma melhor correlação entre parâmetro interfacial e estabilidade de espuma foi observada com o parâmetro *pC*₂₀, que está relacionado à mudança de energia livre envolvida na adsorção do surfactante na interface (ROSEN, KUNJAPPU, 2012). Tanto o CAPB quanto o SDS apresentaram valores de *pC*₂₀ semelhantes e maiores que o de DTAB, indicando que esses surfactantes são mais eficientes em adsorver na interface, refletindo na maior estabilidade de suas espumas ao longo do tempo. Quanto maior o valor de *pC*₂₀, maior o módulo de ΔG^0 para transferir uma molécula de surfactante do bulk para a interface, sendo um processo termodinamicamente favorecido. Portanto, esse aumento da eficiência de adsorção do surfactante na interface gás/água promoveu a estabilização via efeito Marangoni (WANG, Liguang, YOON, 2008), que proporciona um aumento na elasticidade das bolhas.

5.6

Efeito das NPs de SiO₂ e Al₂O₃ na estabilidade da espuma de CO₂ em DSW

O efeito das SiO₂ NPs e Al₂O₃ NPs na formação e estabilização de espumas de CO₂ em DSW foi avaliado para os diferentes surfactantes. Primeiramente, o efeito da concentração de NPs na estabilidade das espumas foi estudado a partir da combinação de quatro concentrações (0,01, 0,1, 0,5 e 1,0 %m/m) de SiO₂ e Al₂O₃ NPs com o surfactante SDS. O SDS foi escolhido para a avaliação inicial por ser o surfactante mais referenciado na literatura em aplicações de espuma. O método da garrafa foi empregado inicialmente para uma avaliação mais qualitativa com o foco em alterações na textura da espuma e indícios de coalescência e drenagem. Em seguida uma abordagem mais quantitativa, sensível e precisa foi realizada através do método do DFA.

5.6.1

Efeito da concentração das NPs de SiO₂ e Al₂O₃ na estabilidade da espuma de SDS.

As espumas formadas pelo teste de garrafa com o surfactante SDS e diferentes concentrações de SiO₂ podem ser vistas na **Figura 52**. A partir da avaliação visual das espumas no tempo inicial (0 s) não foi possível identificar mudanças na coluna de espuma formada em termos de altura, textura e quantidade de líquido incorporado com a adição das diferentes concentrações de SiO₂. Com a passagem do tempo, todas as espumas se comportaram de forma similar, sendo possível observar sinais de desestabilização pela aparência mais seca das espumas em 300s. Dessa forma, a presença da SiO₂ NPs não alterou a estabilidade da espuma de SDS a ponto de ser notada uma diferença expressiva nas alturas das espumas e volume de líquidos drenados em 300 s em nenhuma concentração. Sendo assim, ao menos nesse método de formação de espuma envolvendo incorporação de ar por agitação, a SiO₂ NPs não proporcionou estabilização adicional ao surfactante SDS em DSW e pH 5.

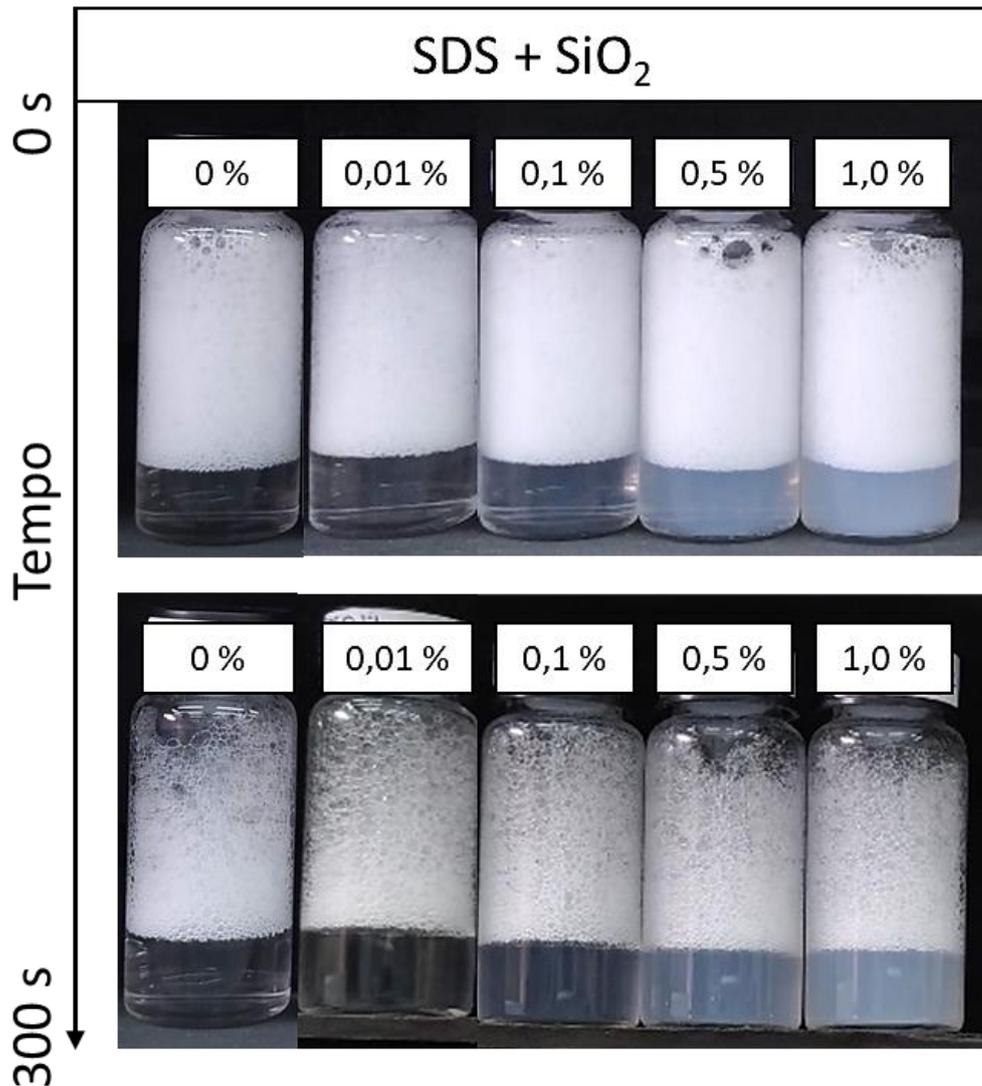


Figura 52. Teste de garrafa das combinações do surfactante aniônico SDS com diferentes concentrações de SiO_2 em pH 5 e DSW.

Por outro lado, ao avaliar as espumas formadas com a Al_2O_3 , é possível observar diferenças tanto com relação as concentrações de NPs quanto na estabilidade das espumas do tempo (**Figura 53**). Enquanto a espuma formada apenas com o SDS se torna mais seca com a passagem de 300 s, as espumas com a Al_2O_3 permaneceram visualmente inalteradas. Um aumento na viscosidade das dispersões também foi observado, especialmente para as concentrações mais altas de NP (0,5 e 1,0 %m/m), o que justifica as menores alturas de coluna de espuma formada nesses sistemas. Adicionalmente, foi possível notar que o volume de líquido abaixo da coluna de espuma com 1,0 %m/m de Al_2O_3 é inferior aos volumes de

líquido com o surfactante na ausência de NPs e nas concentrações mais baixas, especialmente 0,01 e 0,1 %m/m. Isto sugere que mais líquido foi incorporado a espuma de SDS/1,0 %m/m Al_2O_3 , visto que o volume de formulação antes da formação da espuma é o mesmo para todos os frascos. Dessa forma, a Al_2O_3 NPs mostrou potencial para estabilização de espumas com o surfactante aniônico SDS em DSW e pH 5.

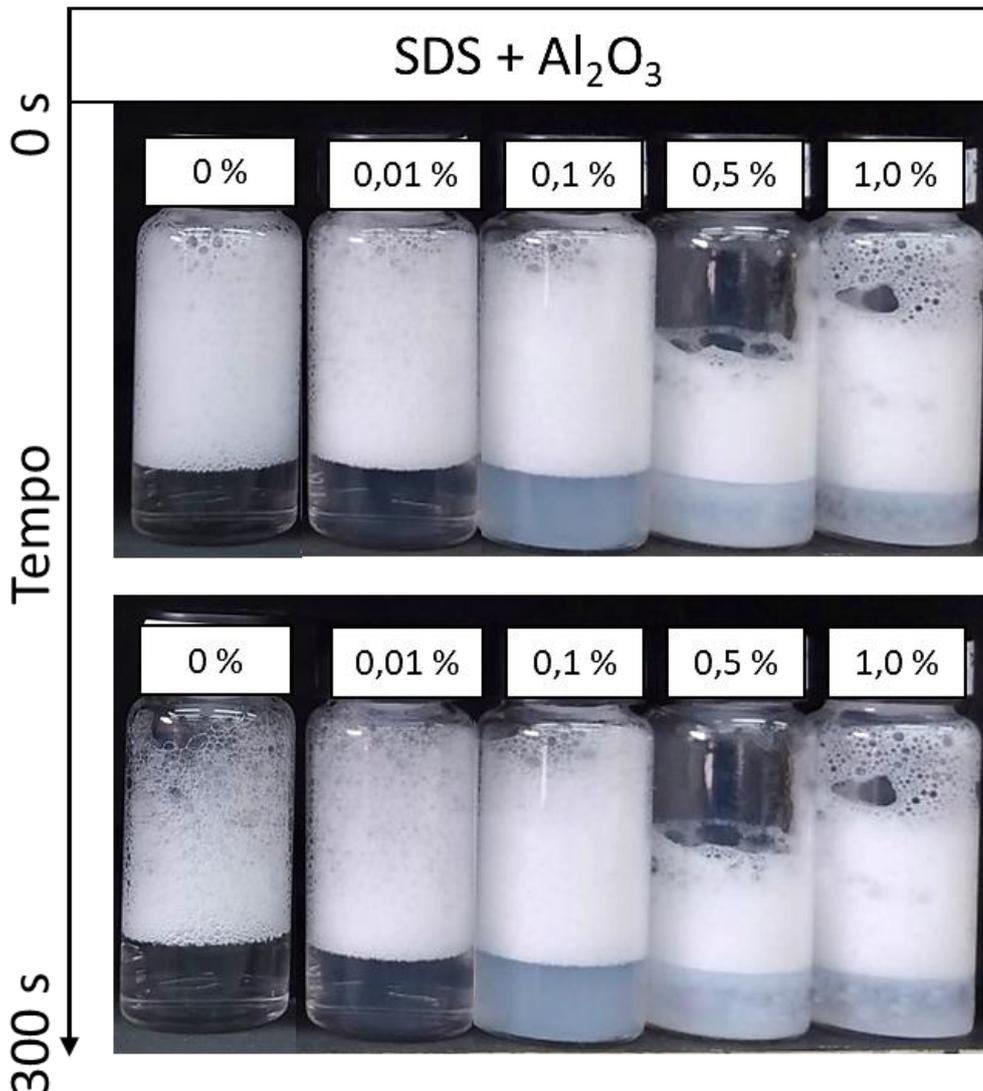


Figura 53. Teste de garrafa das combinações do surfactante aniônico SDS com diferentes concentrações de Al_2O_3 em pH 5 e DSW.

Os mesmos sistemas foram avaliados com o equipamento DFA, que permitiu acompanhar o decaimento dos volumes das espumas e traçar o perfil com um maior número de pontos. Com respeito à concentração, os

resultados mostraram que concentrações de NPs menores que 0,5 %m/m não afetaram significativamente a estabilidade da espuma (**Figura 54** e **Figura 55**). Isso indica que, ao menos para este tipo de teste, as NPs não são capazes de aumentar notavelmente a estabilização de espumas de CO₂ em DSW em baixas concentrações. Assim, é necessária uma concentração mínima de NPs (0,5 %m/m) para que algum efeito na espuma de CO₂ seja notado. Isso pode estar relacionado à dificuldade de controle das espumas formadas pelo CO₂, dada a alta mobilidade e solubilidade do gás que torna o *coarsening* extremamente intenso na espuma (AARRA, SKAUGE, *et al.*, 2014, SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOT, 2007). Consequentemente, é provável que o efeito das NPs em concentrações mais baixas não seja suficiente para ter um impacto significativo na estabilidade.

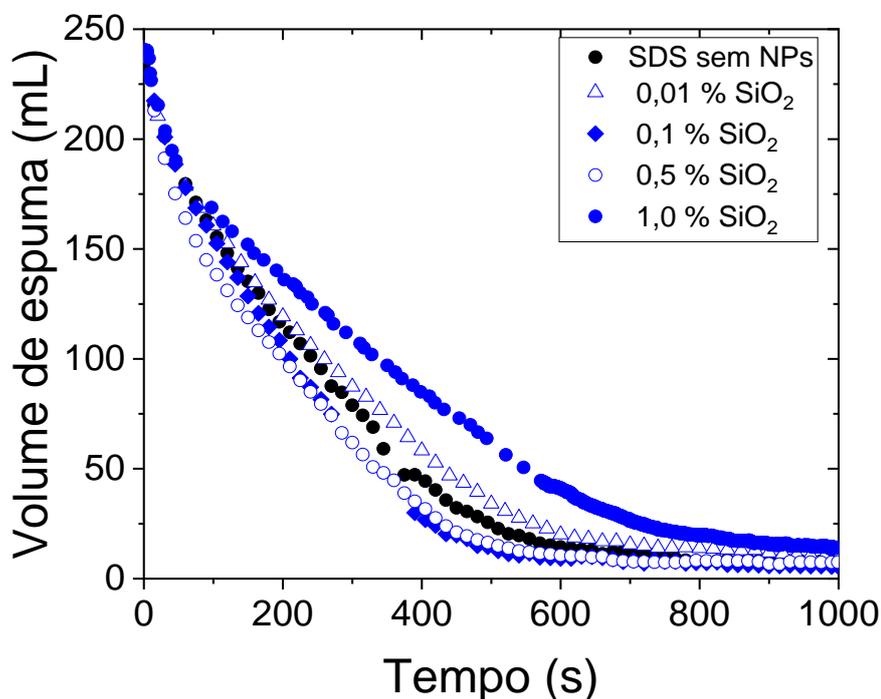


Figura 54. Perfis de decaimento de espuma de CO₂ em DSW com o surfactante aniônico SDS (0,1% m/m) combinado com diferentes concentrações de SiO₂ NPs a 25 °C. (Desvio padrão: altura da espuma < 5 mL).

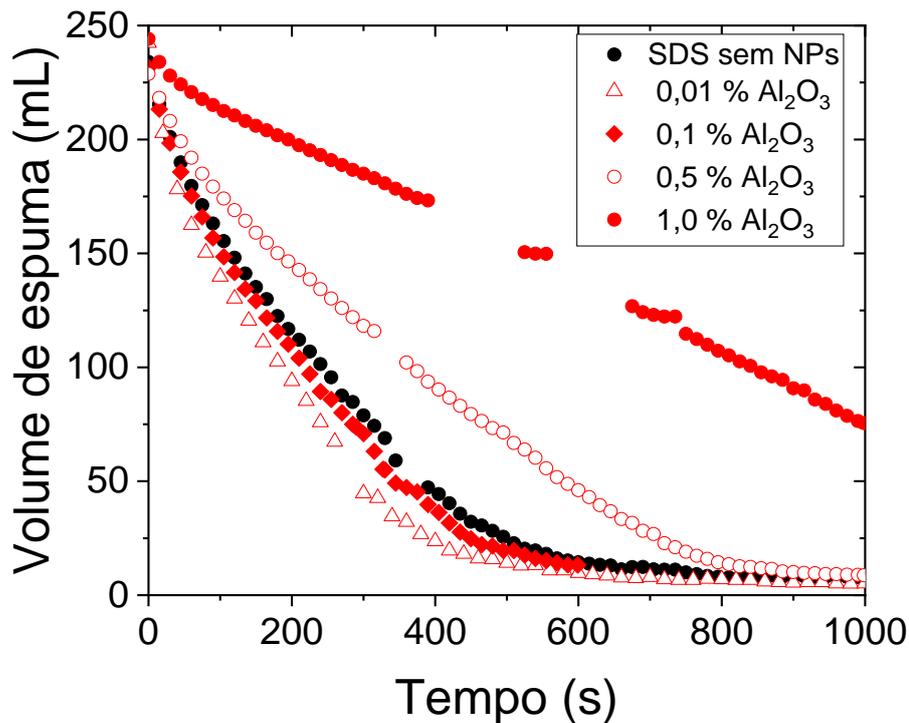


Figura 55. Perfis de decaimento de espuma de CO_2 em DSW com o surfactante aniônico SDS ($0,1\%m/m$) combinado com diferentes concentrações de Al_2O_3 NPs a 25°C . (Desvio padrão: altura da espuma < 5 mL).

