



Jesana Moura Loreto

**Caracterização da Interface Modelo Água-Óleo-Calcita por
FTIR-ATR e seu Impacto em Aplicações para Recuperação
Avançada de Petróleo.**

Tese de doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-
Graduação em química do Departamento de Química
da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Dr. André Silva Pimentel
Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Loureiro Stavale Junior

Rio de Janeiro
Setembro de 2024



Jesana Moura Loreto

**Caracterização da Interface Modelo Água-Óleo-Calcita por
FTIR-ATR e seu Impacto em Aplicações para Recuperação
Avançada de Petróleo**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em química do Departamento de Química da PUC-Rio.

Prof. André Silva Pimentel

Orientador

Departamento de Química /DQ - PUC- Rio

Prof. Fernando Loureiro Stavale Junior

Co-orientador

Coordenação de Matéria Condensada, Física Aplicada e
Nanociência/COMAN - CBPF

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Prof. José Brant De Campos

Departamento de Engenharia Mecânica da UERJ

Prof^a. Renata Antoun Simão

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE/UFRJ

Prof. Alexandre Mello de Paula Silva

Coordenação de Matéria Condensada, Física Aplicada e
Nanociência/COMAN - CBPF

Dr. Lucas Gomes Pedroni

CENPES/PETROBRAS

Rio de Janeiro, 25 de setembro de 2024

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

Jesana Moura Loreto

Graduou-se em Licenciatura em Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) Brasil em 2017. Obteve o grau de Mestre em Engenharia de Materiais, Processos Químicos e Metalúrgicos pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) Brasil em 2019.

Ficha Catalográfica

Loreto, Jesana Moura

Caracterização da interface modelo água-óleo-calcita por FTIR-ATR e seu impacto em aplicações para recuperação avançada de petróleo / Jesana Moura Loreto; orientador: André Silva Pimentel; coorientador: Fernando Loureiro Stavale Junior. – 2024.

154 f.: il. color.; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2024.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Recuperação avançada de óleo. 3. Inundações com água de baixa salinidade. 4. Salinidade e íons chave. 5. Química de superfície do carbonato. 6. Interação rocha-fluido. I. Pimentel, André Silva. II. Stavale Junior, Fernando Loureiro. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Dedico esta tese ao meu marido, Renan e à minha avó Severina (em memória). Ao meu marido, por seu apoio, incentivo, paciência e amor, que foram fundamentais para superar os desafios e realizar este trabalho. E Por todos os momentos em que me foi auxílio e conforto. À minha avó, por sua confiança, ajuda e apoio desde o início de toda a minha jornada acadêmica. Por suas orações e por defender minhas escolhas, mesmo quando desafiavam as normas da sua geração. Sua força e fé foram exemplos para mim.

Com amor, Jesana.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por guiar meus passos e abrir todas as portas necessárias para esta conquista.

Ao meu marido Renan Loreto por todo amor, carinho e companheirismo. Por suportar as crises de estresse e por tolerar minhas horas intermináveis diante do computador. Sou grata por estar ao meu lado em cada passo desta jornada.

Aos meus pais, cuja sabedoria me guiou no caminho da educação, por suas orações, por todo o esforço dedicado a me ver progredir e pelo apoio incondicional em cada etapa. Ao meu irmão, que sempre foi um exemplo de perseverança, mostrando-me a importância de seguir em frente, mesmo diante das dificuldades. Vocês sempre foram meu alicerce e fonte inesgotável de amor e apoio.

Ao meu orientador, Prof. André Pimentel, pelo apoio e confiança especialmente na reta final do desenvolvimento da pesquisa.

Ao meu co-orientador, Prof. Fernando Stavale, pela confiança depositada em mim para desenvolver seu projeto, por toda colaboração e atenção na realização deste trabalho.

A minha querida amiga Cristina Balbino, por nunca deixar a distância ser obstáculo para me dar motivação e incentivo em seguir adiante. À minha sogra Doca, pelos cuidados no período de estudos intensos.

À amiga Emília Anese por toda a dedicação e contribuição fundamental na discussão e aprimoramento do conhecimento durante a execução do projeto e da tese.

À Petrobrás/CENPES, pelo apoio financeiro, o qual tornou este trabalho possível. E à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos.

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

Aos Professores, funcionários e colegas de pós-graduação do departamento de química da PUC-Rio pelo conhecimento transmitido. E aos colegas do grupo de superfícies do CBPF, em particular ao Guilherme Felix e à Bianca Almeida pela disponibilidade e ajuda especialmente no início da execução deste trabalho.

Por fim quero agradecer a todos que direta ou indiretamente fizeram parte desta conquista. A todos vocês o meu muito obrigado.

Resumo

Loreto, Jesana Moura; Pimentel, André Silva (Orientador); Stavale Junior, Fernando Loureiro (Co-orientador). **Caracterização da Interface Modelo Água-Óleo-Calcita por FTIR-ATR e seu Impacto em Aplicações para Recuperação Avançada de Petróleo.** Rio de Janeiro, 2024. 154p. Tese de doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A inundação com água de baixa salinidade é uma estratégia de recuperação avançada de petróleo (EOR) em reservatórios carbonatados, onde a concentração e composição da salmoura são cruciais para a remoção do óleo. Este estudo investigou os aspectos químicos e físicos da inundação com água de baixa salinidade e seu impacto na recuperação de petróleo, focando na interação e modificações na interface óleo-calcita. Medidas de FTIR foram utilizadas para caracterizar a adsorção e quantificar a remoção de óleo mineral Nujol em monocristais de calcita clivados no plano (104), antes e após condicionamentos nas salmouras em diferentes condições. Os resultados mostraram que o Nujol forma um filme contínuo na superfície da calcita, impedindo sua dissolução nas condições de condicionamento nas salmouras de menor teor de sal. A quantidade de óleo removido variou conforme a salinidade da salmoura. Nas condições experimentais investigadas, a superfície de calcita recém clivada é mais eficientemente convertida de oleofílica para hidrofílica quando condicionada em condição de salinidade intermediária (LS75). A remoção de óleo foi quantificada por meio de análise FTIR semiquantitativa, variando de aproximadamente 20% de óleo removido para água de formação (FW) até cerca de 81% após condicionamento em LS75.

A análise espectroscópica indicou uma competição entre a incorporação de espécies iônicas da salmoura na interface e a dissolução da calcita, afetando diretamente na cristalinidade da superfície. O condicionamento com água deionizada (DW) não resultou na remoção ideal de óleo devido à maior dissolução e readsorção de moléculas de óleo. O estudo também constatou que o magnésio exerceu maior influência na remoção de óleo da superfície em comparação com o cálcio. As superfícies previamente hidratadas com FW e DW apresentaram alterações significativas. A hidratação com FW não necessariamente causa dissolução, mas promove a adsorção de grupos OH, criando pontos de ancoragem para o óleo. Em contraste, a hidratação com DW resultou na perda de cristalinidade, gerando

defeitos na superfície. Em ambos os casos, foram observadas mudanças nas bandas de vibração características do nujol, sugerindo diferentes interações do óleo com a superfície. Comparando a quantidade de óleo adsorvida nas três condições estudadas, a calcita hidratada com FW apresentou a maior quantidade de óleo adsorvido, associado à adsorção de íons na superfície.

Palavras-chave

Recuperação avançada de óleo; Inundações com água de baixa salinidade; Salinidade e íons chave; Química da superfície do carbonato; Interação rocha-fluido.

Abstract

Loreto, Jesana Moura; Pimentel, André Silva (Orientador); Stavale Junior, Fernando Loureiro (Co-orientador). **Characterization of the Water-Oil-Calcite Model Interface by FTIR-ATR and its Impact on Enhanced Oil Recovery Applications.** Rio de Janeiro, 2024. 154p. Tese de doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Low salinity water flooding is an advanced oil recovery (EOR) strategy in carbonate reservoirs, where the concentration and composition of the brine are crucial for oil removal. This study investigated the chemical and physical aspects of low salinity water flooding and its impact on oil recovery, focusing on the interaction and modifications at the oil-calcite interface. FTIR measurements were used to characterize the adsorption and quantify the removal of mineral oil Nujol on calcite single crystals cleaved along the (104) plane, before and after conditioning in brines under different conditions. The results showed that Nujol forms a continuous film on the calcite surface, preventing its dissolution under aging conditions in lower salinity brines. The amount of oil removed varied according to the salinity of the brine. Under the experimental conditions investigated, the freshly cleaved calcite surface is more efficiently converted from oleophilic to hydrophilic when conditioned in intermediate salinity condition (LS75). The oil removal was quantified using semiquantitative FTIR analysis, ranging from approximately 20% for formation water (FW) to about 81% after conditioning in LS75. Spectroscopic analysis indicated a competition between the incorporation of ionic species from the brine at the interface and the dissolution of calcite, directly affecting the surface crystallinity. Conditioning with deionized water (DW) did not result in optimal oil removal due to increased dissolution and re-adsorption of oil molecules. The study also found that magnesium had a greater influence on oil removal from the surface compared to calcium. The surfaces previously hydrated with FW and DW showed significant alterations. Hydration with FW does not necessarily cause dissolution but promotes the adsorption of OH groups, creating anchoring points for the oil. In contrast, hydration with DW resulted in a loss of crystallinity, generating defects on the surface. In both cases, changes in the characteristic vibration bands of nujol were observed, suggesting different interactions of the oil with the surface.

Comparing the amount of oil adsorbed under the three conditions studied, the calcite hydrated with FW showed the highest amount of adsorbed oil, associated with ion adsorption on the surface.

Keywords

Enhanced oil recovery; Low-salinity waterflooding; Salinity and key ions; carbonate surface chemistry; rock–fluid interaction.

Sumário

1 Introdução	22
1.1. Motivação	24
2 Objetivos	26
2.1. Objetivo Geral	26
2.2. Objetivos Específicos	26
3 Revisão Bibliográfica	27
3.1. Recuperação Avançada de Óleo	27
3.2. Rochas Carbonáticas	28
3.2.1. Propriedades Vibracionais de CaCO_3	30
3.3. Injeção de água de baixa salinidade	31
3.3.1. Otimização da salmoura	33
3.3.1.1. Redução da salinidade	33
3.3.1.2. Alteração da Concentração dos íons ativos Ca^{2+} , Mg^{2+} , e SO_4^{2-}	34
3.3.2. Mecanismos de recuperação de óleo atribuídos a LSW	35
3.4. Lacunas na Literatura	37
4 Procedimento Experimental	39
4.1. Preparação das salmouras	39
4.2. Óleo usado	41
4.3. Preparação da calcita	42
4.4. Condicionamentos	43
4.5. Técnicas de caracterização	45
4.5.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	45
4.5.1.1. Instrumentação	50
4.5.1.1.1. Reflectância Total Atenuada (ATR)	52
4.5.1.2. A Obtenção e tratamento dos espectros	55
4.5.1.3. Normalização e quantificação	58

4.5.2. Técnicas complementares	60
5 Resultados	62
5.1. Fases Líquidas	62
5.2. Superfície da calcita e suas interações com salmouras e Nujol	66
5.2.1. Introdução	66
5.2.2. Resultados e discussão	66
5.2.2.1. Calcita Limpa: Características da superfície	66
5.2.2.2. Calcita Condicionada em Nujol: Investigação da Adsorção	71
5.2.2.3. Calcita condicionada em DW, FW e LS: Efeitos na superfície	74
5.2.3. Conclusões	81
5.3. Efeito da salinidade da água de injeção na remoção de óleo em Calcita	81
5.3.1. Introdução	81
5.3.2. Resultados e discussão	82
5.3.3. Conclusões	95
5.4. Estudo dos efeitos da pré-hidratação da superfície com FW e DW na remoção de óleo	96
5.4.1. Introdução	96
5.4.2. Resultados e discussão	96
5.4.3. Conclusões	110
5.4.4. Influência da concentração de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} da água de baixa salinidade na remoção de Óleo em calcita	111
5.4.5. Introdução	111
5.4.6. Resultados e discussão	111
5.4.7. Conclusões	117
6 Conclusões	119
6.1. Trabalhos Futuros	121
6.2. Publicações	122
7 Referências Bibliográficas	123
8 Apêndices	140

Lista de figuras

Figura 3.1 – (a) Estrutura da calcita composta átomos de cálcio (azul), carbono (marrom) e oxigênio (vermelho); Plano (104) com átomos de cálcio (Ca^{2+}) entre camadas planas de grupos carbonatos (CO_3^{2-}) (b) vista lateral e (c) vista superior.....	29
Figura 3.2 - Representação gráfica dos modos de vibração para o íon carbonato da calcita.	31
Figura 3.3 - Mecanismo de retirada de óleo por injeção de água de baixa salinidade. Adaptado de [23].	36
Figura 4.1 - Diagrama de preparação das salmouras.	40
Figura 4.2 - Cadeia carbônica do nujol C12.	42
Figura 4.3 - Representação esquemática da clivagem da calcita.	43
Figura 4.4 - Fluxograma descrevendo as sequências de interações realizadas nos monocristais de calcita.	44
Figura 4.5 - Demonstração gráfica das sequências de interações realizadas nos monocristais de calcita.	45
Figura 4.6 – Representação esquemática que ilustra a absorção da radiação infravermelha. À esquerda, antes da interação, fótons infravermelhos de diferentes frequências (linhas azul, verde e vermelha) aproximam-se da molécula em seu estado fundamental; à direita, após interação, fótons da mesma frequência da vibração da molécula foram absorvidos (linha vermelha) e a energia vibracional da molécula aumentou (adaptado de [146]).	47
Figura 4.7 - Modos normais de vibração de uma molécula não linear.	48
Figura 4.8 – Representação esquemática dos modos normais de vibração do grupo OH adsorvido na superfície de SiO_2 , adaptado de [143].	49
Figura 4.9 - Esquema simplificado de um interferômetro de Michelson, no interior de um espectrômetro FTIR. Adaptado de [151]	51
Figura 4.10 - Representação esquemática das interferências construtivas e destrutivas. Adaptado de [152].....	52
Figura 4.11 - Representação esquemática ilustrando a um cristal ATR, mostrando um feixe totalmente refletido, por diversas vezes dentro do	

cristal ATR. I_0 e I são as intensidades do feixe antes e após refletir no cristal, respectivamente. Adaptado de [154].....	52
Figura 4.12 - Esquema da reflexão interna em um acessório onde a onda evanescente penetra na amostra. Adaptado de [157].....	53
Figura 4.13 – (a) – (d) Espectros de diversas amostras de calcita recém clivada obtidos por ATR-FTIR no intervalo de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. A1 refere-se à amostra 1, A2 à amostra 2, A3 à amostra 3 e A4 à amostra 4.	54
Figura 4.14 - Imagem do acessório ATR (Reflectância Total Atenuada) acoplado a um equipamento FTIR, com destaque ampliado para uma amostra de calcita colocada diretamente em contato com cristal ATR de diamante.....	55
Figura 4.15 - Espectro de FTIR de calcita com óleo, exibindo cinco bandas sobrepostas que aparecem como três bandas principais e um ombro no espectro FTIR original. A segunda derivada (em vermelho) mostra a localização de cada banda. O ajuste das curvas foi realizado utilizando perfis gaussianos, evidenciando as bandas que haviam sido mascaradas no espectro.....	57
Figura 4.16 - Espectros FTIR de calcita antes (curva vermelha) e após o envelhecimento em óleo (curvas pretas) na região do número de onda $1450-1250 \text{ cm}^{-1}$	58
Figura 4.17 - Espectros FTIR de calcita após envelhecimento em óleo (curvas pretas) na região do número de onda $3000-2800 \text{ cm}^{-1}$	59
Figura 4.18 - Os espectros de FTIR da calcita recém-clivada (em vermelho), condicionada em óleo (em preto) e, posteriormente, condicionada em LS50 (em verde) são apresentados. Os espectros não normalizados estão mostrados nas (a) região de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$ e (b) região de $3000 \text{ a } 2800 \text{ cm}^{-1}$. Os espectros após normalização estão representados nas (c) região de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$ e (d) região de $3000 \text{ a } 2800 \text{ cm}^{-1}$	60
Figura 5.1 - Espectros de ATR-FTIR da (a) água DW, (b) FW a temperatura ambiente. As bandas vibracionais da água são identificadas e destacadas: $\nu(\text{OH})$ (vibração de alongamento simétrico e assimétrico OH) e $\delta(\text{OHO})$ (deformação angular (tesoura)).....	62
Figura 5.2 - (a) Espectros ATR-FTIR do Nujol na região de $3500 - 500 \text{ cm}^{-1}$; Parte ampliada dos espectros de FTIR do Nujol (b) na região de $3000-$	

2800 cm^{-1} e (c) na região de 1600-500 cm^{-1} . As bandas vibracionais de Nujol são identificadas e destacadas: $\nu_a(\text{CH}_3)$ (estiramento assimétrico CH_3), $\nu_a(\text{CH}_2)$ (estiramento assimétrico CH_2), $\nu_s(\text{CH}_3)$ (estiramento simétrico CH_3), $\nu_s(\text{CH}_2)$ (estiramento simétrico CH_2), $\delta_s(\text{CH}_2)$ (deformação simétrica (tesoura) CH_2), $\delta_s(\text{CH}_3)$ (deformação simétrica (guarda-chuva) CH_3) e $\delta_s(\text{CH}_2)$ (deformação assimétrica (balanço) CH_2).	63
Figura 5.3 – (a) Representação esquemática das vibrações CH_2 e CH_3 presentes no Nujol. (b) Representação das contribuições nas diferentes ligações C-H da cadeia carbônica do nujol.	64
Figura 5.4 - Espectros FTIR de Nujol (curva verde escura) deste trabalho, C12 (curva laranja) e C20 (curva verde claro) da Ref. [168]. O espectro de Nujol foi medido no modo ATR usando uma ligação de fluxo para líquido. (a) Região de absorção 3500 – 500 cm^{-1} e (b) Região de absorção de 3000 – 2800 cm^{-1}	65
Figura 5.5 - Difratogramas de Raios-X representando calcita em pó de referência JCPDF 01-072-1650 (curva roxa), calcita em pó medida experimentalmente (curva verde), e monocristais de calcita recém-clivados (curvas em rosa, azul e vermelho). Os planos cristalográficos da calcita foram identificados: (012), (104), (110), (113), (202) (018) (116) e (122).	67
Figura 5.6 - Imagens topográficas de AFM de calcita recém clivada (a) Tamanho $5 \times 5 \mu\text{m}^2$; (b) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$	68
Figura 5.7 - Espectro ATR-FTIR recém clivada (a) da região de 2000 – 400 cm^{-1} e (b) ampliação da vibração ν_3 do CO_3^{2-} . As vibrações da calcita são identificadas e destacadas: alongamento simétrico e flexão no plano C-O ($\nu_1 + \nu_4$); alongamento assimétrico (ν_3); curvatura fora do plano (ν_2) e flexão no plano C-O (ν_4).	69
Figura 5.8 - Espectros XPS de três amostras de calcita recém clivada medido na energia do fóton de 1486.6 eV.	70
Figura 5.9 - (a) Espectros ATR-FTIR de Nujol (curva verde-escura), calcita clivada fresca (curva vermelha) e após condicionamento em Nujol (curva preta); (b) Parte ampliada dos espectros de FTIR na região de 3000-2800 cm^{-1} para Nujol e calcita após seu condicionamento.	72

Figura 5.10 - Espectros ATR-FTIR de calcita recém clivada (espectro vermelho) e após condicionamento em Nujol (espectro preto), na região de número de onda 1850 – 1750 cm^{-1}	73
Figura 5.11 – Espectros ATR-FTIR de monocristais de calcita condicionados em FW, DW e LS. (a) da região de 4000 – 400 cm^{-1} , (b) Região de absorção das vibrações OH da água e deconvolução dos espectros na região das vibrações OH entre 3800 cm^{-1} – 3000 cm^{-1} para (c) Água de formação (d) Calcita condicionada em FW.	76
Figura 5.12 – Espectros ATR-FTIR de calcita condicionada em DW, FW e LS na região 1550 – 1200 cm^{-1} , correspondentes a vibração ν_3 do CO_3^{2-}	77
Figura 5.13 - Deconvolução da vibração ν_3 do carbonato em (a) calcita recém clivada, (b) calcita condicionada em LS75 e (c) calcita condicionada em LS100.	78
Figura 5.14 – Comparação das porcentagens das vibrações nas condições de dissolução. A vibração de alongamento assimétrico CO_3^{2-} em torno de 1390 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} e a vibração de alongamento simétrico CO_3^{2-} em ~1089 cm^{-1}	80
Figura 5.15 - Espectros ATR-FTIR de calcita condicionados em Nujol (curva preta) e seguidos de condicionamento em FW (curva vinho), LS25 (curva azul), LS50 (curva verde), LS75 (curva roxa), LS100 (curva laranja) e DW (curva ciano), todos à temperatura ambiente. (a) Os espectros são apresentados nas regiões de absorção 3500 a 500 cm^{-1} e (b) 3000-2800 cm^{-1}	83
Figura 5.16 - Espectros ATR-FTIR de calcita (curva vermelha), após condicionamento com DW (curva azul), óleo (curva preta) e calcita condicionada em óleo e depois DW; (b) Parte ampliada dos espectros FTIR na região de 1500-1050 cm^{-1} para a mesma amostra do da Figura (a). ..	85
Figura 5.17 - (a) Espectros FTIR de calcita antes e depois do envelhecimento em óleo na região de 1850-1750 cm^{-1} . Espectros ATR-FTIR de calcita condicionada em Nujol (curva preta) e seguida de condicionamento em (b) FW (curva vinho), (c) LS25 (curva azul), (d) LS50 (curva verde), (e) LS75 (curva roxa), (f) LS100 (curva laranja) e (g) DW (curva ciano) todos exibidos na região de absorção 1850-1750 cm^{-1}	86

Figura 5.18 - Espectros ATR-FTIR da região de absorção característica da água de 3000-3800 cm^{-1} . (a) Monocristal de calcita recém clivado envelhecido em nujol seguido de envelhecimento em FW, bem como o espectro de calcita envelhecida em FW como referência. (b) – (e) Monocristais de calcita recém clivados envelhecidos em nujol seguido de envelhecimento nas LS, de 25 a 100x diluída, respectivamente. (f) Monocristal de calcita recém clivado envelhecido em nujol seguido de envelhecimento em DW, bem como o espectro de calcita envelhecida em DW como referência.....	88
Figura 5.19 - Espectros ATR-FTIR da região de absorção de 3000 - 2800 cm^{-1} e suas componentes para: (a) Nujol líquido; (b) Calcita condicionada em nujol; Calcita condicionada em nujol com posterior condicionamento em (c) FW; (d) LS25; (e) LS50; f) LS75; (g) LS100 e (h) DW.	90
Figura 5.20 – Área relativa das vibrações do nujol identificadas e suas mudanças em função do condicionamento nas LS.	92
Figura 5.21 - Razão de intensidade da banda de intensidade relativa de CH_2/CH_3 do filme multicamadas Nujol em função do condicionamento das salmouras LS.	93
Figura 5.22 - Modelo molecular da interação entre uma superfície de calcita (CaCO_3) e uma molécula de Nujol, representando a orientação oblíqua do Nujol na adsorção sobre a calcita.	94
Figura 5.23 - a) Superfície de calcita; b) Ligação de Nujol com a superfície da calcita; c) superfície de calcita com íons das salmouras e d) Expansão da dupla camada elétrica.	94
Figura 5.24 - Espectros ATR-FTIR de calcita recém clivada (curva vermelha) condicionada em FW (curva salmão), seguido de condicionamento em nujol (curva marrom), e posterior condicionamento em LS25 (curva azul marinho), LS50 (curva verde claro), LS75 (curva lilás), LS100 (curva laranja) e DW (curva azul claro). Os espectros são apresentados nas regiões de absorção em (a) 3500 a 500 cm^{-1} e (b) 1550 – 1450 cm^{-1} e (c) 3000-2800 cm^{-1}	97
Figura 5.25 - Espectros ATR-FTIR da região de absorção característica da água de 3000-3800 cm^{-1} . (a) Monocristal de calcita recém clivado hidratado	

em FW, em seguida condicionados em nujol e posterior condicionamento nas LS e (b) Comparação dos espectros na região de 3000 – 2800 cm ⁻¹ da condição de calcita hidratada e não hidratada para as salmouras LS75 e LS100.....	100
Figura 5.26 - Espectros ATR-FTIR da região de absorção de 3000 – 2800 cm ⁻¹ e suas componentes para: (a) Calcita condicionada em nujol; (b) Calcita condicionada em FW com posterior condicionamento em nujol; (c) Calcita condicionada em nujol com posterior condicionamento em LS75 e (d) Calcita condicionada em FW, com posterior condicionamento em óleo, seguido de interação com LS75.	102
Figura 5.27 – Espectros ATR-FTIR da calcita hidratada previamente em DW com posterior condicionamento em óleo e sob diferentes condições condicionamentos em água em função da salinidade. a) Região espectral de 3500 – 400 cm ⁻¹ e b) Região característicos das bandas do óleo entre 3000 – 2800 cm ⁻¹ com vibrações identificadas como alongamento simétrico e assimétrico CH ₂ (v _s (CH ₂) e v _a (CH ₂)), alongamento simétrico e assimétrico CH ₃ (v _s (CH ₃) e v _a (CH ₃)) e a vibração de alongamento do grupo C-OH (v(C-OH)).	104
Figura 5.28 - Espectros ATR-FTIR da região de absorção de 3000 – 2800 cm ⁻¹ e suas componentes para: (a) Calcita hidratada com DW e posteriormente adsorvida de Nujol; Calcita hidratada com DW, adsorvida de Nujol com posterior condicionamento em (b) LS25; (c) LS50; (d) LS75; (e) LS100.....	106
Figura 5.29 - Área relativa das vibrações do nujol identificadas e suas mudanças em função do condicionamento nas LS para superfície hidratada com DW.....	107
Figura 5.30 - Gráfico comparativo da quantidade de óleo adsorvido em calcita pura (vermelho) calcita hidratada com FW (verde) e Calcita hidratada em DW (azul). A quantidade de óleo está correlacionada com a área extraída dos espectros de FTIR nas diferentes condições.....	108
Figura 5.31 – Gráfico da eficiência de remoção de óleo por diferentes condições de salmoura e superfícies de condicionamento. As três condições diferentes estão descritas como: Sem hidratação (linha	

vermelha), hidratada com FW (linha vermelha) e hidratada com DW (linha azul). 109

Figura 5.32 - Espectros ATR-FTIR de monocristais de calcita envelhecidos em óleo com posterior envelhecimento em águas de baixa salinidade (a) – (b) Região de absorção de $3500 - 500 \text{ cm}^{-1}$ nas condições rica em cálcio e magnésio, respectivamente; Região de absorção de $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ para as condições: (c) Salmouras rica em cálcio e (d) salmouras rica em magnésio..... 113

Figura 5.33 - Espectros ATR-FTIR de Espectros FTIR na região de $1820 - 1770 \text{ cm}^{-1}$ de calcita condicionada em Nujol (curva preta) seguido de condicionamento em (a) salmouras ricas em cálcio e (b) salmouras ricas em magnésio..... 115

Figura 5.34 - Porcentagem de óleo removido em salmouras com baixa salinidade, diluídas 75 vezes. LS75 (em magenta) refere-se a salmouras contendo tanto Ca quanto Mg; LS75Ca (em roxo) é rica em cálcio e não contém Mg; e LS75Mg (em lilás) é rica em magnésio e não contém Ca. 117

Lista de tabelas

Tabela 4.1 - Composição iônica das salmouras: FW, LS25, LS50, LS75 e LS100 e suas variações, rica em cálcio e magnésio.....	41
Tabela 4.2 - Regiões espectrais no infravermelho.	46
Tabela 4.3 - Parâmetros de deconvolução da região de 3000 a 2800 cm^{-1} para calcita condicionada em óleo, obtidos a partir do ajuste de curvas realizado com o software Fityk.	57
Tabela 5.1 – Porcentagem de óleo removido da superfície da calcita em função da salinidade da água. A quantificação do óleo na superfície da calcita foi feita através da análise da região vibracional do óleo nos espectros FTIR de cada amostra. O óleo retirado da superfície da calcita foi calculado como a variação relativa em porcentagem de sua área espectral.....	84
Tabela 5.2 - Porcentagem de óleo removido da superfície da calcita hidratada com FW em função da salinidade da água. Os dados foram extraídos a partir da análise da região vibracional do óleo nos espectros FTIR de cada amostra.....	98
Tabela 5.3 - Porcentagem de óleo removido da superfície da calcita hidratada com DW em função da salinidade da água. Os dados foram extraídos a partir da análise da região vibracional do óleo nos espectros FTIR de cada amostra.....	107
Tabela 5.4 - A quantificação do óleo removido da superfície nas salmouras ricas em cálcio e magnésio, calculado como a variação relativa em porcentagem de sua área.....	114

Lista de abreviações

EOR – Recuperação avançada de óleo

ATR – Reflexão total atenuada

DFT – Teoria do funcional de densidade

DW – Água deionizada

EDL – Dupla camada elétrica

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

FW – Água de formação

IFT – Tensão interfacial

LS - Água de baixa salinidade

LS100 - Água de baixa salinidade 100x diluída

LS100Ca - Água de baixa salinidade 100x diluída rica em cálcio

LS100Mg - Água de baixa salinidade 100x diluída rica em magnésio

LS25 - Água de baixa salinidade 25x diluída

LS25Ca - Água de baixa salinidade 25x diluída rica em cálcio

LS25Mg - Água de baixa salinidade 25x diluída rica em magnésio

LS50 - Água de baixa salinidade 50x diluída

LS50Ca - Água de baixa salinidade 50x diluída rica em cálcio

LS50Mg - Água de baixa salinidade 50x diluída rica em magnésio

LS75 - Água de baixa salinidade 75x diluída

LS75Ca - Água de baixa salinidade 75x diluída rica em cálcio

LS75Mg - Água de baixa salinidade 75x diluída rica em magnésio

LSW – Injeção de água de baixa salinidade

PDIs – Íons potenciais determinantes

v1 – Vibração alongamento simétrico do carbonato

v2 – Vibração curvatura fora do plano C-O do carbonato

v3 – vibração alongamento assimétrico do carbonato

v4 – Vibração flexão no plano C-O do carbonato

"O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano. Mas o que seria o oceano se não infinitas gotas?"

Isaac Newton

1

Introdução

O petróleo recuperado de reservatórios naturais através de processos físicos, como o gradiente de pressão no reservatório, representa aproximadamente 25% do volume total disponível [1]. Esse rendimento poderia ser significativamente melhorado para atender às necessidades industriais, o que levou ao desenvolvimento de diversas estratégias de aprimoramento, conhecidas como técnicas de recuperação aprimorada de óleo (EOR) [2]. A água baixa salinidade (LS) possui salinidade muito menor do que a água de Formação (FW). A FW é a água que se forma juntamente com o petróleo e tem uma salinidade muito elevada. O uso de água de LS, soluções alcalinas, surfactantes catiônicos ou misturas de compostos poliméricos para melhorar a remoção de óleo de superfícies de rochas porosas são exemplos de técnicas EOR [3,4]. Essas técnicas visam modificar a mobilidade do óleo aprisionado nos poros das rochas do reservatório e alterar sua adesão sobre superfície, ou seja, alterar a sua molhabilidade [5].

Inicialmente, o método de injeção de água de baixa salinidade (low salinity water, LSW) foi utilizado para recuperação de óleo a partir de argila e recentemente aplicado em rochas carbonáticas, dois dos principais constituintes das paredes dos reservatórios [6,7,8,9,10,11]. Neste último caso, a ação da salmoura LS sobre a rocha carbonática úmida de óleo foi investigada e explicada de acordo com diferentes mecanismos, tais como expansão elétrica de dupla camada, dissolução de calcita, troca iônica, interação fluido-fluido e redução da tensão superficial [12,13,14,15,16,17,18,19,20,21]. Dentre esses, os que efetivamente induzem alteração da molhabilidade durante inundações inteligentes de água são principalmente a dupla camada elétrica e a troca multi-iônica, como inferido a partir de uma revisão da literatura [22]. O modelo de troca iônica descreve como a injeção de água LS em reservatórios carbonáticos promove a interação dos íons ativos (Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-}) com a rocha. Inicialmente, o íon sulfato atua como ativador do mecanismo, interagindo com a superfície da calcita, diminuindo seu potencial de

superfície e possibilitando a co-adsorção de íons metálicos da salmoura (Ca^{2+} e Mg^{2+}) e, posteriormente, a liberação de óleo da superfície após interações íons-óleo [23,24].

A composição iônica da água e sua salinidade são relevantes para o processo de remoção de óleo, e a presença de íons ativos é fundamental para a ação efetiva da LS. A remoção de óleo ocorre com águas deionizadas ou de formação. No primeiro caso, a remoção do óleo é através da dissolução de carbonato, que é conhecido por ocorrer tipicamente durante os estágios iniciais da injeção de salmoura e acaba quando o equilíbrio é reestabelecido. Em equilíbrio, é improvável que o mecanismo de dissolução desempenhe um papel significativo, e espera-se que outros mecanismos sejam predominantes [25]. A melhor taxa de remoção de óleo ocorre para salmouras de baixa salinidade de acordo com os resultados anteriores [26,27,28], ou seja, a identificação do ponto de diluição ideal é essencial para alcançar a máxima recuperação, e este pode variar com a composição do óleo e da rocha [29], portanto, a variação da salinidade é um dos primeiros parâmetros a serem explorados em um novo sistema modelo. Além disso, a LS pode induzir a dissolução das superfícies das rochas carbonáticas e, portanto, favorece a liberação adicional de óleo inicialmente aprisionado por elas. Assim, para que a salmoura seja eficiente no processo de recuperação, sua salinidade deve ser menor do que a água de formação (FW), ou seja, aquela naturalmente existente na rocha antes da perfuração. A injeção de LS inclui processos contínuos no sólido-líquido [30,31,32] e interfaces líquido-líquido [33].

Nesse cenário, a composição do óleo (grupos heterocíclicos e lineares), a estrutura da superfície da rocha carbonática e as condições externas (pressão, temperatura e pH) impactam a recuperação do óleo. Para resolver os problemas de EOR, estudos laboratoriais recentes se concentraram em sistemas modelo tanto para a rocha quanto para o petróleo. Recentemente, superfícies de calcita foram usadas para representar rocha carbonática, um dos mais estáveis dos três polimorfos de estruturas cristalinas de carbonato de cálcio (CaCO_3) [34]. Diferentes compostos orgânicos podem atuar como um protótipo de componente do petróleo bruto para explicar algum comportamento específico. O petróleo bruto tem uma composição complexa fortemente relacionada à sua origem geológica, e o comportamento físico-químico (por exemplo, viscosidade) é altamente dependente da fração de constituintes aromáticos como hidrocarbonetos. Usualmente misturas carboxílicas

ou de ácidos graxos com um alceno ou tolueno são usados como óleos modelo são utilizados nos estudos [35,36,37,38].

Entender como o óleo adere à rocha carbonática é o passo preliminar para abordar o papel das águas LS em sua recuperação. Alguns cálculos da teoria do funcional de densidade (DFT) sugeriram que hidrocarbonetos (aromáticos e lineares) preferem adsorver calcita e dolomita em sítios de Ca [39]. Outros estudos revelaram que, na presença do grupo carboxila, o óleo estava fortemente ligado à superfície da calcita. Portanto, do ponto de vista teórico, tanto o grupo funcional do óleo quanto a terminação da calcita contribuíram para a resistência da aderência do óleo na superfície, sendo esta última alterada pela água LS quando a calcita está úmida [39,40,41].

Neste contexto, nosso objetivo foi simplificar ainda mais a complexidade do processo de recuperação de óleo induzido por LS, escolhendo óleo mineral composto predominantemente de hidrocarbonetos saturados em cadeia média de carbono (Nujol), monocristais clivados de calcita e águas LS obtidas por diferentes diluições de FW, além de variações nas concentrações de íons ativos (Ca^{2+} e Mg^{2+}). O estudo da interação de salmouras de diferentes salinidades visa entender como a redução da concentração de íons na água interfere no equilíbrio eletrostático, favorecendo o transporte de íons ativos para a superfície da rocha, aumentando a recuperação do óleo e a identificação do ponto de diluição ideal para o nosso sistema modelo. Neste contexto as medidas de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflexão total atenuada sensível à superfície (ATR-FTIR) fornecem informações sobre o tipo de adsorção das moléculas orgânicas na superfície da calcita, e as modificações na cristalinidade da superfície, causadas pelos diferentes processos de hidratação, bem como a quantificação do óleo removido através de tratamento dos espectros.

1.1. Motivação

O pré-sal brasileiro é majoritariamente composto por rochas carbonáticas, como calcita e dolomita [42], o que difere dos reservatórios convencionais de arenito, que possuem sílica em sua composição. Essa diferença significativa em relação aos reservatórios anteriormente explorados no Brasil impulsionou novos estudos sobre a recuperação de petróleo em minerais carbonáticos, como a calcita

[43,44,45]. Diante da crescente necessidade de exploração e compreensão do comportamento desses reservatórios, além da constante busca por métodos sustentáveis de produção de petróleo, torna-se necessário investigar técnicas e métodos que se adequem a composição do pré-sal brasileiro. Este estudo é motivado por essa necessidade de adaptar os métodos de recuperação ao contexto brasileiro. Tendo como objetivo inicial, obter informações detalhadas sobre as características da superfície da calcita e investigar os efeitos subjacentes à injeção de água de baixa salinidade que influenciam na interação do óleo com a calcita. Esse estudo busca elucidar a melhor maneira de otimizar a produção de petróleo nos reservatórios de águas profundas do Brasil.

2 Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O objetivo principal deste estudo é utilizar ATR-FTIR para investigar as interações entre a calcita e líquidos, como salmouras e óleo. Analisar como as variações na salinidade e na composição iônica (íons Ca^{2+} e Mg^{2+}) das águas influenciam na interação entre o óleo e a calcita. Além disso, investigaremos como a superfície da calcita se altera após a hidratação. Pretendemos compreender o impacto dessas mudanças nas propriedades de superfície e expor como essas interações podem influenciar na eficácia da remoção de óleo

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do estudo são:

- Estabelecer uma metodologia adequada para preparação das rochas modelos em diferentes condições de condicionamentos para os experimentos;
- Desenvolver uma metodologia para quantificar o óleo removido da superfície de calcita por meio da análise de espectros de FTIR;
- Estudar como a composição química e estrutura da superfície da calcita modifica-se em função da interação com o óleo e água;
- Identificar os parâmetros que influenciam os processos de dissolução da superfície;
- Analisar o impacto da composição química da água de baixa salinidade, incluindo a presença de cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} , na remoção do óleo da superfície da calcita;
- Avaliar como a remoção do óleo da superfície dos monocristais de calcita é afetada pela concentração de sais na água.

3

Revisão Bibliográfica

3.1.

Recuperação Avançada de Óleo

A recuperação avançada de óleo (do termo em inglês *Enhanced Oil Recovery (EOR)*) é uma abordagem estratégica na indústria petrolífera que visa aumentar a eficiência da produção de petróleo, maximizando o rendimento de óleo extraído de reservatórios maduros, complexos ou daqueles onde os métodos convencionais de recuperação já atingiram seu limite. Isso prolonga a viabilidade econômica dos campos petrolíferos [46]. Os métodos de EOR compreendem um conjunto de técnicas destinadas a elevar a produção de petróleo, abordando as propriedades físico-químicas dos fluidos e as interfaces presentes no ambiente do reservatório [47,48].

A aplicação de EOR engloba tanto as eficiências de deslocamento macroscópicas quanto microscópicas. Macroscopicamente, refere-se à região do reservatório que já esteve em contato com algum fluido de deslocamento, como água ou gás. Microscopicamente, refere-se à remoção do óleo residual após essas interações e pode ser empregado em qualquer estágio da vida produtiva de um reservatório [48]. O EOR pode ser classificado de acordo com as alterações nas interações entre o óleo e a rocha do reservatório, bem como pelos principais agentes responsáveis por essas mudanças, e são divididos em três categorias: térmicos, miscíveis e químicos [49,50].

Os métodos térmicos envolvem o uso de calor para reduzir a viscosidade do óleo, aumentando sua mobilidade e facilitando a produção. Métodos de recuperação térmica incluem injeção de vapor, combustão *in situ* e aquecimento de reservatórios. São especialmente eficazes em reservatórios de óleo pesado ou extrapesado, onde a viscosidade do óleo é muito alta para ser produzida por métodos convencionais [50,51]. Os métodos miscíveis, também conhecida como técnicas de injeção de gás, envolvem o escoamento miscível do óleo, onde à injeção de uma fase de deslocamento (CO₂, gás de combustão, metano, etc.) ela se mistura

completamente com o petróleo bruto melhorando sua recuperação devido o desaparecimento de interfaces ao atingir a pressão mínima de miscibilidade (MMP) [52,53]. Os métodos químicos, por sua vez, são caracterizados por injeção de soluções contendo surfactante, polímero, soluções alcalinas, águas de baixa salinidade e outros aditivos químicos. Eles são responsáveis por reduzir a tensão interfacial (IFT) da interface água-óleo, alterando molhabilidade da superfície da rocha [54,55].

Cada tipo de EOR tem suas próprias vantagens, desafios e aplicações específicas. A escolha do método adequado depende em grande parte da composição rochosa do reservatório. A análise das características das rochas do reservatório é importante para entender como diferentes técnicas de recuperação de óleo, tal como a injeção de água de baixa salinidade, podem ser aplicadas com eficácia.