Similar ao teste de garrafa, no DFA os efeitos das Al_2O_3 NPs foram mais expressivos que os da SiO_2 , o que valida a utilização dos testes rápidos de garrafa para a avaliação inicial das tendências, apesar da diferença na composição do gás (N_2 , teste de garrafa e CO_2 , DFA). Além disso, com os perfis de decaimento de espuma obtidos no DFA, informações adicionais podem ser obtidas avaliando as diferentes regiões das curvas e as respectivas inclinações. Uma vez que, nos tempos iniciais, a drenagem é o mecanismo dominante de desestabilização de espuma, para a SiO_2 NPs, a drenagem foi semelhante (mesmas inclinações das curvas) para todas as concentrações avaliadas com o SDS ($t < 100\text{ s}$). Em contraste, os perfis de decaimento de espuma com Al_2O_3 NPs ($0,5\%m/m$ e $1,0\%m/m$), nos tempos iniciais, apresentaram menores inclinações que o perfil do surfactante SDS sem NPs, indicando o efeito das Al_2O_3 NPs na redução da drenagem da espuma de CO_2 com SDS. Esse efeito das Al_2O_3 NPs ($0,5\%m/m$ e $1,0\%m/m$), se amplia aos demais tempos do

experimento, indicando que o *coarsening* e a coalescência também foram retardados nas espumas de CO₂ em DSW combinando Al₂O₃ NPs e SDS.

Desta forma, o teste preliminar com o SDS deixou claro que, além da concentração, a estabilização da espuma de determinado surfactante está vinculada ao tipo de NPs, o que sugere que as interações surfactante/NPs possuem papel importante na espuma.

5.6.2

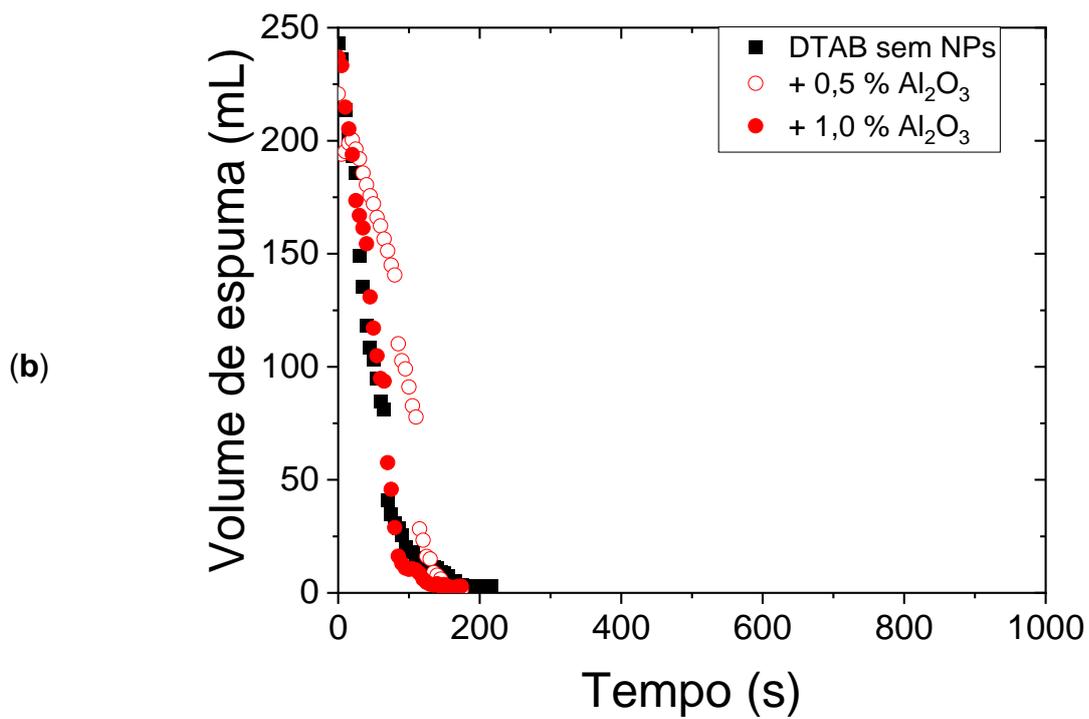
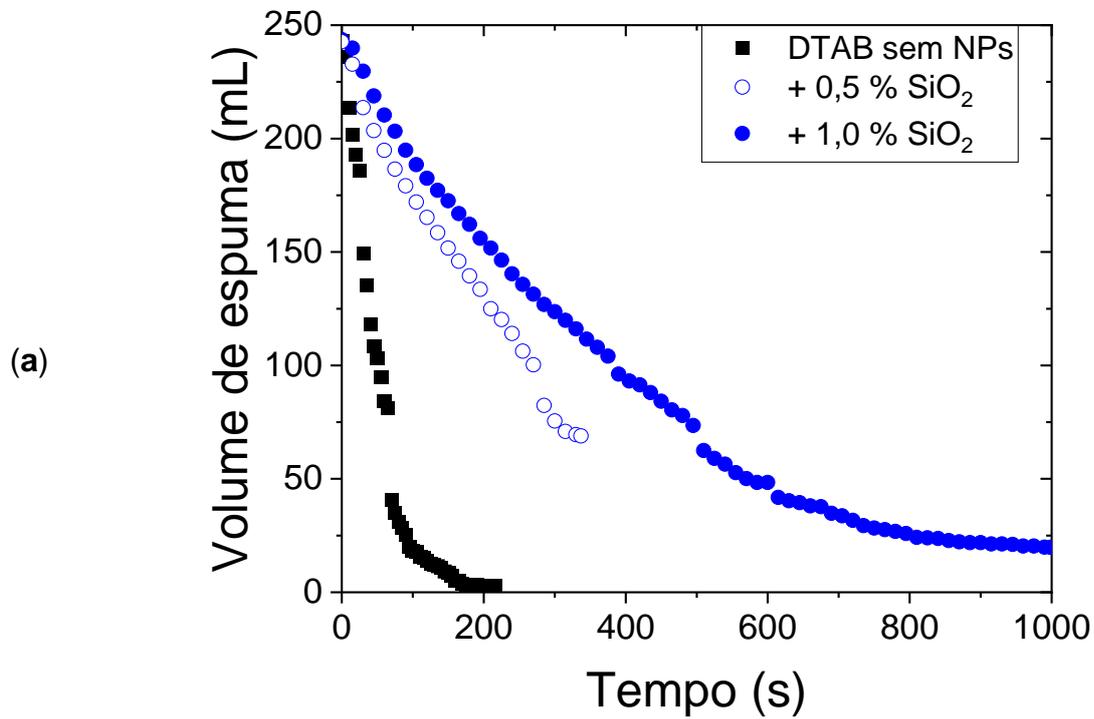
Influência das cargas das NPs combinadas com diferentes tipos de surfactantes na estabilidade da espuma

Após a avaliação preliminar das concentrações de NPs com o SDS, as NPs de SiO₂ e Al₂O₃, nas concentrações maiores (0,5 %m/m e 1,0 %m/m), foram combinadas com os demais surfactantes, DTAB e CAPB (0,1 %m/m).

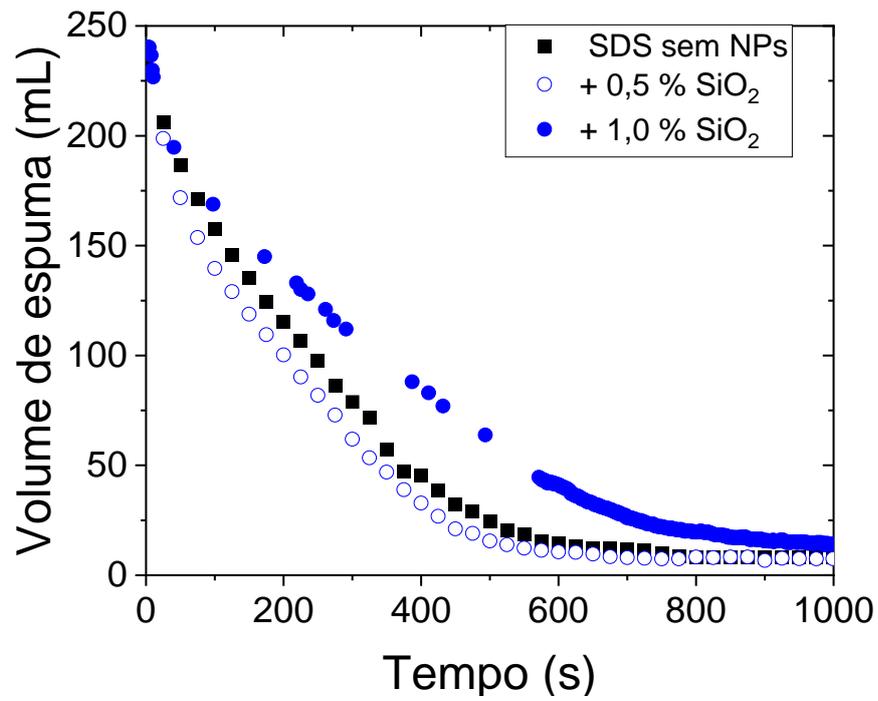
Comparando o comportamento das espumas foi possível avaliar a influência das cargas superficiais das NPs na estabilidade da espuma de CO₂ com formulações contendo misturas surfactante/NP. Como mencionado, a fase aquosa neste tipo de espuma é caracterizada por um pH próximo de 5. Logo, é esperado que as cargas superficiais das NPs de SiO₂ e Al₂O₃ sejam negativas e positivas, respectivamente. Isto permite que ambos os tipos de NPs apresentem interações eletrostáticas atrativas ou repulsivas de acordo com o grupo da cabeça do surfactante.

Os resultados indicaram a expressiva melhora na estabilidade da espuma de CO₂ para os sistemas com grupos de cargas opostas, DTAB/SiO₂ e SDS/Al₂O₃ (**Figura 56a** e **Figura 56d**). Embora haja relatos de combinações surfactante/NP com cargas semelhantes contribuindo para reduzir a destruição da espuma (VATANPARAST, SAMIEE, *et al.*, 2017, ZARGARTALEBI, KHARRAT, *et al.*, 2015, ZHAO, TORABI, *et al.*, 2021), a atração eletrostática entre componentes de cargas opostas se mostra dominante em promover a estabilização (YEKEEN, PADMANABHAN, *et al.*, 2019). No presente estudo, um ligeiro aumento na estabilidade da espuma foi observado para o sistema SDS/SiO₂ (1,0 %m/m), onde o surfactante e a NP apresentam cargas negativas (**Figura 56c**). Uma possível explicação deste comportamento está relacionada a interações hidrofóbicas fracas entre as cadeias de hidrocarbonetos do

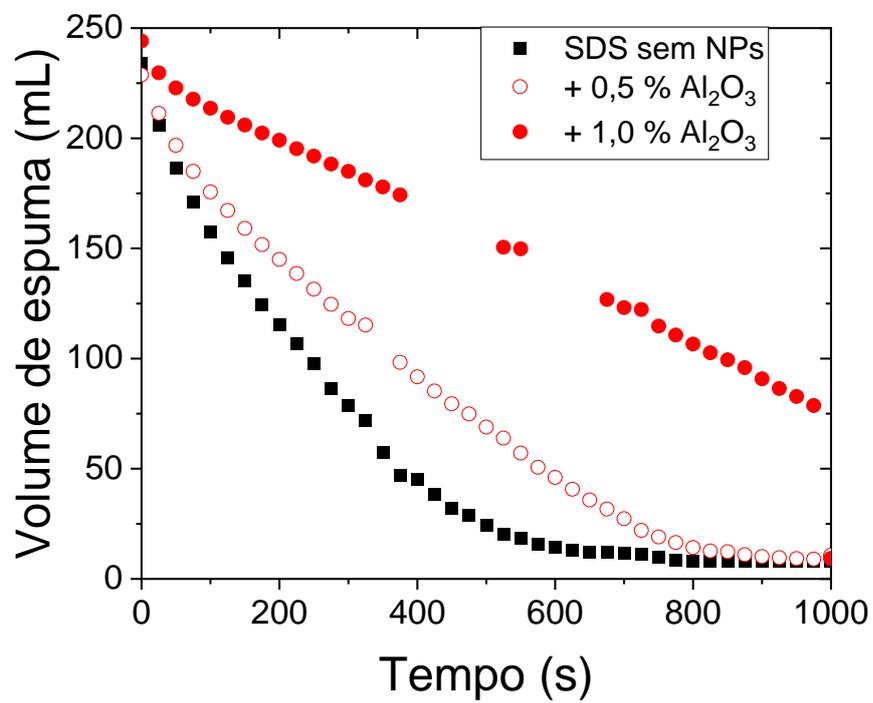
surfactante e os grupos de superfície das SiO₂ NPs e ligações de hidrogênio entre os sítios –OH da NPs e a parte polar do surfactante (MUHAMAD, MIMI SULIZA; SALIM, MOHD RAZMAN; LAU, 2015, WANG, Wei, GU, *et al.*, 2005).



(c)



(d)



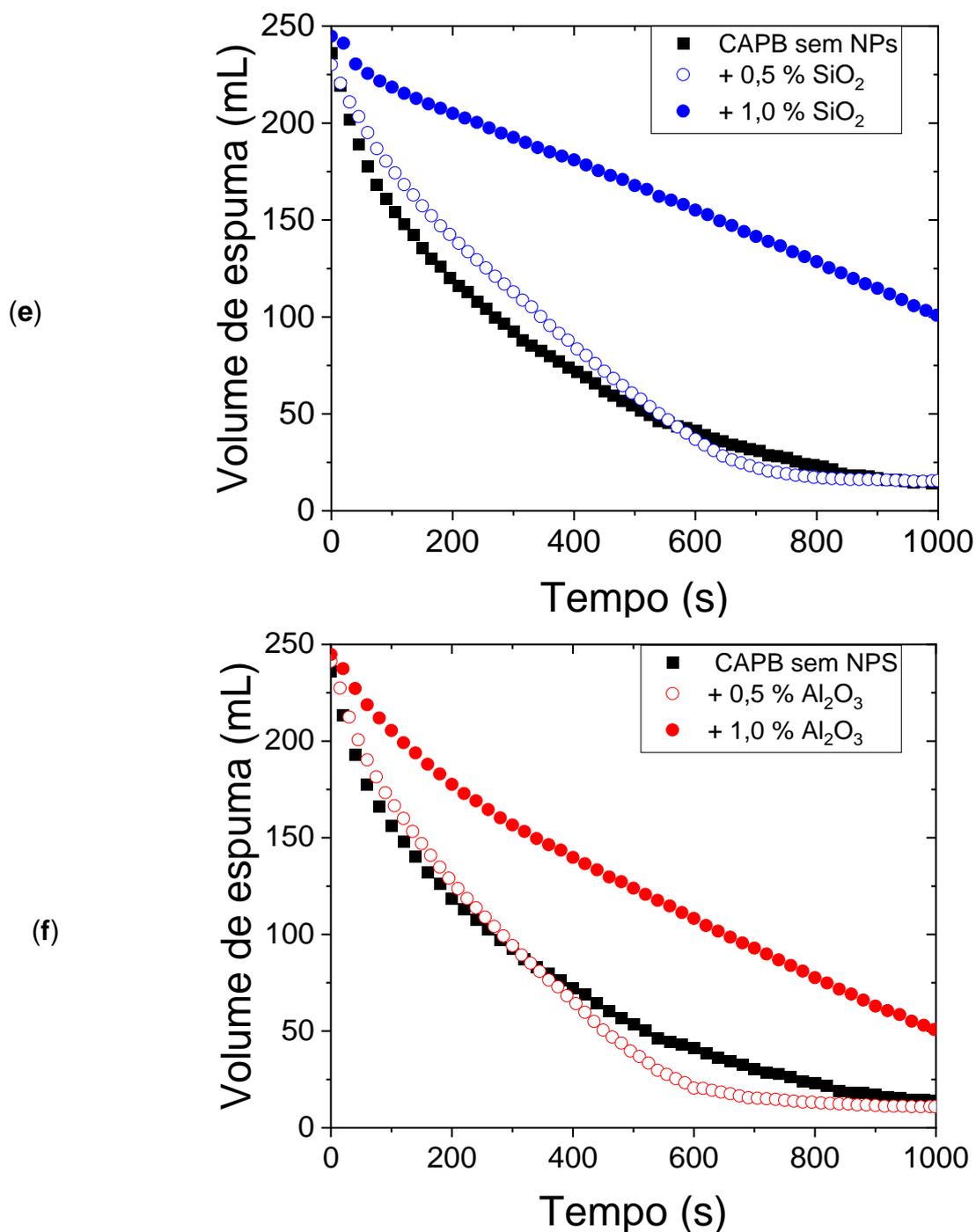


Figura 56. Perfis de decaimento da espuma de CO_2 formada para 0,1% m/m de DTAB (a e b), SDS (c e d) e CAPB (e e f), na ausência e presença de NPs (0,5 e 1,0 % m/m , DSW, e 25°C). (Desvio padrão: volume de espuma < 5 mL).

Esses resultados concordam parcialmente com os relatados por Yekeen et al. (2017c), que também observou aumento na estabilidade de espumas de CO_2 contendo SDS com um aumento nas concentrações de

SiO₂ e Al₂O₃ NPs até 1,0% m/m. No entanto, o estudo de Yekeen et al. não detectou diferenças entre os efeitos das NPs de SiO₂ e Al₂O₃ na estabilização de espumas de CO₂ contendo SDS.

Em sistemas de cargas opostas, não houve uma relação linear entre o aumento da estabilidade da espuma de CO₂ com a concentração de NP, na faixa estudada. As espumas formadas com o surfactante catiônico exibiram um aumento expressivo na estabilidade na presença de SiO₂ NPs em 0,5 %m/m, e ao dobrar a concentração de NPs para 1,0 %m/m, apenas um aumento discreto foi observado. Por outro lado, o maior incremento na estabilidade da espuma com surfactante aniônico foi obtido com 1,0 %m/m de Al₂O₃ NPs, enquanto com 0,5 %m/m o aumento foi mais discreto. Isto sugere que o efeito da adição de NPs nesses sistemas também depende das propriedades espumantes do surfactante. Neste último sistema, uma maior concentração de NP foi necessária para uma melhora significativa, uma vez que o SDS consegue formar espumas consideráveis na ausência de NP (**Figura 56d**). Em contraste, sistemas contendo surfactantes como o DTAB, que é um espumante mais fraco, podem se beneficiar de concentrações mais baixas de NP. Entretanto, a estabilidade da espuma de CO₂ do sistema SDS/Al₂O₃ a 1,0 %m/m de concentração de NPs foi significativamente maior do que a de DTAB/SiO₂ (**Figura 56a** e **Figura 56d**), o que indica que, a partir de um certo ponto, as NPs não conseguem superar as limitações das propriedades espumantes dos surfactantes.

Essa hipótese foi confirmada pelo comportamento observado nas espumas de CO₂ formuladas com o surfactante zwitteriônico que, como o SDS, é um bom agente espumante. Com o CAPB uma melhora na estabilidade da espuma foi obtida na presença de ambas as NPs, mas apenas na concentração mais alta (**Figura 56e** e **Figura 56f**). A presença de ambas as cargas na molécula de surfactante no pH de trabalho da fase aquosa (ponto isoelétrico CAPB ~ 4) (MARČELJA, LU, *et al.*, 2018, OUVENEY FERREIRA, CÂMARA DE ASSIS, *et al.*, 2022) permitiu interações surfactante/NP fortes e atrativas em ambos os sistemas, levando a uma melhor estabilização da espuma. No entanto, o efeito foi insignificante na concentração de 0,5 %m/m de NPs, confirmando que, para surfactantes com boas propriedades de espuma, são necessárias

concentrações mais altas de NPs para uma estabilização significativa da espuma de CO₂. Além disso, a necessidade de altas concentrações de NP na estabilização de espumas de CO₂ se deve à grande solubilidade do gás na fase aquosa, em contraste com os resultados relatados para espumas de N₂, nas quais foram necessárias concentrações mais baixas de NP (0,1 %m/m) (REZAEI, DERIKVAND, *et al.*, 2021).

5.6.3

Avaliação das propriedades dos sistemas surfactante/NPs relevantes para a estabilização da espuma

Para melhor compreensão do efeito das interações surfactante/NP na estabilidade da espuma de CO₂, as propriedades em bulk e interfaciais (viscosidade, potencial zeta, tamanho de partícula, tensão superficial, taxa de drenagem) das dispersões aquosas de NPs foram determinadas e discutidas em termos dos mecanismos de desestabilização da espuma. As dispersões foram avaliadas na concentração de 1,0 %m/m de NPs, visto que as diferenças mais significativas nas espumas foram obtidas nessa concentração.

5.6.3.1

Caracterização reológica

Para avaliar a influência das NPs no comportamento reológico das dispersões, os sistemas foram submetidos à diferentes taxas de cisalhamento (0,01 – 1000 s⁻¹), a fim de obter as curvas de fluxo para todas combinações surfactante/NPs em DSW e no pH 5. As soluções de surfactantes sem NPs, nessa concentração de estudo, se comportaram como fluidos newtonianos (**Figura 57**), semelhantes à salmoura aquosa, onde a viscosidade é constante para todas a taxa de cisalhamento varrida. Em contraste, todas as combinações surfactante/NP apresentaram comportamento não newtoniano, onde a viscosidade varia com a taxa de cisalhamento. Especificamente, as combinações exibiram comportamento de afinamento por cisalhamento; isto é, a viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento. Este comportamento é resultado de

rearranjos das NPs no bulk (alinhamentos ao fluxo) devido ao cisalhamento aplicado (ALADAG, HALELFADL, *et al.*, 2012).

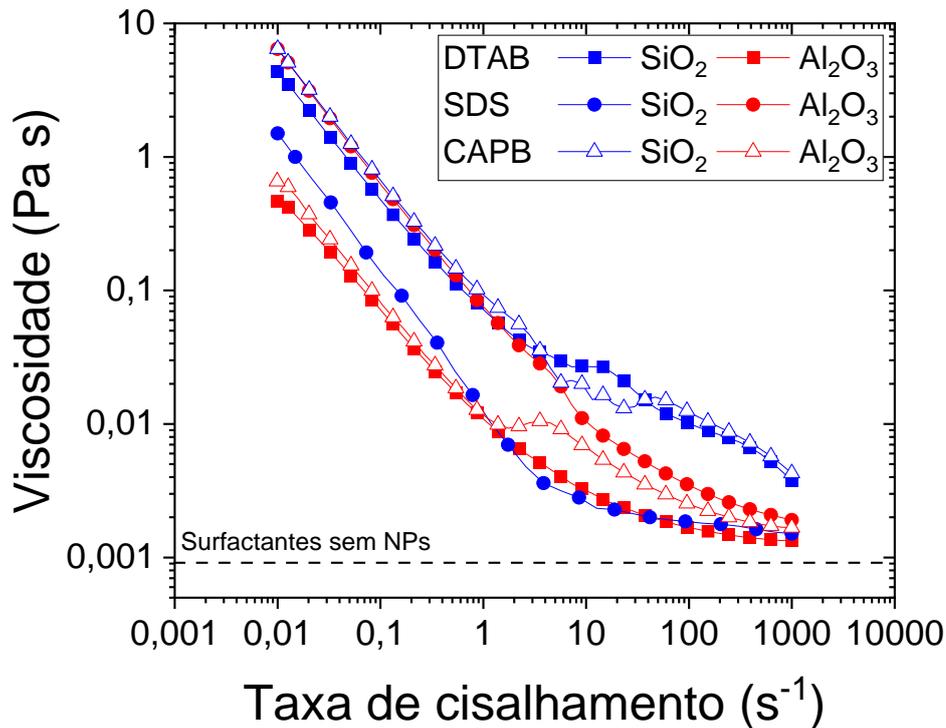


Figura 57. Curvas de fluxo de soluções contendo DTAB, SDS ou CAPB em DSW na presença de 1,0 % m/m de NPs.

Estudos anteriores do nosso grupo (ALVARENGA, GONÇALVES, *et al.*, 2022, CREATTO, ALVARENGA, *et al.*, 2021) e outros (DA, JIAN, *et al.*, 2018, WANG, Zengzi, REN, *et al.*, 2019, XUE, WORTHEN, *et al.*, 2016) mostraram a relevância de aumentar a viscosidade da fase aquosa para obter uma melhora significativa nas espumas de CO₂ em meio salino. A viscosidade de fluidos contendo NPs é conhecida por ser notavelmente maior do que a de soluções diluídas de surfactantes (MURSHED, ESTELLÉ, 2017). A **Figura 58** compara as viscosidades relativas (viscosidade surfactante/NP por viscosidade do surfactante sem NPs) dos sistemas a uma taxa de cisalhamento de 10 s⁻¹, que está próxima da faixa de taxa de cisalhamento observada em filmes de espuma (SAFOUANE, SAINT-JALMES, *et al.*, 2006). Como pode ser visto na figura, as maiores viscosidades para cada surfactante correspondem aos sistemas contendo NPs com cargas opostas, incluindo as duas formulações de CAPB.

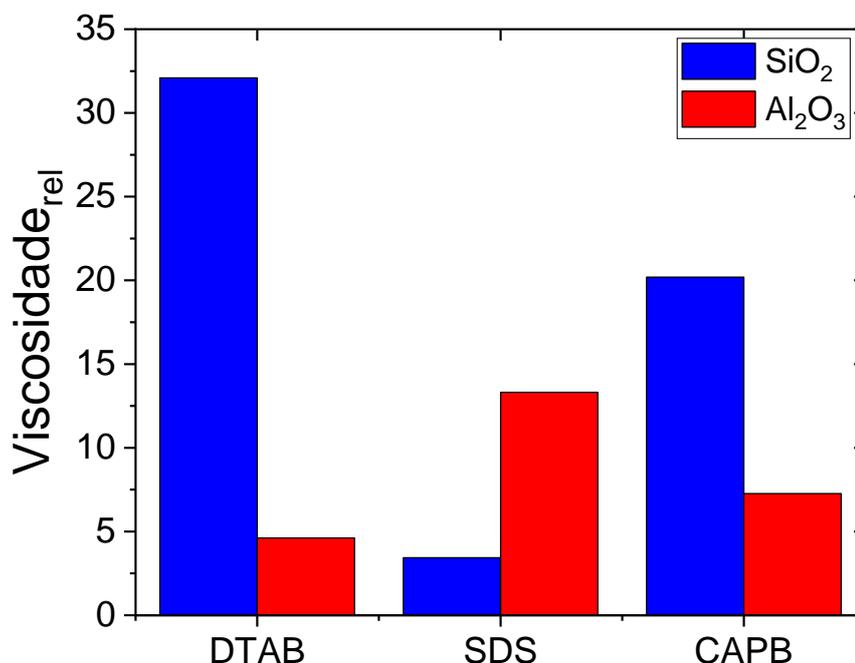


Figura 58. Viscosidades relativas das soluções contendo DTAB, SDS ou CAPB em DSW na presença de 1,0 % m/m de NPs em uma taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} .

Comparando com o efeito na espuma, as combinações com maiores incrementos de viscosidade são as que apresentam maiores tempos de meia-vida da espuma ($t_{1/2}$, **Tabela 13**), ou seja, as espumas mais estáveis. No entanto, os valores de viscosidades e tempos de meia-vida das combinações não foram linearmente relacionados: DTAB/SiO₂ apresentou o maior valor de viscosidade enquanto CAPB/SiO₂ apresentou o maior valor de $t_{1/2}$ de espuma (846 s). Uma melhor correspondência foi encontrada considerando a meia-vida relativa da espuma ($t_{1/2}^{rel}$, **Tabela 13**), ou seja, a melhora na estabilidade da espuma com NPs em relação à espuma apenas com surfactante. O parâmetro $t_{1/2}^{rel}$ mostra o impacto direto do aumento da viscosidade devido à presença de NPs na diminuição do decaimento da espuma de CO₂ uma vez que todos os sistemas de carga oposta seguiram a mesma ordem: DTAB/SiO₂ > CAPB/SiO₂ > SDS/Al₂O₃ > CAPB /Al₂O₃. Este comportamento confirma a importância da viscosidade da fase aquosa na estabilidade da espuma de CO₂, que pode compensar as fracas propriedades espumantes de surfactantes como o DTAB.

Tabela 13. Meia-vida ($t_{1/2}$) e meia-vida relativa ($t_{1/2}^{rel}$) de espumas de CO₂ contendo surfactantes e NPs (1,0 % m/m) em DSW.

Surfactante/ NP	DTAB			SDS			CAPB		
	Sem NP	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Sem NP	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Sem NP	SiO ₂	Al ₂ O ₃
$t_{1/2}$ (s)	39	250	50	196	265	737	201	846	511
$t_{1/2}^{rel}$		6,4	1,0		1,4	3,7		4,1	2,5

5.6.3.2

Caracterizações coloidais e interfaciais

A viscosidade da fase aquosa em dispersões de NPs está diretamente relacionada propriedades coloidais das mesmas (HU, LI, *et al.*, 2018). Portanto, as mudanças nas cargas superficiais das NPs após sua dispersão nas formulações de surfactantes foram analisadas para examinar o tipo e a extensão das interações nos sistemas surfactante/NPs estudados neste trabalho (**Tabela 14** e **Figura 59**).

Tabela 14. Potencial zeta dos sistemas contendo NPs e combinações surfactante/NPs em pH 5.

Sistemas	ζ (mV)
SiO ₂	-10
SiO ₂ /DTAB	+20
SiO ₂ /SDS	-14
SiO ₂ /CAPB	-15
Al ₂ O ₃	+23
Al ₂ O ₃ /DTAB	+23
Al ₂ O ₃ /SDS	-33
Al ₂ O ₃ /CAPB	-15

Os potenciais zeta das SiO_2 NPs e Al_2O_3 NPs apresentaram variações significativas na presença de DTAB e SDS, respectivamente, o que foi atribuído à adsorção de surfactante em superfícies de cargas opostas. No entanto, em sistemas com o mesmo tipo de carga, as mudanças no potencial zeta foram desprezíveis. A adsorção de surfactante na superfície das NPs foi confirmada pela inversão do sinal de carga nos sistemas com interações atrativas: SiO_2 NPs, tiveram as cargas superficiais alteradas de negativas para positivas pela adsorção do DTAB, e Al_2O_3 NPs de positivas para negativas pela adsorção do SDS. As interações eletrostáticas atrativas nestes sistemas, que são responsáveis pelo aumento da estabilidade coloidal das NPs em salmoura, podem promover migração e adsorção mais rápidas das NPs na interface na espuma, favorecendo a formação e estabilização das mesmas (RAVERA, SANTINI, *et al.*, 2006).

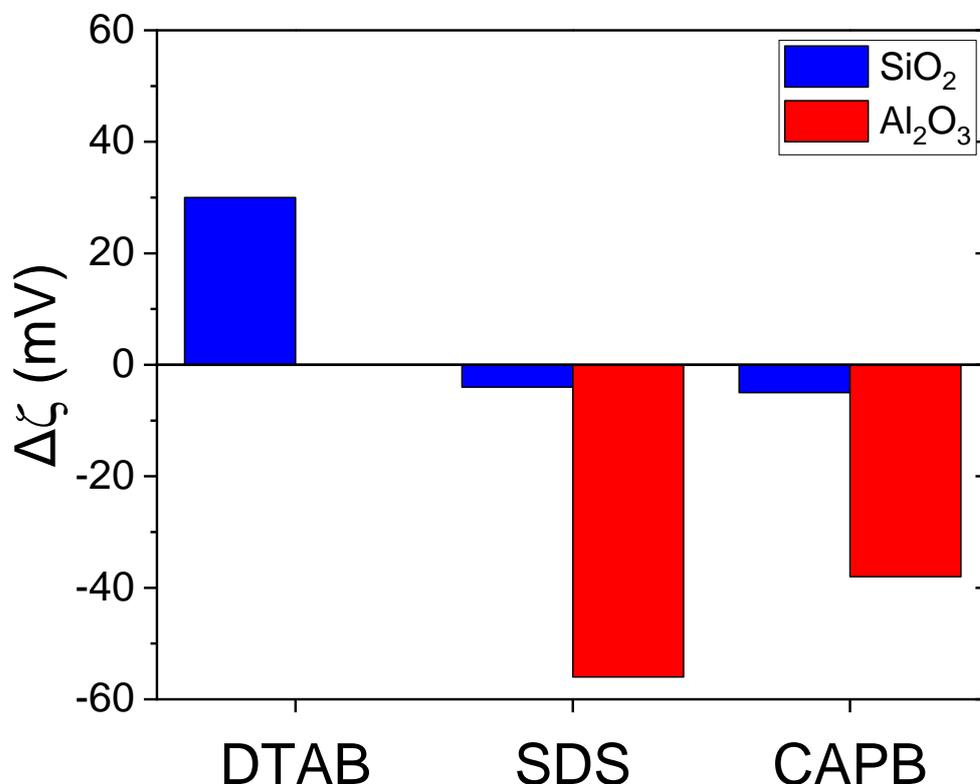


Figura 59. Mudanças no potencial zeta (ζ) das NPs na presença de surfactantes em DSW, pH 5 e 25 °C.