3.2. Rochas Carbonáticas

Os carbonatos são rochas compostas por grupos carboxílicos (CO_3^{2-}) e cátions bivalentes, tais como o cálcio, magnésio, manganês, bário entre outros. Encontrados naturalmente em sedimentos, recifes e depósitos minerais, os carbonatos são classificados em diferentes famílias com base em sua estrutura cristalina e configuração interna dos átomos [56,57]. Dessa família de rochas o carbonato de cálcio (CaCO_3) é o mais abundante na crosta terrestre [58], e são particularmente relevantes como sistemas geoquímicos na exploração de petróleo [59]. Estima-se que aproximadamente 70% das reservas de petróleo são constituídas de rochas carbonáticas [60]. Em sua grande maioria, rochas carbonáticas apresentam afinidade por óleo, dificultando recuperação de petróleo pela utilização exclusiva de métodos de recuperação convencionais [61]. Sendo, portanto, fundamental o desenvolvimento de estratégias que considerem a alteração da molhabilidade para aumentar a eficiência na recuperação.

Calcita é o polimorfo mais estável do CaCO_3 em condições ambientais, frequentemente encontrada como parte da matriz rochosa dos reservatórios carbonáticos [62], incluindo os localizados na camada do pré-sal brasileiro [42]. Sua presença pode afetar a porosidade e a permeabilidade das rochas [63], em

alguns casos, a calcita pode formar porosidade secundária, como fraturas ou porosidade intergranular, que podem aumentar a capacidade de armazenamento de petróleo [64,65,66]. Além disso, a calcita pode desempenhar um papel importante na eficácia das técnicas EOR, como por exemplo, a injeção de água de baixa salinidade. Ela é sensível à água de baixa salinidade, o que pode levar a sua completa ou parcial dissolução, sua reatividade e suas propriedades físico-químicas da superfície são determinantes para o desenvolvimento de processos de recuperação avançada de petróleo.

A calcita tem estrutura cristalina trigonal, pertencente ao sistema hexagonal. O plano (104) é o mais estável e o plano basal, devido às ligações relativamente fracas de natureza iônica, onde átomos de Ca^{2+} e CO_3^{2-} se alternam na superfície [67,68]. A Figura 3.1 mostra a célula unitária da calcita (painel a) e as ligações no plano (104) (painel b e c). As ligações que formam a estrutura da calcita, combinam interações iônicas e covalentes: As ligações iônicas ocorrem entre o íon carbonato com o íon de cálcio, enquanto as covalentes surgem da forte interação entre o átomo de carbono e os oxigênios internos do grupo carbonato [69].

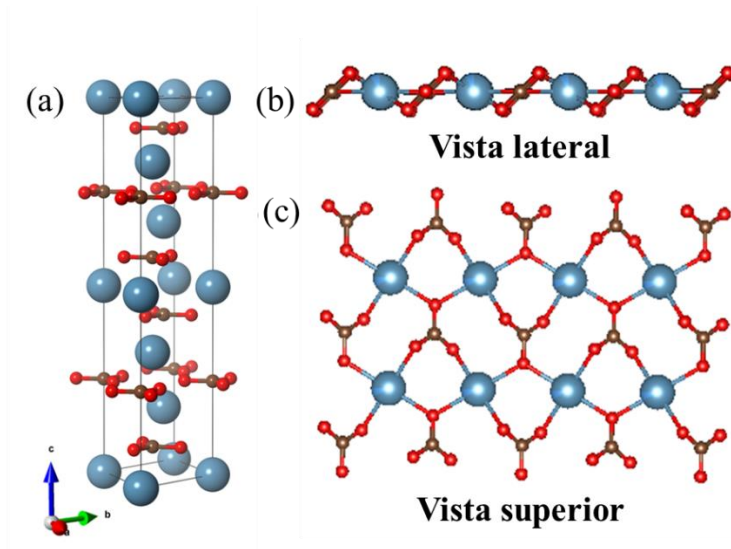


Figura 3.1 – (a) Estrutura da calcita composta átomos de cálcio (azul), carbono (marrom) e oxigênio (vermelho); Plano (104) com átomos de cálcio (Ca^{2+}) entre camadas planas de grupos carbonatos (CO_3^{2-}) (b) vista lateral e (c) vista superior.

A superfície da calcita ao longo do (104) consiste em planos de Ca alternados com CO_3 (Figura 3.1b). Após a clivagem em ar a superfície fica hidroxilada e grupos funcionais OH e H se encontram em correspondência de Ca e CO_3 . Neste trabalho, a superfície da calcita é rica em espécies de Ca, como já

observado em alguns estudos anteriores de calcita clivada no ar. O que contrasta ligeiramente com os relatos da literatura, onde a composição química de superfície é mais estequiométrica. A discrepância pode ser atribuída à condição de clivagem (vácuo ou ar) ou forma da amostra (pó ou monocristal) [70].

Os átomos de cálcio e grupos carbonatos no plano (104) (vista lateral e superior, Figura 3.1b e Figura 3.1c) desempenham um papel importante em suas propriedades vibracionais. Ao investigar as vibrações associadas a este plano específico, podemos obter informações detalhadas sobre como a estrutura cristalina da calcita responde a estímulos externos. Essas propriedades vibracionais não apenas nos ajudam a entender a dinâmica molecular da calcita, mas também têm implicações com sua capacidade de interagir com diferentes fluidos e influenciar a recuperação de óleo em reservatórios carbonáticos.

3.2.1. Propriedades Vibracionais de CaCO_3

A calcita é amplamente utilizada como modelo no estudo das interfaces orgânico-inorgânico, tanto em pesquisas experimentais quanto teóricas. A adsorção de diversas moléculas tem sido investigada, abrangendo desde pequenas moléculas, como a água [71,72,73,74], álcoois [75,76] e ácidos carboxílicos [40,77] a moléculas maiores, como polipeptídeos [78] e Proteínas [79]. Esses estudos sobre a interação entre a calcita e uma variedade de grupos funcionais e moléculas proporcionam uma compreensão mais profunda das propriedades de adsorção e reatividade desse mineral. Tais estudos são especialmente importantes para compreender os processos físico-químicos envolvidos na remoção de óleo com utilização de técnicas EOR, como por exemplo a injeção de água de baixa salinidade. Ao investigar como a calcita interage com as moléculas orgânicas de diferentes tamanhos e características, podemos entender como otimizar a aplicação da técnica de *low salinity* para aumentar a eficiência da recuperação de óleo em reservatórios de petróleo.

Modificações químicas e alterações na superfície da calcita, decorrentes das interações nos processos EOR, podem ser adequadamente explicados por meio do estudo das suas propriedades vibracionais [80]. Experimentalmente, pode-se utilizar a espectroscopia no infravermelho para determinar o espectro vibracional de sólidos, líquidos e gases. As alterações vibracionais estão diretamente ligadas às

mudanças no ambiente químico circundante. A calcita pertence ao grupo de pontos D3d e tem 27 modos normais de vibração com seis representações irredutíveis, classificados como: $3A_2^\circ + 10 E_u + 8 E_g + 3A_{2g} + 2A_{1^\circ} + 1A_{1g}$. Os modos A_2° (A_{1g}) e o duplo degenerado E_u (E_g) são ativos infravermelhos, enquanto os modos normais A_{1° e A_{2g} não [81].

O íon carbonato da calcita possui simetria trigonal plana e tem quatro vibrações fundamentais (Figura 3.2). Em contraste, o íon carbonato livre apresenta apenas três vibrações devido à sua simetria. No entanto, quando incorporado na estrutura cristalina, ocorrem alterações nas suas vibrações, devido às interações com os átomos vizinhos. Essas interações podem manifestar-se como variações nas frequências de vibração e mudanças na simetria do íon carbonato dentro dos retículos cristalinos em comparação com a sua simetria quando isolado [82].

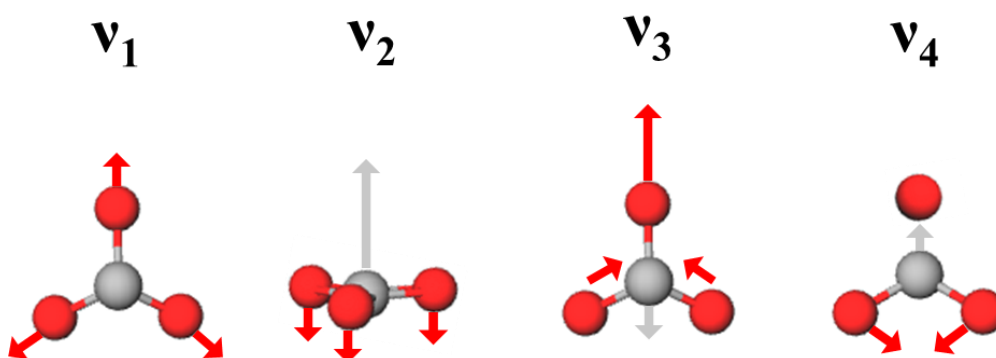


Figura 3.2 - Representação gráfica dos modos de vibração para o íon carbonato da calcita.

3.3. Injeção de água de baixa salinidade

Entre as técnicas de EOR, especialmente em reservatórios de carbonatos, a utilização de água de baixa salinidade (Low Salinity Water, LSW) tem se destacado devido ao seu potencial em aumentar significativamente a recuperação de óleo. Vários estudos têm demonstrado que esse método é eficaz para melhorar a recuperação de óleo dos reservatórios [83,84,85,86,87]. Desde o início da década de 1940, começaram discussões sobre a influência da salinidade da água injetada na recuperação de petróleo. As primeiras pesquisas sobre LSW surgiram na década de 1960 [88,89]. No entanto, foi somente na década de 1990 que o potencial dessa técnica foi amplamente reconhecido, com primeiros resultados concentrando-se em rochas areníticas [90,91,92,93,94,95], atraindo a atenção de diversos pesquisadores

desde então. Inicialmente, havia a crença de que a técnica era eficaz apenas em arenitos, o que levou a um foco predominante em pesquisas direcionadas a esse tipo específico de rocha ao longo de muitos anos.

Existem duas razões principais para essa crença: primeiro, a energia de ligação entre os componentes polares do petróleo e a superfície da rocha carbonática é significativamente maior do que a observada em arenitos; segundo, a ausência de alguns minerais e argilas em carbonatos contribui para essa percepção. No entanto, o aumento significativo na recuperação de óleo em reservatórios de carbonatos do Mar do Norte, após a injeção de água de baixa salinidade, impulsionou investimentos em pesquisas sobre a técnica aplicada às rochas carbonáticas [96,97]. Com isso, inundações com LSW tornaram-se um método promissor para recuperação de óleo em reservatórios carbonáticos nas últimas duas décadas [25,26,98].

A técnica LSW depende essencialmente das características químicas da rocha, da composição da água injetada e do petróleo, de modo que, a água de baixa salinidade injetada deve interagir com a interface óleo/rocha criando condições apropriadas para a recuperação do óleo. Tais interações podem diminuir a tensão interfacial e alterar a molhabilidade [99,100,101,102]. O termo cunhado como LS refere-se assim a composição química da água de injeção cuja salinidade é muito menor do que a da FW, encontrada no reservatório [103]. A composição da salmoura bem como sua salinidade afetam a recuperação do óleo, o papel dos íons são cruciais nesse aumento. As composições iônicas podem produzir até um máximo de 85% de óleo durante EOR [104,105,106,107]. No entanto, é crucial considerar o equilíbrio ideal entre a diluição e a concentração de sulfato. Observou-se que concentrações elevadas de sulfato na LS e águas com menores concentrações de sal em relação a LS, tornam o método menos favorável [108]. A maior recuperação de óleo é alcançada por uma combinação ideal de íons divalentes, Ca^{2+} , Mg^{2+} , e SO_4^{2-} , que são referidos como íons potenciais determinantes ou simplesmente íons ativos [29,109].

Dentre as vantagens na aplicação da LSW podemos destacar, seu o baixo custo, fácil operação e baixo impacto ambiental [29]. LSW pode ser aplicada em diferentes estágios do processo de produção, desde a fase de injeção de água até a recuperação secundária e terciária [46]. Além disso, a injeção da água de baixa salinidade pode ser complementada com adição de polímeros ou surfactantes, para

maximizar os benefícios e a eficiência do processo de recuperação [110,111]. Essa combinação de técnicas permite não apenas maximizar os benefícios individuais de cada método, mas também sinergias entre eles, ampliando a eficiência global de recuperação. No entanto, é crucial considerar a otimização da salmoura como parte integrante desse processo. Ajustar a composição da água para garantir uma interação ideal pode potencializar os resultados e proporcionar uma recuperação de óleo ainda mais eficaz.

3.3.1. Otimização da salmoura

A otimização da água de injeção não se limita apenas à redução da salinidade da água, mas também envolve a variação da quantidade de íons presentes nela. A utilização da LS é uma abordagem cada vez mais explorada, cujo potencial de modificação das interações entre os fluidos e a rocha é promissor [23]. Ela aumenta a mobilidade do óleo residual, facilitando sua liberação da superfície rochosa, consequentemente, contribuindo para uma maior recuperação [112]. Dessa forma, a otimização criteriosa da água de injeção, torna-se cada vez mais importante.

Quando a superfície da calcita entra em contato com a água injetada, forma-se a dupla camada elétrica devido ao excesso de íons próximos à superfície [113]. Se essa dupla camada for composta principalmente por íons Na^+ ou Cl^- , conhecidos como inativos, o acesso de íons como Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} , denominados de íons ativos, à superfície da calcita será limitado. Devido à maior concentração de íons inativos na água do mar, o uso de água de injeção com baixo teor de sal deve resultar em uma recuperação de óleo mais eficiente. Portanto, reduzir a salinidade e aumentar a concentração de íons ativos na água de injeção é benéfico para a recuperação de óleo [21].

3.3.1.1. Redução da salinidade

Em carbonatos, a água de baixa salinidade em torno de 10000 ppm já é capaz de recuperar uma quantidade significativa de óleo, assim como suas diluições. A redução da salinidade envolve a diminuição da concentração de íons totais presentes na água de injeção. O teste de salmoura com salinidade reduzida tem como objetivo

criar uma discrepância na concentração de íons e causar uma perturbação no equilíbrio inicial. Ao reduzir a concentração de sais na água, ou seja, íons inativos (Na^+ e Cl^-) [114,115] o equilíbrio é perturbado, favorecendo o transporte de íons ativos até a superfície da rocha, o que leva a uma expectativa de maior recuperação de óleo [11].

Os estudos feitos em laboratório mostraram o aumento na recuperação de óleo demonstrou forte influência com a redução de salinidade permitindo uma melhor compreensão da química a base desse mecanismo na superfície de calcita [18,19,20]. De fato, a remoção de material orgânico na superfície da calcita aumenta à medida que a salinidade diminui em um determinado pH [116,117,118,119]. No entanto, o mecanismo de alteração da molhabilidade em carbonatos promovido pela utilização de LS está relacionado a interação dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} com grupos funcionais específicos das moléculas orgânicas presentes no óleo adsorvido na superfície dos carbonatos [106,120,121,122]. Em muitos desses estudos é observado que ânions sulfato (SO_4^{2-}) presentes na água injetada, são preferencialmente adsorvidos sobre a superfície, que inicialmente está carregada positivamente, reduzindo, portanto, sua carga superficial positiva [121,122,123].

3.3.1.2.

Alteração da Concentração dos íons ativos Ca^{2+} , Mg^{2+} , e SO_4^{2-}

Com o sucesso da injeção de LS para alterar a molhabilidade em rochas carbonáticas, pesquisas recentes estão voltadas para a importância dos íons ativos presentes na LS. Pioneiro nesse assunto, Austad e colaboradores [24], identificaram que Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} são considerados íons potenciais determinantes (PDIs), úteis para obter alterações de molhabilidade em rochas carbonáticas. Através de experimentos de embebição espontânea, validaram a importância desses íons para a recuperação de petróleo e propuseram um mecanismo químico semelhante ao mecanismo de troca multi-íon proposto por Lager et al [124] para justificar o aumento na recuperação de petróleo [106,125,126]. Diferentes estudos indicam que o uso de LS enriquecida com Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} , desempenham um papel fundamental no processo de alteração de molhabilidade em reservatório carbonáticos, favorecendo a recuperação de óleo [127,128,129,130]. Em diversos casos em que apenas a diluição de FW não resultou em produção incremental de óleo, os autores atribuíram à quantidade limitada desses íons na salmoura. [25,131].

Um estudo realizado por Zhang et al., identificou importância do Ca^{2+} e SO_4^{2-} íons na adsorção espontânea de água na interface óleo-rocha [132]. Esses achados, corroboram com os testes de deslocamento forçado realizados por Shehata et al. [133] no qual determinaram o papel individual de cada íon na recuperação de óleo. Os resultados apontam que o aumento na recuperação do óleo é proporcional ao aumento da concentração de Ca^{2+} e Mg^{2+} nas LS. Austad [11] realizou testes de embebição espontânea, que consiste na injeção de água com o objetivo de remover o óleo que continha nos poros da rocha, geralmente absorvido espontaneamente pela rocha na etapa anterior. A concentração do íon Ca^{2+} variou de 0 a 4 vezes e, obteve um aumento de 28% para 60% do óleo original no local (OOIP). Mahmoudvand e colaboradores [134] concluíram que a presença de cátions divalentes de sais inorgânicos, especialmente Mg^{2+} , tem um impacto positivo na interface, tornando as interações entre o óleo e a superfície desfavoráveis, facilitando seu escoamento. Já a presença de cátions monovalentes mostra um impacto negativo na remoção de óleo. Os estudos realizados por Purswani et al [135] demonstraram que o aumento da concentração de Mg^{2+} na salmoura resultou em uma recuperação máxima de ~76% do OOIP, associada à sua maior atividade e sua capacidade de substituir o Ca^{2+} na superfície. Em contrapartida o aumento da concentração de Ca^{2+} , recuperou ~64% do OOIP. A menor taxa de recuperação foi observada para a salmoura com aumento da concentração de SO_4^{2-} , aproximadamente ~59% OOIP, associada ao aumento da precipitação de sais sulfatos na superfície.

3.3.2.

Mecanismos de recuperação de óleo atribuídos a LSW

Dentre os mecanismos propostos para explicar a remoção de óleo em rochas carbonáticas, destacam-se a expansão da dupla camada elétrica [12], dissolução de calcita [13], interação fluido-fluido [14] e mecanismo de troca iônica [11,15,23]. O mecanismo de expansão da dupla camada elétrica acontece devido a variação na concentração de íons presentes na interface óleo-calcita. A dupla camada elétrica é formada na interface entre a superfície calcita-água, é composta por uma camada compacta de íons diretamente adsorvidos na superfície (camada estacionária) e uma camada de íons em solução (difusa). Antes de injetar LS, EDL é

predominantemente formada por íons compactados e de maneira geral inativos no processo remoção de óleo tal como Na^+ , Cl^- , devido ao alto teor de sal da FW.

Quando a LS é injetada, ocorre uma diminuição na concentração total de íons do sistema, os íons na camada difusa se espalham para compensar a carga da superfície, resultando na expansão da dupla camada elétrica. Esta expansão diminui a força de atração entre a calcita e moléculas de óleo adsorvidas, consequentemente, um aumento na distância entre eles. Como resultado, o óleo é mais facilmente recuperado [12]. Águas com baixa força causam o alargamento da dupla camada elétrica, logo quanto menor a salinidade da água, mais significativo é o efeito sobre a dupla camada [113].

O mecanismo de troca iônica sugere a interação entre água de baixa salinidade com a superfície da calcita para além da expansão da dupla camada elétrica. Antes do processo de injeção a rocha possui carga positiva devido a alta concentração de íons na água de formação. Ao iniciar o processo de injeção, o SO_4^{2-} presente na água de baixa salinidade atua como catalizador da remoção, ele adsorve sobre a superfície rochosa carregada positivamente, provocando uma redução em sua carga superficial. Com a redução da carga superficial positiva ocorre a co-adsorção de íons metálicos da salmoura, como Ca^{2+} e Mg^{2+} , à superfície. Esses íons, por sua vez, interagem com as moléculas de óleo adsorvido, promovendo sua liberação [96]. Esse mecanismo está ilustrado na Figura 3.3.

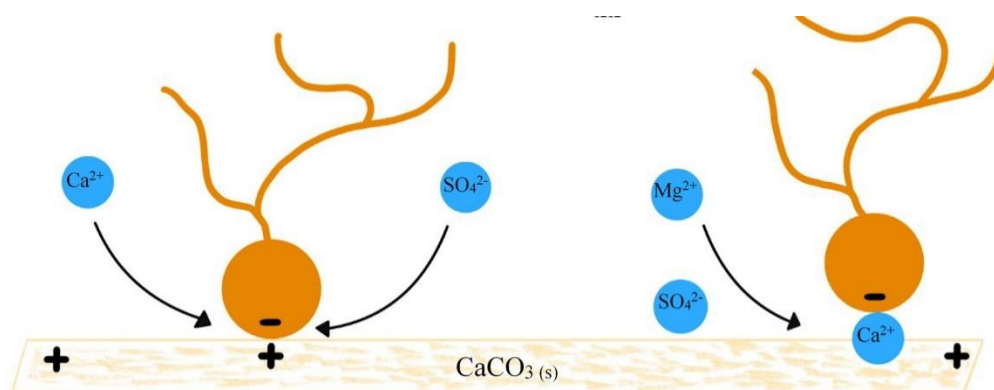


Figura 3.3 - Mecanismo de retirada de óleo por injeção de água de baixa salinidade. Adaptado de [23].

A perturbação no equilíbrio químico causada pela injeção da água de baixa salinidade desencadeia o mecanismo de dissolução da calcita. A dissolução ocorre para compensar a baixa concentração de íons presentes na água injetada e o reestabelecimento do equilíbrio. A dissolução favorece a remoção do óleo da

superfície ao promover interações entre os íons liberados da superfície e as moléculas de óleo.

3.4. Lacunas na Literatura

Apesar de inúmeros estudos de vários pesquisadores com o objetivo de melhorar a recuperação de petróleo de rochas carbonáticas usando água de baixa salinidade e água inteligente (aquelas com concentrações de íons específicos), é possível observar uma lacuna na pesquisa sobre sequências de injeção de LS em relação a água do mar ou água de formação. Isso se torna particularmente crucial em reservatórios de águas profundas (offshore), onde o acesso a grandes volumes de água do mar está prontamente disponível. Reconhecendo isso, nosso trabalho aborda de maneira efetiva as variáveis envolvidas na técnica LSW, destacando-se em três aspectos principais. Primeiro, desenvolvemos uma metodologia inovadora para aplicar medidas de ATR-FTIR na interface óleo-calcita, superando um desafio prático do preparo da amostra. Tradicionalmente, os mecanismos de interação entre óleo e superfícies minerais são investigados usando Microscopia de Força Atômica (AFM) e medições de ângulo de contato, que são eficazes para analisar a topografia e a alteração na molhabilidade das superfícies. No entanto, o FTIR, embora menos convencional para esse propósito, oferece uma análise detalhada das alterações nas bandas de vibração molecular. Isso permite estudar com precisão as interações específicas na superfície da calcita após o tratamento com diferentes salmouras, fornecendo evidências adicionais sobre os processos envolvidos.

Em segundo, apresentamos os resultados de experimentos que envolvem a medição qualitativa e quantitativa por ATR-FTIR sem o auxílio de polarização, uma abordagem simples e inovadora que demonstrou eficiência na distinção das diferentes interfaces envolvidas com vantagens de detectar interações moleculares específicas e quantificar grupos funcionais com alta sensibilidade e precisão. Em terceiro, contextualizamos sequências experimentais em escala de laboratório que melhor representam as condições reais dos reservatórios, proporcionando um entendimento mais profundo dos fenômenos envolvidos na LSW, algo ainda não abordado de maneira tão abrangente na literatura. Nas seções subsequentes, identificaremos a sequência de injeção mais eficiente e a concentração ideal de íons na salmoura e o papel dos íons na interação com a calcita. Com essa metodologia

inovadora, a pesquisa busca preencher a lacuna existente na compreensão do impacto das sequências de injeção de LSW na recuperação de óleo em calcita, visando otimizar os processos de recuperação de óleo em reservatórios, como os do pré-sal brasileiro.

4

Procedimento Experimental

4.1.

Preparação das salmouras

No estudo, foram utilizadas águas sintéticas, como água de formação (FW, do inglês *Formation Water*) água de baixa salinidade (LS, do inglês *Low Salinity Water*), todas preparadas dissolvendo NaCl, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl, NaHCO_3 e Na_2SO_4 em água deionizada (DW, do inglês *Deionized water*), sob agitação magnética para garantir a homogeneidade do sistema e a completa dissolução dos sais.

A salinidade de FW pode variar entre diferentes reservatórios de petróleo, mas neste trabalho, seguimos o estudo por Wang et al. [136] e fixamos a salinidade de FW para 238.000 TDS (mg/L) estabelecida pela concentração de sal em peso. Para calcular a concentração iônica de cada íon na água de formação, visando atingir a salinidade desejada de 238.000 mg/L, partimos das concentrações iônicas da água do mar brasileira. Para adaptar essas concentrações ao nosso estudo, ajustamos os valores utilizando a seguinte Equação 4.1:

$$C_{\text{íon}} = C_{\text{íon (mar)}} \times 7 \quad (4.1)$$

Onde $C_{\text{íon}}$ é a concentração final do íon na água de formação (g/L), $C_{\text{íon (mar)}}$ é a concentração do íon correspondente na água do mar brasileira (g/L) e 7 é o fator multiplicativo que se refere a proporção em que a água de formação é mais salina que a água do mar. Porém, a concentração de Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} foram mantidas conforme os valores descritos em [163], e o balanceamento foi feito ajustando as concentrações de Na^+ e Cl^- para manter a salinidade total desejada. Com as concentrações obtidas, calculamos a concentração molar de cada íon. Em seguida, determinamos a massa total de cada sal necessário para preparar a salmoura, utilizando a Equação 4.2:

$$m_{\text{sal}} = C_{M \text{ íon}} \times M_{\text{sal}} \times V_{\text{solução}} \quad (4.2)$$

Sendo m_{sal} a massa do sal a ser dissolvido (g), $C_{M \text{ íon}}$ a concentração molar do íon calculada (mol/L), M_{sal} a massa molar do sal correspondente (mol/L) e

$V_{solução}$ o volume total da solução (L). Finalmente a salinidade total (S_{Total}) foi obtida pela somatória das concentrações iônicas (C_{ion}) de todos os íons presentes na solução, conforme descrito na Equação 4.3:

$$S_{Total} = \sum_{i=1}^n C_{ion} \quad (4.3)$$

As águas LS foram obtidas pela diluição de FW em água deionizada nas proporções de 1:25 (LS25), 1:50 (LS50), 1:75 (LS75) e 1:100 (LS100), além das diluições a salmouras adicionais foram obtidas, variamos as concentrações de cálcio e magnésio [137], conforme ilustrado na Figura 4.1, resultando em uma concentração de íons relatada na

Tabela 4.1[106]. Após a preparação o pH das salmouras foram ajustadas para ~7 utilizando NaOH e HCl 0,1 M. Optamos por ajustar o pH para neutro a fim de minimizar sua influência na dissolução da calcita. Dessa forma, evitamos alterações indesejadas e mantemos as condições experimentais controladas, assegurando que os efeitos observados sejam atribuídos principalmente aos outros parâmetros investigados, como a composição iônica da salmoura. A salinidade final das águas foi medida por meio de condutividade elétrica, utilizando um medidor multiparâmetro de pH, a fim de garantir que as salmouras estivessem dentro da faixa desejada, conforme calculadas.

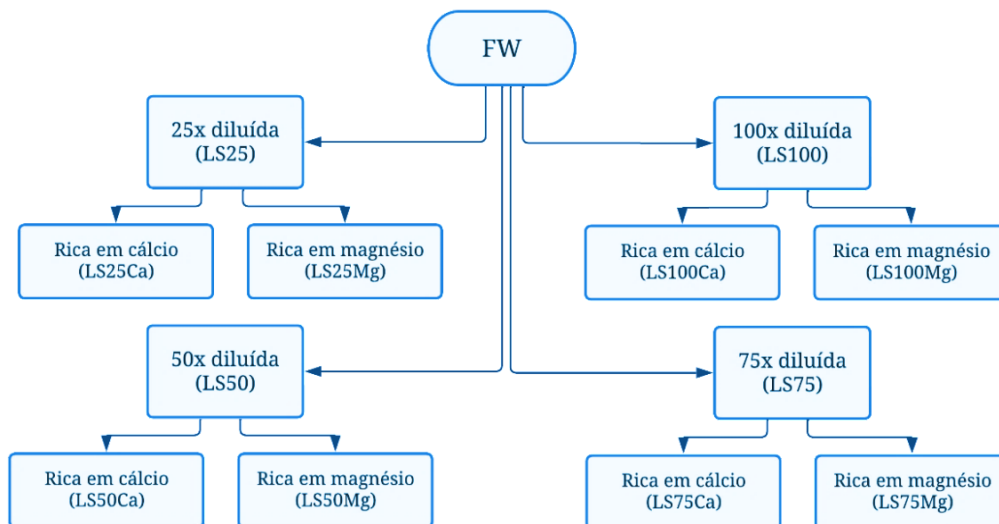


Figura 4.1 - Diagrama de preparação das salmouras.

Tabela 4.1 - Composição iônica das salmouras: FW, LS25, LS50, LS75 e LS100 e suas variações, rica em cálcio e magnésio.

Salmoura	Concentração dos íons (mg/L)			Salinidade calculada (mg/L)
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	
FW	13526	1854	1559	238000
LS25	541	74	62	9520
LS50	271	37	31	4760
LS75	180	25	20	3173
LS100	135	18	15	2380
Rica em Ca				
LS25Ca	615	0	62	9520
LS50Ca	308	0	31	4760
LS75Ca	205	0	20	3173
LS100Ca	153	0	15	2380
Rica em Mg				
LS25Mg	0	615	62	9520
LS50Mg	0	308	31	4760
LS75Mg	0	205	20	3173
LS100Mg	0	153	15	2380

4.2. Óleo usado

O petróleo bruto, conforme descrito por A. M. Aitani [138], é uma complexa mistura de hidrocarbonetos, incluindo parafinas, naftenos e aromáticos, além de compostos orgânicos contendo enxofre, oxigênio e nitrogênio, e pequenas quantidades de metais como vanádio, níquel e sódio. Sua composição específica está intimamente ligada à origem geológica. Tradicionalmente, misturas de ácidos carboxílicos ou graxos com alcanos ou tolueno têm sido utilizadas como óleos modelo em estudos experimentais [35,36,38,39]. A compreensão das modificações de molhabilidade dos componentes lineares é, portanto, de grande interesse científico, pois permite investigar de forma eficaz as interações moleculares sem introduzir excessivas variáveis ao processo. Neste contexto, escolhemos o Nujol

como óleo modelo, um óleo mineral leve, com uma cadeia carbônica variando de C_{10} a C_{25} , viscosidade de $20,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ e densidade de $0,84 \text{ g/mL}$ a 25°C [139]. Ele é amplamente empregado na preparação de emulsões para espectroscopia de infravermelho. Estudos comparativos com a literatura indicaram que o Nujol é essencialmente um alcano de cadeia longa, similar ao dodecano (C_{12}). [140], uma representação da molécula de nujol é apresentada na Figura 4.2.

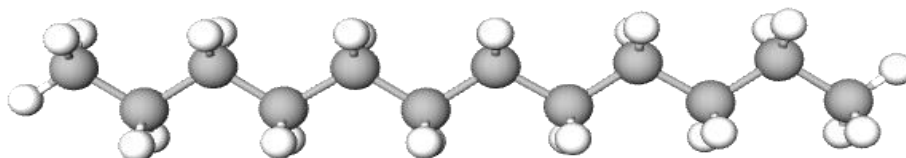


Figura 4.2 - Cadeia carbônica C_{12} do nujol.

4.3. **Preparação da calcita**

A calcita monocristalina foi escolhida como rocha modelo devido à sua homogeneidade e pureza cristalina, características que a tornam ideal para estudos controlados, dada a sua superfície com terminações bem definida. Isto nos permitiu examinar em detalhes as interações entre a superfície mineral, com o óleo e com a água. Além disso, por ser um mineral dominante em muitos reservatórios carbonáticos, o emprego da calcita confere a este estudo potencial para ser adaptado e aplicação em cenários de inundações de campo reais. A calcita monocristalina também oferece uma maior reprodutibilidade e precisão dos experimentos realizados.

Utilizamos cristais de calcita ótica natural comprados na JK Pedras do Brasil Ltda. As superfícies de calcita foram clivadas ao longo do plano (104) usando estilete e martelo, conforme esquema demonstrado na Figura 4.3. Este plano é o mais fácil de fraturar, pois corresponde às ligações mais fracas de natureza iônica e expõe planos alternados consistindo em Ca e $\text{CO}_3^{\delta-}$ na superfície [67,68]. Os cristais clivados possuíam tamanho aproximado de $0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$, gás N_2 foi aplicado à superfície recém clivada para remover quaisquer partículas aderentes. Foram realizadas medidas das amostras de monocristais recém clivados utilizando espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês

Fourier Transform Infrared Spectroscopy) e Difração de Raio-X (DRX) para garantir que as faces clivadas estão livres de impurezas.

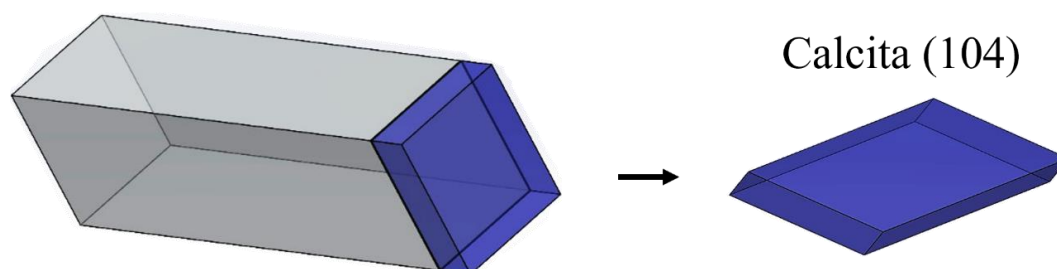


Figura 4.3 - Representação esquemática da clivagem da calcita.

4.4. Condicionamentos

Os cristais clivados foram submetidos às sequências de condicionamento com óleo e salmoura, descritas na Figura 4.4 e esquematizadas na Figura 4.5. As interações podem ocorrer com e sem hidratação prévia da superfície. A sequência 1 (destacada em verde) trata-se de uma sequência de referência, onde os cristais recém clivados foram imersos nas LS, essa etapa foi possível investigar as assinaturas das LS sobre os monocristais de calcita. A sequência 2 (destacada em roxo) representam a recuperação de óleo. Nela os monocristais são inicialmente imersos em Nujol, seguindo para um condicionamento nas LS, com ela conseguimos investigar a real influência das LS na remoção do óleo da superfície do cristal.

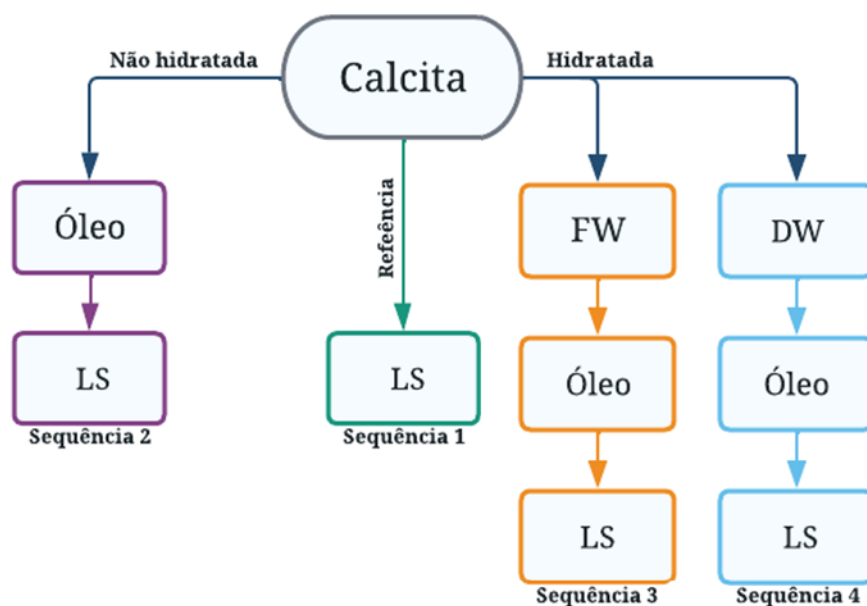


Figura 4.4 - Fluxograma descrevendo as sequências de interações realizadas nos monocristais de calcita.

As interações com FW (destacadas em amarelo, sequência 3) buscam simular condições semelhantes à da rocha carbonática do reservatório, preferencialmente molhada a água, seguida pela adsorção de óleo e finalmente as interações após o condicionamento nas LS. As interações com DW (em azul, sequência 4) procura evidenciar as interferências, decorrentes da dissolução da calcita, na subsequente adsorção de óleo e seu efeito na remoção. Nela a calcita é condicionada primeiramente em DW, seguido de condicionamento em nujol e por fim interações com as LS.

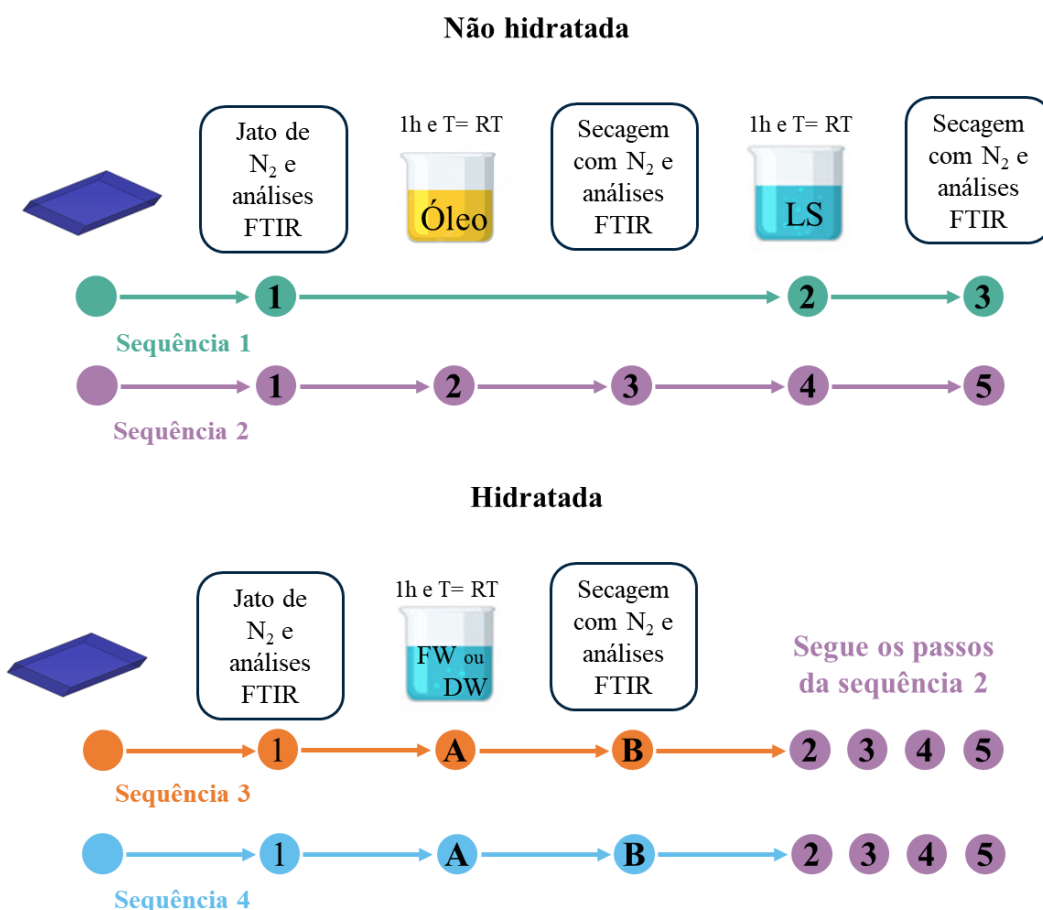


Figura 4.5 - Demonstração gráfica das sequências de interações realizadas nos monocristais de calcita.

Essa metodologia nos permitiu verificar como a recuperação de óleo se modifica de acordo com uma possível interferência do filme de água na superfície da rocha. Todas as interações foram realizadas com tempo de envelhecimento de 1h à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas em cada passo do estudo, antes (calcita limpa) e depois de cada interação. Após cada etapa de interação, as amostras foram suavemente secas por fluxo de N_2 .

4.5. Técnicas de caracterização

4.5.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier é uma técnica analítica, amplamente empregada para investigar e identificar compostos químicos, sejam eles nos estados sólido, líquido ou gasoso. Baseia-se na absorção

da radiação infravermelha (IR, do inglês *Infrared radiation*) por moléculas ou átomos, revelando informações sobre sua composição química e estrutural. A Tabela 4.2 apresenta subdivisões da radiação eletromagnética na região do infravermelho e suas características. A espectroscopia FTIR é amplamente aplicada em campos como química, bioquímica, ciência dos materiais e de superfície, sendo uma ferramenta útil para a identificação e quantificação de compostos orgânicos e inorgânicos [141]. Quando uma superfície é exposta à IR, as transições entre os níveis de energia vibracionais ocorrem, estes níveis podem pertencer tanto a estrutura cristalina quanto as moléculas adsorvidas, resultando nos modos vibracionais. Esse processo ocorre obedecendo a regras de seleção e pelas condições específicas de absorção de fótons [142].

Tabela 4.2 - Regiões espectrais no infravermelho.

Faixas	λ (μm)	Número de onda (cm^{-1})	Frequência (THz)	Energia (eV)
Próxima (NIR)	0,78 – 2,5	12.800 – 4000	380 – 120	1,6 – 0,5
Média (MIR)	2,5 – 50	4000 – 200	120 – 6,0	0,5 – 0,02
Distante (FIR)	50 – 1000	200 – 10	6,0 – 0,3	0,02 – 0,002

As moléculas de um composto possuem suas frequências naturais de vibração e rotação e estão em constante movimento. Quando elas são expostas a radiação infravermelha de frequências variável (como no caso do espectrômetro), absorverão seletivamente a radiação com a sua frequência de vibração natural, via ressonância, provocando um aumento na amplitude da vibração molecular (Figura 4.6). Uma vibração é ativa no IR quando existe uma mudança do vetor momento de dipolo da molécula. Quando uma molécula é irradiada com IR, cada grupo funcional presente nela absorve radiação em um número de onda específico, resultando em um espectro formado por uma série de bandas [143,144].

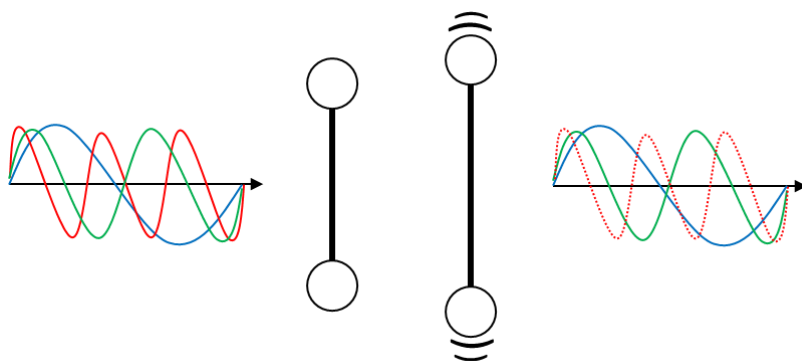


Figura 4.6 – Representação esquemática que ilustra a absorção da radiação infravermelha. À esquerda, antes da interação, fótons infravermelhos de diferentes frequências (linhas azul, verde e vermelha) aproximam-se da molécula em seu estado fundamental; à direita, após interação, fótons da mesma frequência da vibração da molécula foram absorvidos (linha vermelha) e a energia vibracional da molécula aumentou (adaptado de [145]).

As vibrações possíveis em uma molécula dependem do seu grau de liberdade. Os graus de liberdade translacionais de uma partícula são descritos pelos sistemas de coordenadas cartesianas (x , y e z). Os modos de vibrações caracterizados por mudanças no comprimento da ligação entre os átomos da molécula são chamados de alongamento, aqueles em que ocorre mudanças no ângulo de ligação entre os átomos são chamados de deformação angular e os que promovem uma rotação em torno de um eixo descreve os modos de rotação. Moléculas com N átomos possuem $3N$ graus de liberdade, pois cada um de seus núcleos poder se deslocar para qualquer direção do eixo cartesiano a partir da sua posição inicial. Ao se deslocar no espaço, toda a configuração molecular acompanha o movimento do centro de massa do sistema. Além disso, a molécula pode girar enquanto mantém seu centro de massa fixo. Logo três desses graus de liberdades correspondem a movimento de translação e dois (em uma molécula linear) ou três (em uma molécula não linear) representam movimento rotacional em torno dos eixos. O restante dos graus de liberdades $3N - 5$ (linear) e $3N - 6$ (não-linear) fornecem a quantidade das demais maneiras pelas quais os átomos da molécula podem vibrar [146]. A Figura 4.7 ilustra alguns dos diferentes modos de vibração de uma molécula não-linear.

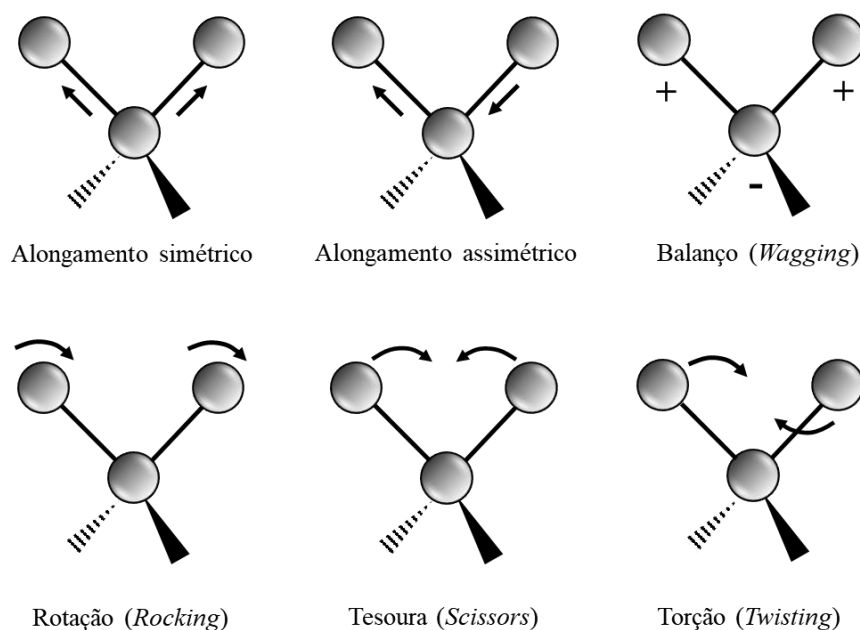


Figura 4.7 - Modos normais de vibração de uma molécula não linear.

Quando uma molécula é adsorvida em uma superfície sólida, os graus de liberdade vibracional da molécula adsorvida são somados a superfície, ou seja, $3N$ a mais. Tais modos vibracionais podem ou não ser afetados devido às interações com a superfície, restringindo ou alterando os modos de vibração da molécula em comparação com sua forma livre no estado gasoso ou líquido. A Figura 4.8 apresenta um exemplo da adsorção da molécula OH nos átomos de Si na estrutura da rede do SiO_2 , nesse caso a superfície agora possui seis novos graus de liberdade vibracionais, relacionados aos dois átomos que compõem o grupo OH [143].

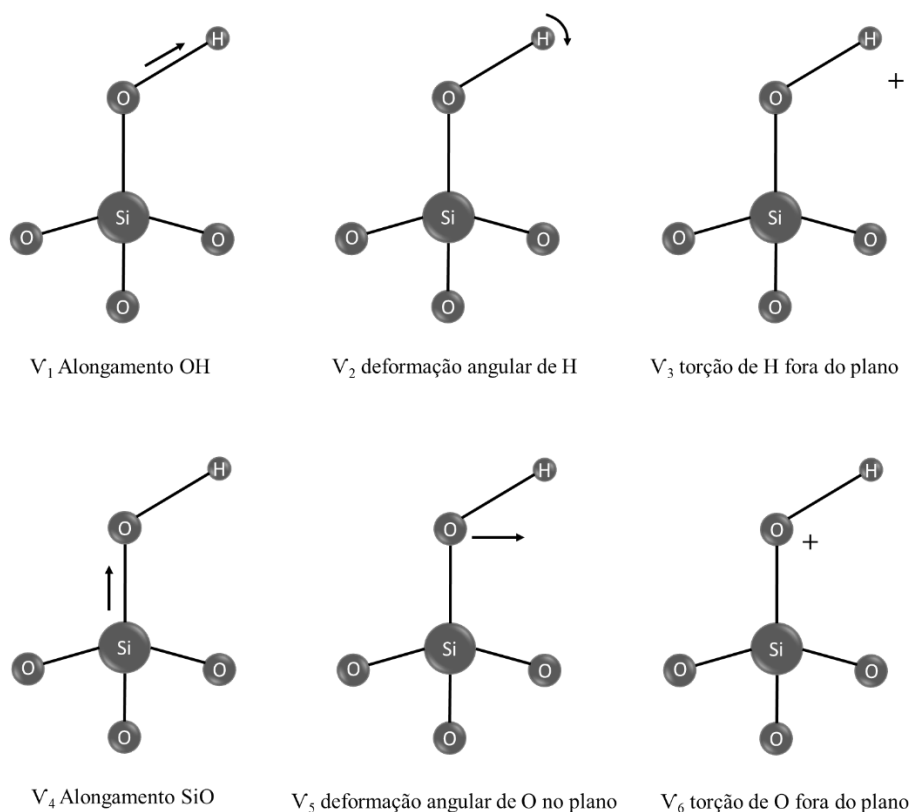


Figura 4.8 – Representação esquemática dos modos normais de vibração do grupo OH adsorvido na superfície de SiO₂, adaptado de [143].

As vibrações discutidas até o momento são conhecidas como vibrações fundamentais, porém, na prática, o número de modos de vibração nem sempre corresponde ao número de bandas observadas no espectro. Isso ocorre devido à presença de vibrações com a mesma energia (degeneradas), que compartilham a mesma frequência e aparecem na mesma posição do espectro. Além das frequências associadas aos modos normais, outras frequências podem surgir no espectro devido a diversos fatores [146,147], como:

- Sobretons: bandas com frequências que são múltiplos inteiros das frequências das vibrações normais. Por exemplo, se uma vibração normal tem frequência ν , os sobretons surgirão em frequências próximas a 2ν , 3ν , e assim por diante.
- Bandas de combinação: resultam da combinação linear de frequências normais ou de seus múltiplos inteiros. Por exemplo, se ν_a e ν_b são as frequências de dois modos normais de vibração, as bandas de combinação podem ocorrer como $(\nu_a + \nu_b)$, $(\nu_a - \nu_b)$, $(\nu_a + 2\nu_b)$, entre outras.

- Ressonância de Fermi: ocorre quando dois modos vibracionais de uma molécula possuem energias próximas e interagem fortemente, resultando em um acoplamento entre esses modos. Essa interação faz com que as frequências vibracionais das bandas envolvidas se desloquem e/ou as intensidades mudem, geralmente levando ao aparecimento de duas bandas distintas no espectro onde antes haveria uma só.

As atividades relacionadas aos sobretons e bandas de combinação podem ser previstas utilizando a teoria de grupos. Entretanto, suas intensidades são geralmente menores em comparação com as bandas dos modos normais de vibração [147].

4.5.1.1. Instrumentação

Num espectrômetro FTIR um feixe infravermelho é gerado por uma fonte de tungstênio e vem dividido em dois feixes que seguem caminhos distintos, um deles segue para o espelho fixo (feixe A) e o outro segue para o espelho móvel (feixe B), e ambos se recombinaem no divisor de feixes (beamsplitter) e interferem entre si, ou seja o interferômetro de Michelson (Figura 4.9). O feixe IR é focalizado na amostra por meio de espelhos. Na modalidade ATR o feixe passa por um cristal ATR e a parte evanescente do feixe que entra em contato com a amostra. O feixe refletido na interface amostra/cristal ATR é detectado por um detector DLaTGS. O sinal que sai do interferômetro é denominado interferograma e sua, transformada de Fourier produz um espectro ATR-FTIR. A intensidade do sinal que chega ao detector depende da absorção do feixe infravermelho ao interagir com a amostra [148].

A interferência nos feixes depende da mudança na distância percorrida pelo feixe B. Se a posição do espelho móvel for ajustada de modo que o feixe B percorra uma distância equivalente à do feixe A antes de atingir o detector (onde $\delta = n\lambda$, com $n = 0, 1, 2, \dots$), então os dois feixes estarão em fase, resultando em interferência construtiva, veja Figura 4.10. Nessa situação, a energia que alcança o detector será maximizada. Por outro lado, se a posição do espelho móvel for tal de forma que o caminho percorrido pelo feixe B difira do caminho do feixe A por $(n+1)\lambda/2$, então os dois feixes estarão fora de fase, resultando no cancelamento mútuo.

Consequentemente, a energia detectada pelo detector será mínima. Logo, à medida que o espelho móvel percorre certa distância, um interferograma, é formado.

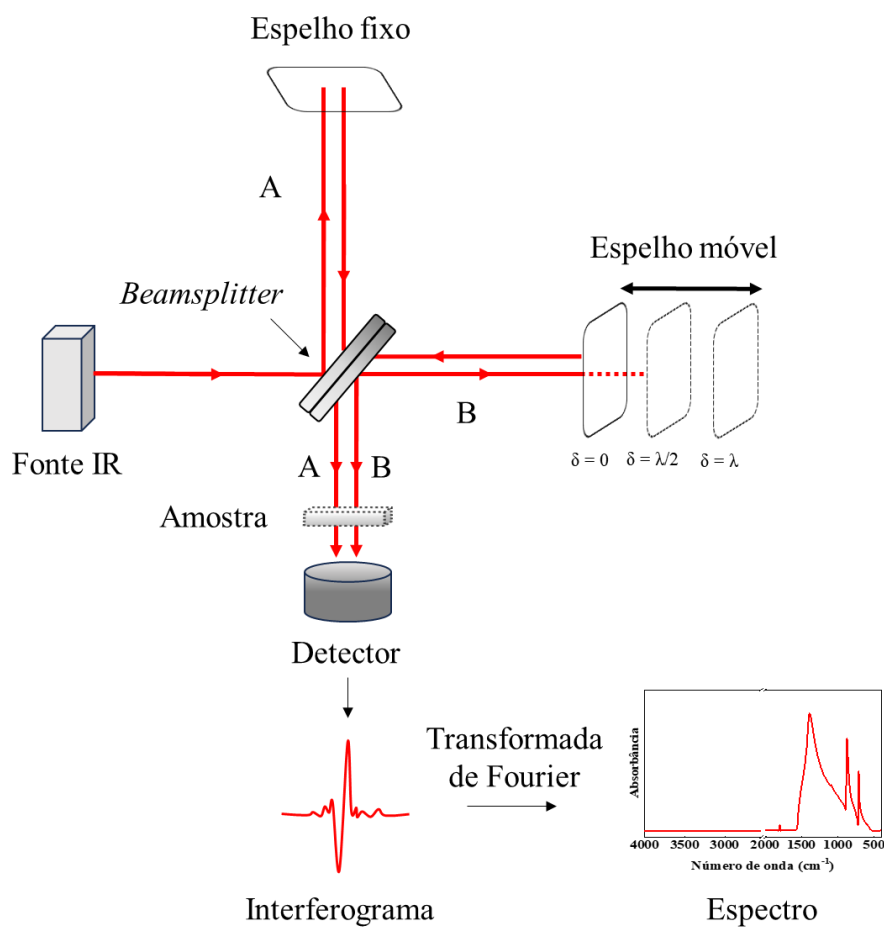


Figura 4.9 - Esquema simplificado de um interferômetro de Michelson, no interior de um espectrômetro FTIR. Adaptado de [149]

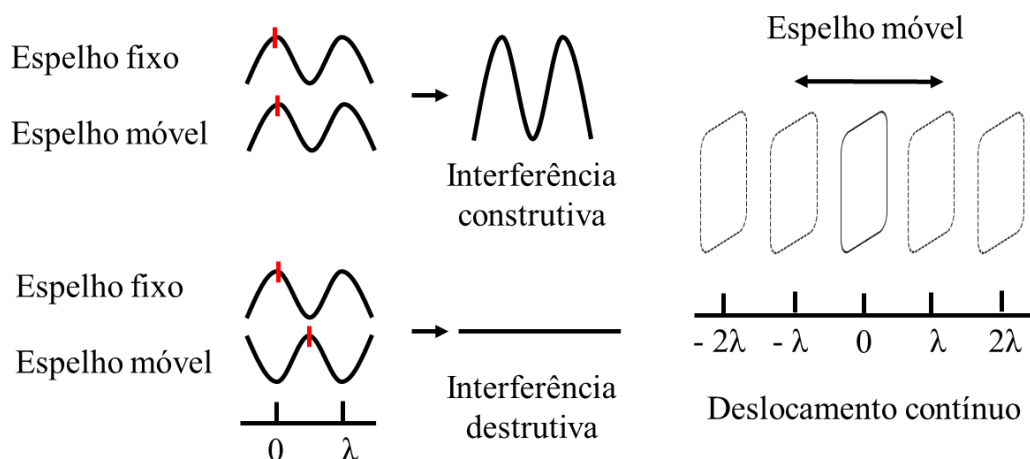


Figura 4.10 - Representação esquemática das interferências construtivas e destrutivas. Adaptado de [150]

4.5.1.1.1. Reflectância Total Atenuada (ATR)

A técnica ATR é uma técnica de amostragem que utiliza a reflexão total atenuada. Permite de analisar amostras líquidas, sólidas ou pastosas. Ela é baseada na reflexão interna onde o feixe infravermelho é totalmente refletido dentro de um cristal ATR, demonstrado na Figura 4.11. Para alcançar a reflexão total, é necessário que o cristal ATR possua um índice de refração (n_1) maior do que o da amostra (n_2). A reflexão total ocorre somente quando o ângulo de incidência for maior que o ângulo crítico. O ângulo de incidência é determinado pela inclinação em relação à normal, enquanto o ângulo crítico é definido de acordo com a equação 4.5 [151].

$$\theta_{\text{crítico}} = \text{sen}^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \quad (4.5)$$

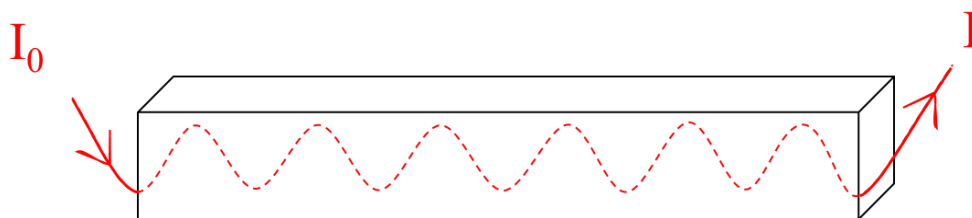


Figura 4.11 - Representação esquemática ilustrando a um cristal ATR, mostrando um feixe totalmente refletido, por diversas vezes dentro do cristal ATR. I_0 e I são as intensidades do feixe antes e após refletir no cristal, respectivamente. Adaptado de [152]

No modo ATR, um feixe IR é direcionado ao cristal ATR, onde, ao atingir a interface entre o cristal e a amostra com ângulo superior ao crítico, ocorre reflexão total interna. Isso gera uma onda evanescente que se estende alguns micrômetros além da superfície do cristal e penetra na amostra. A onda evanescente interage com a amostra, cujas moléculas podem absorver parte da energia em comprimentos de onda específicos, resultando na atenuação da intensidade do feixe IR refletido (Figura 4.12) e criando um espectro de absorção característico para aquela amostra [153,154]. A amplitude do campo elétrico diminui exponencialmente com a distância da superfície (z) do cristal ATR de acordo com a equação 4.6.

$$E = E_0 e^{-z/d_p} \quad (4.6)$$

Onde E e E_0 representam o campo elétrico evanescente antes e após o decaimento exponencial, respectivamente e d_p é a profundidade de penetração, medida de quão longe o campo elétrico atinge a superfície do cristal ATR.

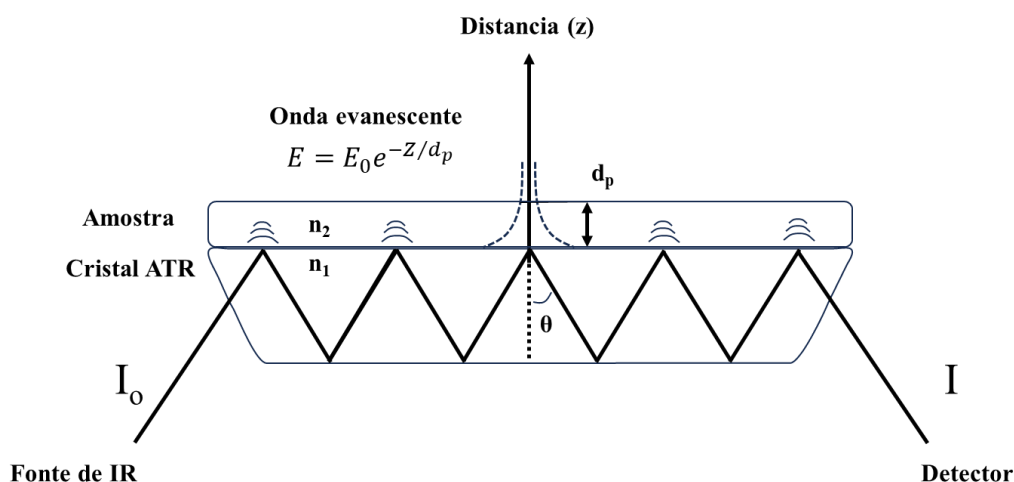


Figura 4.12 - Esquema da reflexão interna em um acessório onde a onda evanescente penetra na amostra. Adaptado de [155]

A profundidade de penetração (d_p) pode ser expressa aproximadamente pela equação 4.7, ela é particular a cada comprimento de onda (λ) e depende do índice de refração da amostra (n_2), do índice de refração do cristal ATR (n_1) e do ângulo de incidência da radiação (θ) [156].

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (4.7)$$

A profundidade de penetração normalmente varia de aproximadamente 0,5 a 5 μm , dependendo das condições experimentais [155]. O que torna a espectroscopia ATR uma técnica ideal para estudar superfície, ou seja, permite uma maior sensibilidade a superfície, tornando as medidas de ATR uma ferramenta aliada para a análise de superfícies e materiais.

A técnica ATR oferece várias vantagens em relação à espectroscopia de transmissão. Entre os principais benefícios, destacam-se a simplicidade e rapidez na preparação de amostras, já que a maioria delas pode ser analisada sem tratamento complexo. Uma vez que, no modo transmissão a luz infravermelha precisa atravessar a amostra, exigindo uma espessura adequada para garantir absorção suficiente e isso pode ser limitante para determinadas amostras. Além disso, o ATR gera resultados reproduzíveis, Figura 4.13, em diferentes tipos de amostras, incluindo sólidos e líquidos, independentemente da espessura da amostra. O ATR também se destaca na análise de superfícies, pois permite a caracterização de camadas finas e interface, o que possibilita a investigação, por exemplo, de fenômenos como adsorção, reações químicas e modificações de superfície [155].

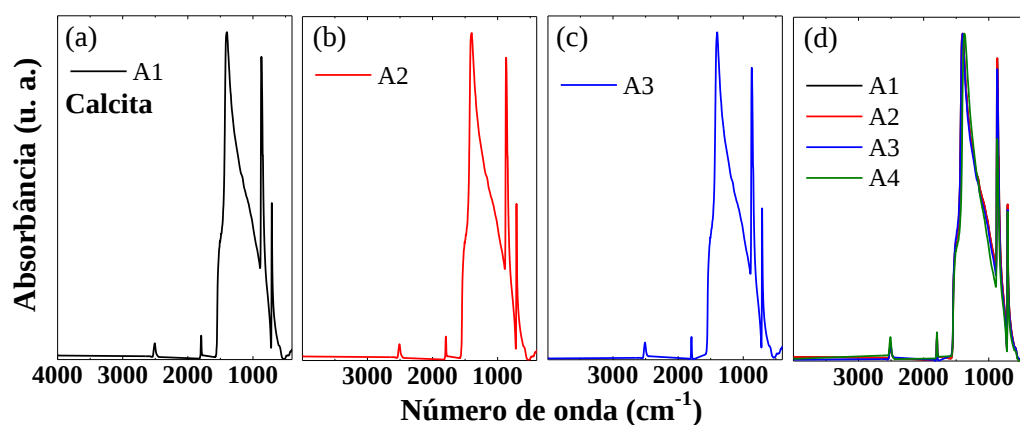


Figura 4.13 – (a) – (d) Espectros de diversas amostras de calcita recém clivada obtidos por ATR-FTIR no intervalo de 4000 – 400 cm^{-1} . A1 refere-se à amostra 1, A2 à amostra 2, A3 à amostra 3 e A4 à amostra 4.

A Figura 4.13 mostra espectros de ATR-FTIR de diferentes amostras de calcita recém clivada. Observamos em todos os espectros que as bandas, correspondendo às vibrações moleculares típicas da calcita, são consistentes entre

as diferentes amostras, independentemente de possíveis variações na espessura (Figura 4.13d). Esses resultados reforçam a vantagem do ATR-FTIR em obter espectros reproduzíveis, mesmo para amostras com espessuras e tamanhos diferentes. Como o ATR é sensível apenas à região superficial da amostra (alguns micrômetros), a variação na espessura total da amostra não afeta significativamente a qualidade ou a intensidade dos espectros, desde que a superfície esteja em contato adequado com o cristal ATR.

4.5.1.2.A **Obtenção e tratamento dos espectros**

As medidas foram realizadas em um Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier marca Bruker modelo VERTEX 70v, no modo ATR-FTIR. Os espectros foram obtidos na região espectral $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ com varredura de 64 scans, em vácuo, resolução de 4 cm^{-1} e temperatura de 25°C . As amostras de calcita foram colocadas em contato direto com o cristal ATR, conforme ilustrado na Figura 4.14, aplicando-se pressão sobre o cristal para assegurar um bom contato e minimizar interferências. As amostras líquidas foram analisadas utilizando um acessório específico para medições de líquidos no modo ATR. Antes de cada medida, foi realizada uma medida de referência sem amostra (background) corrigir interferências provenientes do ambiente ou do próprio equipamento.

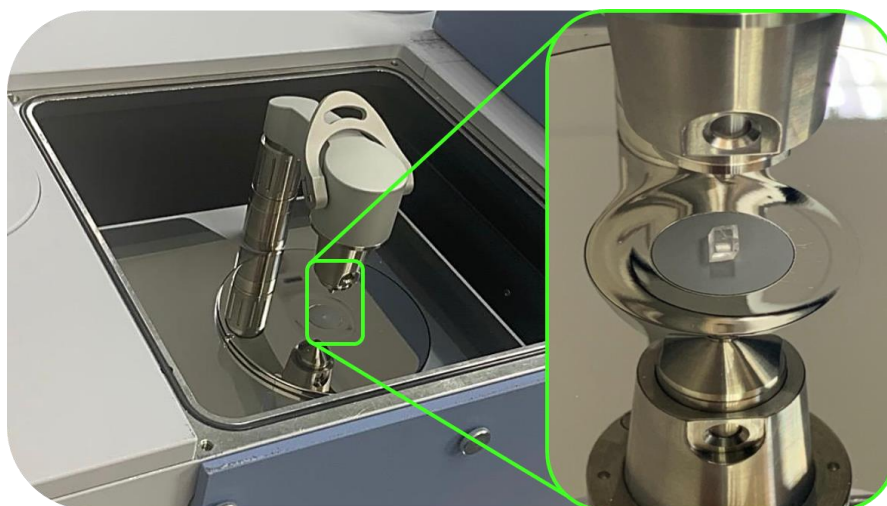


Figura 4.14 - Imagem do acessório ATR (Reflectância Total Atenuada) acoplado a um equipamento FTIR, com destaque ampliado para uma amostra de calcita colocada diretamente em contato com cristal ATR de diamante.

Todos os espectros foram tratados e analisados no software OPUS versão 8.2 e Origin. Foi realizada a correção da linha base, nivelando o espectro para que apenas os sinais relevantes de absorção sejam considerados. Também foi feita a normalização dos espectros para padronizar a intensidade das bandas de absorção em relação a uma banda de referência. A normalização é útil para comparar quantitativamente amostras e será discutida na próxima secção.

Por fim, realizamos a deconvolução dos espectros, feita para obter detalhes sobre modos vibracionais que não eram facilmente perceptíveis nos espectros sem tratamento. Todas as deconvoluções foram realizadas por gaussianas no software Fityk, comum para espectros FTIR [157,158,159]. O número e a posição das bandas (para todos as deconvoluções em calcita e nujol) foram determinadas pelo mínimo nos espectros da segunda derivada na região de interesse [160]. Um exemplo é apresentado na Figura 4.15, que mostra a região de vibração de $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ de espectros FTIR de calcita com óleo e suas constituintes. O mínimo de cada pico da segunda derivada (em vermelho) mostrou a localização das bandas nessa região, que devido à sobreposição, foram inicialmente mascarados. Os parâmetros dos ajustes para dessa região estão demonstrados na Tabela 4.3 e são próximos aos valores reportados para a mesma faixa espectral em amostras de carvão [161,162]. Mantivemos os centros de bandas fixos e os demais parâmetros dos ajustes livres, para identificar deslocamentos e variações na largura de linha, que podem evidenciar alterações no ambiente químico e interações moleculares específicas, conforme observado em estudos semelhantes [160,163]. Os parâmetros foram ajustados aos dados experimentais usando um procedimento iterativo de mínimos quadrados.

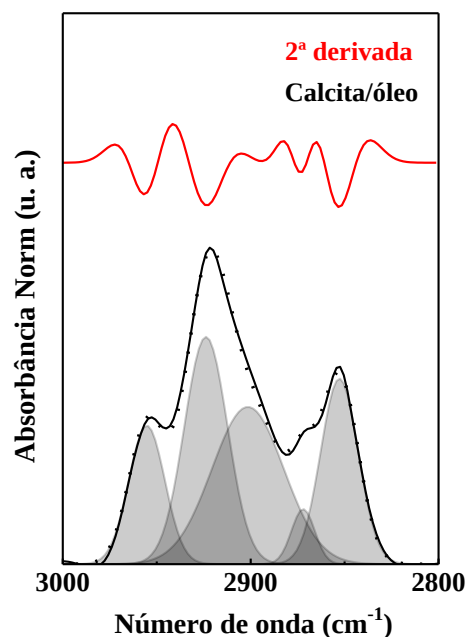


Figura 4.15 - Espectro de FTIR de calcita com óleo, exibindo cinco bandas sobrepostas que aparecem como três bandas principais e um ombro no espectro FTIR original. A segunda derivada (em vermelho) mostra a localização de cada banda. O ajuste das curvas foi realizado utilizando perfis gaussianos, evidenciando as bandas que haviam sido mascaradas no espectro.

Tabela 4.3 - Parâmetros de deconvolução da região de 3000 a 2800 cm^{-1} para calcita condicionada em óleo, obtidos a partir do ajuste de curvas realizado com o software Fityk.

Centro de banda	FWHM	Área	Intensidade
2995	22,6	7,8	0,3
2923	27,0	15,5	0,5
2900	45,0	17,8	0,4
2872	19,6	2,0	0,1
2852	23,5	10,9	0,4

Nas deconvoluções dos espectros da água, a complexidade da região espectral analisada, somada ao elevado nível de ruído, tornou o ajuste baseado na segunda derivada particularmente desafiador. Como alternativa, para identificar o número e a posição das bandas, utilizamos estudos anteriores que aplicaram deconvoluções de espectros FTIR na faixa de 3800 a 3000 cm^{-1} , utilizando perfis gaussianos para interpretar as bandas associadas às vibrações de estiramento dos grupos OH, tanto em água pura [164,165] quanto em água com componentes orgânicos e inorgânicos [166]. A largura e intensidade das bandas foram otimizadas

por meio do processo iterativo, e o resultado foi avaliado tanto visualmente quanto por métodos estatísticos, assegurando o melhor ajuste possível da curva.

4.5.1.3. Normalização e quantificação

Cada grupo de espectros de FTIR foi normalizado dividindo-se a intensidade de absorbância em cada número de onda pela intensidade de absorbância relacionada à banda ν_3 da calcita localizada em $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$. Este processo de normalização pôde ser empregado, uma vez que esta banda não sofre modificação significativa de intensidade devido à presença de óleo na superfície da calcita [167], conforme mostramos na Figura 4.16. Que apresenta um conjunto de espectros FTIR não normalizados de calcita recém-clivada (curva vermelha) e após condicionamento em óleo (curvas pretas) na região do número de onda $1450\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, característicos para vibração de estiramento assimétrico (ν_3). Note que, mesmo após o condicionamento em Nujol, essa vibração não possui mudanças significativas em sua forma de banda e intensidade. Após a normalização a estabilidade na intensidade relativa das bandas de interesse no estudo nas amostras condicionadas com óleo foi confirmada pela análise, como mostra a Figura 4.17.

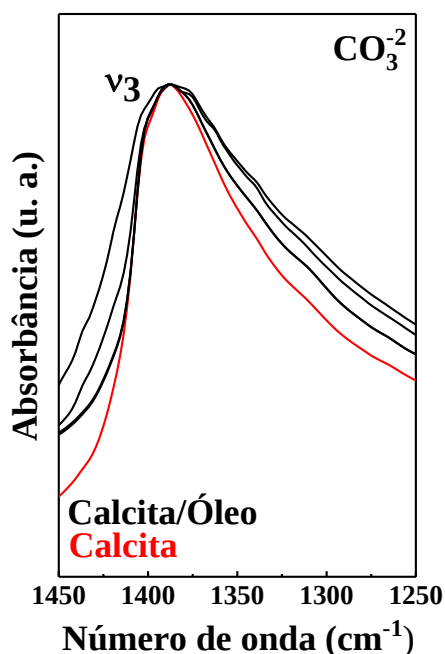


Figura 4.16 - Espectros FTIR de calcita antes (curva vermelha) e após o envelhecimento em óleo (curvas pretas) na região do número de onda $1450\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$.

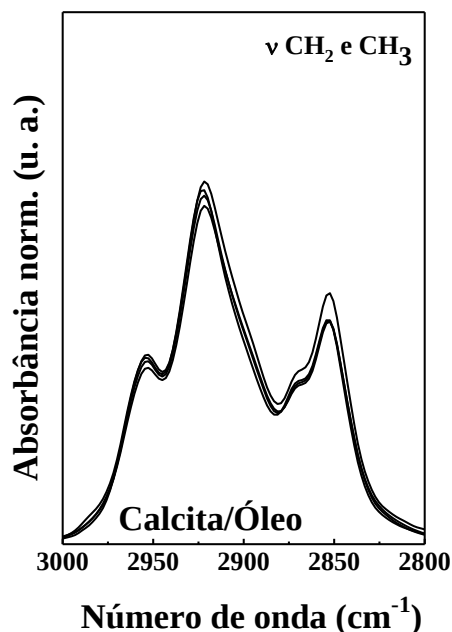


Figura 4.17 - Espectros FTIR de calcita após envelhecimento em óleo (curvas pretas) na região do número de onda 3000-2800 cm⁻¹.

O conjunto de espectros apresentado na Figura 4.17 mostra as vibrações características dos modos de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos CH₂ e CH₃ do Nujol na região do número de onda 3000-2800 cm⁻¹. Como todas as amostras foram preparadas seguindo o mesmo procedimento experimental, esperamos que a quantidade de óleo adsorvido seja semelhante entre elas. Observamos que diferentes cristais de calcita exibem intensidades relativas semelhantes, sem variações significativas, o que assegura a reprodutibilidade e a validade dos resultados obtidos na investigação.

A quantificação do óleo na superfície da calcita foi medida analisando-se as bandas vibracionais na região (3000-2800 cm⁻¹) dos espectros de FTIR de cada amostra. O óleo retirado da superfície da calcita foi calculado como a variação relativa em porcentagem de sua área espectral, e o desvio padrão (expresso entre parênteses para o dígito mais significativo) foi calculado por triplicata. Para verificar possíveis intercorrências, analisamos os espectros de uma amostra antes e após a normalização e constatamos que as intensidades relativas permaneceram inalteradas, conforme apresentado na Figura 4.18. Essa consistência nos resultados proporciona maior confiabilidade ao processo de normalização.

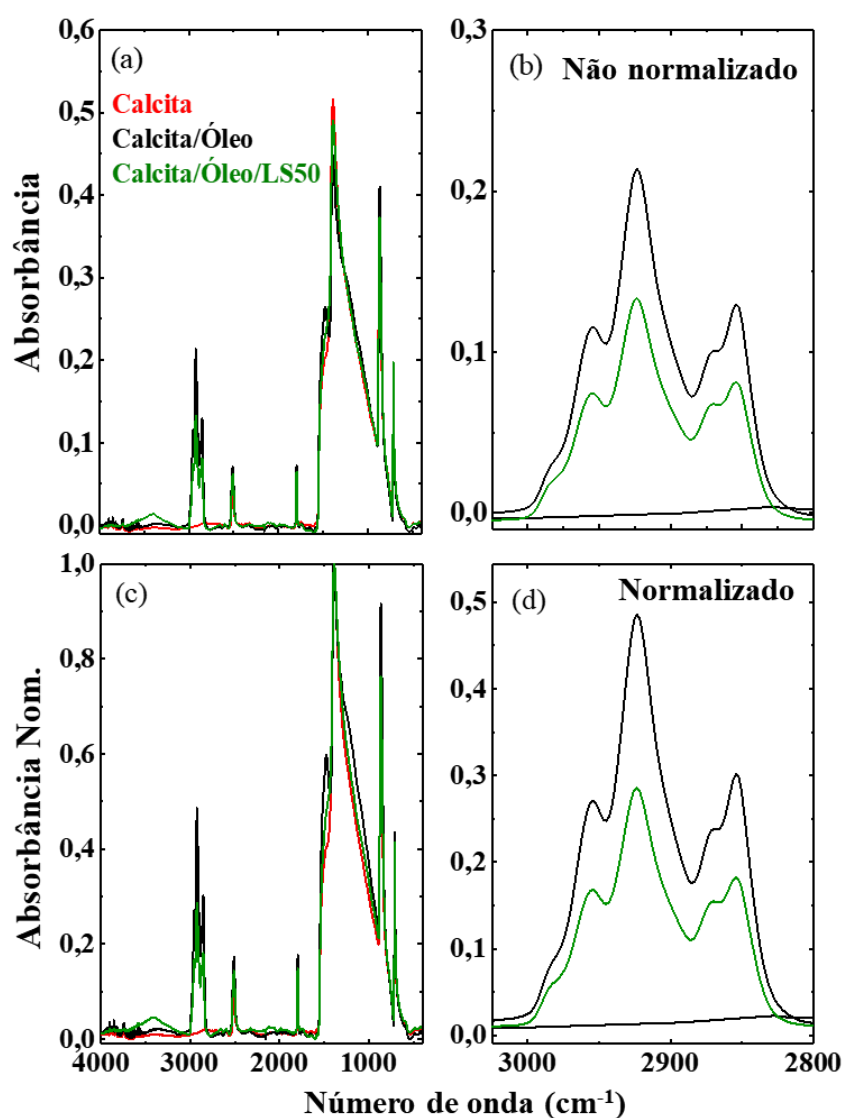


Figura 4.18 - Os espectros de FTIR da calcita recém-clivada (em vermelho), condicionada em óleo (em preto) e, posteriormente, condicionada em LS50 (em verde) são apresentados. Os espectros não normalizados estão mostrados nas (a) região de 4000 a 400 cm^{-1} e (b) região de 3000 a 2800 cm^{-1} . Os espectros após normalização estão representados nas (c) região de 4000 a 400 cm^{-1} e (d) região de 3000 a 2800 cm^{-1} .

4.5.2. Técnicas complementares

Utilizamos técnicas complementares para uma investigação mais abrangente e confiável no contexto desta tese. A integração de múltiplas abordagens de caracterização oferece uma perspectiva mais completa dos fenômenos em

estudo. Ao explorar toda potencialidade que outras técnicas permitem, essa pesquisa se beneficia de uma compreensão mais robusta dos dados, aumentando assim a credibilidade e o valor das conclusões apresentadas. Portanto, a incorporação de técnicas como espectroscopia de fotoelétrons por raios-x, microscopia de força atômica e ângulo de contato neste estudo enriquece a metodologia e contribui significativamente para compreensão dos dados. É importante destacar que o trabalho foi realizado em equipe, e as técnicas complementares mencionadas eram de domínio de outros integrantes do grupo, conforme descrito no artigo apresentado no apêndice.

5 Resultados

5.1. Fases Líquidas

Com intuito de investigar as assinaturas espectrais das fases líquidas e assim criar um importante ponto de partida para detectar quaisquer alterações durante o as próximas etapas do estudo, primeiramente verificamos o comportamento dos espectros das fases líquidas. Na Figura 5.1 é mostrado espectros ATR-FTIR na região de 4500-1000 cm^{-1} de DW e FW enquanto a Figura 5.2 apresenta espectro ATR-FTIR do nujol na região de 3500 – 500 cm^{-1} . A designação tradicional de ν para modos de estiramento e δ para modos de flexão é utilizado em todas as figuras, e os subíndices “a” e “s” denotam estiramento assimétrico e simétrico.

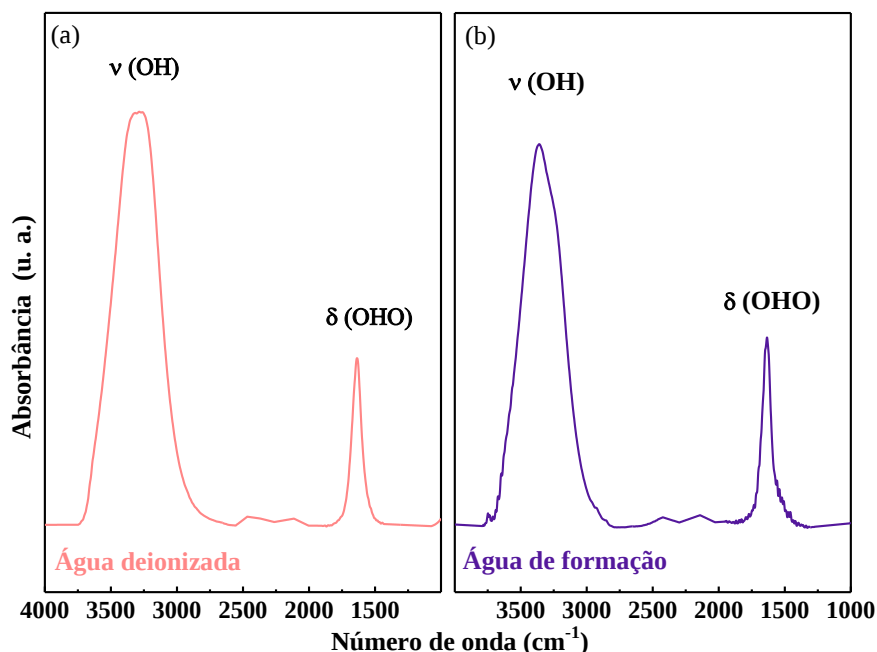


Figura 5.1 - Espectros de ATR-FTIR da (a) água DW, (b) FW a temperatura ambiente. As bandas vibracionais da água são identificadas e destacadas: $\nu(\text{OH})$ (vibração de alongamento simétrico e assimétrico OH) e $\delta(\text{OHO})$ (deformação angular (tesoura)).