A alteração do potencial foi corroborada pelas mudanças observadas nos valores de γ dos sistemas surfactante/NP em comparação

com as soluções contendo apenas surfactante (**Figura 60**). As combinações com maiores variações no potencial zeta evidentemente apresentaram um aumento na tensão interfacial, o que pode estar relacionado ao deslocamento de moléculas de surfactante da interface pela adsorção de NPs menos tensoativas (RAVERA, SANTINI, *et al.*, 2006). A presença de NPs na interface confere mais rigidez e elasticidade às superfícies das bolhas, melhorando assim a estabilização das espumas de CO₂ (maior $t_{1/2}$).

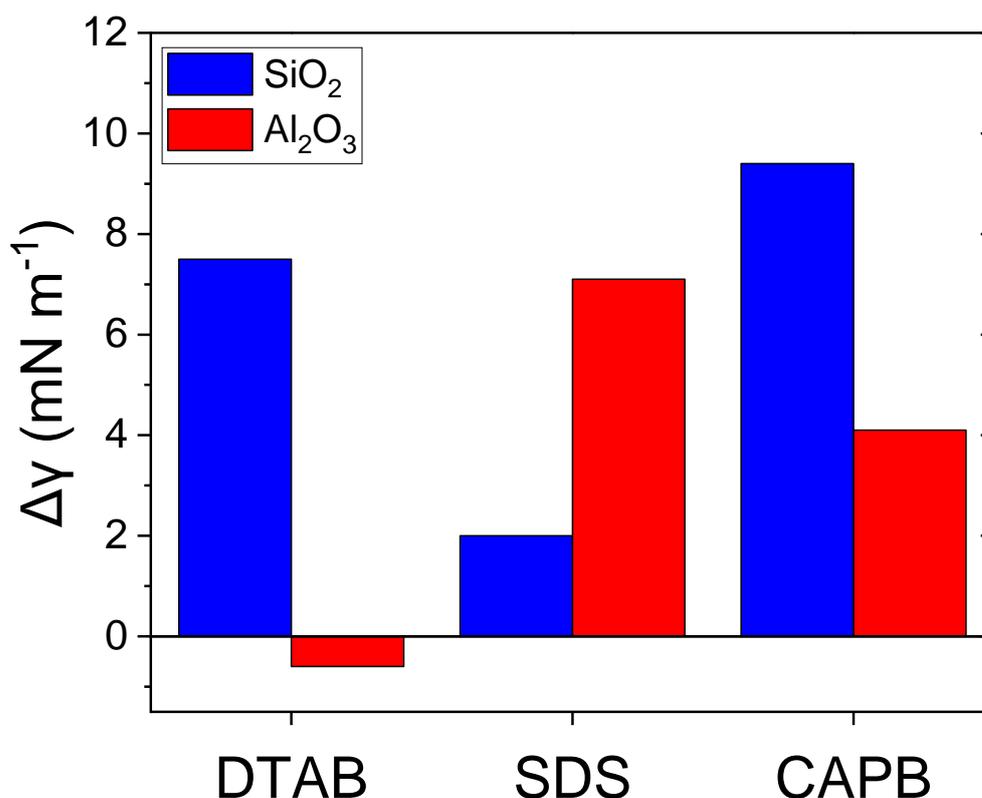


Figura 60. Mudanças na tensão superficial (γ) dos surfactantes na presença de NPs. (Formulações em DSW, pH 5 e 25 °C).

Embora as Al₂O₃ NPs tenham apresentado uma mudança significativa (e inversão da carga superficial) no potencial zeta quando dispersos em CAPB, uma mudança expressiva não foi observada para as SiO₂ NPs, o que indicaria baixa adsorção de surfactante na superfície da mesma. Em contraste, este sistema exibiu o maior valor de $\Delta\gamma$, sugerindo adsorção significativa de NPs na interface das bolhas.

v. Como discutido anteriormente, em DSW o D_H dos agregados de SiO₂ NPs (333 ± 4 nm) é menor que os de Al₂O₃ NPs (2515 ± 4 nm), devido

ao maior efeito dos ânions bivalentes (SO_4^{2-}), que poderiam interligar os sítios positivos da superfície das Al_2O_3 NPs, eliminando a repulsão eletrostática e, conseqüentemente, promovendo um aumento expressivo no diâmetro hidrodinâmico (ROMERO, JELDRES, *et al.*, 2018). Na presença de CAPB, este efeito foi mitigado pela formação de uma bicamada de surfactante que estabilizou as Al_2O_3 NPs na salmoura (MAJUMDER, NASKAR, *et al.*, 2014, SKOGLUND, BLOMBERG, *et al.*, 2017), e as NPs foram melhor dispersas ($D_H = 732 \pm 55$ nm) (**Figura 62**).

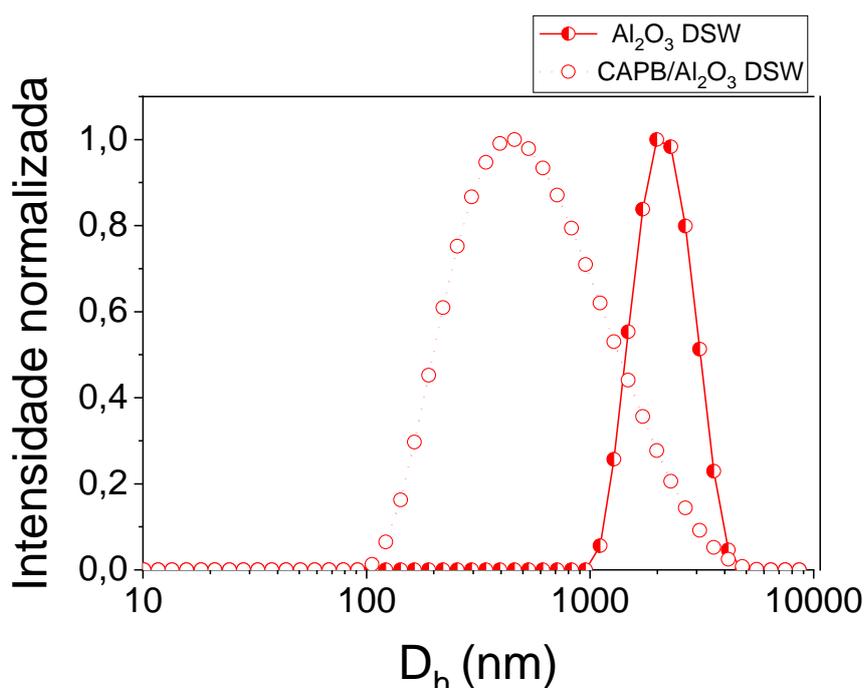


Figura 61. Diâmetro hidrodinâmico das Al_2O_3 NPs em DSW, pH 5 e na presença de CAPB

No entanto, o efeito oposto foi observado para SiO_2 NPs, em que a D_H em soluções CAPB aumentou para 2167 ± 165 nm (**Figura 61**). Esse aumento do tamanho hidrodinâmico das SiO_2 NPs explica o aumento da tensão interfacial observada para essa combinação (**Figura 60**), uma vez que os agregados maiores de NPs adsorvem nas interfaces das bolhas, eles ocupam uma área interfacial maior, deslocando as moléculas de surfactante. Na **Figura 63** é possível observar a ilustração deste processo.

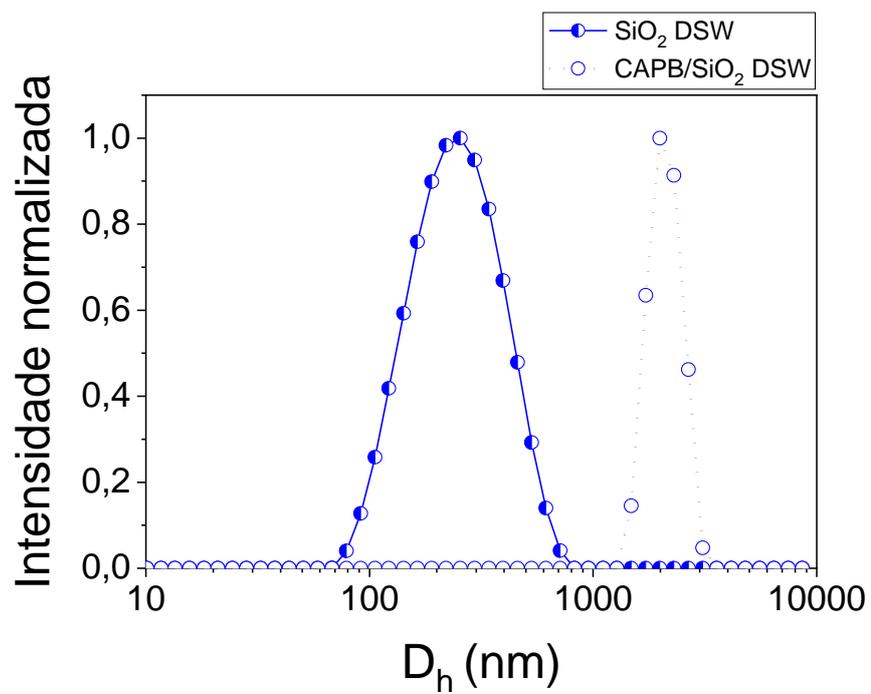


Figura 62. Diâmetro hidrodinâmico das SiO_2 NPs em DSW, pH 5 e na presença de CAPB.

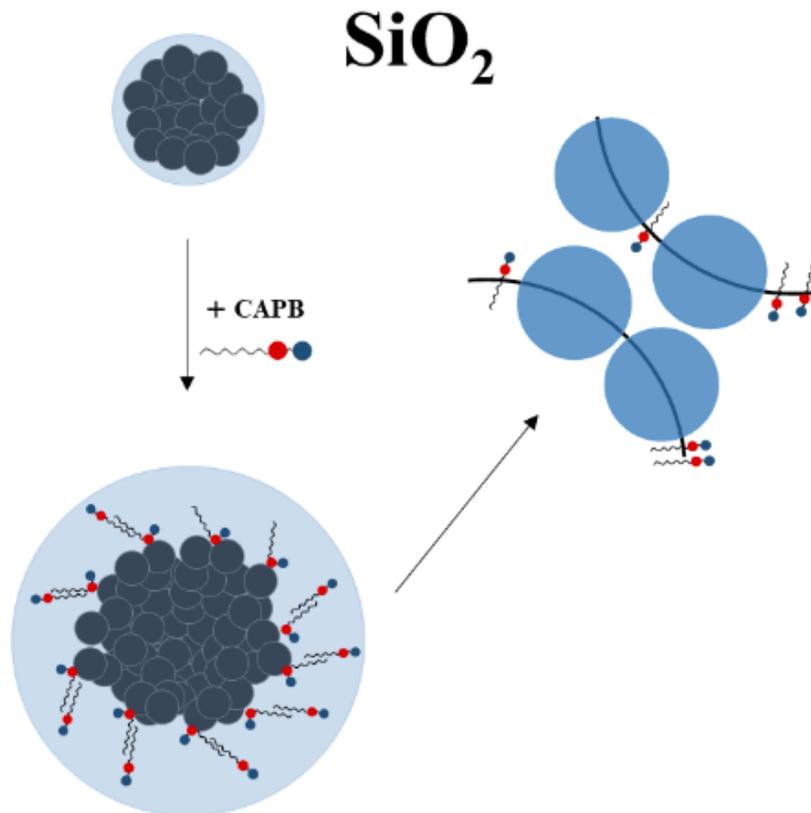


Figura 63. Esquema ilustrando o efeito do surfactante zwitteriônico (CAPB) na dispersão de SiO₂ NPs (DSW e pH 5) e a adsorção na interface gás/solução.

Já para o sistema CAPB/Al₂O₃, os tamanhos menores fornecem um aumento mais discreto na tensão interfacial, por ocuparem uma área menor da interface (**Figura 64**). Paralelamente, as interações NPs–NPs na dispersão CAPB/Al₂O₃ se tornam mais fracas e a transição reológica ocorre a uma taxa de cisalhamento menor do que no sistema CAPB/SiO₂ (**Figura 57**). Este último apresentou a mesma transição em uma taxa de cisalhamento muito maior, indicando que mais energia foi necessária para quebrar as estruturas de NPs na dispersão, (HOROV, 2008) responsável pela alta viscosidade.

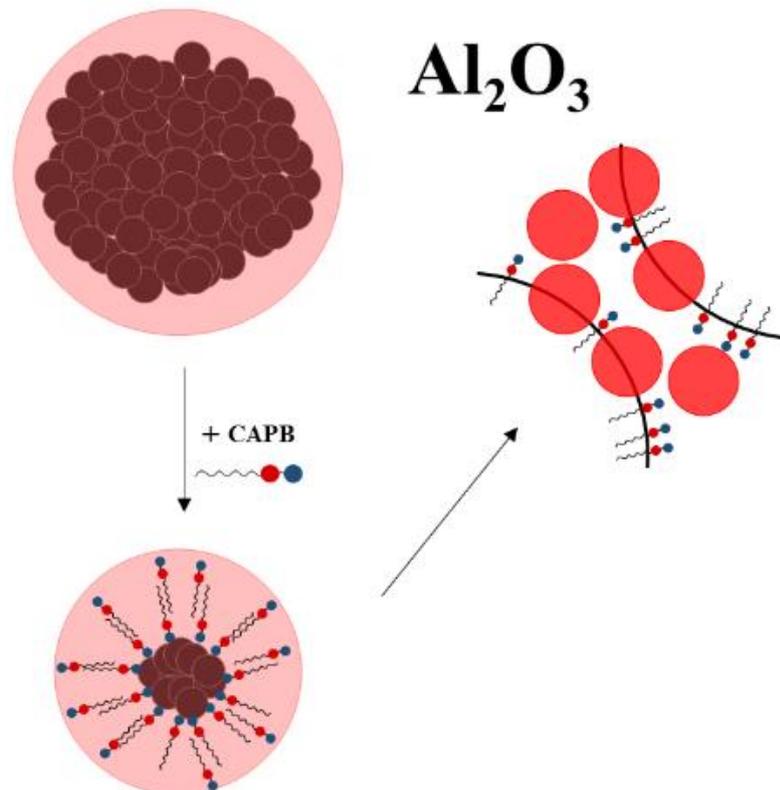


Figura 64. Esquema ilustrando o efeito do surfactante zwitteriônico (CAPB) na dispersão da Al_2O_3 NPs (DSW e pH 5) e adsorção na interface gás/solução.

Uma análise da combinação das propriedades reológicas e coloidais das formulações de surfactante/NP e o comportamento observado na estabilidade da espuma de CO_2 indica que as fortes interações que ocorrem nos sistemas de cargas opostas são responsáveis por dois fenômenos principais. A primeira é a formação de estruturas de NPs com surfactantes (como evidenciado pelas transições reológicas e pelo aumento da viscosidade em *bulk*). A segunda é a maior adsorção de NPs na interface gás-solução (como evidenciado por um aumento na tensão superficial). Foi relatado que esses dois processos possuem capacidade de retardar os principais mecanismos de destruição da espuma, como drenagem e *coarsening* (VARADE, CARRIERE, *et al.*, 2011). Na próxima seção, será explorada a influência desses fenômenos mediados pelas NPs na drenagem de espuma e sua implicação para a estabilidade das espumas de CO_2 estudadas neste trabalho.