Na Figura 5.1a observamos modos de vibração associados aos modos estiramento do grupo OH entre $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, característicos de água em solução na região, os modos de combinação relacionado a alongamento e deformação angular na região entre $2250\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ e finalmente modos tesoura localizados em aproximadamente 1635 cm^{-1} [168,169,170]. Espectros obtidos para a água de formação mostrados na Figura 5.1b confirmam o mesmo comportamento, com pequenas diferenças na forma da banda de estiramento OH, pois esta torna-se mais assimétrica, devido a presença dos íons em solução [171].

O espectro ATR-FTIR completo do nujol, de $3500 - 500\text{ cm}^{-1}$, é mostrado na Figura 5.2a. A Figura 5.2b apresenta parte ampliada dos espectros de FTIR do Nujol na região de $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ e é caracterizado pelas bandas típicas de hidrocarbonetos lineares, associadas aos estiramento assimétrico CH_3 ($\nu_a(\text{CH}_3)$) em 2954 cm^{-1} , estiramento assimétrico CH_2 ($\nu_a(\text{CH}_2)$) em 2923 cm^{-1} , estiramento simétrico CH_3 ($\nu_s(\text{CH}_3)$) em 2872 cm^{-1} e estiramento simétrico CH_2 ($\nu_s(\text{CH}_2)$) em 2852 cm^{-1} [172,173,174,175].

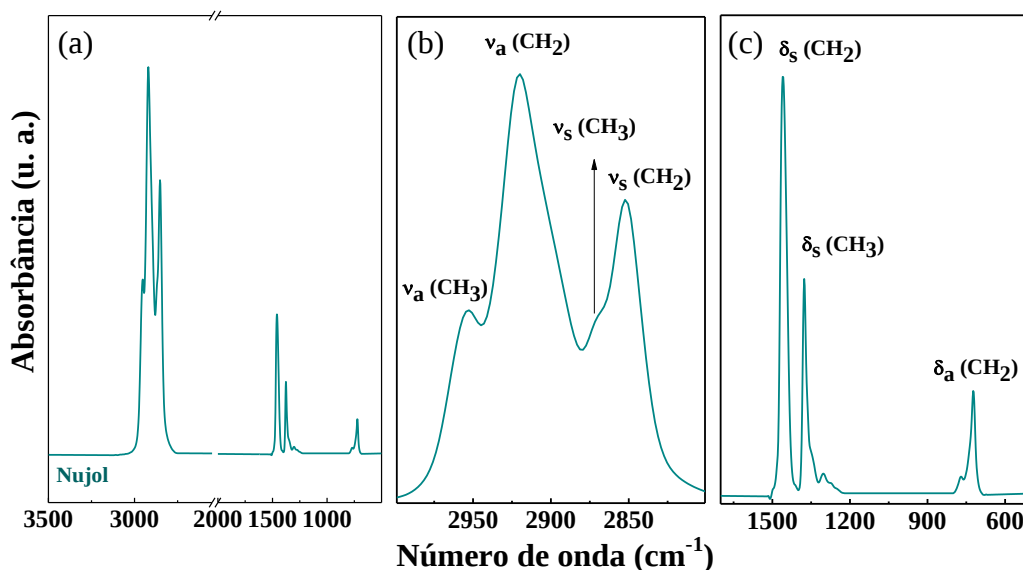


Figura 5.2 - (a) Espectros ATR-FTIR do Nujol na região de $3500 - 500\text{ cm}^{-1}$; Parte ampliada dos espectros de FTIR do Nujol (b) na região de $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ e (c) na região de $1600\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. As bandas vibracionais de Nujol são identificadas e destacadas: $\nu_a(\text{CH}_3)$ (estiramento assimétrico CH_3), $\nu_a(\text{CH}_2)$ (estiramento assimétrico CH_2), $\nu_s(\text{CH}_3)$ (estiramento simétrico CH_3), $\nu_s(\text{CH}_2)$ (estiramento simétrico CH_2), $\delta_s(\text{CH}_2)$ (deformação simétrica (tesoura) CH_2), $\delta_s(\text{CH}_3)$ (deformação simétrica (guarda-chuva) CH_3) e $\delta_a(\text{CH}_2)$ (deformação assimétrica (balanço) CH_2).

A Figura 5.2c mostra a aplicação da região $1500\text{ cm}^{-1} - 500\text{ cm}^{-1}$ que é caracterizado pelas bandas na região entre $1480\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ e $1380\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ relacionadas a deformação simétrica (tesoura) CH_2 ($\delta_s(\text{CH}_2)$) e deformação simétrica (guarda-chuva) CH_3 ($\delta_s(\text{CH}_3)$), respectivamente [172,173]. A ausência de bandas finas e longas na região entre 1500 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , características de compostos aromáticos, confirma a natureza linear do composto. A banda observada em aproximadamente 720 cm^{-1} é identificada como deformação assimétrica (balanço) do grupo CH_2 ($\delta_a(\text{CH}_2)$), típica para alcenos de cadeia longa [176]. Uma representação de todas as vibrações do nujol é apresentado na Figura 5.3.

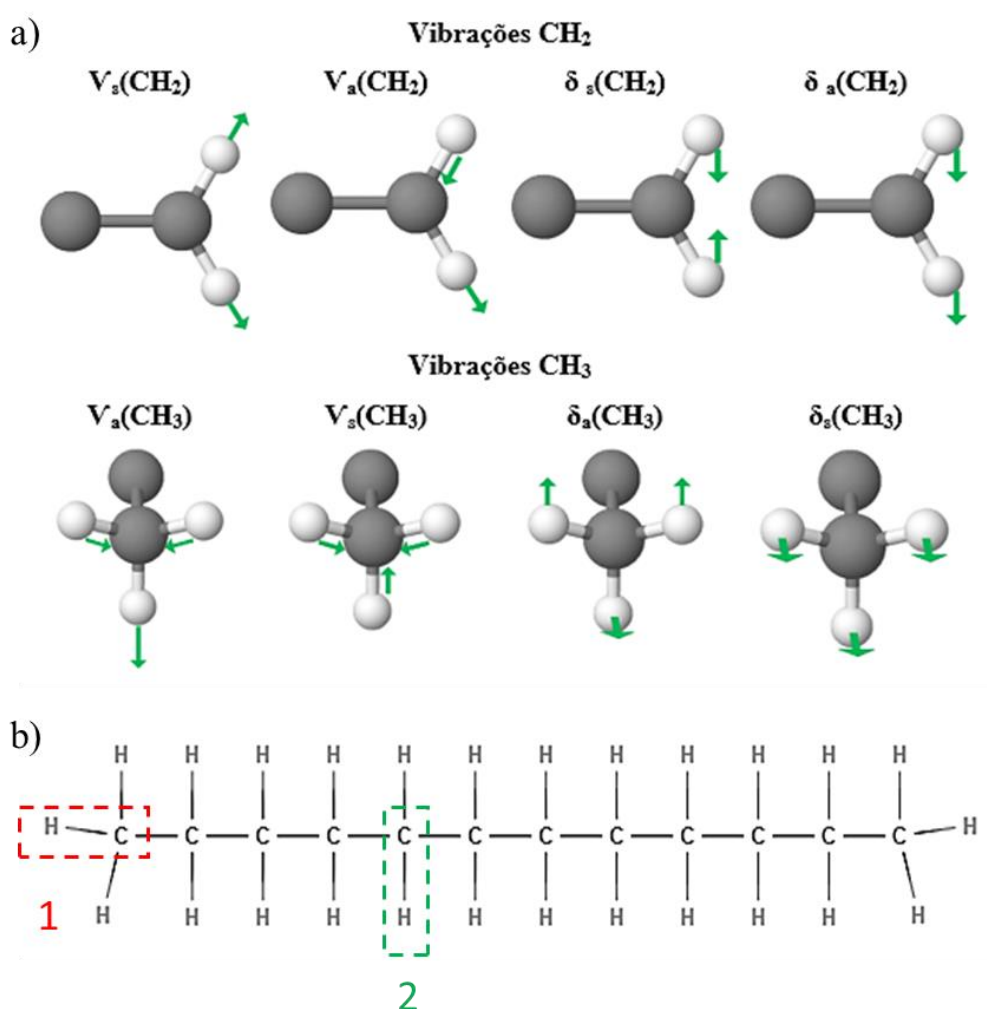


Figura 5.3 – (a) Representação esquemática das vibrações CH_2 e CH_3 presentes no Nujol. (b) Representação das contribuições nas diferentes ligações C-H da cadeia carbônica do nujol.

Cabe ressaltar que as bandas típicas presente no nujol avaliado, são formadas por duas regiões ((1) e (2) Figura 5.2b). Desta forma, para nujol líquido,

cada pico representa uma configuração particular da ligação C-H presente em sua cadeia, existem contribuições das vibrações das bandas típicas das ligações das extremidades da cadeia (região 1) e daquelas corresponde as ligações dentro da cadeia carbônica (região 2), como se observa na Figura 5.3b [177].

Para determinar a os números de átomos de carbono presentes no nujol, foi realizada a comparação de espectros FTIR de alcanos com o nujol. A Figura 5.4 mostra o espectro FTIR de Nujol de Sigma Aldrich e o n-dodecano (C12) e n-eicosano (C20) da Ref. [178].

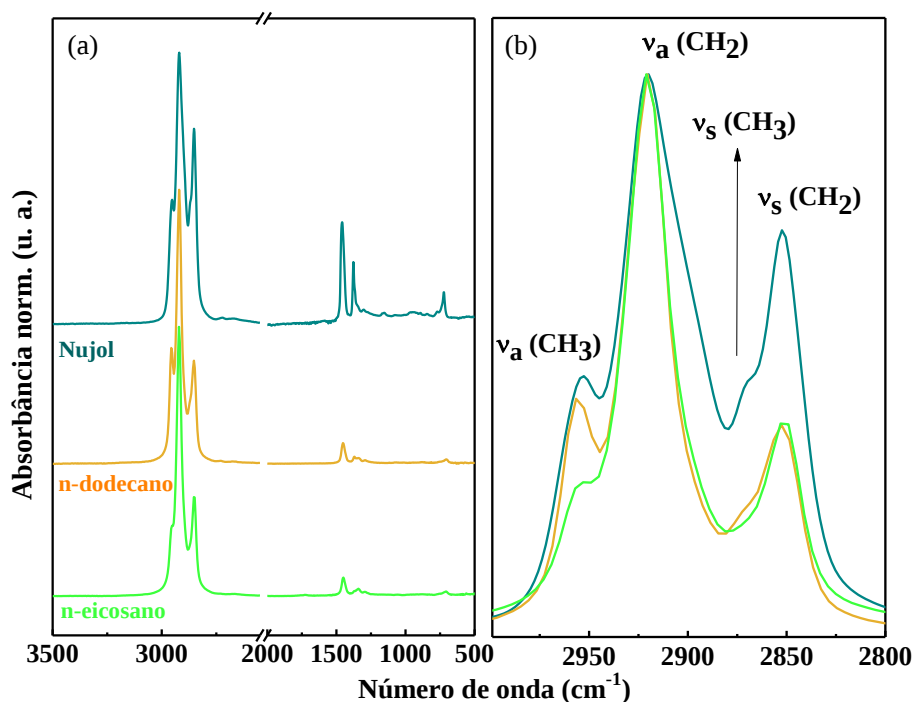


Figura 5.4 - Espectros FTIR de Nujol (curva verde escura) deste trabalho, C12 (curva laranja) e C20 (curva verde claro) da Ref. [178]. O espectro de Nujol foi medido no modo ATR usando uma ligação de fluxo para líquido. (a) Região de absorção 3500 – 500 cm^{-1} e (b) Região de absorção de 3000 – 2800 cm^{-1} .

O espectro FTIR de Nujol na fase líquida foi medido no modo ATR e as medidas de IR de referência (C12 e C20) foram obtidas no modo de transmissão com resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros da literatura foram convertidos em absorbância e normalizados ambos para a mesma altura do modo de alongamento assimétrico CH_2 . Os espectros de transmissão e ATR podem apresentar pequenas variações na intensidade relativa entre as bandas devido à natureza da medição [179]. Apesar da dependência do caminho do feixe no modo de transmissão, os espectros são comparáveis, pois oferecem informações sobre vibrações moleculares

e identificação de grupos funcionais [180]. A intensidade é influenciada pelo número de moléculas e sua absorvidade em ambos os casos. A Figura 5.4a apresenta a visão geral dos espectros, na região de $3500\text{cm}^{-1} - 500\text{cm}^{-1}$, observamos que tanto no espectro do nujol (curva verde escura) como nos espectros relacionados ao n-dodecano (curva laranja) e n-eicosano (curva verde claro) possuem as bandas características de hidrocarbonetos lineares nas regiões de $3800-2850\text{ cm}^{-1}$ (estiramento de CH_2 e CH_3), ampliada Figura 5.4b, e as bandas localizadas em $2000-1500\text{ cm}^{-1}$ (flexão de CH), discutidas anteriormente. Com isso a comparação dos espectros FTIR com n-dodecano (C12) e n-eicosano (C20), especialmente na região apresentada na Figura 5.4b, indica que o Nujol utilizado neste estudo possui impressão digital C12 [140].

5.2.

Superfície da calcita e suas interações com salmouras e Nujol

5.2.1.

Introdução

Fundamentalmente importante analisar a superfície da calcita para entendermos sua interação com o meio circundante. Por meio de FTIR e DRX, além de dados complementares de XPS e AFM, foi possível explorar uma variedade de aspectos: grupos funcionais, estrutura cristalográfica e morfologia. Neste contexto, examinaremos primeiramente as abordagens utilizadas para investigar a superfície da calcita limpa. Essas análises permitiram avaliar as modificações químicas ocorridas após o condicionamento em DW, FW, LS e Nujol.

5.2.2.

Resultados e discussão

5.2.2.1.

Calcita Limpa: Características da superfície

Através das análises de DRX foi possível identificar prováveis contaminações nas amostras de calcita e identificar e confirmar o plano cristalino de interesse. Os difratogramas de DRX da calcita em pó e dos monocristais recém clivados são apresentados na Figura 5.5. O difratograma de referência (ficha JCPDF 01-072-1650), a linha roxa na Figura 5.5, evidencia todos os picos de difração

relativos aos planos cristalográficos correspondentes a fonte $\text{Cu K}\alpha$, o pico que tem maior intensidade é relativo ao plano (104). O difratograma em verde da calcita em pó originária do monocrystal é semelhante com aquele da calcita de referência. Isso indica que a calcita utilizada no estudo é isenta de outras formas cristalinas, apresenta apenas picos de difração de raios X referentes a fase CaCO_3 .

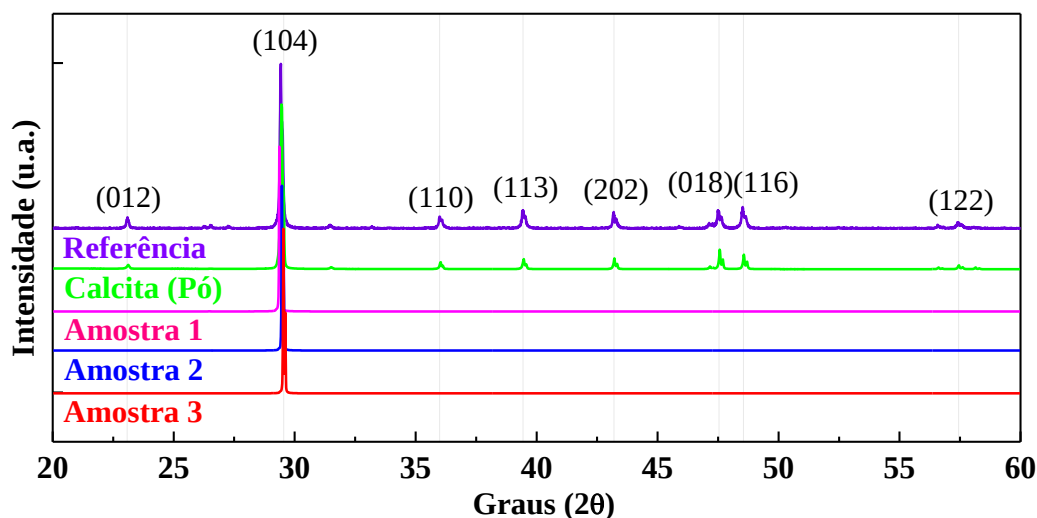


Figura 5.5 - Difratogramas de Raios-X representando calcita em pó de referência JCPDF 01-072-1650 (curva roxa), calcita em pó medida experimentalmente (curva verde), e monocristais de calcita recém-clivados (curvas em rosa, azul e vermelho). Os planos cristalográficos da calcita foram identificados: (012), (104), (110), (113), (202) (018) (116) e (122).

Após a avaliação da composição estrutural da calcita, a atenção voltou-se para o plano da superfície. Os difratogramas em rosa, azul e vermelho correspondem à monocristais de calcita recém clivado; neles o único pico de difração é relativo ao plano da superfície é o (104). Vale destacar que, nas três amostras, apenas o plano de interesse é identificado, e a ausência de outros planos indica uma superfície de calcita com terminação no plano (104). O DRX apresenta um forte indicativo de que ao se realizar a clivagem do cristal fonte, a orientação cristalográfica da calcita é mantida. Sendo assim, o método de clivagem replicável para a obtenção de monocristais de menor tamanho sem a perda significativa da orientação cristalográfica na superfície. A morfologia da calcita recém clivada foi investigada usando medições de AFM, e os resultados são apresentados na Figura 5.6.

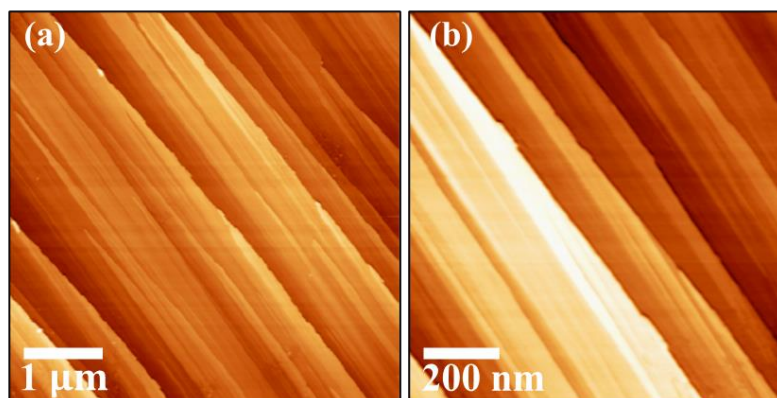


Figura 5.6 - Imagens topográficas de AFM de calcita recém clivada (a) Tamanho $5 \times 5 \mu\text{m}^2$; (b) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

A Figura 5.6a e 5.6b mostram imagens topográfica da superfície de calcita recém-clivada, caracterizada por terraços com larguras que variam de 40 nm a 100 nm com alturas variando entre 2 – 8 nm e degraus em formas triangulares, semelhantes a agulhas, dentro dos terraços com altura de aproximadamente 0,3 - 0,5 nm e são tipicamente encontradas em diversos trabalhos da literatura [72,181,182]. Essas estruturas triangulares em forma de agulha dentro dos terraços indicam unidades de empilhamento com alturas que variam de 1 a 1,5 nm. Essas características nos permitem compreender a morfologia inicial da calcita antes dos condicionamentos.

Paralelamente, informações sobre a pureza e a química de superfície pode ser observada no padrão espectral de ATR-FTIR do monocrystal de calcita recém clivado mostrado na Figura 5.7 e pelo espectro XPS apresentado na Figura 5.8. A caracterização da superfície de calcita recém clivada é importante para verificarmos se os monocristais estão livres de impurezas, bem como possibilita a identificação do grupo espacial cristalográfico da calcita e as posições atômicas dos átomos de cálcio, carbono e oxigênio e assim permitem inferir a quantidade, tipo e simetria dos modos vibracionais nos espectros de infravermelho [183,184,185,186,187].

O modo vibracional da calcita recém clivada pode originar-se de CO_3^{2-} ($2000\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$) ou ligações relacionadas ao cálcio ($<500 \text{ cm}^{-1}$) [188,189,190]. Apenas as vibrações correspondentes ao grupo carbonato são visíveis na Figura 5.7a e são identificados: em 1793 cm^{-1} (alongamento simétrico e flexão no plano C-O, $\nu_1 + \nu_4$), 1411 cm^{-1} (alongamento assimétrico, ν_3), 867 cm^{-1} (curvatura fora do plano, ν_2) e 709 cm^{-1} (flexão no plano C-O, ν_4) [190] Os modos vibracionais do

carbonato da calcita podem ser observados na Figura 3.2. Deslocamentos desses picos para maiores ou menores comprimentos de onda são geralmente associados a mudanças de coordenação dos átomos de superfície, e por isso, podem oferecer ferramentas para identificarmos os efeitos relacionados à interação e adsorção das salmouras e nujol sobre os monocristais.

A vibração mais forte do íon CO_3^{2-} corresponde ao alongamento assimétrico no plano (ν_3) em torno de 1400 cm^{-1} , destacado na Figura 5.7b. Sua forma arredondada e larga é uma característica comum em espectros infravermelhos de compostos inorgânicos. Essa morfologia irregular, com uma alta amplitude, introduz complexidade na atribuição e identificação do par cátion-ânion [191], tornando o processo mais desafiador. Em solução as bandas vibracionais do carbonato podem fornecer informações sobre a interação com a água, bem como sobre a solvatação da superfície e a formação de pares de íons em diferentes concentrações. Portanto o estudo mais detalhado da banda ν_3 , nos permite identificar potenciais indícios de dissolução da superfície e sua observação torna-se especialmente relevante após interações com as LS, pois oferece indícios sobre possíveis alterações na estrutura molecular do íon carbonato e, por conseguinte, indicações importantes sobre seu comportamento em resposta a tais interações.

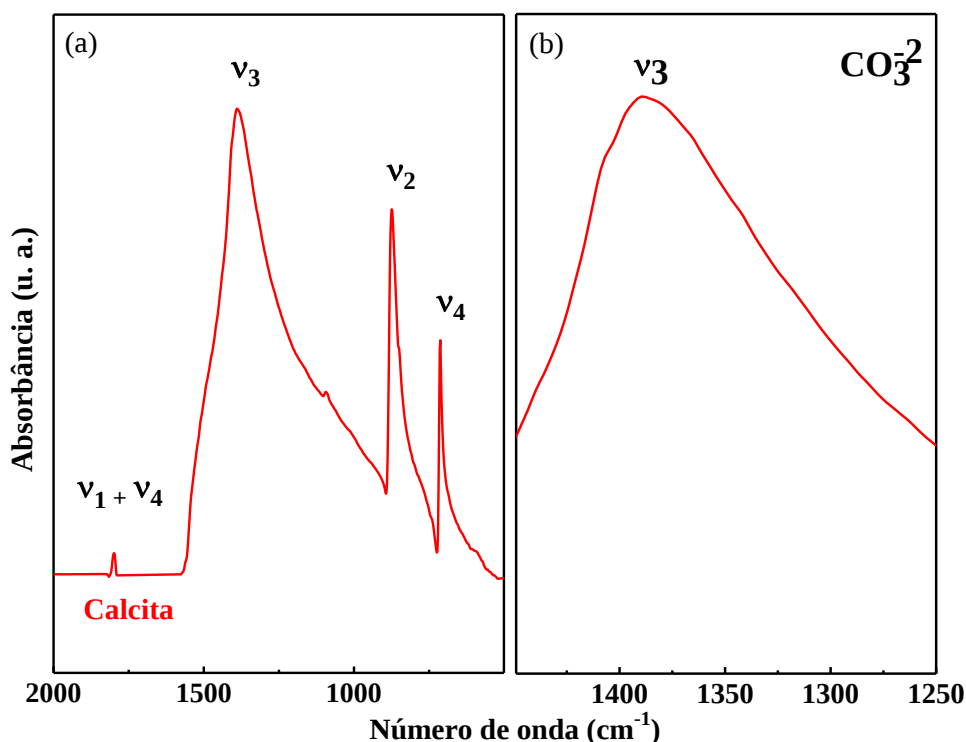


Figura 5.7 - Espectro ATR-FTIR recém clivada (a) da região de $2000 - 400\text{ cm}^{-1}$ e (b) ampliação da vibração ν_3 do CO_3^{2-} . As vibrações da calcita são identificadas e destacadas:

alongamento simétrico e flexão no plano C-O ($\nu_1 + \nu_4$); alongamento assimétrico (ν_3); curvatura fora do plano (ν_2) e flexão no plano C-O (ν_4).

As medições de XPS fornecem informações sobre as concentrações atômicas e pureza da calcita recém-clivada. A Figura 5.8 apresenta espectros XPS de três amostras de calcita recém-clivada, onde a energia de ligação dos elétrons emitidos de diferentes níveis de núcleo é identificada e rotulada adequadamente. O espectro tem pico principal de oxigênio em 531 eV resultante do CO_3 e um pequeno componente em 1,5 eV acima da linha principal, que é a possível assinatura da hidroxilação da calcita (~10% do pico principal) [192,193]. A clivagem do cristal produz ligações pendentes que atingem seu equilíbrio de duas maneiras, por rotação de íons de superfície $-\text{CO}_3^{2-}$ (quando clivada em vácuo) ou pela hidroxilação através de ligações Ca-OH e formação de O-H (quando clivada em ar) [70].

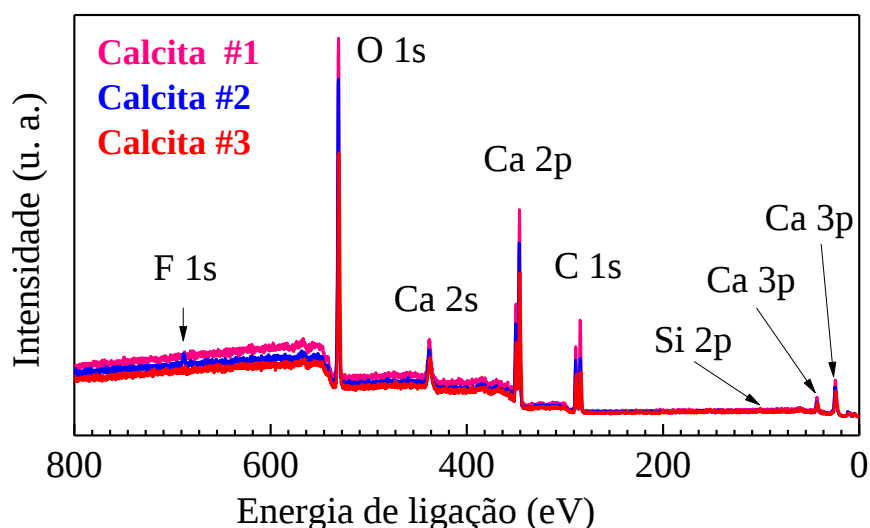


Figura 5.8 - Espectros XPS de três amostras de calcita recém clivada medido na energia do fóton de 1486.6 eV.

Como a calcita óptica utilizada neste estudo provém de diferentes rochas pode conter pequenos vestígios de impurezas presentes no mineral natural original. Apenas 2 das 50 peças revelaram impurezas e seu teor máximo foi 8% da composição total da superfície. Observe que a calcita #1 exibe apenas os elementos Ca, C, e O, enquanto #2 e #3 mostram pequenos picos adicionais relacionados aos pequenos picos de F1s em 686 eV e Si 2p em 100 eV, isso indicando que a calcita utilizada não apresenta impurezas significativas. Uma análise mais detalhada da concentração elementar da superfície é convenientemente exibida na Tabela 2 do apêndice. A direção da superfície perpendicular ao plano da calcita (104) consiste

em planos de Ca alternados com planos de CO_3 . Os elementos do óleo (C e H) podem formar uma ligação com O, Ca ou C da superfície [194]. Após analisarmos a pureza, as assinaturas espectrais da calcita recém-clivada, direcionamos nossa pesquisa para examinar as modificações superficiais resultantes da interação com nujol e as salmouras (sequências de referência descrita em verde na Figura 4.4).

5.2.2.2.

Calcita Condicionada em Nujol: Investigação da Adsorção

Para avaliar a adsorção do nujol na superfície da calcita, os espectros de FTIR de Nujol na fase líquida (linha verde escura) e calcita recém clivada (linha vermelha) são comparados com o da calcita envelhecida no óleo (linha preta), Figura 5.9a. Os resultados apresentados na Figura 5.9a mostram que a superfície da calcita não apresenta alterações significativas após a interação com nujol, evidenciado pelas bandas de vibração na região de $2000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ associados as vibrações do CO_3^{2-} da calcita que não sofrem modificações em seu formato ou intensidade. A adsorção do óleo é caracterizada pelo surgimento das bandas localizadas nas regiões $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ associada as vibrações dos grupos CH_2 e CH_3 característicos do nujol, uma vez que outras bandas de óleo no intervalo de $1500\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ são sobrepostas por modos vibracionais da calcita (Figura 5.9a) [195].

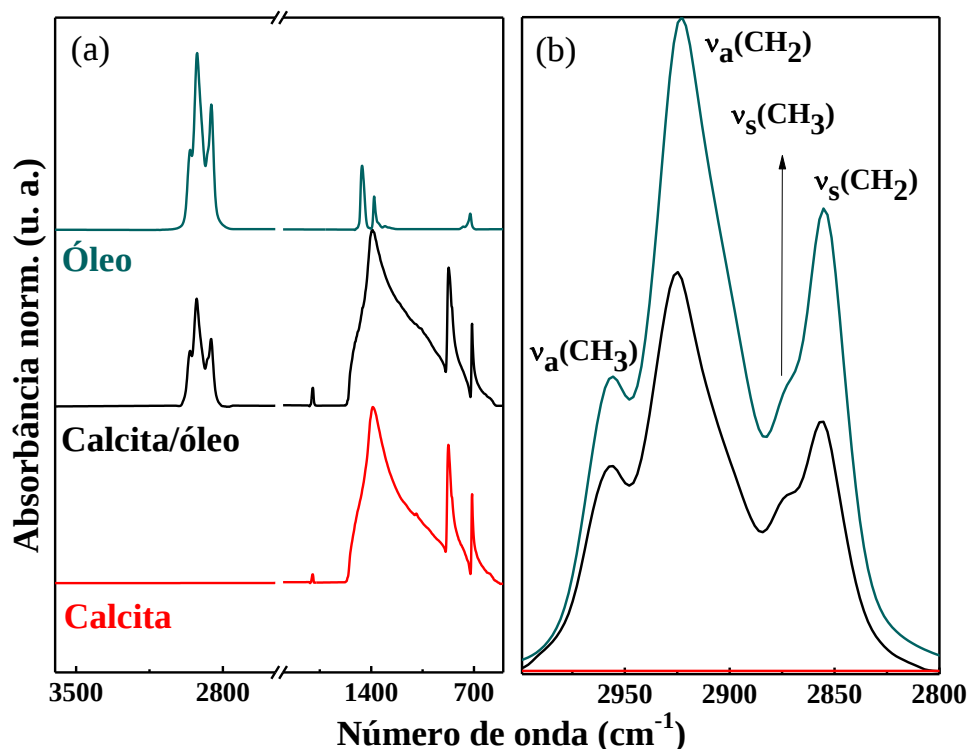


Figura 5.9 - (a) Espectros ATR-FTIR de Nujol (curva verde-escura), calcita clivada fresca (curva vermelha) e após condicionamento em Nujol (curva preta); (b) Parte ampliada dos espectros de FTIR na região de 3000-2800 cm^{-1} para Nujol e calcita após seu condicionamento.

A comparação dos espectros FTIR de Nujol puro e calcita envelhecida (Figura 5.9b) não indica nenhuma modificação da forma da linha espectral, indicando que se trata de interações físicas entre o óleo e a calcita, como forças de van der Waals. No entanto, assinatura sobre interações de naturezas químicas são observadas na região do número de onda 1850-1750 cm^{-1} , característico do alongamento e flexão do plano C=O e vibração OH [196], apresentado na Figura 5.10.

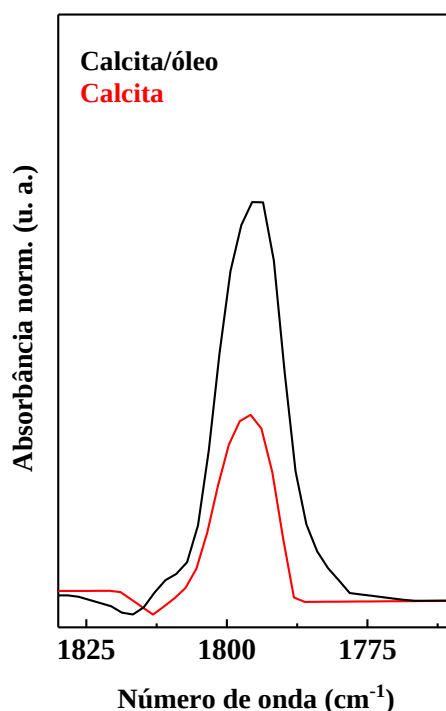


Figura 5.10 - Espectros ATR-FTIR de calcita recém clivada (espectro vermelho) e após condicionamento em Nujol (espectro preto), na região de número de onda 1850 – 1750 cm^{-1} .

A Figura 5.10 a mostra os espectros FTIR na região do número de onda 1850-1750 cm^{-1} , característico relacionado ao alongamento e flexão do plano C=O e vibração OH [196]. observamos um aumento de intensidade com a formação do filme de óleo, indicando uma interação entre o filme de óleo e o substrato subjacente dentro da sensibilidade FTIR no modo ATR [197]. Desse modo, a adsorção do Nujol à calcita poderia ocorrer por meio de ligações entre o hidrogênio do óleo e o oxigênio do grupo CO_3^{2-} da superfície, sendo uma assinatura da formação de OH na interface com a calcita.

Os resultados de XPS (Fig.3 disponível no apêndice), sugeriram a formação de aproximadamente 5% de aldeído. Essa região vibracional também é associada a vibração C=O em aldeídos [198], a proporção de área em relação à cadeia linear foi calculada e é de aproximadamente 1% no FTIR. A formação da ligação R-CHO pode derivar da presença de carbono sp^2 , mesmo que um traço, no Nujol ou de defeitos nas superfícies de calcita [195]. As outras duas ligações podem ser promovidas pelos grupos OH e H já adsorvidos na superfície durante a clivagem no ar.

5.2.2.3.

Calcita condicionada em DW, FW e LS: Efeitos na superfície

As assinaturas espectrais de FTIR da calcita após o condicionamento nas salmouras são representadas na Figura 5.11. Os espectros mostram o surgimento de bandas na região característica das vibrações de estiramento O-H ($\nu_s(\text{OH})$) da água, em torno de 3500 cm^{-1} , de acordo com o espectro de referência da água apresentado na Figura 5.1a e 5.1b. A Figura 5.11b mostra os espectros FTIR no intervalo $3700 - 3200\text{ cm}^{-1}$ num aumento da Figura 5.11a; a intensidade da banda $\nu_s(\text{OH})$ varia em função da salinidade e é ausente nas calcitas condicionadas em DW, LS75, LS100. A ausência dos modos vibracionais dos grupos OH nas superfícies de calcita condicionada em água de baixa salinidade (LS75, LS100, DW) pode ser relacionada a falta de depósitos de sais na superfície com água embutida ou ao mecanismo de competição entre dissolução e (re)adsorção de íons dissolvidos. Esta segunda hipótese é corroborada pela mudança na forma de linha do espectro FTIR na região entre $1550\text{ cm}^{-1} - 1200\text{ cm}^{-1}$ (Figura 5.12).

No condicionamento com FW revela uma predominância das bandas associadas aos modos $\nu_s(\text{OH})$, o que pode indicar que estão fortemente adsorvidos à superfície do monocristal ou como depósito nele. Em sua superfície (104) a calcita possui átomos de Ca e O subcoordenados e sua reatividade química está relacionada às ligações pendentes. Portanto a superfície pode ser parcialmente negativa, devido os átomos de O, ou parcialmente positiva devido os átomos de Ca, consequentemente atraindo espécies de cargas opostas. A água interage fortemente com a superfície da calcita tanto por interação eletrostática entre o átomo de cálcio da superfície e o átomo de oxigênio da hidroxila, quanto por ligações de hidrogênio entre o oxigênio da superfície e o hidrogênio do grupo hidroxila [188,199,200].

Observamos, adicionalmente, uma alteração na configuração da banda OH, em comparação com o espectro de referência (Figura 5.1a e 5.1b). Essa variação pode ser atribuída ao fato de que, ao ser clivada em condições atmosféricas, a superfície da calcita sofre hidroxilação, resultando em pequenas quantidades de grupos OH na superfície, evidenciado pelos resultados de análises por XPS (Fig. 3 no apêndice). Essa modificação sugere a presença de contribuições provenientes de mais de uma ligação OH, incorporando vibrações tanto da molécula de água quanto de grupos hidroxila recém-expostos na superfície clivada. Na Figura 5.11c e Figura

5.11d representamos os espectros da FW e calcita condicionada em FW e suas deconvoluções no intervalo 3800 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} . No espectro infravermelho da FW (Figura 5.11c) a banda $\nu_s(\text{OH})$ foi deconvoluída em três gaussianos: dois centrados em $\sim 3538\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 3405\text{ cm}^{-1}$ e correspondente ao alongamento simétrico ($\nu_s(\text{OH})$) e assimétrico ($\nu_a(\text{OH})$) da água, respectivamente. E a banda $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ referente ao que chamamos de “rede”, as moléculas de água fortemente ligadas a hidrogênio [165,166,201].

A Figura 5.11d mostra a deconvolução do espectro na região de 3000 cm^{-1} – 2800 cm^{-1} das vibrações OH da calcita envelhecida em FW, nela foi possível identificar contribuição de 6 bandas centradas em: $\sim 3648\text{ cm}^{-1}$ relacionada a vibração de grupos OH ligados ao grupo carbonato ($\nu\text{OH-OCO}$), 3609 cm^{-1} refere-se as vibrações de $\nu(\text{OH})$ isolado, $\sim 3538\text{ cm}^{-1}$ e ~ 3403 referentes ao alongamento simétrico ($\nu_s(\text{OH})$) e assimétrico ($\nu_a(\text{OH})$) da água, respectivamente. A banda em $\sim 3384\text{ cm}^{-1}$ representa as vibrações OH simétrica de moléculas de água não ligadas a hidrogênio e aquela em $\sim 3238\text{ cm}^{-1}$ o modo de estiramento da interação entre os ânions carbonato e as moléculas de água, situadas nas intercamadas ($\nu\text{H}_2\text{O-CO}_3^{2-}$) [202,203,204]. Com isso, os resultados sugerem pontos importantes: (1) as vibrações OH no cristal de calcita envelhecido em FW não correspondem apenas aquelas oriundas dos grupos OH da água, mas sim também de grupos previamente adsorvidos na superfície e (2) a água adsorve sobre a superfície por ligações com o grupo carbonato, conforme mencionado anteriormente.

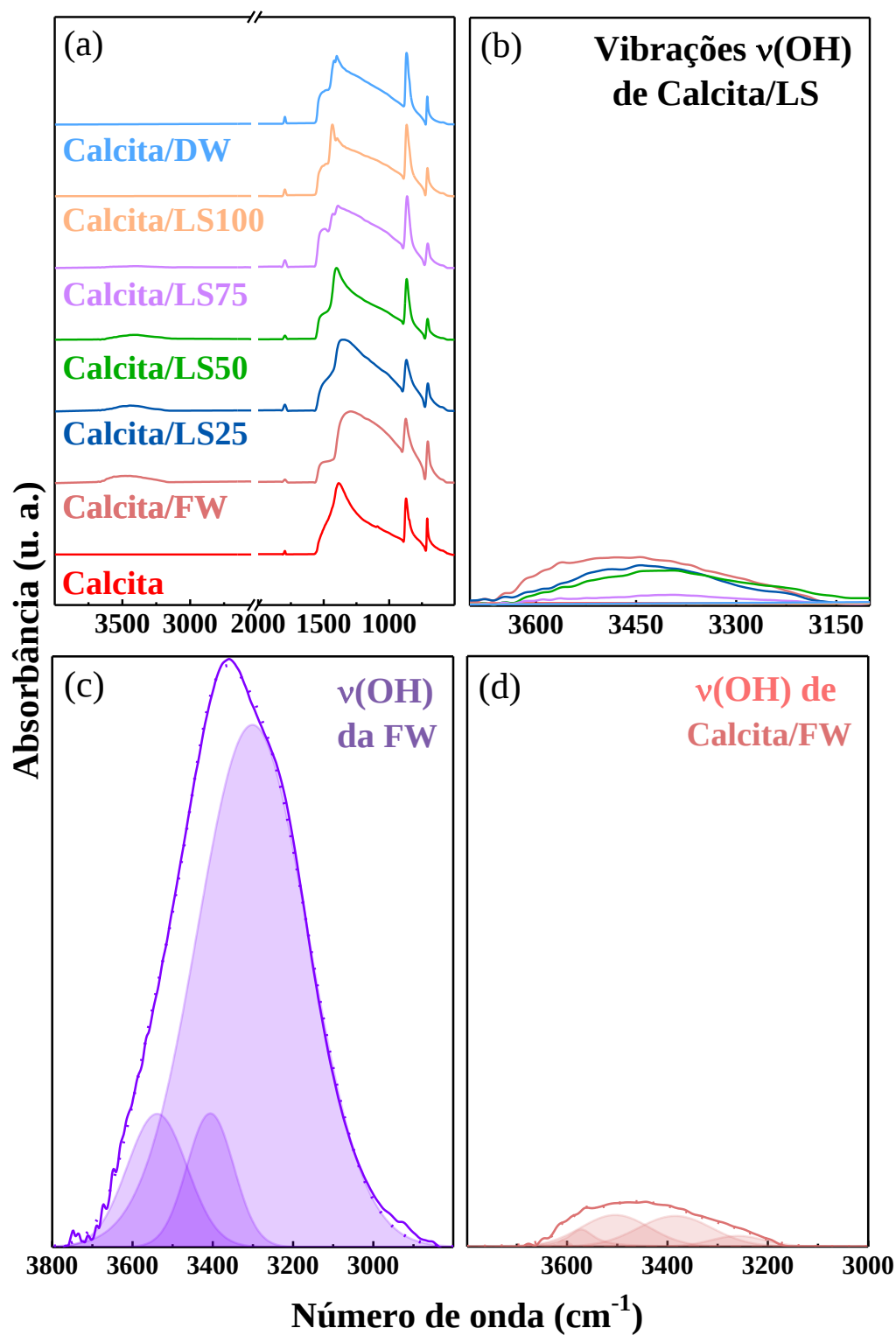


Figura 5.11 – Espectros ATR-FTIR de monocristais de calcita condicionados em FW, DW e LS. (a) da região de 4000 – 400 cm^{-1} , (b) Região de absorção das vibrações OH da água e deconvolução dos espectros na região das vibrações OH entre 3800 cm^{-1} – 3000 cm^{-1} para (c) Água de formação (d) Calcita condicionada em FW.

Na Figura 5.12 há perceptíveis mudanças na forma, posição e largura na banda ν_3 do CO_3^{2-} da calcita localizada na região de $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ em contato direto com as salmouras em função da concentração usando o espectro apresentado na A Figura 5.7b como referência. Na interação com FW (espectro salmão) e LS25 (espectro azul marinho), observa-se um aumento na largura da banda e um deslocamento de 84 cm^{-1} (FW) e 31 cm^{-1} (LS25) para números de onda menores. Essa diminuição de número de onda indica um aumento da interação entre o ânion CO_3^{2-} e as moléculas de água na solução [205], e portanto, a adsorção de moléculas na superfície. Isso é em acordo com a forte presença de grupos OH, claramente demonstrado na Figura 5.11b.

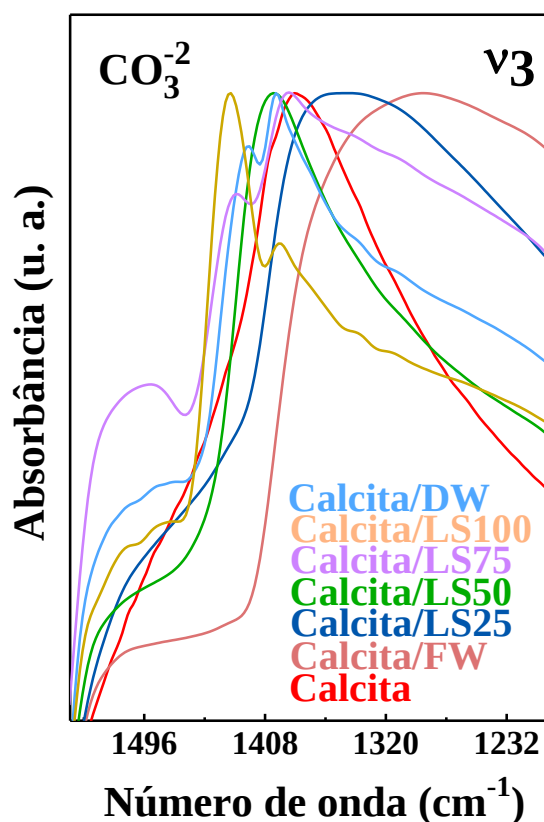


Figura 5.12 – Espectros ATR-FTIR de calcita condicionada em DW, FW e LS na região $1550 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, correspondentes a vibração ν_3 do CO_3^{2-} .

Nas interações com DW (espectro azul) e água de baixa salinidade (LS75 e LS100, espectros lilás e amarelo, respectivamente) ocorre o surgimento de uma separação na banda ν_3 , essa separação está relacionada a desordem na estrutura do cristal [206,207]. Essa divisão da banda ν_3 é geralmente encontrada em carbonatos de cálcio amorfos (ACC) associado ao aumento de intensidade na banda de vibração

ν_2 em $\sim 860 \text{ cm}^{-1}$ [208,209]. Portanto modificações na ν_3 , tal como a forma e a largura são associadas a perda de cristalinidade da superfície condicionadas em águas de baixas salinidades. Essas mudanças refletem no ambiente químico do grupo carbonato, seja pelo processo de dissolução potencializado por águas com baixa concentrações de íons, ou pela formação de pares de íons, potencializado por águas com alta concentrações de sais [210,211]. A superfície da calcita foi estudada nas condições de maior dissolução por meio do ajuste de curvas e os resultados são apresentados na Figura 5.13.

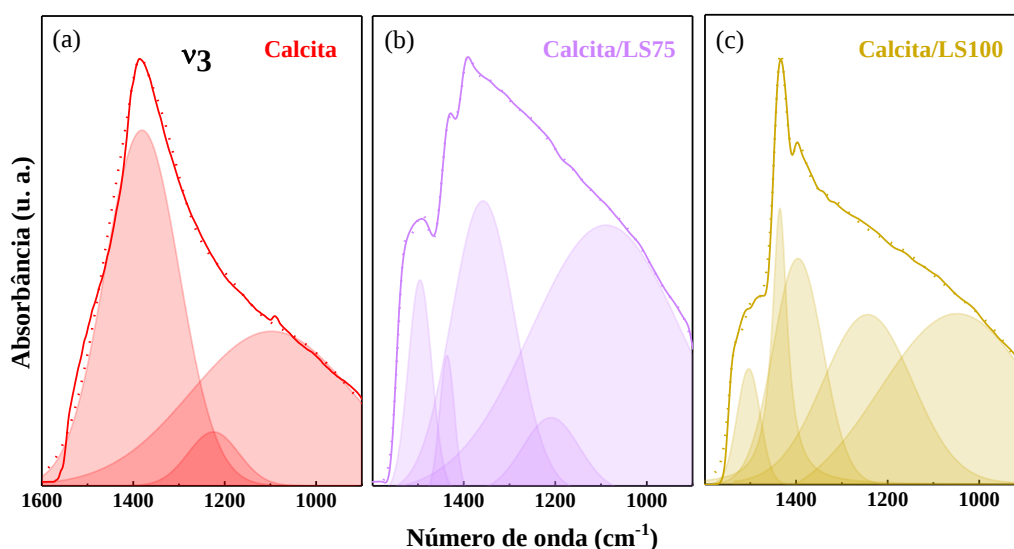


Figura 5.13 - Deconvolução da vibração ν_3 do carbonato em (a) calcita recém clivada, (b) calcita condicionada em LS75 e (c) calcita condicionada em LS100.

Na Figura 5.13a mostra a deconvolução do espectro da banda ν_3 do carbonato na condição de calcita recém clivada, o mesmo já apresentado na Figura 5.7b. Os resultados mostram que essa banda é a soma da contribuição de três vibrações CO_3^{2-} , duas vibrações assimétricas ($\nu_a(\text{CO}_3^{2-})$), 1386 cm^{-1} e 1285 cm^{-1} e por uma vibração simétrica ($\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$) em 1095 cm^{-1} [212]. A vibração simétrica do grupo carbonato, a princípio não é ativa no infravermelho, no entretanto, quando analisamos o grupo carbonato da superfície, apresentados na Figura 3.1b e as vibrações apresentadas na Figura 3.2, nota-se que as três ligações C-O deixam de ser equivalentes entre si, visto que uma delas aponta para fora do cristal deixando de interagir fortemente com átomos vizinhos. Como consequência disso temos que: (1) o modo de estiramento simétrico do carbonato ($\sim 1090 \text{ cm}^{-1}$) se torna ativo no

infravermelho, pois na ligação C-O para fora do cristal manifestará uma amplitude superior, quebrando sua simetria e (2) o modo de estiramento assimétrico perde sua degenerescência, dividindo-se em um modo vibrando em uma frequência mais alta (aqui em 1386 cm^{-1}), que envolve a ligação C-O para fora, e outro modo de frequência mais baixa (aqui em 1285 cm^{-1}) envolvendo as duas ligações C-O interagindo com íons de cálcio. Dessa maneira, a análise da vibração ν_3 mostra não apenas as contribuições previstas, mas também a identificação de contribuições não esperadas, e está de acordo com o demonstrado na Figura 5.13.

A Figura 5.13b e Figura 5.13c apresenta a deconvolução da banda ν_3 na condição de calcita condicionada em LS75 e LS100, respectivamente. Em ambas observamos que temos a contribuição de cinco vibrações CO_3^{2-} identificadas, sendo quatro delas vibrações assimétricas ($\nu_a(\text{CO}_3^{2-})$) e uma simétrica ($\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$), identificadas em LS75 como: vibração de alongamento $-\text{COO}^-$ em 1496 cm^{-1} , vibrações assimétricas ($\nu_a(\text{CO}_3^{2-})$) em 1434 cm^{-1} e 1280 cm^{-1} , vibração de alongamento HCO_3 em 1357 cm^{-1} e vibração simétrica ($\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$) em 1089 cm^{-1} . Na superfície condicionada em LS100 foram identificadas como: vibração de alongamento $-\text{COO}^-$ em 1508 cm^{-1} , vibrações assimétricas ($\nu_a(\text{CO}_3^{2-})$) em 1436 cm^{-1} , 1396 cm^{-1} e 1280 cm^{-1} e a vibração simétrica ($\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$) em 1085 cm^{-1} [190,212,213,214,215].

O surgimento dessas novas vibrações, e novas contribuições assimétricas, está relacionado a dois importantes efeitos: a influência do meio reativo e a reorganização da superfície [216]. Em outras palavras, as LS podem criar um ambiente reativo que favorece a reorganização da estrutura da superfície da calcita, promovido pela dissolução da superfície, resultando na exposição de vibrações anteriormente não observadas, além de modos de vibração que estavam previamente inacessíveis ou inicialmente inativos. Esse processo pode contribuir significativamente para o aumento das componentes nos espectros das LS [217].

Além disso, a perda da degenerescência da vibração assimétrica e o efeito da dissolução, torna o íon carbonato mais exposto e conseqüentemente com mais possibilidades de vibrar em diferentes formas assimétricas. Podemos observar que as vibrações CO_3^{2-} mudam de intensidade e sofrem deslocamento, isso também está relacionado a terminação da superfície após a dissolução, uma comparação da mudança de porcentagem de área das bandas nessa região em função da dissolução é apresentada na Figura 5.14.

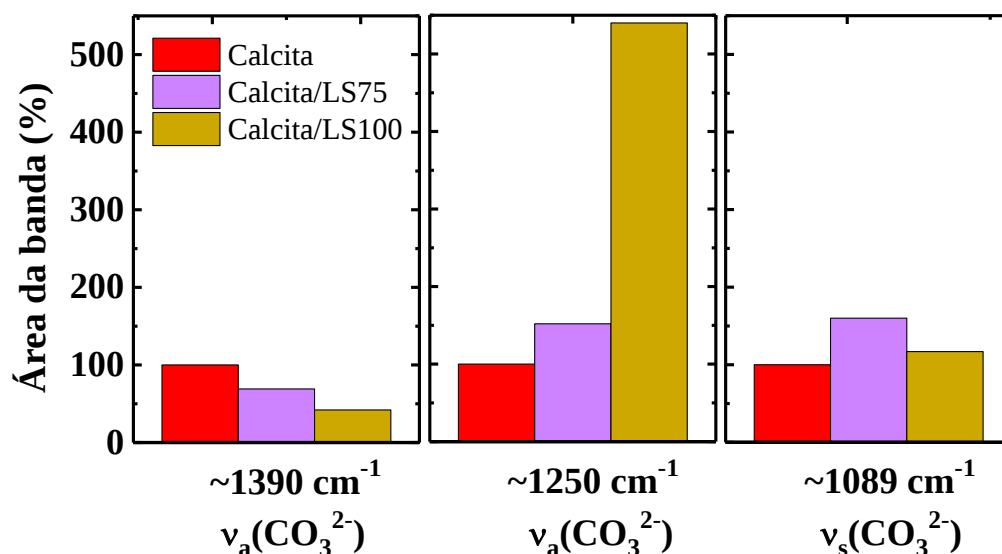


Figura 5.14 – Comparação das porcentagens das vibrações nas condições de dissolução. A vibração de alongamento assimétrico CO_3^{2-} em torno de 1390 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} e a vibração de alongamento simétrico CO_3^{2-} em $\sim 1089 \text{ cm}^{-1}$.

Os gráficos mostrados na Figura 5.14, nos permite avaliar quantitativamente como a dissolução afeta cada componente presente na região entre $1550 - 1200 \text{ cm}^{-1}$. Observamos pelos resultados que, quando a calcita é condicionada em LS100, a componente em torno de 1390 cm^{-1} , diminui ~ 58 pontos percentuais de sua área total comparado com a calcita pura. O contrário é observado para a componente em torno de 1250 cm^{-1} , nela observamos um aumento de 5,4 vezes em relação a área da banda inicial da calcita recém clivada. Na componente em aproximadamente 1089 cm^{-1} , observamos uma tendência similar àquela apresentada para a vibração assimétrica (1390 cm^{-1}), no condicionamento em LS75, no entanto, quando condicionada em LS100 ocorreu uma diminuição em relação a LS75. A diferença na área das vibrações simétricas e assimétricas do grupo carbonato de calcita após a interação com as LS75 e LS100 pode ser explicada pelas mudanças na estrutura superficial da calcita durante o processo de dissolução, levando a mudanças na orientação dos grupos carbonato e, conseqüentemente, na intensidade das vibrações observadas no espectro FTIR.

5.2.3. Conclusões

Portanto, de maneira geral, observou-se que a superfície da calcita está livre de impurezas orgânicas, e o plano cristalino utilizado está conforme o esperado, conforme demonstrado na Figura 5.5 e Figura 5.7. O nujol apresenta uma cadeia carbônica C12, identificada pela comparação dos espectros na Figura 5.4. Não foram observadas modificações na superfície da calcita após a adsorção do nujol, este adsorve por meio de interações de hidrogênio com o grupo carbonato, sendo identificada uma pequena quantidade de aldeído, conforme evidenciado na Figura 5.9. A superfície da calcita é afetada pelos condicionamentos nas salmouras, resultando em dissolução nas águas de baixas salinidades. Mudanças nas vibrações da banda ν_3 foram identificadas pelo estudo quantitativo, indicando alterações devido às mudanças na orientação da superfície durante o processo de dissolução. Nas águas com alta salinidade (FW e LS25), as vibrações OH (Figura 5.11b), e o ajuste de curvas revelou que não são exclusivamente derivadas da água. Com base nessas evidências, estamos prontos para avançar para a próxima etapa do trabalho, identificando as condições sob as quais a remoção do óleo adsorvido à superfície é favorecida.

5.3. Efeito da salinidade da água de injeção na remoção de óleo em Calcita

5.3.1. Introdução

Identificar os parâmetros que otimizam a remoção de óleo da superfície da calcita é importante para diversas aplicações industriais e ambientais. Nos reservatórios de petróleo, a dinâmica de interações entre o óleo e a calcita é complexa e fortemente influenciada pela salinidade da água utilizada na injeção e sua capacidade de desestabilizar essas interações. Nesta seção, focaremos na investigação dos efeitos da concentração de sais na água de injeção, com o intuito de compreender a relação entre diluição e remoção para aprimorar a eficiência dos processos de injeção de água e desenvolver estratégias mais eficazes para a gestão de reservatórios e recuperação de recursos. Vamos explorar a superfície da calcita,

inicialmente condicionada em óleo e posteriormente submetida a condicionamentos em FW, DW e LS.

5.3.2. Resultados e discussão

Os espectros das superfícies da calcita envelhecida em nujol e subsequentemente condicionadas com as LS são apresentados na Figura 5.15 (corresponde à sequência destacada em roxo na Figura 3.2,). O intuito dessa sequência é identificar a eficiência das salmouras de baixa salinidade na retirada do nujol da superfície do cristal, por meio do teor de óleo residual na superfície da calcita sondado pelo FTIR-ATR. Embora o FTIR seja usualmente utilizado para identificar qualitativamente o grupo funcional das espécies adsorvidas, na análise a seguir, podemos avaliar a quantidade relativa de óleo deixada na superfície da calcita, quantificando os espectros normalizados e calculando a área abaixo das bandas vibracionais de óleo no intervalo de 3000 -2800 cm^{-1} .

As superfícies molhadas com óleo foram expostas seguindo o mesmo procedimento experimental, portanto, espera-se que resultem na mesma quantidade de óleo adsorvido na superfície suportada pelas informações da Figura 4.17. Portanto, qualquer alteração na intensidade do modo de vibração do óleo FTIR-ATR pode estar associada à ação das salmouras sobre elas, assim, a diminuição relativa da intensidade espectral do óleo FTIR observada em regiões de 2800 a 3000 cm^{-1} está ligada à remoção relativa de óleo da superfície. Este método tem sido recentemente explorado para avaliar alterações quantitativas em superfícies de calcita em Ref. [218].

As Figura 5.15a e Figura 5.15b mostram os espectros FTIR-ATR nos intervalos espectrais relevantes 3500-500 cm^{-1} e 3000-2800 cm^{-1} , respectivamente, de calcitas envelhecidas em óleo, seguidas de condicionamento em FW (espectro vinho), LS25 (espectro azul), LS50 (espectro verde), LS75 (espectro lilás), LS100 (espectro laranja) e DW (espectro ciano).

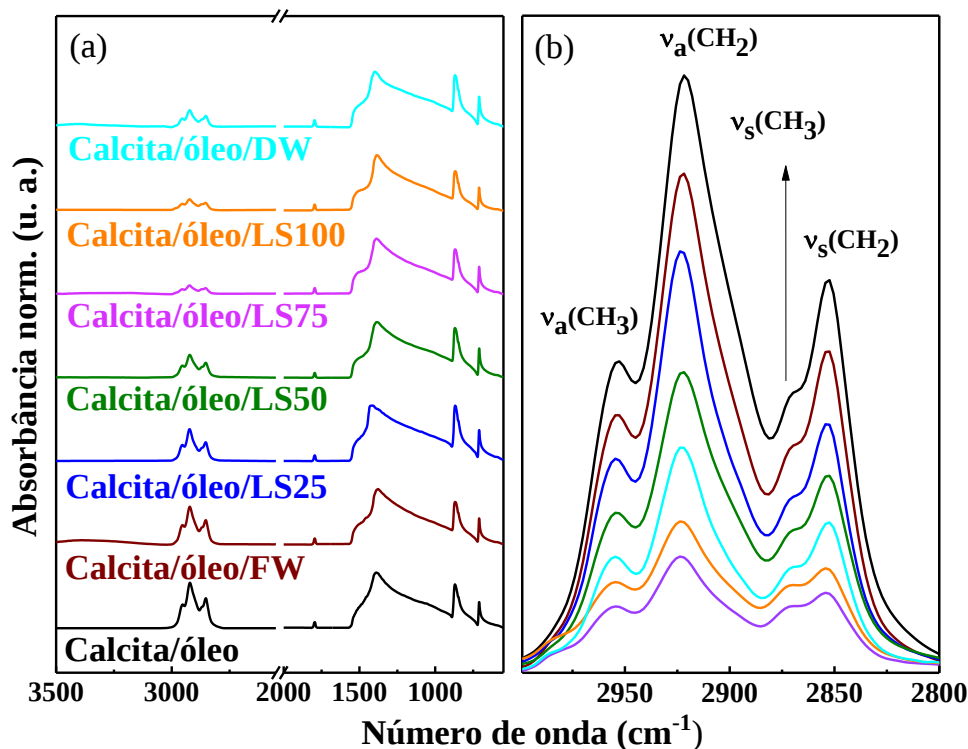


Figura 5.15 - Espectros ATR-FTIR de calcita condicionados em Nujol (curva preta) e seguidos de condicionamento em FW (curva vinho), LS25 (curva azul), LS50 (curva verde), LS75 (curva roxa), LS100 (curva laranja) e DW (curva ciano), todos à temperatura ambiente. (a) Os espectros são apresentados nas regiões de absorção 3500 a 500 cm^{-1} e (b) 3000-2800 cm^{-1} .

Todos os espectros da Figura 5.15a foram normalizados em $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento assimétrico de ν_3 -calcita), nela mudanças na intensidade relativa das bandas vibracionais do óleo são prontamente observadas. Essas alterações podem ser mais bem visualizadas na Figura 5.15b. Nisso, observamos que a intensidade relativa e a posição dos modos de estiramento da superfície molhada com óleo não são significativamente diferentes daquelas observadas para a fase óleo-líquido mostradas na Figura 5.2. Entretanto, sua intensidade foi reduzida consideravelmente pelo condicionamento com água LS, note que a medida que a salinidade da água diminui a quantidade de óleo da superfície também diminui, atingindo o mínimo com LS75 (espectro roxo) e perde sua eficiência quando a salmoura se torna muito diluída, o óleo é removido devido as interações da água com as moléculas de óleo, e os resultados apontam que elas estão particularmente relacionadas a influência dos íons presentes nas salmouras, que favorecem o enfraquecimento das ligações do óleo com superfície da calcita [219,220]. A

variação da intensidade relativa em função da amostra condicionada em salmoura foi calculada como uma porcentagem da superfície inicial molhada de óleo na Tabela 5.1.

Observamos que as bandas vibracionais do óleo são menos afetadas pelo condicionamento em FW e perdem a eficiência de recuperação no condicionamento em DW, sugerindo que existe uma concentração ideal e que a quantidades de íons adequadas nas salmouras é um ponto importante para aumentar a liberação de óleo da superfície. Por exemplo, uma vez que a calcita envelhecida em óleo é condicionada com DW, a banda de óleo reduz significativamente, mas não é mínima em comparação com outras salmouras LS. Certamente, o condicionamento DW pode desempenhar um papel essencial na remoção de óleo da calcita, no entanto a remoção de óleo nessa condição é consequência da dissolução da calcita (ver análise relacionada na Figura 5.16), porém a concentração relativa de íons na interface óleo-calcita mostra ser mais relevante. Nosso experimento em escala laboratorial encontrou a remoção ideal de óleo ao condicionarmos a calcita molhada com óleo com LS75. Este é um achado notável para um sistema modelo, pois se correlaciona diretamente com os métodos EOR de inundação LSW empregados em reservatórios carbonáceos reais [221].

Tabela 5.1 – Porcentagem de óleo removido da superfície da calcita em função da salinidade da água. A quantificação do óleo na superfície da calcita foi feita através da análise da região vibracional do óleo nos espectros FTIR de cada amostra. O óleo retirado da superfície da calcita foi calculado como a variação relativa em porcentagem de sua área espectral.

	Calcita /Óleo	Calcita/Óleo o/FW	Calcita/Óleo o/LS25	Calcita/ Óleo/LS 50	Calcita/Óleo /LS75	Calcita/Óleo o/LS100	Calcita/Óleo o/DW
Área da banda do óleo	67.3(2)	54.1(0.9)	43.6(2)	32.0(0.9)	12.7(2)	15.9(1.6)	22.6(1.7)
Porcentagem relativa de óleo removido	-	20% (1)	36% (2)	53% (2)	81% (2)	76% (3)	66% (2)

A Figura 5.16a e Figura 5.16b mostram espectros ATR-FTIR de calcita recém clivada e calcita condicionada em óleo, em DW e em DW após o condicionamento em óleo. A superfície da calcita tratada diretamente com DW (espectro azul) sofre uma modificação em ambos os modos de vibração ν_3 e ν_2 da calcita (Figura 5.16a), como discutido anteriormente, atribuímos essas alterações à dissolução da superfície da calcita, assinaturas semelhantes foram observadas nos espectros de

FTIR de fases intermediárias de calcita amorfa a cristalina produzidas como precipitação direta de precursores iônicos [189,208]. Observando os resultados da Figura 5.16b fica evidente que esse é um comportamento característico da interação da DW com a superfície da calcita e ausente na calcita condicionada previamente em óleo, porém reaparece quando a calcita umedecida em óleo é condicionada com DW, indicando que o óleo não impede a dissolução da calcita, mas reduz seu efeito, conforme evidenciado na modificação espectral FTIR do modo vibracional do carbonato ν_3 .

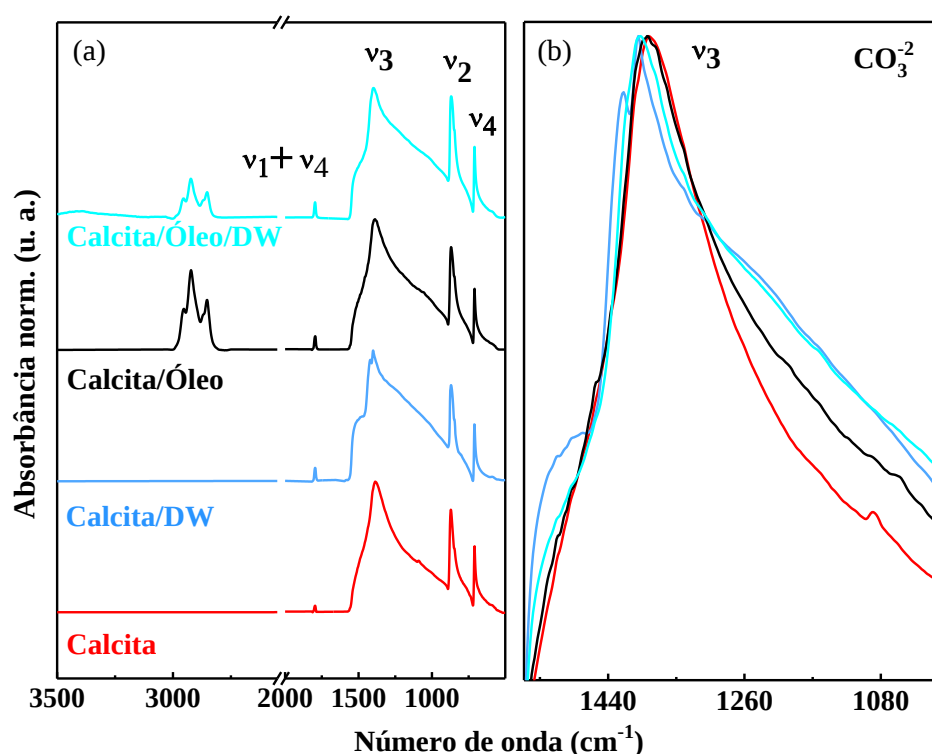


Figura 5.16 - Espectros ATR-FTIR de calcita (curva vermelha), após condicionamento com DW (curva azul), óleo (curva preta) e calcita condicionada em óleo e depois DW; (b) Parte ampliada dos espectros FTIR na região de 1500-1050 cm^{-1} para a mesma amostra da Figura (a).

Na superfície que contém óleo e posterior condicionamento em DW, os cátions livres não podem ser trocados com a superfície da calcita, a remoção do óleo e a dissolução da calcita ocorrem simultaneamente. Resumidamente, ocorre a dissolução da calcita, e moléculas de óleo são liberadas, porém locais reativos com baixa coordenação de Ca e CO_3 são formados, facilitando a readsorção do óleo. Por todas essas evidências, é interessante notar que, apesar do efeito positivo na remoção/recuperação de óleo na utilização de DW, notamos que uma melhor

recuperação não depende somente da dissolução da calcita, mas também da interação da superfície com os íons presentes na salmoura [222,223], como mostrado na Figura 5.15. Isto é, a dissolução da calcita, apesar de apresentar alguma influência na retirada do óleo, não é identificado como mais eficiente.

Evidências adicionais sobre a interação do nujol com a calcita pode ser vista na Figura 5.17, nela observamos que a banda de vibração em $\sim 1795 \text{ cm}^{-1}$ varia em intensidade pela adsorção de água, indicando uma modificação da ancoragem do óleo com a superfície da calcita.

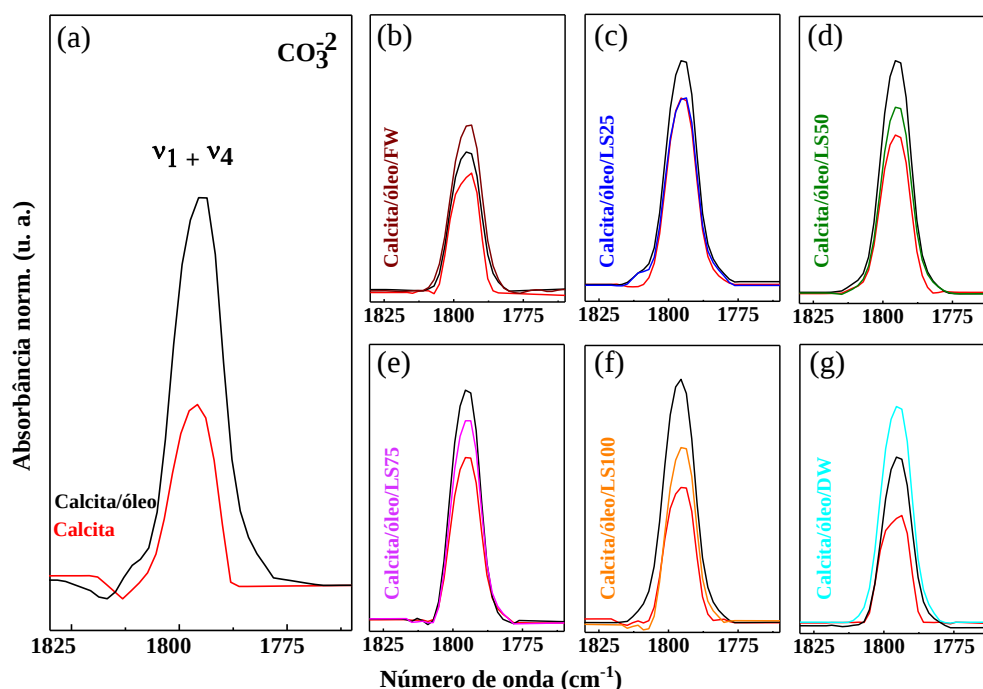


Figura 5.17 - (a) Espectros FTIR de calcita antes e depois do envelhecimento em óleo na região de $1850\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$. Espectros ATR-FTIR de calcita condicionada em Nujol (curva preta) e seguida de condicionamento em (b) FW (curva vinho), (c) LS25 (curva azul), (d) LS50 (curva verde), (e) LS75 (curva roxa), (f) LS100 (curva laranja) e (g) DW (curva ciano) todos exibidos na região de absorção $1850\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$.

A Figura 5.17 a mostra os espectros FTIR na região do número de onda $1850\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$, característico relacionado ao alongamento e flexão do plano C-O e vibração OH [196]. Esse pico aumenta com a formação do filme de óleo como discutido na Figura 5.10. À medida que a calcita envelhecida no óleo é exposta a salmouras, a intensidade desse pico varia Figura 5.17 (b)-(g). Essa intensidade de vibração aumenta após a interação com FW (Figura 5.17b) e DW (Figura 5.17g), sugerindo uma interação favorável entre óleo e superfície, além disso, como vimos

na Figura 5.11, após a superfície da calcita condicionada diretamente em FW possui grupos OH adsorvidos, logo esse aumento também estaria relacionado ao aumento na adsorção de hidroxilas, oriundas da FW, para além daquelas já existentes após a interação com o óleo. A interação com LS25 (Figura 5.17c) faz com que a intensidade retorne ao estado inicial (com óleo), enquanto a interação com as demais LS mostra uma diminuição da intensidade, indicando novamente um desfavorecimento da interação superfície-óleo.

Na Figura 5.18 são apresentadas evidências adicionais de amostras condicionadas em diferentes condições de LS. A Figura 5.18a mostra espectros ATR-FTIR da região 3000-3800 cm^{-1} de monocristal de calcita recém clivado (espectro vermelho) com posterior condicionamento em nujol (espectro preto) seguido de interações em FW (espectro vinho) e o espectro de referência de calcita envelhecida em FW (espectro salmão). É possível observar que na condição de calcita condicionada diretamente em FW, observamos grupos OH fortemente adsorvidos, no entanto, um aumento na intensidade dessas bandas é verificado para a superfície da calcita condicionada em nujol com posterior interação em FW (espectro vinho), esse aumento está relacionado aos íons presentes na salmoura, eles interagem com a superfície e são adsorvidos, tais íons geram sítios reativos de adsorção de grupos OH, esse comportamento corrobora com o visto na Figura 5.17b. Além disso, esse comportamento reforça a teoria em que um filme de água é formado entre a superfície da calcita e o óleo adsorvido, nas condições de maior salinidade, tendo em vista que a intensidade das bandas de óleo não diminui à medida que ocorre o aumento da intensidade das vibrações OH, , conforme apresentado na Figura 5.15b.

A mesma sequência de condicionamentos descritos acima é realizado nas demais salmouras e são apresentados das Figura 5.18b – 8f. Para LS25, Figura 5.18b, observamos que na superfície condicionada diretamente na água possui grupos OH adsorvidos, no entanto, na condição de superfície com óleo e depois condicionada em LS25 não observa-se essas vibrações. Um comportamento similar ao observado com a FW é encontrado nas salmouras LS50, Figura 5.18c. Note que nessa condição, assim como em FW, as intensidades das vibrações OH também aumentaram após para a superfície com óleo e posterior condicionamento em LS50.

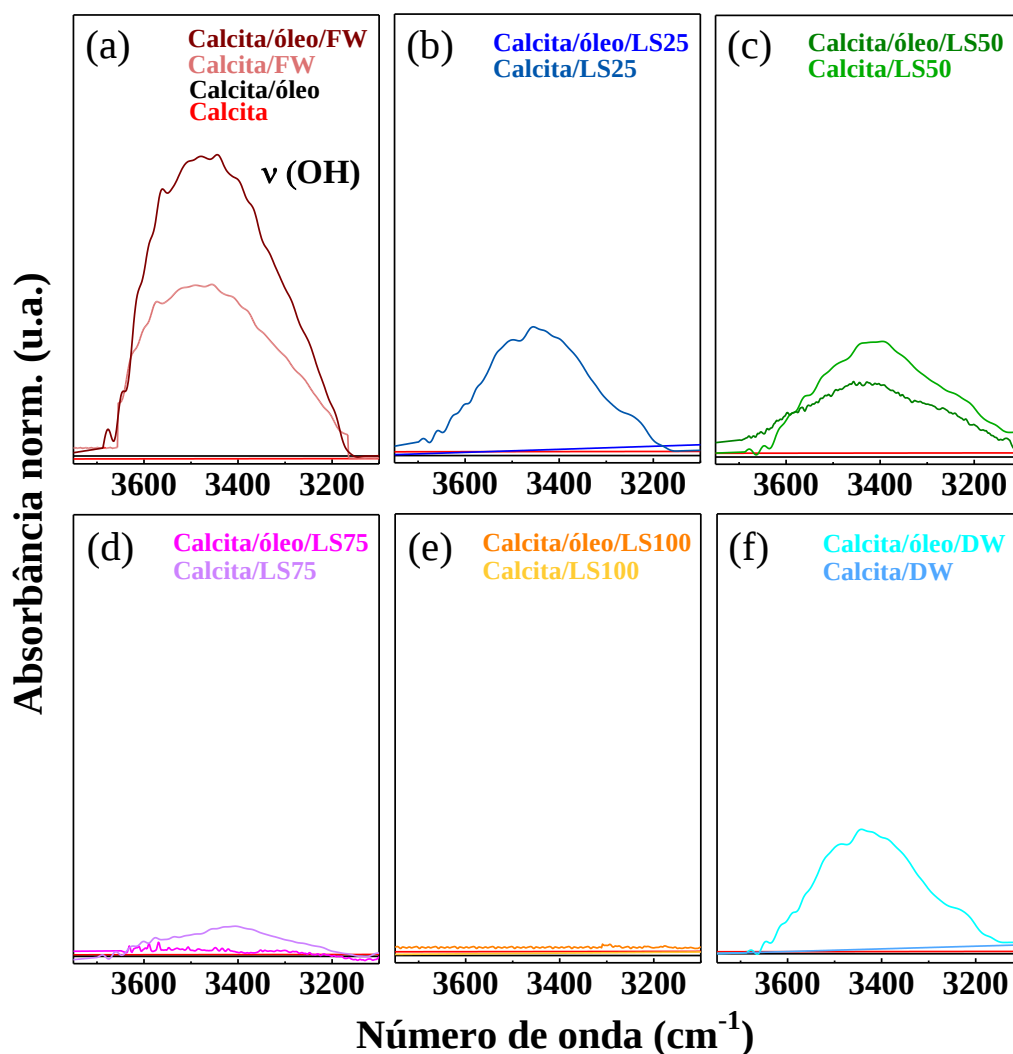


Figura 5.18 - Espectros ATR-FTIR da região de absorção característica da água de 3000-3800 cm^{-1} . (a) Monocristal de calcita recém clivado envelhecido em nujol seguido de envelhecimento em FW, bem como o espectro de calcita envelhecida em FW como referência. (b) – (e) Monocristais de calcita recém clivados envelhecidos em nujol seguido de envelhecimento nas LS, de 25 a 100x diluída, respectivamente. (f) Monocristal de calcita recém clivado envelhecido em nujol seguido de envelhecimento em DW, bem como o espectro de calcita envelhecida em DW como referência.

Já o padrão observado para as águas com maior quantidade de sal não é observado nas águas denominadas LS75 e LS100, de menor salinidade, os espectros referentes a essas salmouras são apresentados nas Figura 5.18d e Figura 5.18e, respectivamente. Ao contrário do observado nas águas de maior salinidade, não é observados grupos OH fortemente adsorvidos na superfície da calcita após as interações com as LS. Esse comportamento evidência que os íons presentes na

salmoura interagem fortemente com as moléculas de óleo facilitando sua retirada ao invés de adsorverem na superfície da calcita, corroborando com os resultados apresentados na Figura 5.15b, Figura 5.17e e Figura 5.17f. Na Figura 5.15b verificamos que a intensidade das bandas características do Nujol sobre a superfície de calcita diminui significativamente após a interação com as águas LS75 e LS100, essa diminuição das intensidades nos espectros apresentados e o não surgimento de grupos OH nos espectros fortifica a teoria de interação química água-óleo nas condições do estudo.

A Figura 5.18f apresenta a presença das vibrações de OH na calcita envelhecida em nujol e condicionada posteriormente com DW, ausentes naquela condicionada apenas em DW. Isso sugere novamente um a formação de um filme de água entre a interface calcita-óleo. No entanto, neste caso um outro aspecto também pode ser pertinente, relacionado a dissolução da calcita provocada pela DW, como demonstrado nos espectros FTIR da Figura 5.11c e Figura 5.16b. Sabemos também que ocorre uma mudança severa na topografia da superfície (evidenciadas nas imagens de AFM, Fig. 6 no apêndice), formando os chamados poços de dissolução. Tais mudanças favorecem a adsorção de grupos sobre a superfície, tendo em vista que agora esse processo pode ocorrer no terraço ou nos degraus [224].

Após as modificações na região de adsorção de OH, realizamos investigações detalhadas sobre possíveis alterações nas bandas de vibração do nujol, na faixa entre 3000 e 2800 cm^{-1} . O objetivo foi mapear individualmente cada componente nessa região, permitindo uma quantificação precisa das modificações. A Figura 5.19 mostra os espectros FTIR do Nujol líquido e calcita acondicionados em Nujol seguido de FW, DW e LS no intervalo 3000 – 2800 cm^{-1} , o mesmo conjunto de espectros apresentados na Figura 5.15, com suas respectivas componentes após a deconvolução. A decomposição desse perfil de bandas por meio do ajuste de curvas resultou entre cinco e seis bandas constituintes, todas as componentes foram identificadas como modos de vibração relacionados às ligações carbono-hidrogênio, $\nu_{\text{ass}}\text{CH}_3$ em 2954 cm^{-1} , $\nu_{\text{ass}}\text{CH}_2$ em 2923 cm^{-1} , $\nu_{\text{sym}}\text{CH}_3$ em 2872 cm^{-1} e $\nu_{\text{sym}}\text{CH}_2$ em 2852 cm^{-1} , presentes nos alquenos, conforme já discutido na seção 5.1, Figura 5.2b.

Observou-se que a banda de estiramento assimétrico CH_2 ($\nu_{\text{a}}(\text{CH}_2)$), originalmente atribuída à 2923 cm^{-1} , na verdade apresenta contribuição de uma

componente oculta em 2900 cm^{-1} , identificada como resultado da ressonância de Fermi [225], comum em cadeias alquílicas, principalmente para aquelas com pelo menos dois grupos CH_2 vizinhos quase equivalentes [226]. Nas condições de menor salinidade, LS75 e LS100, uma nova componente aparece a $\sim 2990\text{ cm}^{-1}$ (banda 6), identificado como estiramento C-OH ($\nu(\text{C-OH})$) e/ou estiramento C-H ($\nu(=\text{C-H})$), não observada antes no nujol líquido e nas condições de salmouras com maior teor de sal [227,228,229,230,231]. Pode resultar da interação entre a ligação C-OH do óleo e a superfície da calcita, onde o átomo de hidrogênio da cadeia carbônica do óleo estabelece uma ligação com o oxigênio presente no íon carbonato da calcita. Tais ligações só são reveladas após a remoção parcial do filme de óleo da superfície. Além disso, o Nujol pode conter uma pequena quantidade de ligações C=C em sua cadeia [195], e essas ligações podem se modificar após a interação com LS e dar origem à formação de $=\text{C-H}$. A intensidade relativa de cada banda vibracional pode ser acompanhada de perto na Figura 5.20.