5.6.4

Impacto do mecanismo de drenagem na presença de NPs na meia-vida da espuma

O *coarsening* é o mecanismo mais importante em espumas de CO₂ devido à alta difusão de gás. No entanto, o *coarsening* pode ser minimizado através da redução da drenagem, uma vez que um maior volume de líquido contribui para filmes entre bolhas mais espessos, o que desacelera a difusão do gás (SAINT-JALMES, 2006, WANG, Jianlong, NGUYEN, *et al.*, 2016). A contribuição das NPs em retardar a desestabilização da espuma controlando a drenagem pode ser evidenciada pelo aprisionamento de líquido nas bordas de Plateau e nos filmes através da formação de uma barreira rígida (KOEHLER, HILGENFELDT, *et al.*, 2000). O teor de líquido normalizado ($\varepsilon/\varepsilon_0$) foi utilizado como parâmetro para quantificar e comparar a quantidade de líquido aprisionado nas espumas de CO₂ estudadas neste trabalho. A evolução de $\varepsilon/\varepsilon_0$ com o tempo mostrou que a drenagem de líquido foi significativamente reduzida em espumas com combinações de cargas opostas (por exemplo, DTAB/SiO₂ e SDS/Al₂O₃) (**Figura 65** e **Figura 66**, respectivamente), juntamente com a estabilidade da espuma melhorada. Além disso, uma análise do tempo de drenagem ajudou a entender melhor o papel das NPs na estabilidade dessas espumas. Por exemplo, no sistema SDS/SiO₂, não foi observada redução significativa na drenagem apesar de apresentar certa melhora na estabilidade da espuma (**Figura 66**). Além disso, no sistema DTAB/Al₂O₃, NPs de mesma carga aceleraram a drenagem da espuma; ou seja, a presença de Al₂O₃ com DTAB foi prejudicial à estabilidade da espuma de CO₂, o que não é facilmente identificado ao avaliar apenas os perfis de volume da espuma de CO₂ (**Figura 65**).

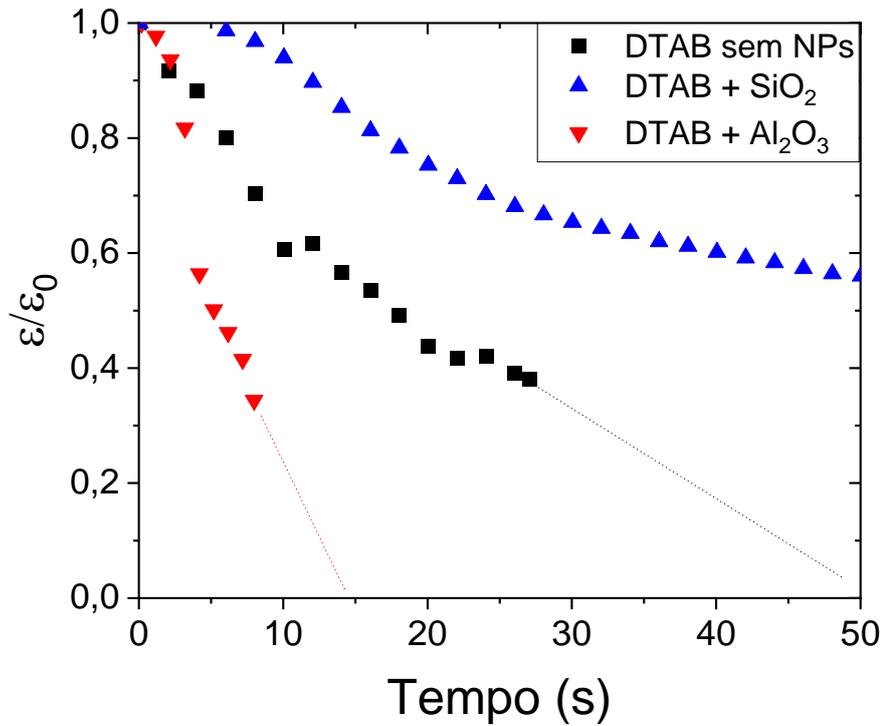


Figura 65. Perfis de conteúdo líquido normalizado (ϵ/ϵ_0) com o tempo de espumas de CO_2 formadas com o surfactante DTAB, na ausência e presença de 1,0 %m/m de SiO_2 ou Al_2O_3 NPs (em DSW, a 25°C).

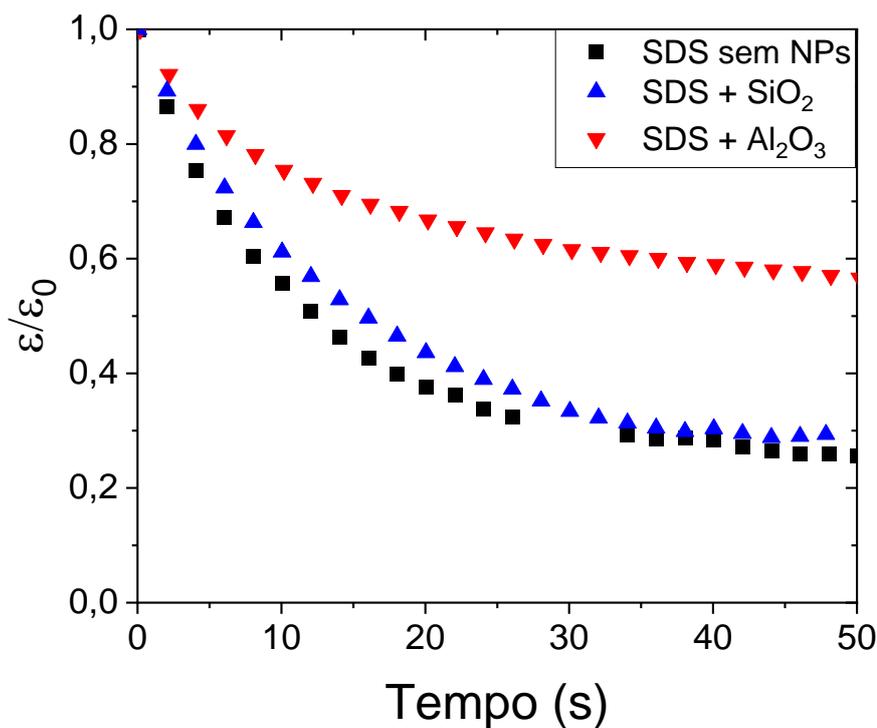


Figura 66. Perfis de conteúdo líquido normalizado (ϵ/ϵ_0) com o tempo de espumas de CO_2 formadas com o surfactante SDS, na ausência e presença de 1,0 %m/m de SiO_2 ou Al_2O_3 NPs (em DSW, a 25°C).

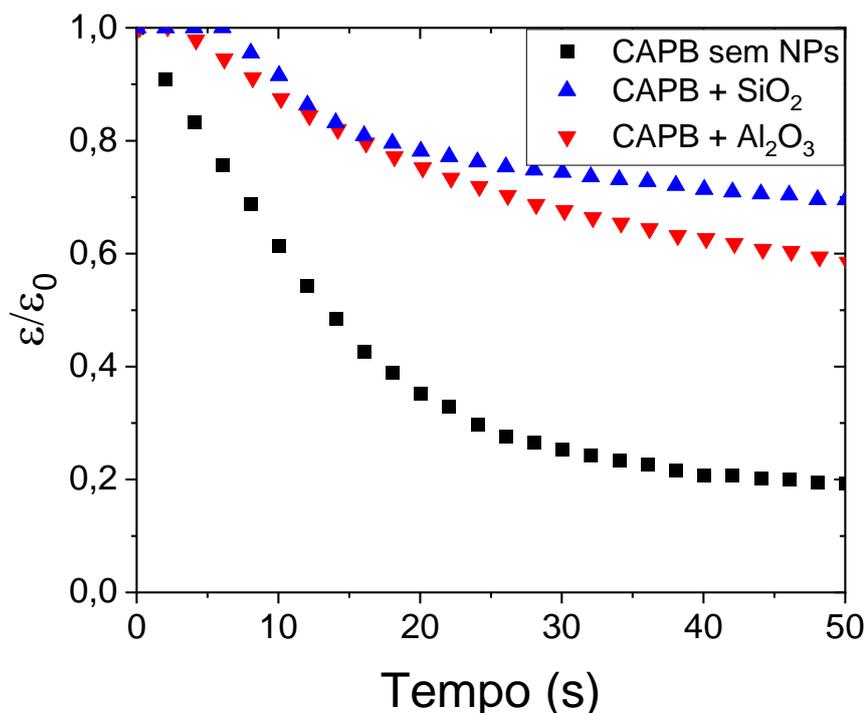


Figura 67. Perfis de conteúdo líquido normalizado (ϵ/ϵ_0) com o tempo de espumas de CO_2 formadas com o surfactante CAPB, na ausência e presença de 1,0 %m/m de SiO_2 ou Al_2O_3 NPs (em DSW, a 25°C).

Uma tendência linear foi encontrada entre a meia-vida da espuma ($t_{1/2}$) e a meia-vida de drenagem ($d_{1/2}$) das espumas de CO_2 na presença de NPs para todos os sistemas, exceto para CAPB/ SiO_2 que exibiu um atraso na drenagem (**Figura 68**). Entretanto, apesar do retardo da drenagem ser fortemente relacionado com a viscosidade da fase aquosa, o sistema CAPB/ SiO_2 não foi o sistema que apresentou a maior viscosidade (**Figura 69**). De fato, o fluido mais viscoso (DTAB/ SiO_2) resultou em uma espuma de CO_2 com $t_{1/2}$ e $d_{1/2}$ relativamente baixos. Isso sugere que o aumento na viscosidade devido a NPs em sistemas de carga oposta não pode explicar completamente as tendências observadas de estabilidade da espuma de CO_2 .

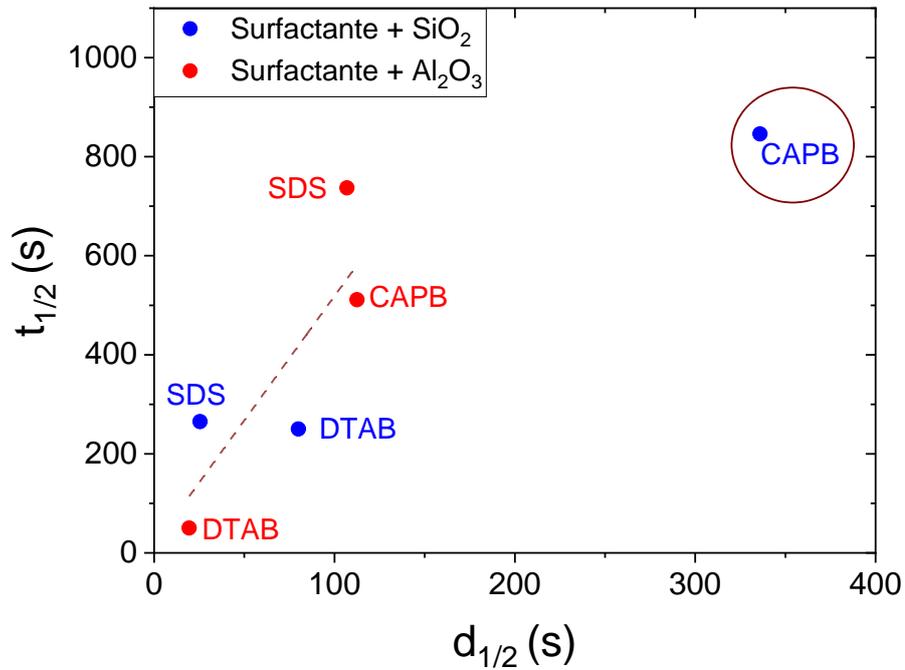


Figura 68. Correlação entre meia-vida de espuma ($t_{1/2}$) e meia-vida de drenagem ($d_{1/2}$) de espumas de CO_2 formadas com surfactantes na presença de NPs de 1,0 %m/m (em DSW, a 25°C).

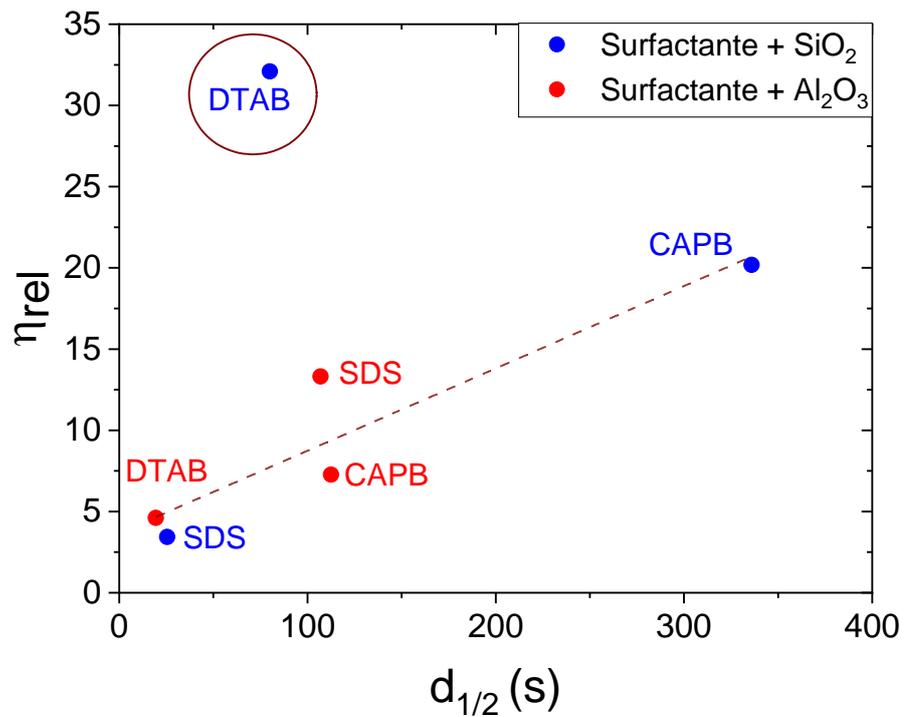


Figura 69. Correlação entre viscosidade relativa de massa (η_{rel}) e meia-vida de drenagem ($d_{1/2}$) de espumas de CO_2 formadas com surfactantes na presença de NPs de 1,0 %m/m (em DSW, a 25°C).

Outros efeitos discutidos nas seções anteriores incluem a eficiência de adsorção do surfactante e a presença de NPs adsorvidas na interface gás/solução. Além das mudanças na tensão superficial, a adsorção de NP pode alterar as propriedades mecânicas e reológicas das interfaces, que são fatores-chave para a estabilidade da espuma. Por exemplo, interfaces imóveis e rígidas podem diminuir a taxa de drenagem por fornecer resistência ao fluxo devido ao escoamento *Poiseuille-like* nas bordas de Plateau, isto é, a velocidade do fluido próximo a interface tende a zero (SAINT-JALMES, 2006). Por outro lado, quando a interface é fluida e móvel, ela flui com o líquido em *bulk*, isto é, a velocidade do fluido se mantém constante através de qualquer seção transversal (fluxo em pistão, *plug-like*). Isso indica que uma interface fluida fornece menor resistência ao fluxo do que uma interface rígida (SAINT-JALMES, LANGEVIN, 2002). Portanto, se espera uma maior desaceleração da taxa de drenagem em sistemas com maior quantidade de NPs adsorvidas, o que confere maior rigidez/imobilidade às interfaces gás-líquido.

Este efeito foi demonstrado experimentalmente pelo cálculo da taxa de drenagem inicial (DR_i) a partir dos ajustes lineares do volume de líquido drenado normalizado (L/L_F , **Figura 70**, **Figura 71** e **Figura 72**) durante os primeiros 20 s após a formação de espuma. Durante este estágio inicial da vida da espuma, a drenagem pode ser considerada o mecanismo dominante porque o *coarsening* não é rápido o suficiente para causar um aumento significativo na curvatura da bolha (SAINT-JALMES, LANGEVIN, 2002).

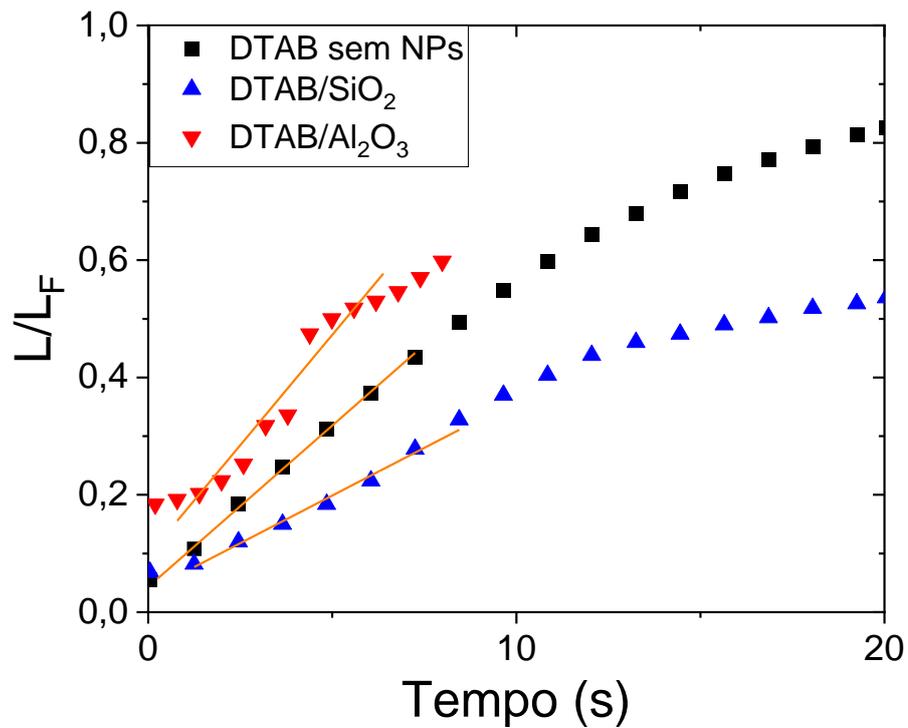


Figura 70. Volumes de líquido drenado normalizado (L/L_F) no tempo para as espumas formadas com as combinações do surfactante catiônico DTAB (0,1 %m/m) na ausência e na presença de SiO₂ e Al₂O₃ NPs (1,0 %m/m) (em DSW, a 25°C). Os ajustes lineares foram utilizados para o cálculo do DR_i .

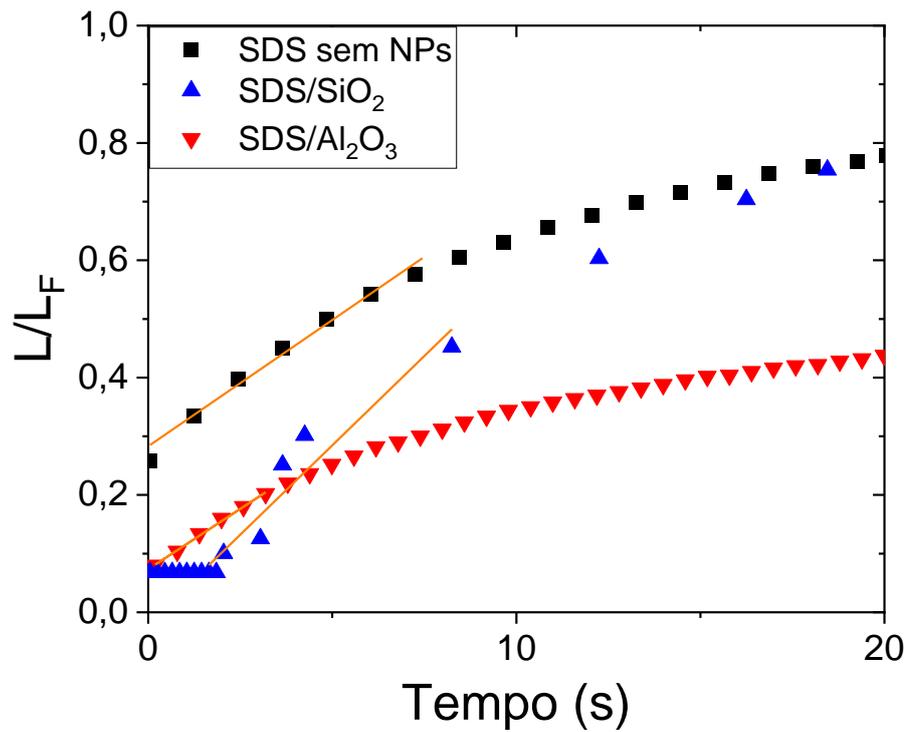


Figura 71. Volumes de líquido drenado normalizado (L/L_F) no tempo para as espumas formadas com as combinações do surfactante aniônico SDS (0,1 %m/m) na ausência e na presença de SiO₂ e Al₂O₃ NPs (1,0 %m/m). Os ajustes lineares foram utilizados para o cálculo do DR_i .

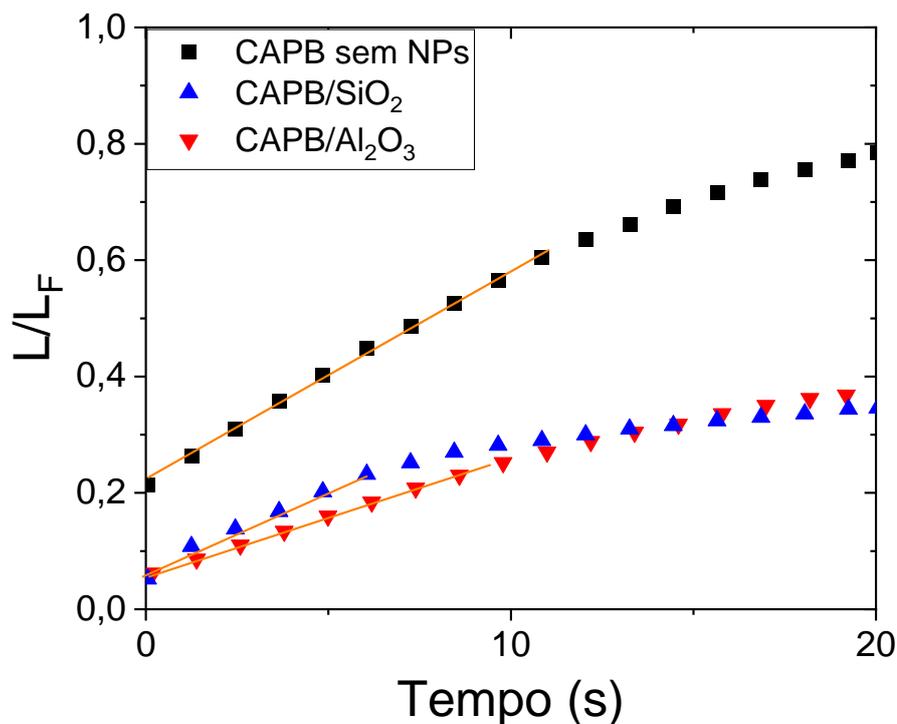


Figura 72. Volumes de líquido drenado normalizado (L/L_F) no tempo para as espumas formadas com as combinações do surfactante zwitteriônico CAPB (0,1 %m/m) na ausência e na presença de SiO_2 e Al_2O_3 NPs (1,0 %m/m). Os ajustes lineares foram utilizados para o cálculo do DR_i .

A **Figura 73** mostra o efeito das NPs na drenagem em sistemas de cargas opostas em comparação com as soluções de surfactante: o DR_i é reduzido nos sistemas SDS/ Al_2O_3 e DTAB/ SiO_2 , bem como nos dois sistemas com surfactantes zwitteriônicos. Nesses sistemas, a presença de NPs na interface (maior $\Delta\gamma$, **Figura 60**) confere mais rigidez à interface, reduzindo assim o fluxo de líquido. Por outro lado, as combinações DTAB/ Al_2O_3 e SDS/ SiO_2 apresentaram drenagem inicial mais rápida (DR_i alto). Nesses sistemas, a repulsão eletrostática entre o surfactante e NPs de mesma carga na interface poderia tornar o filme interfacial menos rígido e mais móvel, acelerando assim o processo de drenagem.

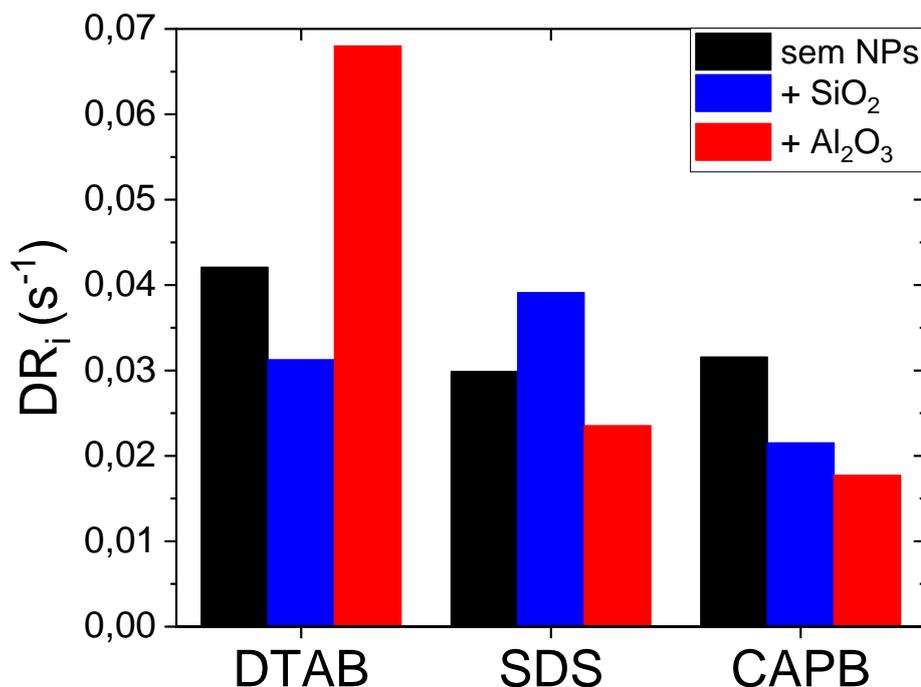


Figura 73. Taxa de drenagem inicial (DR_i) de espumas de CO_2 formadas com DTAB, SDS e CAPB, na ausência e presença de 1,0 %m/m de SiO_2 ou Al_2O_3 (em DSW, a 25 °C).

Embora as combinações de SiO_2 com DTAB e CAPB tenham causado uma redução de DR_i semelhante em relação aos surfactantes puros, o efeito da redução na taxa de drenagem foi muito mais pronunciado no sistema com o surfactante zwitteriônico. Este efeito confirma que, apesar de haver um aumento na rigidez interfacial devido à presença de NPs de SiO_2 , a baixa eficiência do DTAB em relação à adsorção de surfactante nas interfaces (menor pC_{20} , **Tabela 11**) limitou a estabilidade geral da espuma CO_2 . Da mesma forma, a maior D_H das NPs Al_2O_3 com CAPB pode ser responsável pelo aumento mais acentuado na rigidez da interface (menor DR_i) em comparação com o sistema SDS/ Al_2O_3 . Portanto, para bons espumantes, o aumento máximo na estabilidade da espuma de CO_2 pode ser alcançado para NPs que adsorvem fortemente no filme interfacial, conseqüentemente geram uma superfície imóvel rígida e produzem um aumento significativo na viscosidade em bulk, como no sistema CAPB/ SiO_2 .

5.7 Conclusões parciais

A aplicação de NPs (SiO_2 e Al_2O_3) para promover a estabilização de espumas de CO_2 em meio salino em sistemas contendo surfactantes (DTAB, SDS e CAPB) foi investigada considerando o impacto das interações eletrostáticas atrativas ou repulsivas dos sistemas surfactante/NPs nos mecanismos de desestabilização das espumas de CO_2 . As propriedades interfaciais e reológicas dos sistemas espumantes por consequência das NPs foram avaliadas e relacionadas com o efeito das mesmas na espuma. As descobertas em destaque neste estudo foram:

- A salinidade do meio, além de reduzir a CMC dos surfactantes, pode afetar os tamanhos dos agregados das NPs por eliminar a repulsão eletrostática entre as cargas das NPs (determinadas pelo pH do meio);
- A eficiência de adsorção do surfactante na interface (pC_{20}) mostrou relação direta com a estabilidade das espumas, o que indica que a elasticidade interfacial desempenha um papel muito importante nas espumas de CO_2 tipicamente instáveis. Essa tendência foi mais evidente com NPs, onde uma maior concentração de NPs foi necessária para um aumento significativo no $t_{1/2}$ das espumas com surfactante com alto valor de pC_{20} (CAPB e SDS);
- Combinações surfactante/NP com interações atrativas (DTAB/ SiO_2 , SDS/ Al_2O_3 , CAPB/ SiO_2 e CAPB/ Al_2O_3) nas condições experimentais (pH 5 e DSW) se mostraram mais eficientes em aumentar significativamente a estabilidade das espumas de CO_2 ;
- O aumento da viscosidade não foi o único fator determinante para a formação de espumas de CO_2 mais estáveis. A maior adsorção de NPs na interface da bolha levou a filmes interfaciais com menor mobilidade e conseqüentemente mais estáveis;

- A presença de cargas positivas e negativas no CAPB permitiu interações significativas com ambas as NPs. Uma notável redução na taxa de drenagem inicial foi observada para a combinação CAPB/SiO₂, o que foi atribuído à sinergia dos efeitos do aumento da viscosidade em *bulk* e da rigidez/imobilidade interfacial, que reduziu a taxa de *coarsening* e levou a um aumento na estabilidade da espuma de CO₂.

6 Conclusões

Nesta tese foi realizado um estudo das propriedades espumantes de surfactantes, com diferentes grupos e cargas na porção hidrofílica, com base em como diferentes sais e concentrações afetam a estabilização das espumas, especialmente utilizando o CO₂ como gás. A alta solubilidade do CO₂, além de impor pH ~ 5 ao meio aquoso, favoreceu o *coarsening* das espumas, o que reduziu a estabilidade das mesmas em ao menos 33%, comparado com as espumas de N₂ (ar). Neste cenário, NPs foram combinadas com surfactantes a fim de promover estabilização adicional das espumas de CO₂ em salmoura com formulação complexa (DSW), típica de fluidos de injeção na indústria de petróleo.

A avaliação do efeito das combinações surfactante/NPs na estabilidade das espumas de CO₂ em salmoura mostrou que interações eletrostáticas atrativas (DTAB/SiO₂, SDS/Al₂O₃, CAPB/SiO₂ e CAPB/Al₂O₃) favoreceram a estabilização das espumas, com maiores influências nas propriedades reológicas interfaciais e em *bulk*, como o aumento da viscosidade e da tensão superficial. Entretanto, maiores concentrações de NPs foram requeridas para um aumento significativo no $t_{1/2}$ das espumas de surfactantes com alta eficiência de adsorção em interfaces.

Apesar do aumento de viscosidade contribuir fortemente para a estabilização das espumas de CO₂, foi notado que a intensidade da adsorção de NPs na interface também contribui para essa estabilização com a formação de filmes interfaciais menos móveis. Dessa forma, ambos os efeitos atuam retardando a taxa de drenagem e, quando combinados, resultaram na formação de espumas com alta estabilidade, como observado para o sistema CAPB/SiO₂.

Este estudo destacou a relevância das interações surfactante/NP para as propriedades da espuma, uma vez que a simples adição de NPs aos sistemas espumantes não garante incremento na estabilidade da

espuma de CO₂ em salmoura. Dessa forma, no desenvolvimento de novas formulações de espumas para aplicações na indústria de petróleo, a escolha das NPs e do surfactante deve ser cautelosa considerando as condições do meio da aplicação, visando as propriedades necessárias para retardar os mecanismos de desestabilização da espuma de CO₂.

7 Trabalhos futuros

Neste tópico são apresentados alguns pontos relevantes para o avanço da aplicação de espumas em processos da indústria de petróleo que ainda podem ser explorados em pesquisas futuras. Especialmente, a aplicação de espumas estabilizadas por NPs combinadas com surfactantes.

Apesar da utilização de altas concentrações de componentes não ser tão interessante para as aplicações industriais, devido aos custos envolvidos, experimentos utilizando concentrações maiores de surfactantes e/ou NPs poderiam ser avaliados em termos da estabilização das espumas.

Em relação às condições de aplicação, uma das preocupações a serem exploradas é o efeito da temperatura na estabilidade das espumas. O aumento da temperatura tem influência na solubilidade e na CMC dos surfactantes, podendo resultar até em precipitação, a depender do tipo de surfactante utilizado. Além disso, pode influenciar na redução da viscosidade dos sistemas, o que também contribui para a aceleração da drenagem, desestabilizando a espuma. Logo, no caso da aplicação envolver temperaturas bem mais altas que a temperatura ambiente, seria interessante avaliar os sistemas formadores de espuma nessas condições.