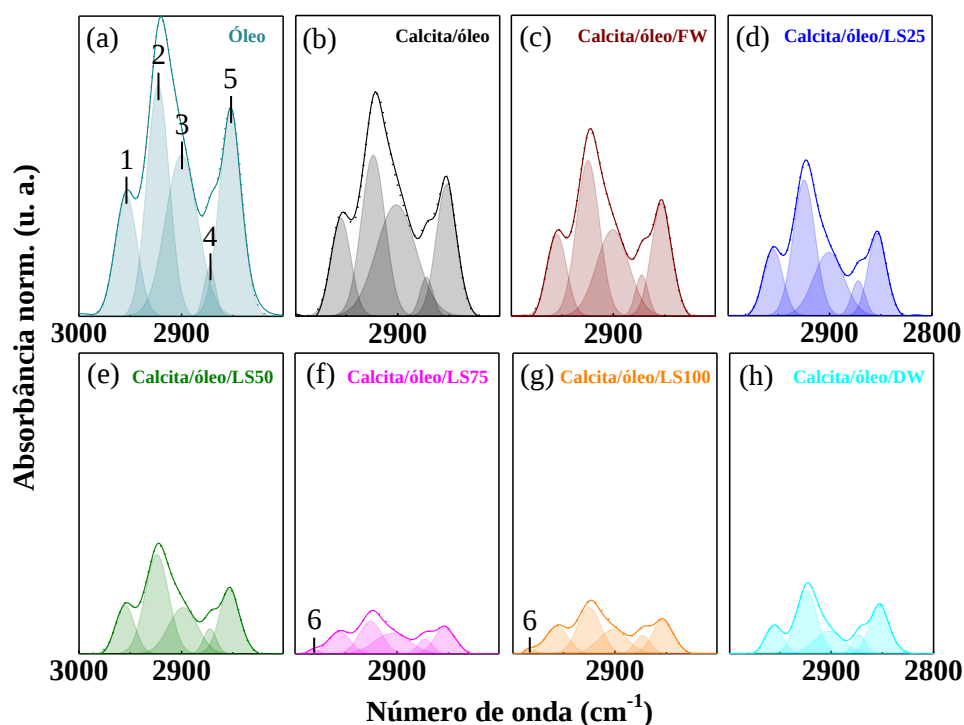


Figura 5.19 - Espectros ATR-FTIR da região de absorção de $3000 - 2800\text{cm}^{-1}$ e suas componentes para: (a) Nujol líquido; (b) Calcita condicionada em nujol; Calcita condicionada em nujol com posterior condicionamento em (c) FW; (d) LS25; (e) LS50; (f) LS75; (g) LS100 e (h) DW.

A medida em que a calcita com óleo é exposta a salmouras de baixa salinidade, as vibrações de estiramento assimétrico CH_2 (banda 2) e estiramento

assimétrico e simétrico CH_3 (bandas 1 e 4) variam sua intensidade relativa (Figura 5.20), associado a isso como mostrado na Figura 5.15 (b)-(g) as intensidades das vibrações relacionadas ao aldeído nos espectros também diminui de intensidade, logo a retirada do óleo da superfície se torna mais eficiente. Em contrapartida, os demais componentes apresentam pouca alteração em relação aos componentes do óleo (evidenciado também na Figura 5.15). Em particular, vale ressaltar que, para amostras condicionadas em LS75, a intensidade relativa da banda 2 atinge seu mínimo enquanto as bandas 1 e 4 atingem seus maiores valores de intensidade.

No entanto, suas características e assinaturas das intensidades relativas podem mudar significativamente devido a três efeitos principais relatados na literatura: 1) uma maior quantidade de defeitos dentro da estrutura da cadeia carbônica linear poderia favorecer a rotação e inclinação de ligações simples C-C, fazendo com que os grupos metil vizinhos se aproximassem da superfície da calcita, consequentemente fortalecem sua interação e, finalmente, reduzem suas intensidades relativas de modos de vibração, pois ficam paralelos à superfície da calcita; [232,233]; 2) a força de interação química entre os grupos CH_2 e a superfície da calcita é ligeiramente mais fraca do que a dos grupos CH_3 , como observado por Li et al. [68], onde C1 e C7 têm distâncias diferentes da superfície, 2,98 Å e 3,03 Å, respectivamente, e finalmente; 3) o grupo CH_3 adsorve frontalmente à superfície da calcita, de acordo com o estudo de Atmam et al. [188], assim, esses grupos tendem a permanecer conectados à interface até que o processo de remoção seja concluído. Acreditamos que este último mecanismo governe o comportamento de adsorção das moléculas de Nujol sobre a calcita (104) investigada em nossas condições experimentais.

Portanto, a ordem e a espessura do filme de Nujol adsorvido podem ser monitoradas através da quantificação da relação de intensidade CH_2/CH_3 restante, quanto menor for essa relação, mais ordenado e fino é esse filme. A Figura 5.21 mostra a relação CH_2/CH_3 de intensidade relativa do Nujol residual sobre a calcita em função do condicionamento nas LS. Destaca-se que a razão mínima foi observada para o condicionamento LS75.

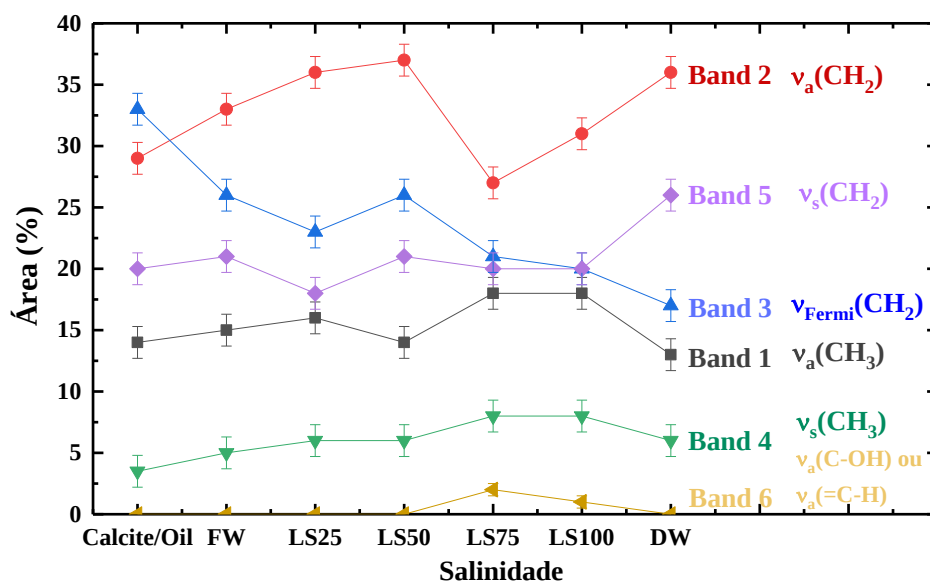


Figura 5.20 – Área relativa das vibrações do nujol identificadas e suas mudanças em função do condicionamento nas LS.

A Figura 5.21 apresenta a variação da razão de intensidade relativa das bandas FTIR atribuídas aos grupos metileno (CH_2) e metil (CH_3) adsorvidos na superfície da calcita recém-clivada em função do condicionamento em DW, FW e LS. A razão de intensidade CH_2/CH_3 é uma assinatura espectral da ordem da molécula e da espessura do filme. Nas condições dos experimentos desenvolvidos nesse trabalho a razão mínima de intensidade CH_2/CH_3 foi observado após a interação com LS75, esse resultado mostra novamente que a liberação de óleo da superfície acontece respeitando um limite de diluição, encontrando uma taxa de remoção ideal de óleo ao condicionarmos a calcita molhada com óleo em LS75.

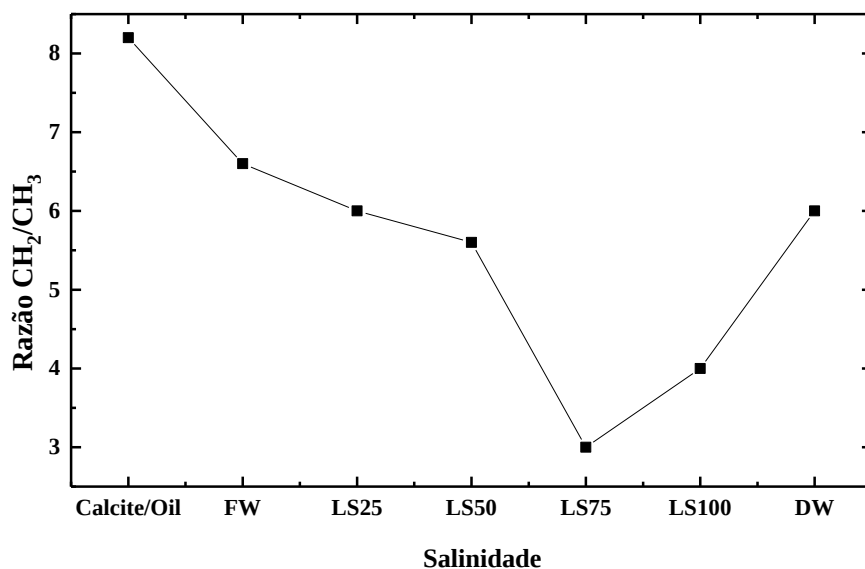


Figura 5.21 - Razão de intensidade da banda de intensidade relativa de CH_2/CH_3 do filme multicamadas Nujol em função do condicionamento das salmouras LS.

A partir desses resultados, podemos explorar os mecanismos responsáveis pela remoção de óleo da calcita. A clivagem da calcita ao longo do plano (104) apresenta os átomos de Ca e O sub-coordenados, tornando a superfície reativa e ligados a grupos OH e H como resultado da clivagem em ar (Figura 5.23a). O Nujol, como discutimos anteriormente, pose-se ancorar na superfície por meio de ligações entre o átomo H da cadeia carbônica com átomos de O do grupo carbonato da superfície, ao contrário das moléculas aromáticas e ácidas que possuem afinidades pelos sítios de Ca [39,234,235,236]. Comportamento semelhante foi observado em pequenas moléculas de alcanos que adsorvidas em óxidos de ferro [228]. A hipótese pelos nossos resultados indica uma adsorção em posição oblíqua, um esquema simplificado e apresentado na Figura 5.22. Traços de formação de aldeído também estão presentes (assinatura nos espectros XPS e FTIR) (Figura 5.23b). O mecanismo ácido-base na superfície da calcita é descartada pela ausência de características do grupo alcoólico pelas análises de FTIR [237,238].

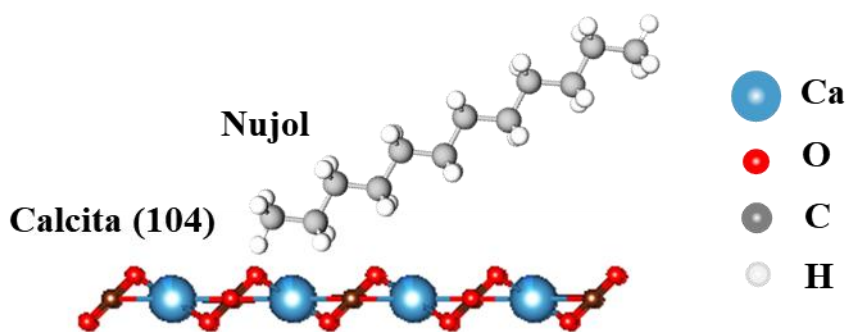


Figura 5.22 - Modelo molecular da interação entre uma superfície de calcita (CaCO_3) e uma molécula de Nujol, representando a orientação oblíqua do Nujol na adsorção sobre a calcita.

Foram identificados três mecanismos competitivos por trás da remoção de óleo na superfície da calcita: troca iônica, expansão de dupla camada e dissolução da superfície. Em baixa salinidade (DW e LS100), a calcita dissolve (mudanças nas bandas vibracionais do carbonato apresentados na Figura 5.16) e as moléculas de óleo são liberadas em conjunto com a camadas de calcita. Os locais reativos de Ca e CO_3 com baixa coordenação são potencialmente disponíveis para re-adsorver o óleo.

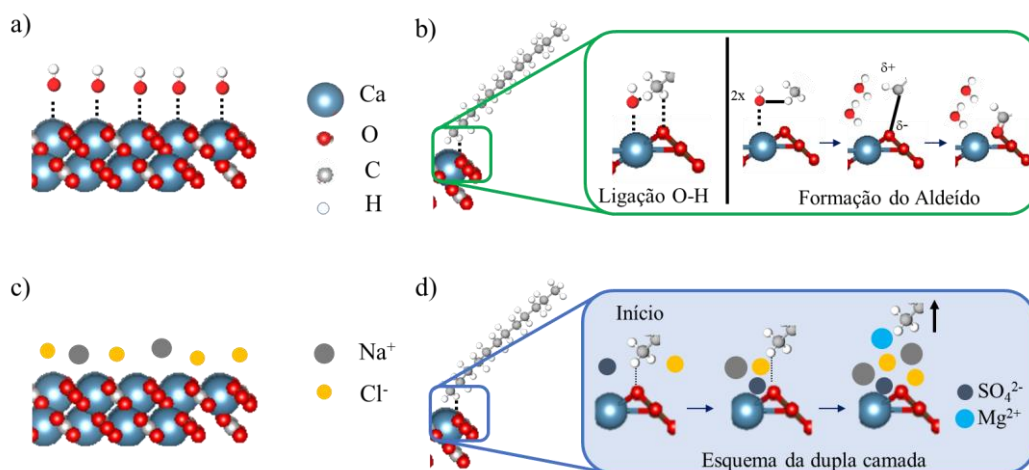


Figura 5.23 - a) Superfície de calcita; b) Ligação de Nujol com a superfície da calcita; c) superfície de calcita com íons das salmouras e d) Expansão da dupla camada elétrica.

Pelas análises de XPS [Figura 5.8 e Fig.3 no apêndice], foi identificado traços de íons de Na^+ e Cl^- na superfície após o condicionamento nas diversas salmouras e podem indicar troca iônica na superfície ou depósito de sal [21,239](

Figura 5.23c). Pelos resultados de FTIR vimos que o filme de óleo deixa de ser espesso e torna-se mais fino à medida que a salinidade diminui, e a troca de íons favorece essa fragmentação do filme (Figura 5.23d), a fragmentação do filme de óleo também foi observada por AFM (Fig. 6 no apêndice). Em condições de salinidade intermediária (LS75), a fragmentação do filme de óleo é predominante e reflete na menor intensidade de vibração do nujol e menor relação CH_2/CH_3 , indicando uma interação favorável entre salmoura e óleo mediada por íons e a formação de dupla camada.

5.3.3. Conclusões

O estudo do efeito da salinidade da água na remoção de óleo evidenciou que a diminuição da salinidade resulta em uma redução nas vibrações CH_2 e CH_3 . Não foram observadas modificações no modo vibracional ν_3 do carbonato, mesmo após o condicionamento nas salmouras de baixa salinidade (LS), mostrado na Figura 5.15a. Isso indica que o óleo não impede a dissolução da calcita, mas reduz seu efeito (Figura 5.16). O mecanismo de adsorção pode ser explicado da seguinte forma: o Nujol adsorve na superfície de calcita recém-clivada, formando um filme com multicamada. Nesse filme, ocorrem interações entre as moléculas do óleo (molécula-molécula) e interações entre o óleo e a calcita, identificadas pelos espectros FTIR através das mudanças relativas na intensidade dos grupos metil (CH_3) e metileno (CH_2). Os cristais condicionados em águas com alto teor de sal não apresentaram variações significativas na intensidade relativa das bandas de Nujol, mas exibiram grupos OH fortemente adsorvidos (Figura 5.18a-c). Em contrapartida, em condições de baixa salinidade, observou-se uma redução significativa das intensidades (Figura 5.15b), atingindo seu máximo na salmoura LS75, e não foram observados grupos OH (Figura 5.18d-e). A região espectral em 1975 cm^{-1} , relacionada ao alongamento e flexão no plano C-O e à vibração OH, apresentou um aumento com a formação do filme de óleo, indicando a formação de ligação entre o H do óleo e o O do carbonato, conforme discutido na Figura 5.17. Ajustes de curvas permitiram identificar quais bandas do Nujol sofreram alterações após o tratamento com salmouras de baixa salinidade (Figura 5.19 e Figura 5.20). As vibrações de alongamento assimétrico e simétrico dos grupos CH_2 e CH_3 modificam-se à medida que a remoção do óleo ocorreu. Os grupos CH_3 tendem a

permanecer conectados à superfície até que o processo de remoção seja concluído. A relação CH_2/CH_3 indicou que o filme de óleo é mais fino para a salinidade LS75, que também apresentou a melhor recuperação de óleo, mostrando que existe uma diluição ideal para otimizar de maneira eficiente a remoção de óleo da superfície da calcita. A remoção do óleo é governada por uma combinação entre três mecanismos, troca iônica, expansão e dissolução de dupla camada.

5.4.

Estudo dos efeitos da pré-hidratação da superfície com FW e DW na remoção de óleo

5.4.1.

Introdução

Como observado, a interação entre óleo e calcita é influenciada por diversos fatores. A salinidade da água é importante e tem sido estudada, mas a hidratação prévia da calcita com diferentes águas, como FW e DW, também pode desempenhar um papel significativo na modificação das interações óleo-rocha. A hidratação prévia pode alterar a molhabilidade da superfície da calcita e influenciar a formação de filmes de óleo, afetando assim a eficiência da remoção. Enquanto a água de formação é rica em sais e reflete as condições *in situ* do reservatório, já a água destilada é isenta de íons, proporcionando um meio distinto de interação com a superfície da calcita. Portanto, é importante entender como o pré-condicionamento das superfícies de calcita recém-clivadas em FW e DW afeta a liberação do óleo, considerando a significativa alteração na superfície após esses tratamentos. O objetivo é investigar se essas mudanças podem favorecer ou prejudicar a remoção do óleo.

5.4.2.

Resultados e discussão

A sequência de hidratação prévia em FW visa simular as condições encontradas em reservatórios, onde a calcita está inicialmente exposta à água produzida (FW) e, posteriormente, exposta ao óleo. Por essa razão, os experimentos subsequentes, realizados por ATR-FTIR, estão apresentados na Figura 5.24. Ela mostra os espectros FTIR-ATR nos intervalos espectrais relevantes $3500 - 500 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 5.24a), $1550 - 1450 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 5.24b) e $3000-2800 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 5.24c)

de calcitas hidratadas em FW, seguido de condicionamento em nujol e posteriormente condicionadas em LS25 (espectro azul marinho), LS50 (espectro verde claro), LS75 (espectro lilás), LS100 (espectro laranja) e DW (espectro azul claro).

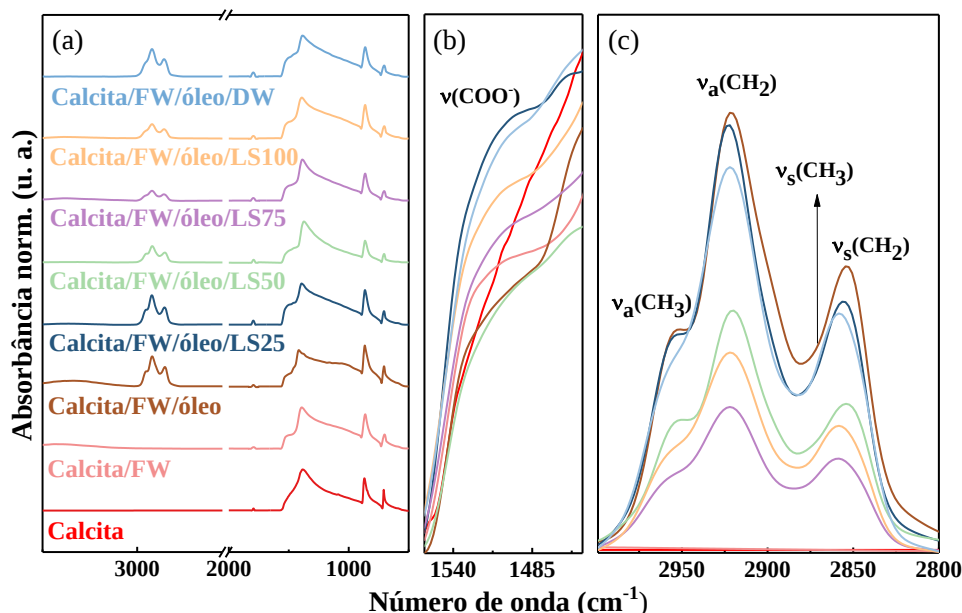


Figura 5.24 - Espectros ATR-FTIR de calcita recém clivada (curva vermelha) condicionada em FW (curva salmão), seguido de condicionamento em nujol (curva marrom), e posterior condicionamento em LS25 (curva azul marinho), LS50 (curva verde claro), LS75 (curva lilás), LS100 (curva laranja) e DW (curva azul claro). Os espectros são apresentados nas regiões de absorção em (a) 3500 a 500 cm^{-1} e (b) 1550 – 1450 cm^{-1} e (c) 3000-2800 cm^{-1} .

Na Figura 5.24a observa-se uma modificação na superfície da calcita, conforme esperado após o condicionamento em FW, ocorre uma alteração na cristalinidade da calcita, sem necessariamente causar dissolução, ocorre um alargamento na banda de vibração ν_3 do carbonato (ver Figura 5.11c). Note que após a interação com o óleo (espectro marrom) o ombro existente em torno de $\sim 1510 \text{ cm}^{-1}$ torna-se mais suave e ele volta a ficar ressaltado após os condicionamentos nas LS, evidenciado pela ampliação apresentada na Figura 5.24b. Conforme discutimos na Figura 5.13b, a vibração $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ corresponde ao alongamento $-\text{COO}^-$, não observada na calcita recém clivada (veja Figura 5.13a), sabemos que ela é o resultado da modificação da superfície, e, portanto, a diminuição na intensidade da vibração $-\text{COO}^-$ após o condicionamento em nujol

pode ser explicada pela adsorção de moléculas de óleo na superfície da calcita. Essas moléculas podem interagir com os grupos -COO^- , modificando sua conformação ou os cobrindo parcialmente, resultando nessa diminuição na intensidade da vibração. No entanto, quando a superfície da calcita é condicionada novamente nas LS, as moléculas de óleo previamente adsorvidas são removidas ou deslocadas pela ação das salmouras. Isso permite que os grupos -COO^- recuperem sua conformação original (com FW), recuperando assim a intensidade da vibração.

Observamos adicionalmente que a região das vibrações dos grupos CH_2 e CH_3 , entre $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$, demonstra variação em suas intensidades conforme a salinidade da água muda, evidenciado na Figura 5.24c. Os espectros mostram que as intensidades diminuem para as salmouras de menor salinidade, corroborando com os resultados na Figura 5.15b. No entanto, algumas considerações adicionais merecem destaque: 1) as águas de maior salinidade (FW, LS50 e LS25) não apresentam diferenças significativas nas intensidades das vibrações do nujol, reforçando a discussão anterior de que a recuperação de óleo por EOR não é satisfatória nessas salmouras; 2) as salmouras de menor salinidade demonstraram eficácia na remoção do óleo da superfície da calcita, mesmo diante da adsorção prévia dos íons sobre o cristal e de quaisquer interações adicionais da superfície com o filme de óleo, ocasionados pela hidratação com FW; 3) a LS75 demonstrou maior eficiência de recuperação (veja as porcentagens de recuperação de óleo na Tabela 5.2), corroborando com a existência de um ideal de diluição e também que a presença dos íons desempenha um papel importante para garantir uma eficiência de remoção completa e 4) em DW, a intensidade das vibrações aumentou em comparação com a superfície não hidratada em FW, Figura 5.15b, corroborando com a hipótese de que os sais adsorvidos na superfície da calcita criam pontos de adsorção no monocristal.

Tabela 5.2 - Porcentagem de óleo removido da superfície da calcita hidratada com FW em função da salinidade da água. Os dados foram extraídos a partir da análise da região vibracional do óleo nos espectros FTIR de cada amostra.

	Calcita/F W/Óleo	Calcita/FW/ Óleo/LS25	Calcita/FW/ Óleo/LS50	Calcita/FW/ Óleo/LS75	Calcita/FW/ Óleo/LS100	Calcita/F W/Óleo/D W
Área da banda do óleo	71,2	57,6	34,9	21,7	33,2	87,7
Porcentagem relativa de	-	19%	51%	69%	53%	15%

Além disso, observamos uma mudança na forma das bandas em comparação com aquelas apresentadas na Figura 5.15b, que ilustra a superfície sem tratamento em FW. No entanto, antes de prosseguirmos com a análise da região do nujol, abordaremos inicialmente as características da região da água para a calcita previamente hidratada. As vibrações da água observadas na Figura 5.25a, revelam grupos OH fortemente adsorvidos na superfície após o tratamento em FW. Essas vibrações apresentam uma redução em sua intensidade quando a superfície hidratada é exposta ao óleo, sugerindo que o óleo agora adsorvido recobre as moléculas de água previamente adsorvidas. Esse fenômeno indica que a água, em condições de maior salinidade, fica acomodada entre o óleo e a superfície, como discutido na Figura 5.18a, nessa figura, observamos um aumento nessas vibrações quando a calcita é inicialmente imersa em óleo e posteriormente condicionada em FW.

Os grupos OH interagem com o óleo em ambas as condições, seja quando estão presentes inicialmente na calcita ou quando são adicionados posteriormente. Na superfície hidratada, os grupos OH, que foram adsorvidos durante a etapa de hidratação, estabelecem novos pontos de adsorção para o óleo por meio de interações de hidrogênio. Isso resulta em uma maior adsorção, conforme demonstra os resultados da Figura 5.26, essa maior adsorção leva à redução da intensidade das vibrações OH. Por outro lado, na calcita condicionada em óleo e posteriormente tratada em FW, os grupos OH também são adsorvidos por interações de hidrogênio. Nesse caso, eles localizam-se na interface calcita-óleo, possivelmente intensificando as interações nessa região. Isso é evidenciado pelo aumento observado na região de vibração em torno de 1795 cm^{-1} (conforme mostrado na Figura 5.17b), bem como pela ausência de diminuição nas vibrações CH_2 e CH_3 do nujol, ambas associadas às interações entre o nujol e a superfície.

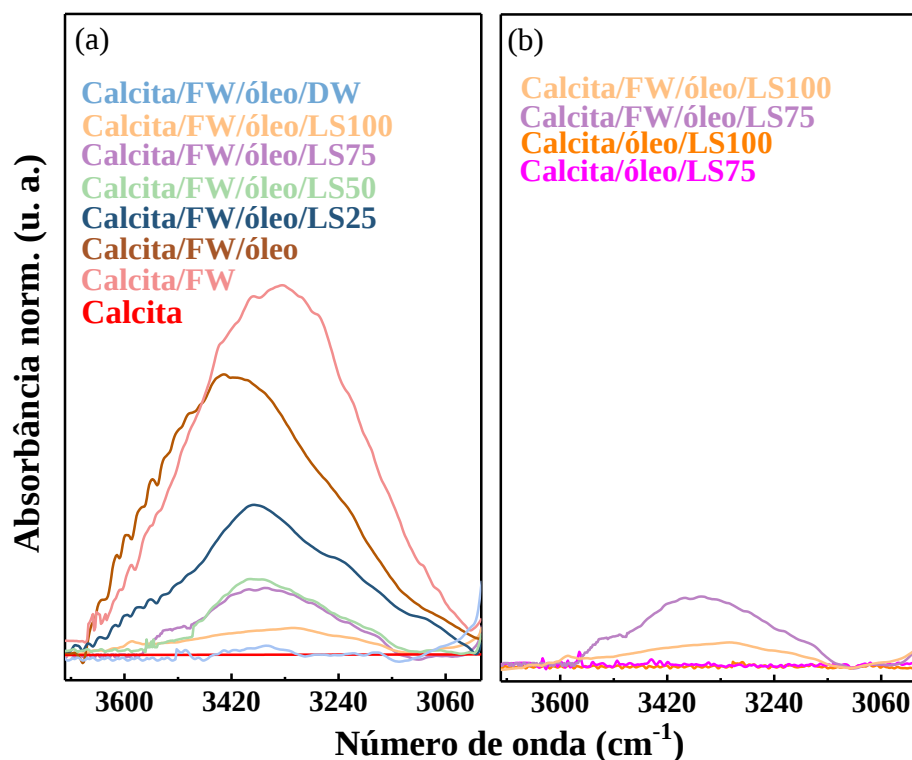


Figura 5.25 - Espectros ATR-FTIR da região de absorção característica da água de 3000-3800 cm^{-1} . (a) Monocristal de calcita recém clivado hidratado em FW, em seguida condicionados em nujol e posterior condicionamento nas LS e (b) Comparação dos espectros na região de 3000 – 2800 cm^{-1} da condição de calcita hidratada e não hidrata para as salmouras LS75 e LS100.

Nas condições de menor salinidade, LS75 e LS100, notamos grupos OH adsorvidos, não visto anteriormente. Esta diferença torna-se claramente aparente na Figura 5.25b. Em LS75, há um aumento na intensidade dessas vibrações, enquanto na LS100, elas surgem, o que anteriormente não era observado. Neste contexto, os grupos OH podem estar associados à hidratação prévia, uma vez que em FW ocorre uma adsorção significativa. Observa-se que essas intensidades vão diminuindo, sugerindo uma redução na força de interação e um desprendimento gradual, em consonância com o desprendimento do óleo. Essa conclusão é corroborada pelo decréscimo nas bandas na região de 3000-2800 cm^{-1} , ilustrado na Figura 5.24c.

A partir da compreensão das interações dos grupos OH com a superfície, é possível avançar para a discussão sobre as vibrações do nujol. Os espectros para comparação são apresentados na Figura 5.26, identificados como calcita condicionada em óleo (espectro preto), cristais condicionados em FW, seguido de

condicionamento em nujol (espectro marrom) e posteriormente condicionadas em LS75 (espectro lilás) e o cristal condicionado seguido de condicionamento em LS75 (espectro roxo). O espectro marrom, que representa a calcita hidratada e condicionada em nujol, os ombros correspondentes ao estiramento assimétrico CH_3 ($\nu_a(\text{CH}_3)$) em 2954 cm^{-1} e ao estiramento simétrico CH_3 ($\nu_s(\text{CH}_3)$) em 2872 cm^{-1} tornam-se menos proeminentes, enquanto um aumento na intensidade é observado em comparação com a superfície não hidratada. Essa amplificação sugere uma maior afinidade do óleo pela superfície, atribuída ao surgimento de novos pontos de adsorção favorecidos pela hidratação FW, discutido na Figura 5.25b. No entanto após o ajuste de curvas, mostrados nas Figura 5.26b (para calcita não hidratada) e Figura 5.26c (para calcita hidratada), observamos alterações nas áreas de todas as componentes. Essas alterações podem ser atribuídas a mudanças na composição e estrutura da superfície da calcita induzidas pelo processo de hidratação. A hidratação da calcita envolve a adsorção de grupos OH na superfície, observado na Figura 5.12b, levando a uma reorganização das ligações químicas e interações moleculares. Como resultado, algumas regiões da superfície podem tornar-se mais acessíveis ou expostas, enquanto outras podem ser modificadas ou cobertas pela camada de água adsorvida.

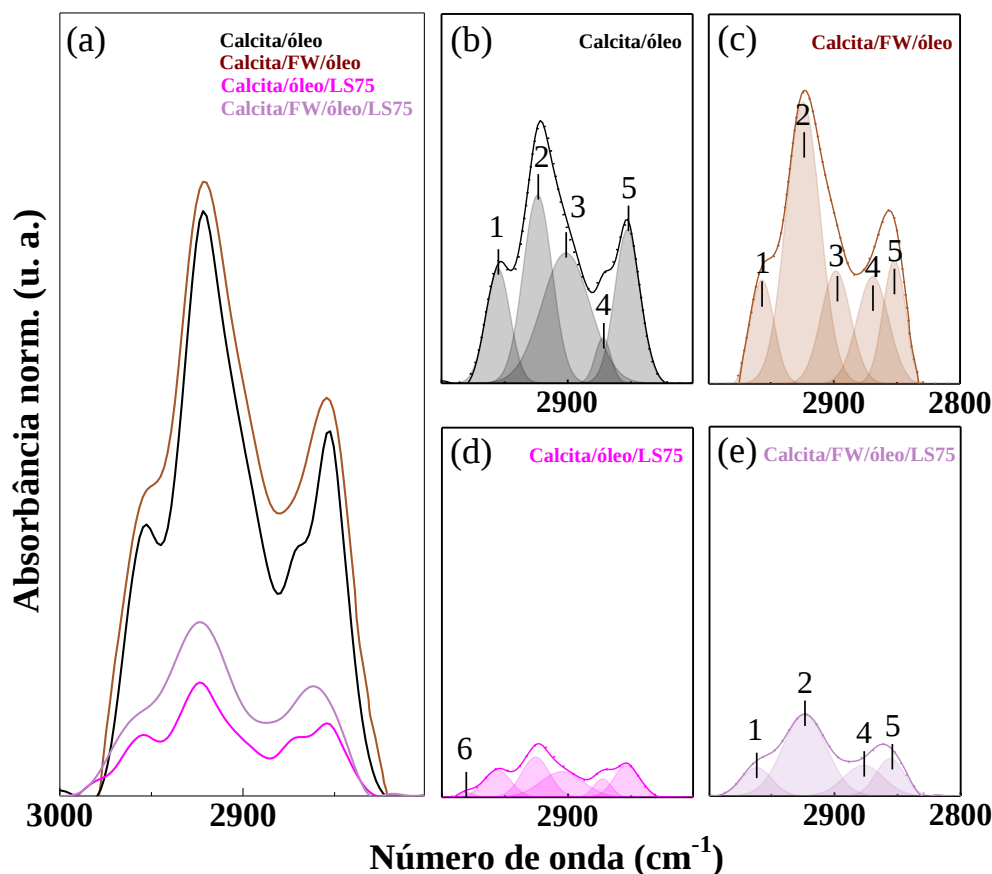


Figura 5.26 - Espectros ATR-FTIR da região de absorção de 3000 – 2800 cm^{-1} e suas componentes para: (a) Calcita condicionada em nujol; (b) Calcita condicionada em FW com posterior condicionamento em nujol; (c) Calcita condicionada em nujol com posterior condicionamento em LS75 e (d) Calcita condicionada em FW, com posterior condicionamento em óleo, seguido de interação com LS75.

Com relação às condições que proporcionaram a melhor recuperação, como LS75, observamos mudanças na forma das bandas espectrais quando comparamos a superfície com e sem hidratação. No espectro roxo (representando calcita condicionada em FW, com posterior condicionamento em óleo, seguido de interação com LS75) na Figura 5.26d, notamos que as bandas em torno de 2955 cm^{-1} e 2875 cm^{-1} , que correspondem às vibrações de grupos CH_3 , bem como a vibração de alongamento assimétrico CH_2 em torno de 2928 cm^{-1} , sofreram modificações, todas elas tornaram-se mais largas, indicando possíveis interações moleculares e uma maior dispersão na distribuição de energia dessas vibrações.

O componente oculto em 2900 cm^{-1} (ressonância de Fermi) não foi identificado nesta condição. Ele geralmente surge devido à presença de grupos CH_2 vizinhos quase equivalentes. A ausência dessa característica pode indicar que,

durante o processo de hidratação, os grupos CH_2 vizinhos perdem sua equivalência ao serem adsorvidos. As modificações mencionadas tornam-se mais evidentes ao analisarmos os ajustes de curvas apresentados na Figura 5.26d (sem hidratação) e Figura 5.26e (com hidratação).

Adicionalmente, observamos que, na condição de calcita hidratada, a interação com LS75, apesar de demonstrar uma eficiência maior (conforme visto na Figura 5.24b), ainda resulta em uma maior quantidade de óleo residual em comparação com a superfície não hidratada. Este fenômeno está em concordância com o que foi demonstrado na 5.2, Figura 5.12, onde a água adsorve sobre a superfície através de ligações com o grupo carbonato. Os Grupos OH tornam pontos de adsorção para o óleo, interagindo os grupos metil e metileno do nujol. Nesse contexto, as análises revelam um potencial relação entre a remoção de óleo e a presença de grupos alcoólicos na superfície da calcita, que podem surgir como resultado da interação entre a água e a calcita. Estes grupos, por sua vez, podem ligar-se parcialmente aos grupos CH_2 e CH_3 , facilitando sua adsorção e “atrapalhando” sua subsequente remoção. Esta interação entre os grupos alcoólicos da superfície da calcita e os grupos funcionais do nujol representa um mecanismo plausível para a menor eficiência observada na remoção de óleo após a hidratação.

Compreendendo como a superfície é afetada pela adsorção de grupos OH e sais provenientes da FW, vamos explorar as características da hidratação prévia com DW e suas implicações na remoção do óleo. A Figura 5.27 mostra os espectros ATR-FTIR da calcita hidratada previamente em DW seguido e condicionamento em óleo e posterior interação com LS, sob diferentes condições da salinidade. Calcita recém clivada (em vermelho), condicionada em DW (azul claro) com posterior condicionamento em óleo (oliva) e por fim condicionadas em LS25 (azul), LS50 (verde claro), LS75 (lilás) e LS100 (salmão). Os resultados da Figura 5.27a revelam que após a hidratação com DW, ocorrem modificações nas vibrações de alongamento assimétrico do carbonato em $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$, especialmente em comparação com a calcita pura, um comportamento anteriormente identificado na análise da superfície (ver Figura 5.11a). No entanto, após a adsorção do nujol, essa região mostra-se menos afetada, sugerindo que mesmo após a dissolução da calcita promovida pela DW, há uma reorganização da superfície na presença das moléculas de óleo adsorvidas. Além disso, podemos associar também que após a adsorção do

óleo, a região entre 1500 e 400 cm^{-1} também apresenta contribuições dos modos de torção dos grupos CH_2 e CH_3 .

A região das vibrações dos grupos CH_2 e CH_3 do nujol, faixa entre 2800 – 3000 cm^{-1} (Figura 5.27), mostra que as águas com maior teor salino (LS25 e LS50) não demonstram muita eficiência na recuperação, um comportamento já esperado pelos resultados anteriores. Além disso, as intensidades relativas dessas vibrações diminuem à medida que são condicionadas em salmouras de baixa salinidade. Esse resultado é relevante, pois sugere que, mesmo com a possível interferência da dissolução da calcita, o processo de recuperação é eficaz nas condições estudadas. Nesse caso, tanto LS75 quanto LS100 apresentam comportamento similar, porém é possível associar que a LS75 remove mais óleo, conforme indicado na Tabela 5.3.

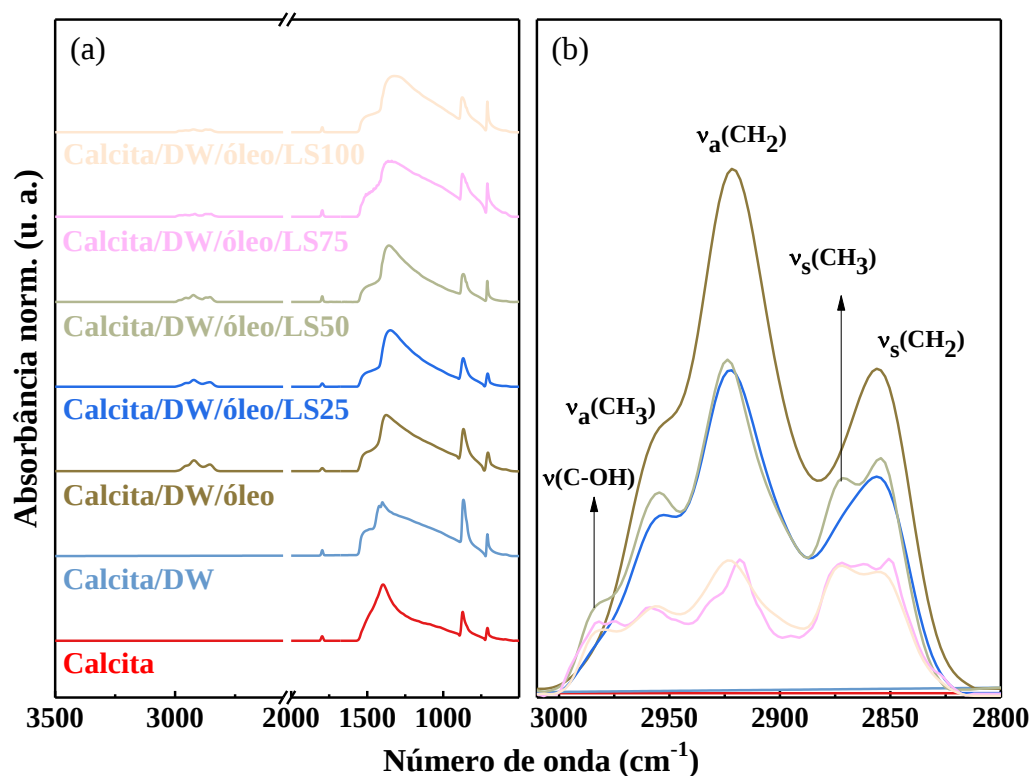


Figura 5.27 – Espectros ATR-FTIR da calcita hidratada previamente em DW com posterior condicionamento em óleo e sob diferentes condições condicionamentos em água em função da salinidade. a) Região espectral de 3500 – 400 cm^{-1} e b) Região característicos das bandas do óleo entre 3000 – 2800 cm^{-1} com vibrações identificadas como alongamento simétrico e assimétrico CH_2 ($\nu_s(\text{CH}_2)$ e $\nu_a(\text{CH}_2)$), alongamento simétrico e assimétrico CH_3 ($\nu_s(\text{CH}_3)$ e $\nu_a(\text{CH}_3)$) e a vibração de alongamento do grupo C-OH ($\nu(\text{C-OH})$).

As variações nas bandas de absorção do nujol, indicam modificações nas interações entre as moléculas de óleo, os grupos OH e a superfície da calcita,

afetadas pela dissolução, reveladas apenas após o processo de remoção de óleo avançar. Sugerindo novamente que tais vibrações estão mais relacionadas a interface óleo/calcita, similarmente ao discutido na Figura 5.20. Novas evidências são apresentadas na Figura 5.28 e Figura 5.29. A DW causa dissolução da calcita, resultando em uma severa alteração na superfície. Essa dissolução expõe a superfície a novas conformações ou pontos de interação, devido à instabilidade. As mudanças nas vibrações na região do nujol, especialmente em águas de baixa salinidade observados foi investigada pelo ajuste de curvas. A Figura 5.28 mostra os espectros ATR-FTIR da região de absorção de $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ e suas componentes identificadas pelo ajuste de curvas.

Inicialmente os resultados observamos na Figura 5.28a, nos faz inferir que o óleo aparentemente adsorve de maneira semelhante as demais superfícies estudadas (Figura 5.15b e Figura 5.24c). O ajuste de curvas identificou cinco componentes identificadas como vibrações CH_2 e CH_3 , já identificadas anteriormente. Contudo, quando condicionada em LS75, surgem três novas componentes, destacadas em vermelho na Figura 5.28d, identificadas como vibrações $=\text{CH-R}$ em 2897 cm^{-1} (banda 7), O-CH_3 em 2865 cm^{-1} (banda 8) e $[\square]\text{-H}$ em 2828 cm^{-1} (banda 9) [240,160]. A vibração $=\text{CH-R}$ corresponde aos estiramentos assimétricos das ligações C-H em grupos alquila (R), que podem surgir como resultado da interação entre o nujol e a superfície da calcita. Como mencionado anteriormente (Figura 5.19) o Nujol pode conter uma pequena quantidade de ligações C=C em sua cadeia, e essas ligações podem se modificar após a interação com LS e dar origem a essa vibração. A vibração O-CH_3 é atribuída aos estiramentos das ligações C-H em grupos metoxila, indicando que o oxigênio da superfície da calcita está interagindo com as moléculas de óleo. A banda em $\sim 2828 \text{ cm}^{-1}$ ($[\square]\text{-H}$) é resultado da ligação entre um H a um defeito relacionado ao oxigênio e indicam que essa ligação surge de hidrogênio do óleo ligado a algum tipo de defeito estrutural da calcita, após o processo de dissolução, resultado similar foi visto para hidrogênios ligados a defeitos de oxigênio em estruturas de diamante [240]. Essas vibrações evidenciam a complexidade das interações na superfície dissolvida, mostrando que o óleo adsorve de maneiras específicas dependendo da composição e conformação superficial da calcita.

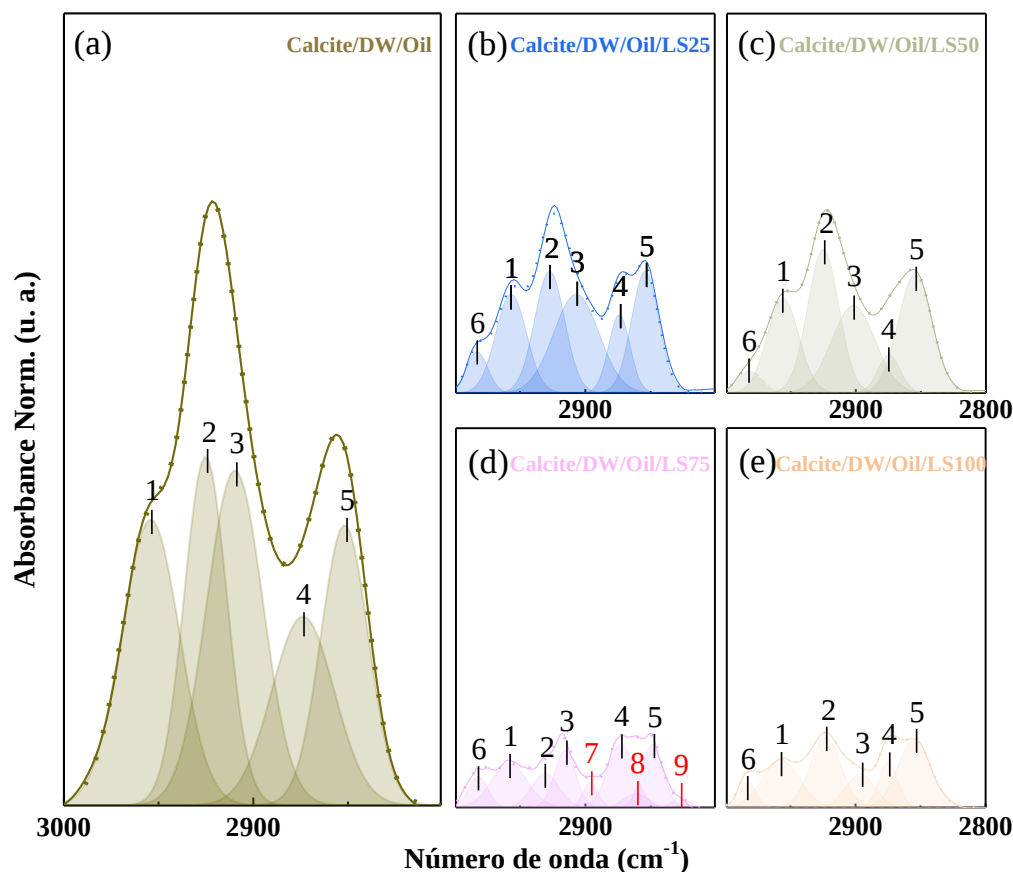


Figura 5.28 - Espectros ATR-FTIR da região de absorção de 3000 – 2800 cm^{-1} e suas componentes para: (a) Calcita hidratada com DW e posteriormente adsorvida de Nujol; Calcita hidratada com DW, adsorvida de Nujol com posterior condicionamento em (b) LS25; (c) LS50; (d) LS75; (e) LS100.

As variações nas intensidades de cada vibração identificada pelo ajuste de curvas na região de vibração do óleo, são apresentados na Figura 5.29. À medida que a calcita hidratada adsorvida de óleo é exposta a salmouras de baixa salinidade, todas as vibrações variam sua intensidade relativa. Em particular, é importante destacar que, para amostras condicionadas em LS75, a intensidade relativa do estiramento assimétrico CH_2 (banda 2) atinge seu mínimo, enquanto a intensidade do alongamento simétrico CH_3 (banda 4) atinge seu máximo. Esse comportamento é uma nova evidência de que os grupos CH_3 tendem a permanecer conectados à interface até que o processo de remoção seja concluído. Isso é influenciado pela quantidade de defeitos na estrutura da cadeia carbônica, ocasionando uma rotação da ligação C-C em direção à superfície, pela força de ligação entre os grupos CH_2 e CH_3 , e pela geometria de adsorção desses grupos. Todos esses fatores foram explorados e discutidos na Figura 5.20 para a superfície com óleo sem pré-

hidratação. Portanto, esperamos que a espessura do filme de óleo seja menor na LS75, assim como observado para a superfície sem hidratação, conforme relatado na Figura 5.21, que mostra a relação CH_2/CH_3 de intensidade relativa do Nujol residual sobre a calcita em função do condicionamento nas LS. Calculamos a razão CH_2/CH_3 para essa condição e obtivemos a razão mínima no condicionamento LS75. Essas vibrações evidenciam a complexidade das interações na superfície dissolvida, mostrando que o óleo adsorve de maneiras específicas dependendo da composição e conformação superficial da calcita.

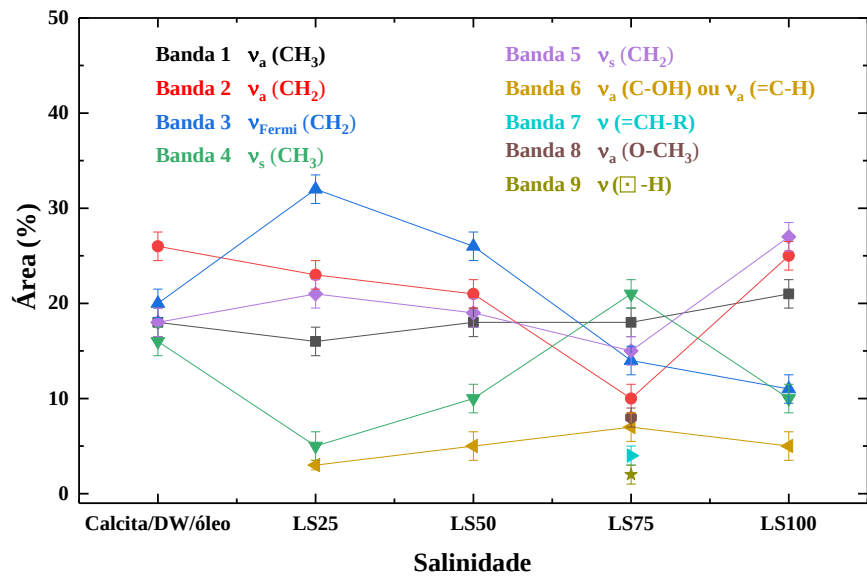


Figura 5.29 - Área relativa das vibrações do nujol identificadas e suas mudanças em função do condicionamento nas LS para superfície hidratada com DW.

Tabela 5.3 - Porcentagem de óleo removido da superfície da calcita hidratada com DW em função da salinidade da água. Os dados foram extraídos a partir da análise da região vibracional do óleo nos espectros FTIR de cada amostra.

	Calcita/DW/Óleo	Calcita/DW/Óleo/LS25	Calcita/DW/Óleo/LS50	Calcita/DW/Óleo/LS75	Calcita/DW/Óleo/LS100
Área da banda do óleo	17,1	10,5	11	6,5	7,3
Porcentagem relativa de óleo removido	-	41%	38%	64%	59%

A hidratação por FW promove a adsorção de íons e grupos OH na superfície da calcita, já a hidratação com DW causa a dissolução, tendo em vista que esses fatores podem influenciar na remoção do óleo adsorvido na etapa seguinte, comparamos quais efeitos ajudaram ou atrapalharam essa remoção. Mas antes

vamos avaliar a quantidade de óleo adsorvido sobre cada condição, calcita limpa, calcita hidratada com FW e calcita hidratada com DW, os resultados são apresentados na Figura 5.30.

A adsorção de íons e grupos OH na superfície da calcita causados pela hidratação da calcita com FW promove um aumento na afinidade da superfície por compostos do óleo, implicando em uma maior quantidade de óleo adsorvida, como discutido na Figura 5.26. Em contraste, a hidratação com DW causa a dissolução parcial da calcita, diminuindo sua capacidade de adsorver óleo. Isso ocorre porque grupos carbonato e íons de cálcio são removidos da superfície, fazendo com que as moléculas de óleo percam pontos de ancoragem. No entanto, a menor quantidade de óleo adsorvido observada na Figura 5.30 não significa necessariamente que as interações entre o óleo e a calcita são prejudicadas, ao contrário, essa condição pode permitir o surgimento de novas interações, ilustradas pela mudança na forma das bandas do óleo apresentadas na Figura 5.27b.

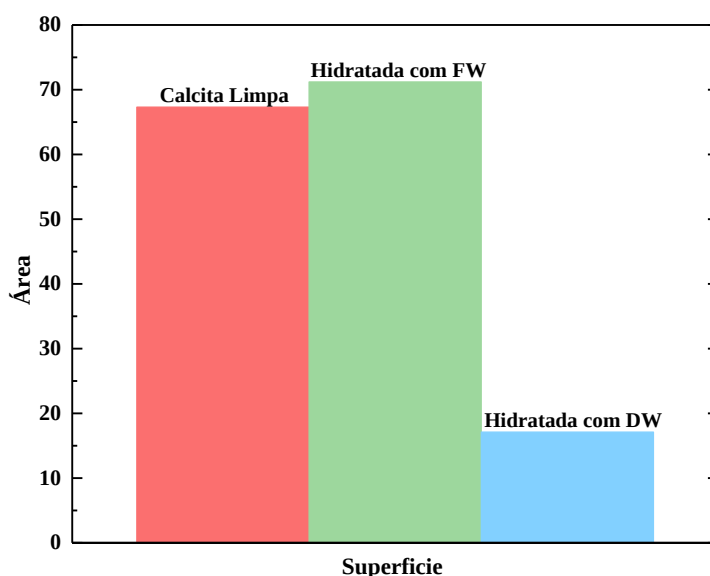


Figura 5.30 - Gráfico comparativo da quantidade de óleo adsorvido em calcita pura (vermelho) calcita hidratada com FW (verde) e Calcita hidratada em DW (azul). A quantidade de óleo está correlacionada com a área extraída dos espectros de FTIR nas diferentes condições.

Esses efeitos opostos são importantes quando avaliamos como cada tipo de água influencia na remoção do óleo adsorvido. Na etapa seguinte, comparamos as três superfícies e como esses fenômenos afetaram a eficiência de remoção, destacando quais condições favoreceram ou dificultaram. A Figura 5.30 apresenta

uma comparação entre as três condições estudadas até aqui, observamos que para todas as condições temos um comportamento similar, baixa remoção para salmouras de alta concentração de sal, boa remoção nas de baixa salinidade e perda da eficiência quando a água se torna muito diluída. Isso reflete que em situações diversas presentes nas especificidades dos reservatórios a produção de óleo é impulsionada por injeção de LS. Observamos adicionalmente que nas condições de maior salinidade a maior quantidade removida foi para a superfície hidratada previamente com DW, em contrapartida a hidratada teve a menor quantidade de óleo retirada. A superfície de calcita limpa demonstrou a melhor recuperação de óleo em salmoura de baixa salinidade, quando comparado com as superfícies hidratadas.

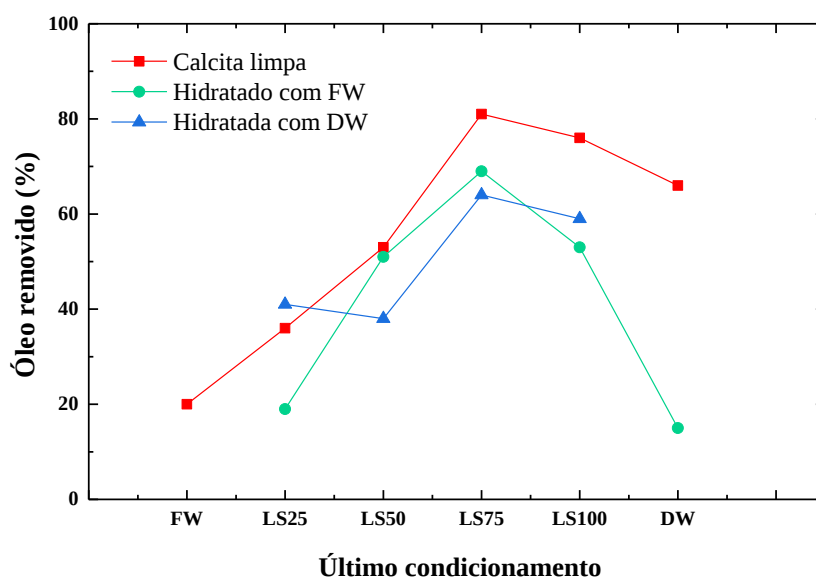


Figura 5.31 – Gráfico da eficiência de remoção de óleo por diferentes condições de salmoura e superfícies de condicionamento. As três condições diferentes estão descritas como: Sem hidratação (linha vermelha), hidratada com FW (linha verde) e hidratada com DW (linha azul).

A LS75 demonstrou melhor eficiência de remoção em todas as condições, independentemente do processo de hidratação, indicando a existência de uma diluição ótima onde o processo é favorecido, já mencionada anteriormente. Após atingir esse ponto, o processo começa a ser desfavorecido. Fatores como pH, dissolução da calcita e a força iônica da salmoura podem influenciar. De maneira geral eles estão correlacionados: em pH elevado, a calcita possui carga superficial negativa [31], desfavorecendo as interações entre as moléculas do óleo e a superfície, quando o pH diminui, a calcita possui carga superficial positiva,

favorecendo as interações entre o nujol e a calcita. Quando a água se torna muito diluída, os íons presentes, que têm papel importante na manutenção do pH, perdem sua influência, cessando o favorecimento na recuperação. No entanto, a influência desses fatores na recuperação de óleo precisa ser mais bem investigada e será uma prioridade em futuros trabalhos.

5.4.3. Conclusões

As superfícies hidratadas previamente com FW e DW apresentaram modificações. Em ambos os casos, as vibrações ν_3 do carbonato sofreram alterações na forma da banda (Figura 5.24a e Figura 5.27a). Para a superfície hidratada com FW, observou-se um alargamento da banda sem necessariamente causar dissolução, já na hidratação com DW, ocorreu uma divisão da banda, indicando perda de cristalinidade. Na hidratação com FW, um ombro pronunciado em torno de 1510 cm^{-1} foi evidenciado após o condicionamento com nujol, resultante da adsorção de moléculas na superfície (Figura 5.24b). As moléculas de OH fortemente adsorvidas na superfície foram evidenciadas pelas vibrações na região da água, especialmente nas condições de maior salinidade. As vibrações $\nu_a(\text{CH}_3)$ em 2954 cm^{-1} e $\nu_a(\text{CH}_3)$ em 2872 cm^{-1} tornaram-se menos proeminentes, enquanto um aumento na intensidade foi observado em comparação com a superfície não hidratada com FW (Figura 5.26). Isso está relacionado à quantidade de OH adsorvido na superfície, servindo como pontos de ancoragem para as moléculas de óleo. Similarmente, na superfície hidratada com DW, foram observadas modificações na região característica do nujol, associadas a novas interações entre o óleo e a superfície, facilitadas pela dissolução. Essas interações tornam-se mais pronunciadas após o processo de remoção de óleo avançar. O ajuste de curvas identificou três componentes novas quando condicionada em LS75, Figura 5.28d, uma delas é resultado da ligação entre um H e um defeito de oxigênio e indica que após a dissolução o H do óleo ligasse a algum tipo de defeito estrutural da calcita. Comparações sobre a quantidade de óleo adsorvida na superfície nas três condições mostraram que a calcita hidratada com FW possui a maior quantidade de óleo, seguida pela calcita limpa, e a calcita hidratada com DW apresentando a menor quantidade de óleo, esses efeitos estão relacionados à dissolução e adsorção de íons na superfície (Figura 5.30). Em todas as condições, a salmoura de salinidade

intermediária (LS75) apresentou a melhor eficiência na recuperação, possivelmente devido a fenômenos como a mudança na carga superficial da calcita.

5.4.4.

Influência da concentração de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} da água de baixa salinidade na remoção de Óleo em calcita

5.4.5.

Introdução

A compreensão do papel das salmouras de baixa salinidade é fundamental para o aproveitamento eficaz das técnicas de Low Salt, assim como para entender sua composição. A utilização de águas com baixa salinidade demonstrou grande potencial em remoção de óleo sobre superfícies de calcita, uma vez que pode modificar as interações entre o óleo e a calcita, facilitando sua remoção. Contudo, a presença dos íons Ca^{2+} e o Mg^{2+} na água exerce um impacto significativo na eficácia desses processos, dado que esses íons são capazes de interagir com a interface, alterando suas propriedades e, conseqüentemente, influenciando na eficiência da recuperação de óleo. Portanto, a concentração de sal e de íons específicos das salmouras é um fator importante para a recuperação de óleo.

5.4.6.

Resultados e discussão

A Figura 5.32 mostra espectros ATR-FTIR em que a calcita foi condicionada em Nujol (espectro preto), seguida por salmouras ricas em cálcio (LS25Ca em Azul claro, LS50Ca em verde claro, LS75Ca em roxo e LS100Ca em rosa) em magnésio (LS25Mg em azul escuro, LS50Mg em verde água, LS75Mg em lilás e LS100Mg em laranja) com diferentes eficiências de recuperação de óleo descritos na Tabela 5.4.

Os espectros na região de absorção de $3500 - 500 \text{ cm}^{-1}$ são apresentados na Figura 5.32a e Figura 5.32b, para as salmouras ricas em cálcio e magnésio, respectivamente. Observamos inicialmente que a superfície da calcita não se altera nessas condições, tendo em vista que a vibração ν_3 do carbonato não apresenta modificações significativas em sua forma e largura se comparada com a calcita recém clivada da Figura 5.7, isso indica novamente que o óleo cria uma espécie de

“proteção” sobre a superfície inibindo a dissolução nos casos de menor salinidade, mostrado na Figura 5.13.

Ausência de grupos OH fortemente adsorvidos para as salmouras rica em cálcio, mesmo para as salmouras de maior salinidade, como a LS25Ca e LS50Ca, são observados. Nesse caso podemos associar a solvatação dos íons de cálcio disponíveis. Já para as salmouras rica em magnésio, observa-se o mesmo comportamento daquele visto na sequência de recuperação apresentada na Figura 5.18, apenas as águas com maior teor de sal (LS25Mg e LS50Mg) apresentam uma quantidade de grupos OH adsorvidos, associado a maior capacidade dos íons de magnésio de formar complexos com água, tais grupos podem permanecer na superfície por interações eletrostáticas. Evidências adicionais está na região de 1795 cm^{-1} exposto na Figura 5.33.

A Figura 5.32c e Figura 5.32d mostra uma ampliação da região $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ associadas às vibrações das características CH_2 e CH_3 do Nujol, de cristais de calcita com óleo condicionados em salmouras ricas em Ca^{2+} e Mg^{2+} , respectivamente. Em todas as condições, há uma diminuição na intensidade relativa das bandas do óleo em função da diminuição da salinidade, esse comportamento já era esperado e foi comentado nas seções anteriores. Contudo existem diferenças significativas entre as intensidades relativas das bandas de óleo para salmouras ricas em Ca e ricas em Mg. Na Figura 5.32c, os espectros LS75Ca (em roxo) e LS100Ca (em rosa) sugerem eficiência semelhante e otimizada para a remoção de óleo, removendo 65% e 60%, respectivamente, conforme mostrado na Tabela 5.4, em concordância valores reportados anteriormente ($\sim 64\%$ para salinidade intermediária) [135]. O excesso de Ca^{2+} na salmoura pode promover a formação de precipitados de sal, dificultando a remoção do óleo da superfície da calcita e se tornar novos pontos de ancoragem para o óleo e dificultar a ação dos íons de Ca ainda livres na solução.

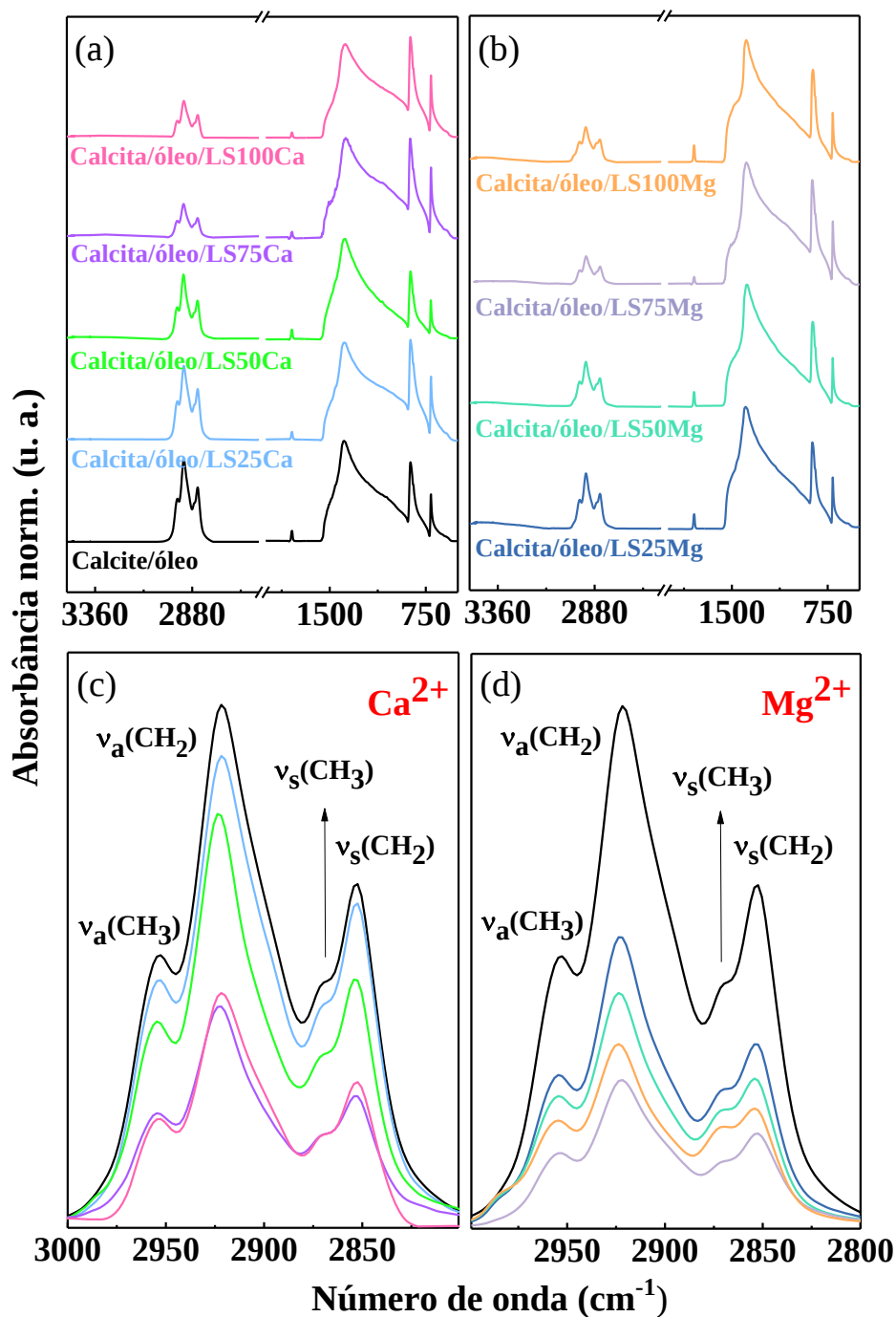


Figura 5.32 - Espectros ATR-FTIR de monocristais de calcita envelhecidos em óleo com posterior envelhecimento em águas de baixa salinidade (a) – (b) Região de absorção de 3500 – 500 cm⁻¹ nas condições rica em cálcio e magnésio, respectivamente; Região de absorção de 3000 – 2800 cm⁻¹ para as condições: (c) Salmouras rica em cálcio e (d) salmouras rica em magnésio.

Nas condições em que as salmouras são ricas em Mg (Figura 5.32d) notamos uma remoção significativa de óleo mesmo em salmouras de salinidade relativamente alta (LS25Mg, em azul escuro) e, sendo a LS75Mg (espectro lilás) a que demonstrou melhor desempenho com 75% de óleo removido (Tabela 5.4), valor também encontrado por [135], para salinidade intermediária. O íon Mg^{2+} , diferentemente do Ca^{2+} , juntamente com o SO_4^{2-} , também presente na salmoura, atua mais fortemente na calcita do que o íon Ca^{2+} [87,241]. Esse comportamento pode ser devido à incorporação/substituição de um átomo de Ca por um átomo de Mg em um processo conhecido como dolomitização. No entanto, nos parâmetros usados nesse experimento (por exemplo, o condicionamento à temperatura ambiente), esse processo ainda é improvável de acontecer. Porém, embora a dolomitização não aconteça, é possível inferir que a reação poderia se iniciar no nível atômico/molecular devido às interações de superfície presentes.

Além disso algumas diferenças fundamentais entre os íons podem influenciar na melhor remoção de óleo. O íon Mg^{2+} é menor do que o Ca^{2+} , conferindo uma maior mobilidade em solução, por ser mais solúvel possui uma maior tendência a formar complexos, tornando as interações entre o óleo e a calcita desfavoráveis, e exibe uma atividade química superior à dos íons de cálcio. Enquanto os íons de cálcio têm uma atividade química de 0,00264 a 25°C, o íon magnésio apresenta uma atividade de 0,0169 [135]. Essas características combinadas conferem ao Mg^{2+} uma maior eficiência na remoção do óleo, já que favorecem as interações entre o Mg^{2+} e as moléculas de óleo, promovendo sua mobilidade e reduzindo as forças de adesão entre o óleo e a superfície, facilitando assim sua remoção. Em outras palavras, a LS75Mg tem uma tendência maior de se expor no filme de óleo presente na superfície.

Tabela 5.4 - A quantificação do óleo removido da superfície nas salmouras ricas em cálcio e magnésio, calculado como a variação relativa em porcentagem de sua área.

Rica em Ca					
	Calcita/ óleo	Calcita/óleo /LS25Ca	Calcita/óleo /LS50Ca	Calcita/óleo /LS75Ca	Calcita/óleo /LS100Ca
Área	67,33	61,26	49,36	23,55	27,18
Óleo removido	-	9 %	27 %	65 %	60 %

Rica em Mg					
	Calcita/ óleo	Calcita/óleo /LS25Mg	Calcita/óleo /LS50Mg	Calcita/óleo /LS75Mg	Calcita/óleo /LS100Mg
Área	67,33	67,33	30,71	16,92	24,99
Óleo removido	-	45 %	54 %	75 %	63 %

Evidências adicionais sobre a remoção de óleo em salmouras ricas em cálcio e magnésio são apresentadas na Figura 5.33. Observa-se, a região de absorção entre 1820 e 1770 cm^{-1} , relacionado ao alongamento e flexão do plano C-O e vibração OH, para calcitas adsorvidas de óleo em diferentes salinidades. A Figura 5.33a mostra espectros ATR-FTIR de calcita condicionada em Nujol (espectro preto), seguida pelo condicionamento em salmouras ricas em cálcio (LS25Ca em azul claro, LS50Ca em verde claro, LS75Ca em roxo e LS100Ca em rosa). Os espectros referentes às salmouras ricas em magnésio (LS25Mg em azul escuro, LS50Mg em verde água, LS75Mg em lilás e LS100Mg em laranja) são apresentados na Figura 5.33b.

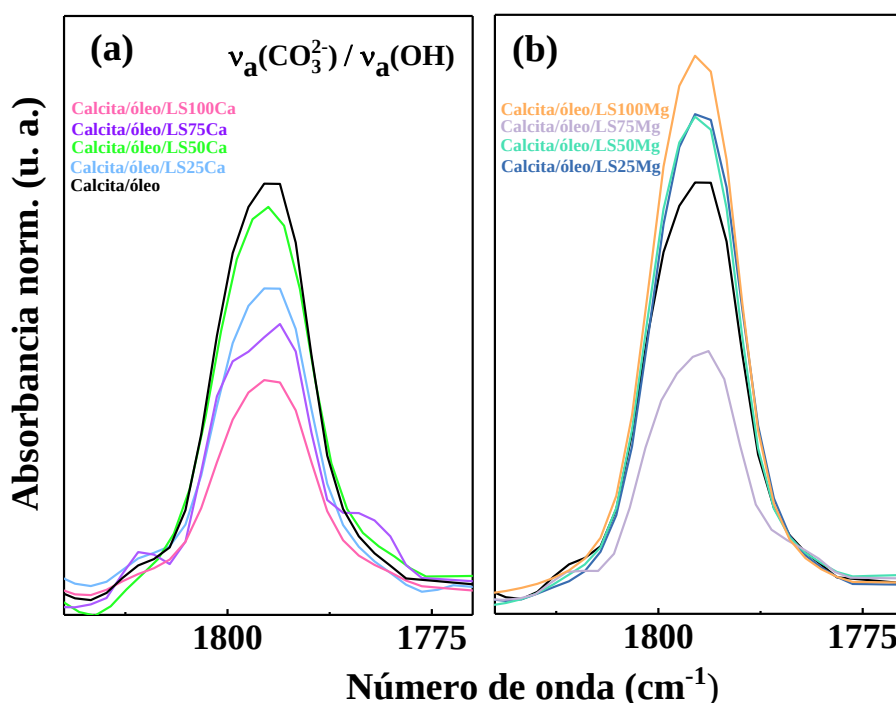


Figura 5.33 - Espectros ATR-FTIR de Espectros FTIR na região de 1820-1770 cm^{-1} de calcita condicionada em Nujol (curva preta) seguido de condicionamento em (a) salmouras ricas em cálcio e (b) salmouras ricas em magnésio.

Nas salmouras ricas em cálcio (Figura 5.33a) observa-se uma diminuição nas vibrações dessa região em todas as condições de salinidade, sugerindo um desfavorecimento da interação óleo-calcita. Isso ocorre porque essa região está relacionada às interações da superfície com o óleo, conforme discutido na Figura 5.17. Além disso, não foi evidenciado um aumento nas intensidades de vibração, mesmo para salmouras de maior salinidade, quando comparadas com a calcita com óleo (espectro preto), como vimos nas condições anteriores (Figura 5.17). Isso indica a ausência de grupos OH adsorvidos na superfície nessas condições. A menor interação entre o óleo e a calcita foram a LS100Ca (espectro rosa), seguida da LS75Ca (espectro roxo), confirmando o visto anteriormente (Figura 5.32c), que nas águas com excesso de cálcio, as LS demostram performances similares na remoção de óleo.

Em contrapartida, nas salmouras ricas em magnésio (Figura 5.33b), observa-se um aumento nessas vibrações, comportamento similar ao observado na Figura 5.17 para a condição de alta salinidade. Note que, para as águas com maior teor de sal (LS25Mg em azul claro e LS50Mg em verde água), há um aumento nessa região, indicando uma maior interação entre as moléculas de óleo e a superfície da calcita. Esse aumento também pode ser influenciado pela maior quantidade de grupos OH na superfície. A LS75Mg demonstrou maior contribuição no desfavorecimento dessas interações nessa região, mostrando novas evidências sobre a melhor eficiência dos íons de magnésio nas LS, corroborando com o exposto na Figura 5.32d. Nossos resultados estão em concordância com os reportados por Purswani et al [135], onde foi observado que o aumento da concentração de Mg^{2+} na salmoura resultou em uma recuperação máxima de ~76% de óleo original (OOIP) para salinidade intermediária. Em contrapartida, nas salmouras com maior concentração de Ca^{2+} , a recuperação máxima foi de aproximadamente 64% OOIP.

Comparações entre a eficiência das diferentes salmouras com melhor efeito na recuperação, nas diferentes concentrações de íons, podem fornecer indicações de qual é a melhor relação entre os cátions na otimização do processo de injeção de água de baixa salinidade. A Figura 5.34 apresenta a eficiência de remoção de óleo para as salmouras diluídas 75 vezes, utilizando salmouras ricas em cálcio e magnésio e com concentração equilibrada. As barras representam os diferentes tipos de salmoura: LS75 (em magenta) refere-se a salmouras contendo tanto Ca

quanto Mg; LS75Ca (em roxo) é rica em cálcio e não contém Mg; e LS75Mg (em lilás) é rica em magnésio e não contém Ca.

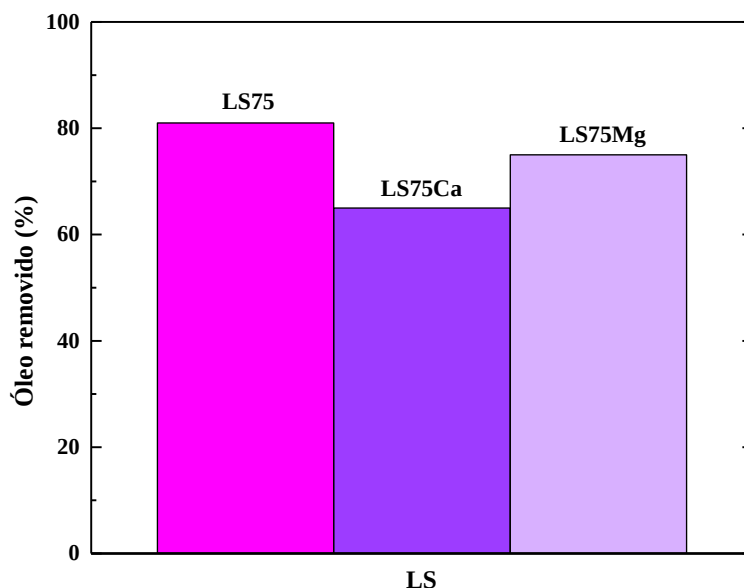


Figura 5.34 - Porcentagem de óleo removido em salmouras com baixa salinidade, diluídas 75 vezes. LS75 (em magenta) refere-se a salmouras contendo tanto Ca quanto Mg; LS75Ca (em roxo) é rica em cálcio e não contém Mg; e LS75Mg (em lilás) é rica em magnésio e não contém Ca.

Ao compararmos a eficiência na remoção de óleo apresentada na Figura 5.34, podemos observar que, embora os íons Mg^{2+} demonstrem maior eficiência em comparação com os íons Ca^{2+} , eles ainda não proporcionam a melhor remoção de óleo. Isso sugere que a presença exclusiva de Mg^{2+} não é suficiente para alcançar a eficácia ideal na remoção. Fica claro que a combinação de Ca^{2+} e Mg^{2+} em uma salinidade adequada potencializa a remoção de óleo da calcita. A maior remoção é observada com a salmoura LS75, indicando que ambos os íons (Ca^{2+} e Mg^{2+}) são importantes. Embora o íon Mg^{2+} melhore o efeito de remoção de óleo, a presença de Ca^{2+} na salmoura é necessária. Portanto, concentrações elevadas de cálcio e magnésio em conjunto tornam o processo mais eficiente.

5.4.7. Conclusões

Os resultados indicaram que o íon Mg^{2+} apresenta maior eficiência na remoção de óleo da superfície da calcita em comparação com os íons Ca^{2+} (Figura 5.32). Fatores como a substituição/incorporação do Ca^{2+} pelo Mg^{2+} na superfície,

bem como algumas diferenças fundamentais levam a esse resultado. O Mg^{2+} por ser menor e mais solúvel que o Ca^{2+} , possui maior mobilidade em solução e uma maior tendência a formar complexos, tornando as interações na interface calcita-óleo desfavorecidas. Além disso, o íon Mg^{2+} exibe uma atividade química superior ao íon Ca^{2+} . Essas características conferem ao Mg^{2+} uma maior eficiência na remoção de óleo, promovendo a mobilidade das moléculas de óleo e reduzindo as forças de adesão entre o óleo e a superfície da calcita. Apesar dessas vantagens, a presença exclusiva de Mg^{2+} não é suficiente para atingir a eficácia ideal na remoção de óleo. A combinação de Ca^{2+} e Mg^{2+} em uma salinidade adequada potencializa a remoção de óleo da calcita (Figura 5.32). A maior eficiência de remoção foi observada com a salmoura LS75, indicando que ambos os íons são importantes para tornar o processo de remoção de óleo mais eficiente, destacando a importância da formulação adequada da água de baixa salinidade para maximizar a recuperação de óleo em calcita.

6 Conclusões

Investigamos a superfície da calcita recém-clivada, tanto antes quanto após interações com água e óleo. Além disso, exploramos o impacto da salinidade e da concentração de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} na água de baixa salinidade sobre a recuperação de óleo. A superfície da calcita não apresenta modificações após condicionamento em nujol, mas é modificada pelos condicionamentos nas LS, ocorrendo dissolução, evidenciado pelos espectros ATR-FTIR. Mudanças nas vibrações da banda ν_3 foram identificadas pelo estudo quantitativo, indicando alterações devido às mudanças na orientação da superfície durante o processo de dissolução. Nos modos de vibração da água, identificamos que as vibrações OH no cristal de calcita em alta salinidade não correspondem apenas aquelas oriundas dos grupos OH da água, mas sim também de grupos previamente adsorvidos na superfície e água adsorve sobre a superfície por ligações com o grupo carbonato.

O filme de óleo formada na superfície da calcita está fracamente ligada ao substrato, conforme deduzido pela análise combinada de FTIR e XPS, no entanto também foram evidenciadas interações de hidrogênio através do átomo de H do óleo com o átomo de O do carbonato, demonstrada pela diferença de intensidade na vibração em torno de 1795 cm^{-1} . A intensidade espectral FTIR do modo de vibração Nujol é reduzida pelo condicionamento com salmouras LS, atingindo o mínimo com LS75, onde o teor de óleo foi reduzido em 81% em relação à situação inicial. A remoção ótima de Nujol em uma salinidade intermediária indica a presença de mecanismos concorrentes, como troca iônica e dissolução. As vibrações características da água indicam que em condições de alta salinidade os grupos OH são fortemente adsorvidos na superfície. Através dos ajustes de curvas identificamos quais bandas do nujol sofreram alterações após o tratamento com as LS75, a intensidade relativa do estiramento assimétrico CH_2 atinge seu mínimo, enquanto a intensidade do alongamento simétrico CH_3 atinge seu máximo. Evidenciando que os grupos CH_3 tendem a permanecer conectados à interface até que o processo de remoção seja concluído.

Após a hidratação com FW, observou-se um alargamento na vibração ν_3 do carbonato sem necessariamente causar dissolução. Além disso, após o condicionamento com nujol, foi identificado um ombro pronunciado em torno de 1510 cm^{-1} , evidenciando a adsorção de moléculas na superfície. Adicionalmente observamos leve modificações nas formas das bandas do nujol, proveniente de mudanças no ambiente químico. O componente oculto em 2900 cm^{-1} (ressonância de Fermi) não foi identificado nesta condição. A ausência dessa vibração pode indicar que, durante o processo de hidratação, os grupos CH_2 vizinhos perdem sua equivalência ao serem adsorvidos. A hidratação com DW gerou dissolução na calcita mostrada pela divisão da banda, indicando perda de cristalinidade. Observações das alterações na região característica do nujol, indicativas de novas interações entre o óleo e a superfície facilitadas pela dissolução, foram identificadas por FTIR. Essas interações tornam-se mais evidentes à medida que o processo de remoção de óleo avança, sugerindo uma relação direta com as vibrações na interface óleo-calcita.

O ajuste de curvas identificou três componentes novas ($=\text{CH-R}$, O-CH_3 e $\square\text{-H}$) quando condicionada em LS75, sendo a vibração $\square\text{-H}$ resultado da ligação entre um H e um defeito de oxigênio e indica que, após a dissolução, o H do óleo liga-se a um defeito estrutural da calcita. Comparações sobre a quantidade de óleo adsorvida na superfície nas três condições mostraram que a superfície hidratada com FW possui a maior tendência em adsorção de óleo, seguida pela calcita limpa e pôr fim a calcita hidratada com DW, esses efeitos estão relacionados à dissolução e adsorção de íons na superfície. Em todas as condições, a salmoura de salinidade intermediária (LS75) apresentou a melhor eficiência na recuperação, possivelmente devido a fenômenos como a mudança na carga superficial da calcita.