Outro ponto seria a avaliação das formulações na formação de espumas em meios porosos, simulando a aplicação em reservatórios para a recuperação melhorada de petróleo. Apesar da avaliação das propriedades das espumas em *bulk* fornecer informações valiosas sobre a capacidade de cada surfactante e NPs em formar e estabilizar espumas, a avaliação em meios porosos se aproxima ainda mais da realidade da aplicação. Em meios porosos a espuma é gerada continuamente e confinada em poros com diâmetro característico menor ou com a mesma ordem de magnitude do tamanho das bolhas, o que poderia alterar as

propriedades das espumas nessas condições. Entretanto, apesar desse método ser tão interessante para simular as aplicações em reservatórios de petróleo, esses experimentos são expressivamente mais custosos que os experimentos em bulk, além de mais demorados. Logo, são mais indicados para as etapas finais dos projetos, com formulações previamente classificadas como promissoras em formar espumas estáveis nas demais condições da aplicação.

Referências bibliográficas

AARRA, M. G., SKAUGE, A., SOLBAKKEN, J., *et al.* "Properties of N₂- and CO₂-foams as a function of pressure", **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 116, p. 72–80, 2014. DOI: 10.1016/j.petrol.2014.02.017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2014.02.017>.

ABBOTT, P. S. "Surfactant Science : Principles and Practice", 2019.

ADAMSON, A., GAST, A. **Arthur W. Adamson, Alice P. Gast - Physical chemistry of surfaces-Wiley (1997).pdf**. . [S.l: s.n.]. , 1997.

ALVARENGA, B. G., GONÇALVES, C. C. R., PÉREZ-GRAMATGES, A. "Stabilization of CO₂-foams in brine by reducing drainage and coarsening using alkyldimethylamine oxides as surfactants", **Journal of Molecular Liquids**, v. 347, p. 118370, 2022. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118370.

ALYOUSEF, Z. A., ALMOBARKY, M. A., SCHECHTER, D. S. "The effect of nanoparticle aggregation on surfactant foam stability", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 511, p. 365–373, 2018. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.09.051.

ANACHKOV, S. E., TCHOLAKOVA, S., DIMITROVA, D. T., *et al.* "Adsorption of linear alkyl benzene sulfonates on oil-water interface: Effects of Na⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺ ions", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 466, p. 18–27, 2015. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.10.059.

ANTONIAZZI, J. P., MOHAMAD, G., CASALI, J. M., *et al.* "Incorporação de ar em argamassas estabilizadas: influência dos aditivos, agregados e tempo de mistura", **Ambiente Construído**, v. 20, n. 3, p. 285–304, 2020. DOI: 10.1590/s1678-86212020000300429.

ARONSON, A. S., BERGERON, V., FAGAN, M. E., *et al.* "The influence of disjoining pressure on foam stability and flow in porous media", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 83, n. 2, p. 109–120, 1994. DOI: 10.1016/0927-7757(94)80094-4.

BAI, B., GRIGG, R. B., SVEC, Y., *et al.* "Adsorption of a foam agent on porous sandstone and its effect on foam stability", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 353, n. 2–3, p. 189–196, 15 jan. 2010. DOI: 10.1016/J.COLSURFA.2009.11.011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092777570900661X#bib9>. Acesso em: 3 fev. 2019.

BARISIK, M., ATALAY, S., BESKOK, A., *et al.* "Size dependent surface charge properties of silica nanoparticles", **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 4, p. 1836–1842, 2014. DOI: 10.1021/jp410536n.

BASHEVA, E. S., GANCHEV, D., DENKOV, N. D., *et al.* "Role of betaine as foam booster in the presence of silicone oil drops", **Langmuir**, v. 16, n. 3, p. 1000–1013, 2000. DOI: 10.1021/la990777+.

BAYAT, A. E., RAJAEI, K., JUNIN, R. "Assessing the effects of nanoparticle type and concentration on the stability of CO₂ foams and the performance in enhanced oil recovery", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 511, p. 222–231, 2016. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.09.083. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.083>.

BEHERA, M. R., VARADE, S. R., GHOSH, P., *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, 2014. DOI: 10.1021/ie503591v.

BELLO, A., IVANOVA, A., CHEREMISIN, A. "Journal of Petroleum Science and Engineering Enhancing N₂ and CO₂ foam stability by surfactants and nanoparticles at high temperature and various salinities", v. 215, n. January, 2022. DOI: 10.1016/j.petrol.2022.110720.

BELYADI, H., FATHI, E., BELYADI, F. "Hydraulic fracturing fluid

systems", **Hydraulic Fracturing in Unconventional Reservoirs**, p. 47–69, 2019. DOI: 10.1016/b978-0-12-817665-8.00005-9.

BERGERON, V. "Disjoining pressures and film stability of alkyltrimethylammonium bromide foam films", **Langmuir**, v. 13, n. 13, p. 3474–3482, 1997. DOI: 10.1021/la970004q .

BIN MOHAMAD NOOR, M. Z., YI TENG, W., IRAWAN, S. "Stabilization of silicone dioxide nanoparticle foam in tertiary petroleum production", **Indonesian Journal of Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 985–992, 2019. DOI: 10.22146/ijc.40870. .

BINKS, B., O. LUMSDON, S. **Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-Free Emulsions†**. [S.l: s.n.], 2000. v. 16.

BINKS, B., S HOROZOV, T. **Aqueous Foams Stabilized Solely by Silica Nanoparticles**. [S.l: s.n.], 2005. v. 44.

CANTAT, I., COHEN-ADDAD, S., ELIAS, F., *et al.* **Foams: Structure and Dynamics**. [S.l: s.n.], 2013.

CARRIER, V., COLIN, A. "Coalescence in Draining Foams", p. 4535–4538, 2003. .

CREATTO, E. J., ALVARENGA, B. G., DE MOURA, P. G., *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, 2021. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.115614. .

CUI, L., KHRAMOV, D. M., BIELAWSKI, C. W., *et al.* "Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation", **Polymer**, v. 49, n. 17, p. 3751–3761, 2008. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.06.029. .

DA, C., JIAN, G., ALZOBALDI, S., *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 and Fuels**, v. 32, n. 12, p. 12259–12267, 2018. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b02959. .

DALTIN, D. **Tensoativos**. [S.l: s.n.], 2011.

DANOV, K. D., KRALCHEVSKA, S. D., KRALCHEVSKY, P. A., *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, 2004. DOI: 10.1021/la049576i. .

DEHDARI, B., PARSAEI, R., RIAZI, M., *et al.* "New insight into foam stability enhancement mechanism, using polyvinyl alcohol (PVA) and nanoparticles", **Journal of Molecular Liquids**, v. 307, 2020. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112755. .

DREXLER, S., SILVEIRA, T. M. G., DE BELLI, G., *et al.* "Experimental study of the effect of carbonated brine on wettability and oil displacement for EOR application in the Brazilian Pre-Salt reservoirs", **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 43, n. 24, p. 3282–3296, 2021. DOI: 10.1080/15567036.2019.1604877. .

DU, D.-X., BENI, A. N., FARAJZADEH, R., *et al.* "Effect of Water Solubility on Carbon Dioxide Foam Flow in Porous Media: An X-ray Computed Tomography Study", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 16, p. 6298–6306, 2008. DOI: 10.1021/ie701688j. .

DUTKIEWICZ, E., JAKUBOWSKA, A. "Effect of electrolytes on the physicochemical behaviour of sodium dodecyl sulphate micelles", **Colloid and Polymer Science**, v. 280, n. 11, p. 1009–1014, 2002. DOI: 10.1007/s00396-002-0723-y. .

DYNAMICS, C. **ZetaProbe Applications**. 2002. ZetaProbe Applications. Disponível em: http://www.colloidal-dynamics.com/docs/Zpiep_mod1.pdf. Acesso em: 21 jun. 2019.

EIDE, Ø., FØYEN, T., SKJELSVIK, E., *et al.* "Nanoparticle stabilized foam in harsh conditions for CO₂ eor", **Society of Petroleum Engineers - Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference 2018, ADIPEC 2018**, n. November, p. 12–15, 2019. DOI: 10.2118/193212-ms. .

EMRANI, A. S., NASR-EL-DIN, H. A. "Stabilizing CO₂ Foam by Use

of Nanoparticles", **SPE Journal**, v. 22, n. 02, p. 494–504, 2017. DOI: 10.2118/174254-PA. Disponível em: <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/174254-PA>.

ENICK, R. M., OLSEN, D. K., AMMER, J. R., *et al.* "Mobility and Conformance Control for CO₂ EOR via Thickeners, Foams, and Gels -- A Literature Review of 40 Years of Research and Pilot Tests", **SPE Improved Oil Recovery Symposium**, p. 1–12, 2012. DOI: 10.2118/154122-MS. Disponível em: <http://www.onepetro.org/doi/10.2118/154122-MS>.

FARAJZADEH, R., ANDRIANOV, A., KRASSTEV, R., *et al.* "Foam-oil interaction in porous media: Implications for foam assisted enhanced oil recovery", **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 183–184, p. 1–13, 2012. DOI: 10.1016/j.cis.2012.07.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2012.07.002>.

FARHADI, H., RIAHI, S., AYATOLLAHI, S., *et al.* "Experimental study of nanoparticle-surfactant-stabilized CO₂ foam : Stability and mobility control", **Chemical Engineering Research and Design**, v. 111, p. 449–460, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2016.05.024>.

FEI, Y., JOHNSON, R. L., GONZALEZ, M., *et al.* "Experimental and numerical investigation into nano-stabilized foams in low permeability reservoir hydraulic fracturing applications", **Fuel**, v. 213, n. July 2017, p. 133–143, 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.10.095. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.095>.

FEI, Y., ZHU, J., XU, B., *et al.* "Experimental investigation of nanotechnology on worm-like micelles for high-temperature foam stimulation", **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 50, p. 190–198, 25 jun. 2017. DOI: 10.1016/J.JIEC.2017.02.015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X17300886>. Acesso em: 2 fev. 2019.

FU, C., YU, J., LIU, N. "Nanoparticle-stabilized CO₂ foam for waterflooded residual oil recovery", **Fuel**, v. 234, n. April, p. 809–813, 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.06.123. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.123>.

GU, T., GALERA-GÓMEZ, P. A. "Clouding of Triton X-114: The effect of added electrolytes on the cloud point of Triton X-114 in the presence of ionic surfactants", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 104, n. 2–3, p. 307–312, 1995. DOI: 10.1016/0927-7757(95)03217-1. .

GUO, F., ARYANA, S. "An experimental investigation of nanoparticle-stabilized CO₂ foam used in enhanced oil recovery", **Fuel**, v. 186, p. 430–442, 2016. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.08.058. .

HOLMBERG, K., JÖNSSON, B., KRONBERG, B., *et al.* **Surfactants And Polymers In Aqueous Solutions**. 2nd ed. [S.l: s.n.], 2002. v. 14.

HOROZOV, T. S. "Foams and foam films stabilised by solid particles", **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 13, n. 3, p. 134–140, jun. 2008. DOI: 10.1016/J.COCIS.2007.11.009. Disponível em: www.elsevier.com/locate/cocis. Acesso em: 18 maio 2022.

HU, N., LI, Y., WU, Z., *et al.* "Foams stabilization by silica nanoparticle with cationic and anionic surfactants in column flotation: Effects of particle size", **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 88, p. 62–69, 2018. DOI: 10.1016/j.jtice.2018.04.008. .

JAFARI DAGHLIAN SOFLA, S., JAMES, L. A., ZHANG, Y. "Insight into the stability of hydrophilic silica nanoparticles in seawater for Enhanced oil recovery implications", **Fuel**, v. 216, n. October 2017, p. 559–571, 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.11.091. .

JIANG, N., YU, X., SHENG, Y., *et al.* "Role of salts in performance of foam stabilized with sodium dodecyl sulfate", **Chemical Engineering Science**, v. 216, p. 115474, 2020. DOI: 10.1016/j.ces.2020.115474. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115474>.

JONES, S. A., VAN DER BENT, V., FARAJZADEH, R., *et al.* "Surfactant screening for foam EOR: Correlation between bulk and core-flood experiments", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 500, p. 166–176, 5 jul. 2016. DOI: 10.1016/J.COLSURFA.2016.03.072. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775716302217>.

Acesso em: 2 fev. 2019.

KAMENKA, N., CHEVALIER, Y., ZANA, R. "Aqueous solutions of zwitterionic surfactants with varying carbon number of the interchange group. 1. Micelle aggregation numbers", **Langmuir**, v. 11, p. 3351–3355, 1995. DOI: 10.1021/la951571l. .

KESHAVARZI, B., MAHMOUDVAND, M., JAVADI, A., *et al.* "Salt effects on formation and stability of colloidal gas aphrons produced by anionic and zwitterionic surfactants in xanthan gum solution", **Colloids and Interfaces**, v. 4, n. 1, p. 1–9, 2020. DOI: 10.3390/colloids4010009. .

KHAKALO, K., BAUMGARTEN, K., TIGHE, B. P., *et al.* "Coarsening and mechanics in the bubble model for wet foams", **Physical Review E**, v. 98, n. 1, p. 1–9, 2018. DOI: 10.1103/PhysRevE.98.012607. .

KOEHLER, S. A., HILGENFELDT, S., STONE, H. A. "Generalized view of foam drainage: Experiment and theory", **Langmuir**, v. 16, n. 15, p. 6327–6341, 2000. DOI: 10.1021/la9913147. .

KRALCHEVSKY, P. A., DANOV, K. D., DENKOV, N. D., "Chemical Physics of Colloid Systems and Interfaces". In: K.S. BIRDI (Org.), **Handbook of surface and colloid chemistry**, [S.l.], CRC Press, 1997. p. 199–355.

KUMAR, S., MANDAL, A. "Investigation on stabilization of CO₂ foam by ionic and nonionic surfactants in presence of different additives for application in enhanced oil recovery", **Applied Surface Science**, v. 420, p. 9–20, 2017a. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.05.126. .

KUMAR, S., MANDAL, A. "Investigation on stabilization of CO₂ foam by ionic and nonionic surfactants in presence of different additives for application in enhanced oil recovery", **Applied Surface Science**, v. 420, p. 9–20, 2017b. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.05.126. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.126>.

LAWSON, J. B., REISBERG, J. "Alternate slugs of gas and dilute surfactant for mobility control during chemical flooding", **Society of Petroleum Engineers - SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium**,

EOR 1980, p. 289–304, 1980. DOI: 10.2523/8839-ms. .

LEWIS, J. A. "Colloidal processing of ceramics", **Advances in Applied Ceramics**, v. 83, p. 2341–2359, 2004. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01560.x. .

LI, S., LI, Z., WANG, P. "Experimental Study of the Stabilization of CO₂Foam by Sodium Dodecyl Sulfate and Hydrophobic Nanoparticles", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 5, p. 1243–1253, 2016. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b04443. .

LI, S., QIAO, C., LI, Z., *et al.* "Properties of Carbon Dioxide Foam Stabilized by Hydrophilic Nanoparticles and Hexadecyltrimethylammonium Bromide", **Energy and Fuels**, v. 31, n. 2, p. 1478–1488, 2017. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b03130. .

LI, S., YANG, K., LI, Z., *et al.* "Properties of CO₂ foam stabilized by hydrophilic nanoparticles and nonionic surfactants", **Energy and Fuels**, v. 33, n. 6, p. 5043–5054, 2019. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00773. .

Life of a foam. 2019. European Space Agency. Disponível em: <https://phys.org/news/2019-12-life-foam.html>. Acesso em: 31 jan. 2023.

LIN, S. Y., TSAY, R. Y., LIN, Y. C., *et al.* "Mass transport of SDS and AOT solutions during a rapid surface expansion: Relaxation of surface tension", **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 108, p. 23–28, 2020. DOI: 10.1016/j.jtice.2020.01.007. .

LOPES, L. F., FAÇANHA, J. M. F., MAQUEIRA, L., *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, n. June, 2021. DOI: 10.1016/j.petrol.2021.109141. .

MAEDA, H., MUROI, S., ISHII, M., *et al.* **Effects of ionization on the critical micelle concentration and the surface excess of dodecyldimethylamine oxide in salt solutions. Journal of Colloid And Interface Science**. [S.l: s.n.]. , 1995

MAJUMDER, S., NASKAR, B., GHOSH, S., *et al.* "Synthesis and characterization of surfactant stabilized nanocolloidal dispersion of silver

chloride in aqueous medium", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 443, p. 156–163, 2014. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.10.064. .

MANAN, M., FARAD, S., PIROOZIAN, A., *et al.* "Effects of Nanoparticle Types on Carbon Dioxide Foam Flooding in Enhanced Oil Recovery", **Petroleum Science and Technology**, v. 33, p. 1286–1294, 17 ago. 2015. DOI: 10.1080/10916466.2015.1057593. .

MANNHARDT, K., SVORSTØL, I. "Surfactant concentration for foam formation and propagation in Snorre reservoir core", **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 30, n. 2, p. 105–119, 2001. DOI: 10.1016/S0920-4105(01)00107-3. .

MARČELJA, S., LU, H., YUAN, M., *et al.* "Wormlike Micelles in Mixed Amino Acid-Based Anionic Surfactant and Zwitterionic Surfactant Systems", **Langmuir**, v. 14, n. 7, p. 8061–8074, 2018. DOI: 10.1039/c8sm01949e. .

MARRUCCI, G. "A theory of coalescence", v. 24, p. 975–985, 1969.

MOHD, T. A. T., MUHAYYIDIN, A. H. M., GHAZALI, N. A., *et al.* "Carbon dioxide (CO₂) foam stability dependence on nanoparticle concentration for enhanced oil recovery (EOR)", **Applied Mechanics and Materials**, v. 548–549, p. 1876–1880, 2014. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.548-549.1876. .

MOHD, T. A. T., SHUKOR, M. A. A., GHAZALI, N. A., *et al.* "Relationship between foamability and nanoparticle concentration of carbon dioxide (CO₂) foam for enhanced oil recovery (EOR)", **Applied Mechanics and Materials**, v. 548–549, p. 67–71, 2014. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.548-549.67. .

MUHAMAD, MIMI SULIZA; SALIM, MOHD RAZMAN; LAU, W.-J. **Surface modification of SiO₂ nanoparticles and its impact on the properties of PES-based hollow fiber membrane**. . [S.l: s.n.], 2015

MURSHED, S. M. S., ESTELLÉ, P. "A state of the art review on viscosity of nanofluids", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.

76, n. April, p. 1134–1152, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.03.113. .

MYERS, D. **Myers (2006) - Surfactant science and technology.** [S.l: s.n.], 2006.

OBISESAN, O., AHMED, R. "The Effect of Salt on Stability of Aqueous Foams", n. i, 2021. .

OUVERNEY FERREIRA, M., CÂMARA DE ASSIS, H. F., PERCEBOM, A. M. "Cocamidopropyl betaine can behave as a cationic surfactant and electrostatically associate with polyacids of high molecular weight", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 654, n. July, 2022. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.130123. .

PATERNINA, C. A., LONDOÑO, A. K., RONDON, M., *et al.* "Influence of salinity and hardness on the micellization of an extended surfactant studied by turbidimetry", **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 182, n. July, p. 106300, 2019. DOI: 10.1016/j.petrol.2019.106300. .

PEDRONI, L. G. **Experimental study of mobility control by foams : potential of a FAWAG process in pre-salt reservoir conditions.** 2017. 187 f. Université Pierre et Marie Curie - IFP Energies Nouvelles, 2017.

PETKOVA, B., TCHOLAKOVA, S., CHENKOVA, M., *et al.* "Foamability of aqueous solutions: Role of surfactant type and concentration", **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 1–64, 2020. DOI: 10.1016/j.cis.2019.102084. .

PHONG, G. M., M. PILUS, R., MUSTAFFA, A., *et al.* "Relationship between fly ash nanoparticle-stabilized-foam and oil production in core displacement and simulation studies", **Fuel**, v. 266, n. August 2019, 2020. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117033. .

PUERTO, M., HIRASAKI, G. J., MILLER, C. A., *et al.* "Surfactant Systems for EOR in High- Temperature , High-Salinity Environments", n. March, p. 11–19, 2012. .

PUGH, R. J. **Bubble and Foam Chemistry.** Cambridge, Cambridge

University Press., 2016.

RAFATI, R., HADDAD, A. S., HAMIDI, H. "Experimental study on stability and rheological properties of aqueous foam in the presence of reservoir natural solid particles", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 509, p. 19–31, 2016. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.08.087. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.087>.

RAVERA, F., SANTINI, E., LOGLIO, G., *et al.* "Effect of Nanoparticles on the Interfacial Properties of Liquid/Liquid and Liquid/Air Surface Layers", **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 39, p. 19543–19551, 1 out. 2006. DOI: 10.1021/jp0636468. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp0636468>.

REZAEI, A., DERIKVAND, Z., PARSAEI, R., *et al.* "Surfactant-silica nanoparticle stabilized N₂-foam flooding: A mechanistic study on the effect of surfactant type and temperature", **Journal of Molecular Liquids**, v. 325, 2021. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.115091. .

RICCOMINI, C., SANT'ANNA, L., TASSINARI, C. **Pré-sal: geologia e exploração**. [S.l: s.n.], 2012.

ROMERO, C. P., JELDRES, R. I., QUEZADA, G. R., *et al.* "Zeta potential and viscosity of colloidal silica suspensions: Effect of seawater salts, pH, flocculant, and shear rate", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 538, n. October 2017, p. 210–218, 2018. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.10.080. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.080>.

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

ROSSEN, W. R., GAUGLITZ, P. A. "Percolation Theory of Creation and Mobilization of Foams in Porous Media", **AIChE Journal**, v. 36, p. 1176–1188, 1 ago. 1990. DOI: 10.1002/aic.690360807. .

SAFOUANE, M., SAINT-JALMES, A., BERGERON, V., *et al.* "Viscosity effects in foam drainage: Newtonian and non-newtonian foaming

fluids", **European Physical Journal E**, v. 19, n. 2, p. 195–202, 2006. DOI: 10.1140/epje/e2006-00025-4. .

SAINT-JALMES, A. "Physical chemistry in foam drainage and coarsening", **Soft Matter**, v. 2, n. 10, p. 836–849, 2006. DOI: 10.1039/b606780h. .

SAINT-JALMES, A., LANGEVIN, D. "Time evolution of aqueous foams: Drainage and coarsening", **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 14, n. 40 SPEC., p. 9397–9412, 2002. DOI: 10.1088/0953-8984/14/40/325. .

SAN, J., WANG, S., YU, J., *et al.* "Nanoparticle-Stabilized Carbon Dioxide Foam Used In Enhanced Oil Recovery: Effect of Different Ions and Temperatures", **SPE Journal**, v. 22, n. 05, p. 1416–1423, 2017. DOI: 10.2118/179628-PA. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/179628-PA>.

SAULNIER, L., BOOS, J., STUBENRAUCH, C., *et al.* "Comparison between generations of foams and single vertical films-single and mixed surfactant systems", **Soft Matter**, v. 10, n. 29, p. 5280–5288, 2014. DOI: 10.1039/c4sm00326h. .

SCHRAMM, L. L. "95/00150 Foams: Fundamentals and applications in the petroleum industry", **Fuel and Energy Abstracts**, v. 36, n. 1, p. 10, 1995. DOI: 10.1016/0140-6701(95)95394-9. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0140670195953949>.

SHENG, J. J. **Foams and Their Applications in Enhancing Oil Recovery**. First Edit ed. [S.I.], Elsevier Inc., 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-386545-8.00011-7>.

SINGH, R., MOHANTY, K. K. "Synergy between nanoparticles and surfactants in stabilizing foams for oil recovery", **Energy and Fuels**, v. 29, n. 2, p. 467–479, 2015. DOI: 10.1021/ef5015007. .

SKOGLUND, S., BLOMBERG, E., WALLINDER, I. O., *et al.* "A novel explanation for the enhanced colloidal stability of silver nanoparticles in the presence of an oppositely charged surfactant", **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 41, p. 28037–28043, 2017. DOI:

10.1039/c7cp04662f. .

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. [S.l: s.n.], 2007.

STEVENSON, P. "On the forced drainage of foam", v. 305, n. April, p. 1–9, 2007. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.04.032. .

STOCKER, I. N., MILLER, K. L., WELBOURN, R. J. L., *et al.* "Adsorption of Aerosol-OT at the calcite/water interface - Comparison of the sodium and calcium salts", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 418, p. 140–146, 2014. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.11.046. .

STUBENRAUCH, C., KHRISTOV, K. "Foams and foam films stabilized by CnTAB: Influence of the chain length and of impurities", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 2, p. 710–718, 2005. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.01.107. .

SUN, Q., ZHANG, N., LI, Z., *et al.* "Nanoparticle-Stabilized Foam for Mobility Control in Enhanced Oil Recovery", **Energy Technology**, v. 4, 1 jul. 2016. DOI: 10.1002/ente.201600093. .

TANG, C., XIAO, E., SINKO, P. J., *et al.* "Responsive Foams for Nanoparticle Delivery", v. 133, p. 81–87, 2016. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2015.05.038. .

TCHOLAKOVA, S., MITRINOVA, Z., GOLEMANOV, K., *et al.* "Control of ostwald ripening by using surfactants with high surface modulus", **Langmuir**, v. 27, n. 24, p. 14807–14819, 2011. DOI: 10.1021/la203952p. .

TELMADARREIE, A. "Static and Dynamic Performance of Wet Foam and Polymer-Enhanced Foam in the Presence of Heavy Oil", n. 2000, 2018. DOI: 10.3390/colloids2030038. .

TIAN, J., MAO, J., ZHANG, W., *et al.* "Salinity- and Heat-Tolerant VES (Viscoelastic Surfactant) Clean Fracturing Fluids Strengthened by a Hydrophobic Copolymer with Extremely Low Damage", **ChemistrySelect**, v. 6, n. 9, p. 2126–2143, 2021. DOI: 10.1002/slct.202004274. .

UMLONG, I. M., ISMAIL, K. "Micellization of AOT in aqueous sodium

chloride, sodium acetate, sodium propionate, and sodium butyrate media: A case of two different concentration regions of counterion binding", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, n. 2, p. 529–536, 2005. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.05.003. .

VARADE, D., CARRIERE, D., ARRIAGA, L. R., *et al.* "On the origin of the stability of foams made from cationic surfactant mixtures", **Soft Matter**, v. 7, n. 14, p. 6557–6570, 2011. DOI: 10.1039/c1sm05374d. .

VATANPARAST, H., SAMIEE, A., BAHRAMIAN, A., *et al.* "Surface behavior of hydrophilic silica nanoparticle-SDS surfactant solutions: I. Effect of nanoparticle concentration on foamability and foam stability", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 513, p. 430–441, 2017. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.11.012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.012>.

VEYSKARAMI, M., GHAZANFARI, M. H. "Synergistic effect of like and opposite charged nanoparticle and surfactant on foam stability and mobility in the absence and presence of hydrocarbon: A comparative study", **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 166, n. January, p. 433–444, 2018. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.03.076. .

WANG, C., FANG, H., GONG, Q., *et al.* "Roles of Cationic Surfactant Mixtures on the Stability of Foams in the Presence of Oil", **Energy and Fuels**, v. 30, n. 8, p. 6355–6364, 2016. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b01112. .

WANG, J., NGUYEN, A. V., FARROKHPAY, S. "A critical review of the growth, drainage and collapse of foams", **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 228, p. 55–70, 2016. DOI: 10.1016/j.cis.2015.11.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2015.11.009>.

WANG, L., YOON, R. "Effects of surface forces and film elasticity on foam stability", v. 85, p. 101–110, 2008. DOI: 10.1016/j.minpro.2007.08.009. .

WANG, T., FAN, H., YANG, W., *et al.* "Stabilization mechanism of fly ash three-phase foam and its sealing capacity on fractured reservoirs", **Fuel**, v. 264, n. September 2019, p. 116832, 2020. DOI:

10.1016/j.fuel.2019.116832. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116832>.

WANG, W., GU, B., LIANG, L. "Effect of Surfactants on the Formation, Morphology, and Surface Property of Synthesized SiO₂ Nanoparticles", **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 25, n. 5, p. 593–601, 1 jan. 2005. DOI: 10.1081/DIS-200027309. Disponível em:
<https://doi.org/10.1081/DIS-200027309>.

WANG, Z., REN, G., YANG, J., *et al.* "CO₂-responsive aqueous foams stabilized by pseudogemini surfactants", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 536, p. 381–388, 2019. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.10.040. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.040>.

WORTHEN, A., BRYANT, S., HUH, C., *et al.* **Carbon dioxide-in-water foams stabilized with nanoparticles and surfactant acting in synergy**. [S.l: s.n.], 2013. v. 59.

WYPYCH, G., "5 - PHYSICAL PROPERTIES OF FILLERS AND FILLED MATERIALS". In: WYPYCH, G. (Org.), **Handbook of Fillers (Fourth Edition)**, Fourth Edition. [S.l.], ChemTec Publishing, 2016. p. 303–371. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-1-895198-91-1.50007-5>. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781895198911500075>

XUE, Z., WORTHEN, A., QAJAR, A., *et al.* "Viscosity and stability of ultra-high internal phase CO₂-in-water foams stabilized with surfactants and nanoparticles with or without polyelectrolytes", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 461, p. 383–395, 2016. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.08.031. .

YE, H., RADLIŃSKA, A. "A Review and Comparative Study of Existing Shrinkage Prediction Models for Portland and Non-Portland Cementitious Materials", **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2016, p. 10–14, 2016. DOI: 10.1155/2016/2418219. .

YEKEEN, N., IDRIS, A. K., MANAN, M. A., SAMIN, A. M., *et al.* "Bulk

and bubble-scale experimental studies of influence of nanoparticles on foam stability", **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 3, p. 347–357, 2017a. DOI: 10.1016/j.cjche.2016.08.012. .

YEKEEN, N., IDRIS, A. K., MANAN, M. A., SAMIN, A. M., *et al.* "Bulk and bubble-scale experimental studies of influence of nanoparticles on foam stability", **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 3, p. 347–357, 2017b. DOI: 10.1016/j.cjche.2016.08.012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2016.08.012>.

YEKEEN, N., IDRIS, A. K., MANAN, M. A., SAMIN, A. M., *et al.* "Bulk and bubble-scale experimental studies of influence of nanoparticles on foam stability", **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 3, p. 347–357, 1 mar. 2017c. DOI: 10.1016/J.CJCHE.2016.08.012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S100495411630196>
3. Acesso em: 2 maio 2018.

YEKEEN, N., IDRIS, A. K., MANAN, M. A., SAMIN, A. M., *et al.* "Bulk and bubble-scale experimental studies of influence of nanoparticles on foam stability", **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 3, p. 347–357, 1 mar. 2017d. DOI: 10.1016/J.CJCHE.2016.08.012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S100495411630196>
3. Acesso em: 2 fev. 2019.

YEKEEN, N., IDRIS, A. K., MANAN, M. A., SAMIN, A. M. "Experimental study of the influence of silica nanoparticles on the bulk stability of SDS-foam in the presence of oil", **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 38, n. 3, p. 416–424, 2017. DOI: 10.1080/01932691.2016.1172969. .

YEKEEN, N., MANAN, M. A., IDRIS, A. K., *et al.* "Experimental investigation of minimization in surfactant adsorption and improvement in surfactant-foam stability in presence of silicon dioxide and aluminum oxide nanoparticles", **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 159, n. September, p. 115–134, 2017. DOI: 10.1016/j.petrol.2017.09.021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.09.021>.

YEKEEN, N., PADMANABHAN, E., IDRIS, A. K. "Synergistic effects

of nanoparticles and surfactants on n-decane-water interfacial tension and bulk foam stability at high temperature", **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 179, n. April, p. 814–830, 2019. DOI: 10.1016/j.petrol.2019.04.109. .

YU, F., CHEN, Y., LIANG, X., *et al.* "Dispersion stability of thermal nanofluids", **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 27, n. 5, p. 531–542, 2017. DOI: 10.1016/j.pnsc.2017.08.010. .

ZANDONADE, T. A., SANJOMBI, B. A. "Gerenciamento de injeção de água: análise qualitativa a partir dos resultados da salinidade da água produzida e testes com traçadores", **Latin American Journal of Energy Research**, v. 1, n. 1, p. 1–7, 2015. .

ZARGARTALEBI, M., KHARRAT, R., BARATI, N. "Enhancement of surfactant flooding performance by the use of silica nanoparticles", **Fuel**, v. 143, p. 21–27, 2015. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.11.040. .

ZHANG, Y., LIU, Q., YE, H., *et al.* "Nanoparticles as foam stabilizer: Mechanism, control parameters and application in foam flooding for enhanced oil recovery", **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 202, n. October 2020, 2021. DOI: 10.1016/j.petrol.2021.108561. .

ZHAO, J., TORABI, F., YANG, J. "The synergistic role of silica nanoparticle and anionic surfactant on the static and dynamic CO₂ foam stability for enhanced heavy oil recovery: An experimental study", **Fuel**, v. 287, n. July 2020, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119443.