Ficou evidente a dependência da concentração de íons de cálcio e magnésio na água de injeção. Os resultados demonstram que, embora os íons Mg^{2+} tenham apresentado uma eficiência superior na remoção de óleo, em relação aos íons de Ca^{2+} , sua presença exclusiva íons não resulta na remoção ideal. Por sua vez, os íons Ca^{2+} mostraram uma recuperação similar em todas as condições de baixa salinidade. Diferenças fundamentais (tamanho, mobilidade e atividade) entre o Ca^{2+} e o Mg^{2+} conferem ao Mg^{2+} uma maior eficiência. Associado a isso a substituição/incorporação do Ca^{2+} pelo Mg^{2+} na superfície, podem levar a esse resultado. A combinação de Ca^{2+} e Mg^{2+} em uma salinidade adequada potencializa

a remoção de óleo da calcita. Apesar do beneficiamento das LS75 com Ca^{2+} e Mg^{2+} a comparação entre sua eficácia revelou LS75 apresentou a maior eficiência de remoção, indicando que ambos os íons são importantes para tornar o processo de remoção de óleo mais eficiente. Isso ressalta a importância da formulação adequada da água de baixa salinidade para maximizar a recuperação de óleo em calcita.

Nossos resultados indicam que a técnica ATR-FTIR, em sistemas-modelo bem definidos, pode ser satisfatoriamente aplicada em estudos de inundação com água de baixa salinidade. Isso permite investigar o papel de diversos cátions (como Ca^{2+} e Mg^{2+}) e ânions (como SO_4^{2-} e Cl^-) na composição química da salmoura, facilitando a análise da remoção de misturas de óleo mais complexas, que incluem grupos funcionais como ácidos e sulfônicos, de superfícies rochosas. Além disso, essa abordagem viabiliza a investigação de modificações na estrutura da superfície e a realização de quantificações confiáveis por FTIR.

6.1. Trabalhos Futuros

Com base nos resultados obtidos, as perspectivas futuras deste trabalho incluem a ampliação dos estudos para sistemas em diferentes rochas carbonáticas, como dolomitas e aragonitas, visando compreender a influência de diferentes composições mineralógicas na recuperação de óleo por injeção de água de baixa salinidade. Além disso, a interação de óleos modelos modificados (com adição de grupos ácidos e básicos), com a superfície da calcita sob diferentes condições salinas pode ser utilizada para aproximar o modelo utilizado de um sistema de óleos crus, contendo uma diversidade de componentes funcionais. Desenvolver uma metodologia específica para estudar a evolução temporal da remoção de óleo por meio de ATR, utilizando medidas em função do tempo e fluxo contínuo no modo ATR. Além disso, avaliar o impacto da temperatura no processo de remoção de óleo. Isso permitirá uma compreensão mais abrangente dos mecanismos de remoção em ambientes de reservatórios reais. O desenvolvimento de metodologias para caracterização in situ, utilizando XPS e IRRAS (Espectroscopia de Absorção por Reflexão no Infravermelho), fornecerá informações novas sobre comportamento da interface óleo/água em relação à água de baixa salinidade durante os processos de dissolução e remoção de óleo.

Outro aspecto relevante é a influência de íons como SO_4^{2-} na eficiência de recuperação, bem como investigar o comportamento do sistema LS/Nujol/calcita em função de pH e temperaturas mais próximas das condições encontradas em reservatórios naturais, tendo em mente que estes podem variar dependendo da localização geográfica do reservatório. Além disso, podemos considerar a utilização de técnicas combinadas, como a injeção de água de baixa salinidade associada a tensoativos, que tem o potencial de contribuir para uma recuperação mais eficaz de petróleo em campos maduros, reduzindo a tensão superficial e facilitando a mobilização do petróleo retido, melhorando a penetração da água nos reservatórios e alterando a molhabilidade das superfícies das rochas.

6.2.

Publicações

The effect of low salinity water on wettability alteration of oil-wet calcite surfaces. Loreto, J. M., Annese, E., Lima, L. S., Sinimbu, L. I., Freitas, R., Felix, G., Pedroni, L. G., Pimentel, A. S. & Stavale, F. (2024). Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 700, 134725.

Investigation of the effects of an excess of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions in low salinity water in the process of oil removal, dissolution, and solvation in calcites.

Sinimbu, L. I. M., Annese, E., Loreto, J. M., Lima, L. S., Teixeira, A. C. M., Pedroni, L. G., & Stavale, F. (2024). Applied Surface Science. Under review.

Oil removal in pre-wet calcite: The actives vs inactive ions: An FTIR and XPS study. Loreto, J. M., Annese, E. Pedroni, L. G. & Stavale, F. (2024). In preparation.

-
- [1] Malozyomov, B. V., Martyushev, N. V., Kukartsev, V. V., Tynchenko, V. S., Bukhtoyarov, V. V., Wu, X., ... & Kukartsev, V. A. (2023). Overview of methods for enhanced oil recovery from conventional and unconventional reservoirs. *Energies*, 16(13), 4907.
- [2] Nwidee, L. N., Theophilus, S., Barifcani, A., Sarmadivaleh, M., & Iglauer, S. (2016). EOR processes, opportunities and technological advancements. *Chemical Enhanced Oil Recovery (cEOR)-a Practical Overview*, 2-52.
- [3] Xie, D., Hou, J., Doda, A., & Trivedi, J. (2016). Application of organic alkali for heavy-oil enhanced oil recovery (EOR), in comparison with inorganic alkali. *Energy & Fuels*, 30(6), 4583-4595.
- [4] Massarweh, O., & Abushaikh, A. S. (2020). The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances. *Energy Reports*, 6, 3150-3178.
- [5] Mousavi, S. P., Hemmati-Sarapardeh, A., Norouzi-Apourvari, S., Jalalvand, M., Schaffie, M., & Ranjbar, M. (2021). Toward mechanistic understanding of wettability alteration in calcite and dolomite rocks: The effects of resin, asphaltene, anionic surfactant, and hydrophilic nano particles. *Journal of Molecular Liquids*, 321, 114672.
- [6] Tucker, M. E., & Wright, V. P. (2009). *Carbonate sedimentology*. John Wiley & Sons.
- [7] Mohan, K. K., Fogler, H. S., Vaidya, R. N., & Reed, M. G. (1993). Water sensitivity of sandstones containing swelling and non-swelling clays. In *Colloids in the aquatic environment* (pp. 237-254). Elsevier.
- [8] Chaturvedi, K. R., Ravilla, D., Kaleem, W., Jadhawar, P., & Sharma, T. (2021). Impact of low salinity water injection on CO₂ storage and oil recovery for improved CO₂ utilization. *Chemical Engineering Science*, 229, 116127.
- [9] Snosy, M. F., El Ela, M. A., El-Banbi, A., & Sayyoush, H. (2022). Role of the injected water salinity and ion concentrations on the oil recovery in carbonate reservoirs. *Petroleum Research*, 7(3), 394-400.
- [10] Chen, S. Y., Kaufman, Y., Kristiansen, K., Seo, D., Schrader, A. M., Alotaibi, M. B., ... & Yousef, A. A. (2017). Effects of salinity on oil recovery (the “Dilution Effect”): Experimental and theoretical studies of crude oil/brine/carbonate surface restructuring and associated physicochemical interactions. *Energy & Fuels*, 31(9), 8925-8941.
- [11] Austad, T., Shariatpanahi, S. F., Strand, S., Black, C. J. J., & Webb, K. J. (2012). Conditions for a low-salinity enhanced oil recovery (EOR) effect in carbonate oil reservoirs. *Energy & fuels*, 26(1), 569-575.
- [12] Nasralla, R. A., & Nasr-El-Din, H. A. (2014). Double-layer expansion: is it a primary mechanism of improved oil recovery by low-salinity waterflooding?. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 17(01), 49-59.

-
- [13] Hiorth, A., Cathles, L. M., & Madland, M. V. (2010). The impact of pore water chemistry on carbonate surface charge and oil wettability. *Transport in porous media*, 85, 1-21.
- [14] Sohrabi, M., Mahzari, P., Farzaneh, S. A., Mills, J. R., Tsois, P., & Ireland, S. (2017). Novel insights into mechanisms of oil recovery by use of low-salinity-water injection. *Spe Journal*, 22(02), 407-416.
- [15] Tale, F., Kalantariasl, A., Shabani, A., Abbasi, S., Zohoorian, A. H., & Khamsehchi, E. (2020). Experimental and simulation study of low salinity brine interactions with carbonate rocks. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 184, 106497.
- [16] Taheriotaghsara, M., Bonto, M., Nick, H. M., & Eftekhari, A. A. (2021). Estimation of calcite wettability using surface forces. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 98, 444-457.
- [17] Alshakhs, M. J., & Kovscek, A. R. (2016). Understanding the role of brine ionic composition on oil recovery by assessment of wettability from colloidal forces. *Advances in colloid and interface science*, 233, 126-138.
- [18] Yao, Y., Wei, M., & Kang, W. (2021). A review of wettability alteration using surfactants in carbonate reservoirs. *Advances in Colloid and Interface Science*, 294, 102477.
- [19] Deng, X., Tariq, Z., Murtaza, M., Patil, S., Mahmoud, M., & Kamal, M. S. (2021). Relative contribution of wettability Alteration and interfacial tension reduction in EOR: A critical review. *Journal of Molecular Liquids*, 325, 115175.
- [20] Al-Bayati, A., Karunaratne, C. I., Al Jehani, A. S., Al-Yaseri, A. Z., Keshavarz, A., & Iglauer, S. (2022). Wettability Alteration during Low-Salinity Water Flooding. *Energy & Fuels*, 36(2), 871-879.
- [21] Bai, S., Kubelka, J., & Piri, M. (2021). Wettability alteration by Smart Water multi-ion exchange in carbonates: A molecular dynamics simulation study. *Journal of Molecular Liquids*, 332, 115830.
- [22] Buriro, M. A., Wei, M., Bai, B., & Yao, Y. (2023). Advances in smart water flooding: A comprehensive study on the interplay of ions, salinity in carbonate reservoirs. *Journal of Molecular Liquids*, 123140.
- [23] Park, H., Park, Y., Lee, Y., & Sung, W. (2018). Efficiency of enhanced oil recovery by injection of low-salinity water in barium-containing carbonate reservoirs. *Petroleum Science*, 15(4), 772-782.
- [24] Austad, T. (2013). Water-based EOR in carbonates and sandstones: new chemical understanding of the EOR potential using “smart water”. In *Enhanced oil recovery Field case studies* (pp. 301-335). Gulf Professional Publishing.
- [25] Mahani, H., Keya, A. L., Berg, S., Bartels, W. B., Nasralla, R., & Rossen, W. R. (2015). Insights into the mechanism of wettability alteration by low-salinity flooding (LSF) in carbonates. *Energy & Fuels*, 29(3), 1352-1367.
- [26] Yousef, A. A., Al-Saleh, S., Al-Kaabi, A., & Al-Jawfi, M. (2011). Laboratory investigation of the impact of injection-water salinity and ionic content on oil recovery from carbonate reservoirs. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 14(05), 578-593.
- [27] Alameri, W., Teklu, T. W., Graves, R. M., Kazemi, H., & AlSumaiti, A. M. (2014, October). Wettability alteration during low-salinity waterflooding in carbonate reservoir cores. In *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition* (pp. SPE-171529). SPE.

-
- [28] Al-Harrasi, A. S., Al-Maamari, R. S., & Masalmeh, S. (2012, November). Laboratory investigation of low salinity waterflooding for carbonate reservoirs. In Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference (pp. SPE-161468). SPE.
- [29] Nasralla, R. A., van der Linde, H. A., Marcelis, F. H., Mahani, H., Masalmeh, S. K., Sergienko, E., ... & Basu, S. (2016, November). Low salinity waterflooding for a carbonate reservoir experimental evaluation and numerical interpretation. In Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference (p. D011S005R003). SPE.
- [30] Sharma, H., & Mohanty, K. K. (2018). An experimental and modeling study to investigate brine-rock interactions during low salinity water flooding in carbonates. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 165, 1021-1039.
- [31] Saw, R. K., & Mandal, A. (2020). A mechanistic investigation of low salinity water flooding coupled with ion tuning for enhanced oil recovery. *RSC advances*, 10(69), 42570-42583.
- [32] Liu, Y., Block, E., Squier, J., & Oakey, J. (2021). Investigating low salinity waterflooding via glass micromodels with triangular pore-throat architectures. *Fuel*, 283, 119264.
- [33] Chen, Y., Xie, Q., Sari, A., Brady, P. V., & Saeedi, A. (2018). Oil/water/rock wettability: Influencing factors and implications for low salinity water flooding in carbonate reservoirs. *Fuel*, 215, 171-177.
- [34] Jimoh, O. A., Ariffin, K. S., Hussin, H. B., & Temitope, A. E. (2018). Synthesis of precipitated calcium carbonate: a review. *Carbonates and Evaporites*, 33, 331-346.
- [35] McCaffery, F. G., & Mungan, N. (1970). Contact angle and interfacial tension studies of some hydrocarbon-water-solid systems. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 9(03).
- [36] Hansen, G., Hamouda, A. A., & Denoyel, R. (2000). The effect of pressure on contact angles and wettability in the mica/water/n-decane system and the calcite+stearic acid/water/n-decane system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 172(1-3), 7-16.
- [37] Gomari, K. R., & Hamouda, A. A. (2006). Effect of fatty acids, water composition and pH on the wettability alteration of calcite surface. *Journal of petroleum science and engineering*, 50(2), 140-150.
- [38] Al-Busaidi, I. K., Al-Maamari, R. S., Karimi, M., & Naser, J. (2019). Effect of different polar organic compounds on wettability of calcite surfaces. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 180, 569-583.
- [39] Rigo, V. A., Metin, C. O., Nguyen, Q. P., & Miranda, C. R. (2012). Hydrocarbon adsorption on carbonate mineral surfaces: a first-principles study with van der Waals interactions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(46), 24538-24548.
- [40] Sánchez, V. M., & Miranda, C. R. (2014). Modeling acid oil component interactions with carbonate reservoirs: a first-principles view on low salinity recovery mechanisms. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(33), 19180-19187.
- [41] Sakuma, H., Andersson, M. P., Bechgaard, K., & Stipp, S. L. S. (2014). Surface tension alteration on calcite, induced by ion substitution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(6), 3078-3087.

-
- [42] Vasquez, G., Morschbacher, M., Ruthner, M., Silva, Y., Carmo, I., Ferreira, J., ... & Justen, J. (2019, September). Petrogeophysics of the Brazilian pre-salt rocks. In SEG International Exposition and Annual Meeting (p. D023S021R006). SEG.
- [43] Bernardinelli, O. D., Zornio, B. F., Duarte, L. G., de Almeida, J. M., Vilela, V. A., Palma-Filho, N. B., ... & Sabadini, E. (2021). Mechanism for enhanced oil recovery from carbonate reservoirs by adding copper ions to seawater. *Fuel*, 305, 121605.
- [44] Al-Anssari, S., Arif, M., Wang, S., Barifcani, A., Lebedev, M., & Iglauer, S. (2018). Wettability of nanofluid-modified oil-wet calcite at reservoir conditions. *Fuel*, 211, 405-414.
- [45] Khusainova, A., Nielsen, S. M., Pedersen, H. H., Woodley, J. M., & Shapiro, A. (2015). Study of wettability of calcite surfaces using oil-brine-enzyme systems for enhanced oil recovery applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 127, 53-64.
- [46] Dordzie, G., & Dejam, M. (2021). Enhanced oil recovery from fractured carbonate reservoirs using nanoparticles with low salinity water and surfactant: A review on experimental and simulation studies. *Advances in Colloid and Interface Science*, 293, 102449.
- [47] Panchal, H., Patel, H., Patel, J., & Shah, M. (2021). A systematic review on nanotechnology in enhanced oil recovery. *Petroleum Research*, 6(3), 204-212.
- [48] Pedroni, L. G. (2017). Experimental study of mobility control by foams: potential of a FAWAG process in pre-salt reservoir conditions (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- [49] Firozjahi, A. M., & Saghafi, H. R. (2020). Review on chemical enhanced oil recovery using polymer flooding: Fundamentals, experimental and numerical simulation. *Petroleum*, 6(2), 115-122.
- [50] Qu, M., Liang, T., Hou, J., Liu, Z., Yang, E., & Liu, X. (2022). Laboratory study and field application of amphiphilic molybdenum disulfide nanosheets for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 208, 109695.
- [51] Beallessio, B. A., Alonso, N. A. B., Mendes, N. J., Sande, A. V., & Hascakir, B. (2021). A review of enhanced oil recovery (EOR) methods applied in Kazakhstan. *Petroleum*, 7(1), 1-9.
- [52] Burrows, L. C., Haeri, F., Cvetic, P., Sanguinito, S., Shi, F., Tapriyal, D., ... & Enick, R. M. (2020). A literature review of CO₂, natural gas, and water-based fluids for enhanced oil recovery in unconventional reservoirs. *Energy & Fuels*, 34(5), 5331-5380.
- [53] Jia, B., Tsau, J. S., & Barati, R. (2019). A review of the current progress of CO₂ injection EOR and carbon storage in shale oil reservoirs. *Fuel*, 236, 404-427.
- [54] do Vale, T. O., de Magalhães, R. S., de Almeida, P. F., Matos, J. B. T. L., & Chinalia, F. A. (2020). The impact of alkyl polyglycoside surfactant on oil yields and its potential effect on the biogenic souring during enhanced oil recovery (EOR). *Fuel*, 280, 118512.
- [55] Pan, F., Zhang, Z., Zhang, X., & Davarpanah, A. (2020). Impact of anionic and cationic surfactants interfacial tension on the oil recovery enhancement. *Powder Technology*, 373, 93-98.
- [56] Aljuboori, F. A., Lee, J. H., Elraies, K. A., & Stephen, K. D. (2019). Gravity drainage mechanism in naturally fractured carbonate reservoirs; review and application. *Energies*, 12(19), 3699.

-
- [57] Bourbiaux, B. (2010). Fractured reservoir simulation: a challenging and rewarding issue. *Oil & Gas Science and Technology–Revue de l’Institut Français du Pétrole*, 65(2), 227-238.
- [58] Zou, Z., Habraken, W. J., Matveeva, G., Jensen, A. C., Bertinetti, L., Hood, M. A., ... & Fratzl, P. (2019). A hydrated crystalline calcium carbonate phase: Calcium carbonate hemihydrate. *Science*, 363(6425), 396-400.
- [59] Mehraban, M. F., Rostami, P., Afzali, S., Ahmadi, Z., Sharifi, M., & Ayatollahi, S. (2020). Brine composition effect on the oil recovery in carbonate oil reservoirs: A comprehensive experimental and CFD simulation study. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 107149
- [60] Kargarpour, M. A. (2020). Carbonate reservoir characterization: an integrated approach. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10(7), 2655-2667.
- [61] Strand, S., Standnes, D. C., & Austad, T. (2003). Spontaneous Imbibition of Aqueous Surfactant Solutions into Neutral to Oil-Wet Carbonate Cores: Effects of Brine Salinity and Composition. *Energy and Fuels*, 17(5), 1133–1144.
- [62] Xie, D., Yao, S., Cao, J., Hu, W., & Qin, Y. (2020). Origin of calcite cements and their impact on reservoir heterogeneity in the Triassic Yanchang Formation, Ordos Basin, China: A combined petrological and geochemical study. *Marine and Petroleum Geology*, 117, 104376.
- [63] Taylor, T. R., Giles, M. R., Hathon, L. A., Diggs, T. N., Braunsdorf, N. R., Birbiglia, G. V., ... & Espejo, I. S. (2010). Sandstone diagenesis and reservoir quality prediction: Models, myths, and reality. *AAPG bulletin*, 94(8), 1093-1132.
- [64] Liu, Y., Hu, W., Cao, J., Wang, X., Zhu, F., Tang, Q., & Gao, W. (2019). Fluid–rock interaction and its effects on the Upper Triassic tight sandstones in the Sichuan Basin, China: insights from petrographic and geochemical study of carbonate cements. *Sedimentary Geology*, 383, 121-135.
- [65] Liu, Y., Hu, W., Cao, J., Wang, X., Tang, Q., Wu, H., & Kang, X. (2018). Diagenetic constraints on the heterogeneity of tight sandstone reservoirs: A case study on the Upper Triassic Xujiahe Formation in the Sichuan Basin, southwest China. *Marine and Petroleum Geology*, 92, 650-669.
- [66] Cui, Y., Jones, S. J., Saville, C., Stricker, S., Wang, G., Tang, L., ... & Chen, J. (2017). The role played by carbonate cementation in controlling reservoir quality of the Triassic Skagerrak Formation, Norway. *Marine and Petroleum Geology*, 85, 316-331.
- [67] Skinner, A. J., LaFemina, J. P., & Jansen, H. J. (1994). Structure and bonding of calcite: a theoretical study. *American Mineralogist*, 79(3-4), 205-214.
- [68] Reeder, R. J. (1983). Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates. *Reviews in Mineralogy*, 11, 1-47
- [69] Thackeray, D. J., & Siders, P. D. (1998). Molecular-orbital and empirical-potential descriptions of CaCO₃. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94(18), 2653-2661.
- [70] Loreto, J. M., Annese, E., Lima, L. S., Sinimbu, L. I., Freitas, R., Felix, G., ... & Stavale, F. (2024). The effect of low salinity water on wettability alteration of oil-wet calcite surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 700, 134725.

-
- [71] Lardge, J. S., Duffy, D. M., & Gillan, M. J. (2009). Investigation of the interaction of water with the calcite (10.4) surface using ab initio simulation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(17), 7207-7212.
- [72] Bohr, J., Wogelius, R. A., Morris, P. M., & Stipp, S. L. (2010). Thickness and structure of the water film deposited from vapour on calcite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(21), 5985-5999.
- [73] Okhrimenko, D. V., Dalby, K. N., Skovbjerg, L. L., Bovet, N., Christensen, J. H., & Stipp, S. L. S. (2014). The surface reactivity of chalk (biogenic calcite) with hydrophilic and hydrophobic functional groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 128, 212-224.
- [74] Zhao, M., Li, S., Wang, M., Guan, X., & Zhao, R. (2023). Adsorption of water and formic acid molecules on the (104) surface of calcite: A theoretical study by DFT-D3. *New Journal of Chemistry*, 47(18), 8737-8743.
- [75] Okhrimenko, D. V., Nissenbaum, J., Andersson, M. P., Olsson, M. H. M., & Stipp, S. L. S. (2013). Energies of the adsorption of functional groups to calcium carbonate polymorphs: the importance of –OH and –COOH groups. *Langmuir*, 29(35), 11062-11073.
- [76] Ye, S., Feng, P., & Liu, J. (2021). Topographic Analysis of Calcite (104) Cleavage Surface Dissolution in Ethanol–Water Solutions. *Minerals*, 11(4), 376.
- [77] Aschauer, U., Spagnoli, D., Bowen, P., & Parker, S. C. (2010). Growth modification of seeded calcite using carboxylic acids: Atomistic simulations. *Journal of colloid and interface science*, 346(1), 226-231.
- [78] Yang, M., Mark Rodger, P., Harding, J. H., & Stipp, S. L. S. (2009). Molecular dynamics simulations of peptides on calcite surface. *Molecular Simulation*, 35(7), 547-553.
- [79] Freeman, C. L., Harding, J. H., Quigley, D., & Rodger, P. M. (2011). Simulations of ovocleidin-17 binding to calcite surfaces and its implications for eggshell formation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(16), 8175-8183.
- [80] Carteret, C., De La Pierre, M., Dossot, M., Pascale, F., Erba, A., & Dovesi, R. (2013). The vibrational spectrum of CaCO₃ aragonite: A combined experimental and quantum-mechanical investigation. *The Journal of chemical physics*, 138(1).
- [81] Costa, S. N., Freire, V. N., Caetano, E. W., Maia Jr, F. F., Barboza, C. A., Fulco, U. L., & Albuquerque, E. L. (2016). DFT calculations with van der Waals interactions of hydrated calcium carbonate crystals CaCO₃·(H₂O, 6H₂O): structural, electronic, optical, and vibrational properties. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(28), 5752-5765.
- [82] Prencipe, M., Pascale, F., Zicovich-Wilson, C. M., Saunders, V. R., Orlando, R., & Dovesi, R. (2004). The vibrational spectrum of calcite (CaCO₃): an ab initio quantum-mechanical calculation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 31, 559-564.
- [83] Tetteh, J. T., Rankey, E., & Barati, R. (2017, October). Low salinity waterflooding effect: Crude oil/brine interactions as a recovery mechanism in carbonate rocks. In *Offshore Technology Conference Brasil* (p. D031S019R002). OTC.
- [84] Mokhtari, R., Ayatollahi, S., & Fatemi, M. (2019). Experimental investigation of the influence of fluid-fluid interactions on oil recovery during low salinity water flooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 182, 106194.
- [85] Tetteh, J. T., Veisi, M., Brady, P. V., & Barati Ghahfarokhi, R. (2020). Surface reactivity analysis of the crude oil–brine–limestone interface for a comprehensive

understanding of the low-salinity waterflooding mechanism. *Energy & Fuels*, 34(3), 2739-2756.

[86] Zaeri, M. R., Hashemi, R., Shahverdi, H., & Sadeghi, M. (2018). Enhanced oil recovery from carbonate reservoirs by spontaneous imbibition of low salinity water. *Petroleum Science*, 15, 564-576.

[87] Darvish Sarvestani, A., Ayatollahi, S., & Bahari Moghaddam, M. (2019). Smart water flooding performance in carbonate reservoirs: an experimental approach for tertiary oil recovery. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 9, 2643-2657.

[88] Reiter, P. K. (1961). A water-sensitive sandstone flood using low salinity water (Doctoral dissertation, University of Oklahoma).

[89] Zhang, Y., Xie, X., & Morrow, N. R. (2007, November). Waterflood performance by injection of brine with different salinity for reservoir cores. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition?* (pp. SPE-109849). SPE.

[90] Bernard, G. G. (1967, October). Effect of floodwater salinity on recovery of oil from cores containing clays. In *SPE Western Regional Meeting* (pp. SPE-1725). Spe.

[91] Jadhunandan, P. P., & Morrow, N. R. (1995). Effect of wettability on waterflood recovery for crude-oil/brine/rock systems. *SPE reservoir engineering*, 10(01), 40-46.

[92] Yildiz, H. O., Valat, M., & Morrow, N. R. (1999). Effect of brine composition on wettability and oil recovery of a Prudhoe Bay crude oil. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 38(01).

[93] Tang, G. Q., & Morrow, N. R. (1999). Influence of brine composition and fines migration on crude oil/brine/rock interactions and oil recovery. *Journal of petroleum science and engineering*, 24(2-4), 99-111.

[94] Webb, K. J., Black, C. A., & Al-Ajeel, H. (2004, April). Low salinity oil recovery–log-inject-log. In *SPE Improved Oil Recovery Conference?* (pp. SPE-89379). SPE.

[95] McGuire, P. L., Chatham, J. R., Paskvan, F. K., Sommer, D. M., & Carini, F. H. (2005, March). Low salinity oil recovery: An exciting new EOR opportunity for Alaska's North Slope. In *SPE western regional meeting* (pp. SPE-93903). SPE.

[96] Austad, T., Strand, S., Høgenesen, E.J., & Zhang, P. Seawater as IOR Fluid in Fractured Chalk. In: *SPE International Symposium on Oil Field Chemistry*, January 2005, Woodlands, Texas.

[97] Hallenbeck, L. D., Sylte, J. E., Ebbs, D. J., & Thomas, L. K. (1991). Implementation of the Ekofisk field waterflood. *SPE Formation Evaluation*, 6(03), 284-290.

[98] Gbadamosi, A., Patil, S., Al Shehri, D., Kamal, M. S., Hussain, S. S., Al-Shalabi, E. W., & Hassan, A. M. (2022). Recent advances on the application of low salinity waterflooding and chemical enhanced oil recovery. *Energy Reports*, 8, 9969-9996.

[99] Mahani, H., Keya, A. L., Berg, S., & Nasralla, R. (2017). Electrokinetics of carbonate/brine interface in low-salinity waterflooding: Effect of brine salinity, composition, rock type, and pH on ζ -potential and a surface-complexation model. *Spe Journal*, 22(01), 53-68.

[100] Al Harrasi, A., Al-maamari, R. S., & Masalmeh, S. K. (2012, January). Laboratory investigation of low salinity waterflooding for carbonate reservoirs.

In Abu Dhabi international petroleum conference and exhibition. Society of Petroleum Engineers.

[101] Qiao, C., Johns, R., & Li, L. (2016). Modeling low-salinity waterflooding in chalk and limestone reservoirs. *Energy & Fuels*, 30(2), 884-895.

[102] Bartels, W. B., Mahani, H., Berg, S., & Hassanizadeh, S. M. (2019). Literature review of low salinity waterflooding from a length and time scale perspective. *Fuel*, 236, 338-353.

[103] Honarvar, B., Rahimi, A., Safari, M., Khajehahmadi, S., & Karimi, M. (2020). Smart water effects on a crude oil-brine-carbonate rock (CBR) system: Further suggestions on mechanisms and conditions. *Journal of Molecular Liquids*, 299, 112173.

[104] Shariatpanahi, S. F., Strand, S., & Austad, T. (2011). Initial wetting properties of carbonate oil reservoirs: effect of the temperature and presence of sulfate in formation water. *Energy & fuels*, 25(7), 3021-3028.

[105] Yousef, A. A., Al-Saleh, S., & Al-Jawfi, M. (2012, April). Improved/enhanced oil recovery from carbonate reservoirs by tuning injection water salinity and ionic content. In SPE Improved Oil Recovery Conference? (pp. SPE-154076). SPE.

[106] Zhang, P., Tweheyo, M. T., & Austad, T. (2007). Wettability alteration and improved oil recovery by spontaneous imbibition of seawater into chalk: Impact of the potential determining ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , and SO_4^{2-} . *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301(1-3), 199-208.

[107] Yousef, A. A., Al-Saleh, S., Al-Kaabi, A., & Al-Jawfi, M. (2010, October). Laboratory investigation of novel oil recovery method for carbonate reservoirs. In Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference. OnePetro.

[108] Nasralla, R. A., Sergienko, E., Masalmeh, S. K., van der Linde, H. A., Brussee, N. J., Mahani, H., ... & Al-Qarshubi, I. S. (2016). Potential of low-salinity waterflood to improve oil recovery in carbonates: Demonstrating the effect by qualitative coreflood. *Spe Journal*, 21(05), 1643-1654.

[109] Safavi, M. S., Masihi, M., Safekordi, A. A., Ayatollahi, S., & Sadeghnejad, S. (2020). Investigation of rock and fluid interactions during engineered water flooding in dolomite reservoir rocks. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-19.

[110] ShamsiJazeyi, H., Miller, C. A., Wong, M. S., Tour, J. M., & Verduzco, R. (2014). Polymer-coated nanoparticles for enhanced oil recovery. *Journal of applied polymer science*, 131(15).

[111] Nazari Moghaddam, R., Bahramian, A., Fakhroueian, Z., Karimi, A., & Arya, S. (2015). Comparative study of using nanoparticles for enhanced oil recovery: wettability alteration of carbonate rocks. *Energy & Fuels*, 29(4), 2111-2119.

[112] Xu, Z. X., Li, S. Y., Li, B. F., Chen, D. Q., Liu, Z. Y., & Li, Z. M. (2020). A review of development methods and EOR technologies for carbonate reservoirs. *Petroleum Science*, 17, 990-1013.

[113] Zekri, A., & Al-Arabai, Z. (2015). An Experimental Investigation of Low Salinity Oil Recovery in Carbonate and Sandstone Formation. *International Journal of Petroleum and Petrochemical Engineering*, 1, 1-11.

-
- [114] Austad, T., Shariatpanahi, S. F., Strand, S., Aksulu, H., & Puntervold, T. (2015). Low salinity EOR effects in limestone reservoir cores containing anhydrite: a discussion of the chemical mechanism. *Energy & Fuels*, 29(11), 6903-6911.
- [115] Rezvani, M., & Lashkarbolooki, M. (2022). Activation of carbonated brine with surfactants and sulfate anion for enhanced oil recovery processes. *Fuel*, 329, 125352.
- [116] RezaeiDoust, A., Puntervold, T., & Austad, T. (2011). Chemical verification of the EOR mechanism by using low saline/smart water in sandstone. *Energy & Fuels*, 25(5), 2151-2162.
- [117] Fogden, A., & Lebedeva, E. V. (2012). Changes in Wettability State Due to Waterfloodin. *Petrophysics*, 53(06), 420-429.
- [118] Burgos, W. D.; Pisutpaisal, N.; Mazzarese, M. C.; Corvo, J. *Environ. Eng. Sci.* 2002, 19 (2) 59– 68
- [119] Sandengen, K.; Tweheyo, M. T.; Raphaug, M.; Kjølhamar, A.; Crescente, C.; Kippe, V. Experimental evidence of low salinity water flooding producing wetter oil behavior. *Proceedings of the International Symposium of the Society of Core Analysts*; Austin, TX, Sept 18–21, 2011.
- [120] Romanuka, J.; Hofman, J. P.; Ligthelm, D. J.; Suijkerbuijk, B. M. J. M.; Marcelis, A. H. M.; Oedai, S.; Brussee, N. J.; van der Linde, H. A.; Aksulu, H.; Austad, T. (2012) 33 EOR in carbonates. *Proceedings of the 18th SPE Improved Oil Recovery Sympsiu*m; Tulsa, OK, April 14–18; SPE 153869.
- [121] Zahid, A.; Shapiro, A.; Stenby, E. H.; Yan, W. (2012) Managing injected water composition to improve oil recovery: A case study of North Sea chalk reservoirs. *Energy Fuels*, 26, 3407–3415.
- [122] Fathi, S. J., Austad, T., Strand, S., & Puntervold, T. (2010). Wettability alteration in carbonates: The effect of water-soluble carboxylic acids in crude oil. *Energy & fuels*, 24(5), 2974-2979.
- [123] Yousef, A. A., Liu, J. S., Blanchard, G. W., Al-Saleh, S., Al-Zahrani, T., Al-Zahrani, R. M., ... & Al-Mulhim, N. (2012, January). Smart waterflooding: industry. In *SPE annual technical conference and exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
- [124] Lager, A., Webb, K. J., Black, C. J. J., Singleton, M., & Sorbie, K. S. (2008). Low salinity oil recovery-an experimental investigation1. *Petrophysics-The SPWLA Journal of Formation Evaluation and Reservoir Description*, 49(01).
- [125] RezaeiDoust, A., Puntervold, T., Strand, S., & Austad, T. (2009). Smart water as wettability modifier in carbonate and sandstone: A discussion of similarities/differences in the chemical mechanisms. *Energy & fuels*, 23(9), 4479-4485.
- [126] Al-Shalabi, E. W., & Sepehrnoori, K. (2016). A comprehensive review of low salinity/engineered water injections and their applications in sandstone and carbonate rocks. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 139, 137-161.
- [127] Noorizadeh Bajgirani, S. S., & Saeedi Dehaghani, A. H. (2023). Experimental investigation of wettability alteration, IFT reduction, and injection schemes during surfactant/smart water flooding for EOR application. *Scientific Reports*, 13(1), 11362.
- [128] Norouzpour, M., Azdarpour, A., Nabipour, M., Santos, R. M., Manshad, A. K., Iglauer, S., ... & Keshavarz, A. (2023). Red beet plant as a novel source of

natural surfactant combined with ‘Smart Water’ for EOR purposes in carbonate reservoirs. *Journal of Molecular Liquids*, 370, 121051.

[129] Nasab, A. E., & Amiri, H. A. (2021, October). Simulation of smart water flooding in a fractured carbonate reservoir for enhanced oil recovery. In 82nd EAGE Annual Conference & Exhibition (Vol. 2021, No. 1, pp. 1-5). European Association of Geoscientists & Engineers.

[130] Al-Dulaimi, A. S. F. (2018). Enhanced Oil Recovery by Smart Water Injection in Sandstone Reservoirs (Malaysian Crude Oil).

[131] Katende, A., & Sagala, F. (2019). A critical review of low salinity water flooding: Mechanism, laboratory and field application. *Journal of Molecular Liquids*, 278, 627-649.

[132] Zhang, P., Tweheyo, M. T., & Austad, T. (2006). Wettability alteration and improved oil recovery in chalk: The effect of calcium in the presence of sulfate. *Energy & fuels*, 20(5), 2056-2062.

[133] Shehata, A. M., Alotaibi, M. B., & Nasr-El-Din, H. A. (2014). Waterflooding in carbonate reservoirs: Does the salinity matter?. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 17(03), 304-313.

[134] Mahmoudvand, M., Javadi, A., & Pourafshary, P. (2019). Brine ions impacts on water-oil dynamic interfacial properties considering asphaltene and maltene constituents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 579, 123665.

[135] Purswani, P., & Karpyn, Z. T. (2019). Laboratory investigation of chemical mechanisms driving oil recovery from oil-wet carbonate rocks. *Fuel*, 235, 406-415.

[136] Wang, J., Song, H., & Wang, Y. (2020). Investigation on the micro-flow mechanism of enhanced oil recovery by low-salinity water flooding in carbonate reservoir. *Fuel*, 266.

[137] Chandrasekhar, S., Sharma, H., & Mohanty, K. K. (2016, September). Wettability alteration with brine composition in high temperature carbonate rocks. In SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers.

[138] Aitani, A. M. (2004). Oil refining and products. *Encyclopedia of energy*, 4, 715-729.

[139] CAS 8042-47-5 | Sigma-Aldrich. (2016). [Sigmaaldrich.com](https://www.sigmaaldrich.com).

[140] Gorai, K. K., Shastri, A., Singh, P. J., & Jha, S. N. (2019). Experimental and theoretical studies on the absorption spectra of n-dodecane in the IR and VUV regions. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 236, 106582.

[141] Shabanian, M., Hajibeygi, M., & Raeisi, A. (2020). FTIR characterization of layered double hydroxides and modified layered double hydroxides. In *Layered double hydroxide polymer nanocomposites* (pp. 77-101). Woodhead Publishing.

[142] Yurdakal, S., Garlisi, C., Özcan, L., Bellardita, M., & Palmisano, G. (2019). (Photo) catalyst characterization techniques: adsorption isotherms and BET, SEM, FTIR, UV–Vis, photoluminescence, and electrochemical characterizations. In *Heterogeneous photocatalysis* (pp. 87-152). Elsevier.

[143] Madey, T. E., & Yates Jr, J. T. (Eds.). (2013). *Vibrational spectroscopy of molecules on surfaces* (Vol. 1). Springer Science & Business Media.

[144] Johnston, C. T., & Aochi, Y. O. (1996). Fourier transform infrared and Raman spectroscopy. *Methods of Soil Analysis: Part 3 Chemical Methods*, 5, 269-321.

-
- [145] Leite, D. D. O., & Prado, R. J. (2012). Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 34.
- [146] Khan, S. A., Khan, S. B., Khan, L. U., Farooq, A., Akhtar, K., & Asiri, A. M. (2018). Fourier transform infrared spectroscopy: fundamentals and application in functional groups and nanomaterials characterization. *Handbook of materials characterization*, 317-344.
- [147] Tibola, C. S., de Medeiros, E. P., Simeone, M. L. F., & de OLIVEIRA, M. A. (2018). Espectroscopia no infravermelho próximo para avaliar indicadores de qualidade tecnológica e contaminantes em grãos.
- [148] Stuart, B. H. (2004). *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [149] Wong, L. W., Mak, S. H., Goh, B. H., & Lee, W. L. (2022). The convergence of FTIR and EVs: Emergence strategy for non-invasive cancer markers discovery. *Diagnostics*, 13(1), 22.
- [150] Rossignolo, J. A., & Sobral, P. J. do A. Espectroscopia no infravermelho. Universidade de São Paulo, Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/7448713/mod_resource/content/1/FTIR_ZEM5001_2021.pdf. Acesso em 13 de junho de 2024.
- [151] Mirabella, F. M. (2020). *Internal reflection spectroscopy: theory and applications*. CRC Press.
- [152] Adigüzel, Y. (2008). ATR-FTIR spectroscopy of membrane-bound Ras protein (Doctoral dissertation, Bochum, Univ., Diss., 2008).
- [153] Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC press.
- [154] Baker, M. J., Trevisan, J., Bassan, P., Bhargava, R., Butler, H. J., Dorling, K. M., ... & Martin, F. L. (2014). Using Fourier transform IR spectroscopy to analyze biological materials. *Nature protocols*, 9(8), 1771-1791.
- [155] Mettler Toledo. Attenuated total reflectance (ATR) - FTIR spectroscopy. Mettler Toledo. https://www.mt.com/br/pt/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy/attenuated-total-reflectance-atr.html. Acesso em 10 de junho de 2024.
- [156] Götz, A., Nikzad-Langerodi, R., Staedler, Y., Bellaire, A., & Saukel, J. (2020). Apparent penetration depth in attenuated total reflection Fourier-transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy of *Allium cepa* L. epidermis and cuticle. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 224, 117460.
- [157] Rahman, S. K., Rahma, A., Syauqiah, I., & Elma, M. (2020). Functionalization of hybrid organosilica based membranes for water desalination—Preparation using Ethyl Silicate 40 and P123. *Materials Today: Proceedings*, 31, 60-64.
- [158] Ortuso, R. D., Ricardi, N., Bürgi, T., Wesolowski, T. A., & Sugihara, K. (2019). The deconvolution analysis of ATR-FTIR spectra of diacetylene during UV exposure. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 219, 23-32.
- [159] Wojdyr, M. (2010). Fityk: a general-purpose peak fitting program. *Journal of applied crystallography*, 43(5), 1126-1128.

-
- [160] Asemani, M., & Rabbani, A. R. (2020). Detailed FTIR spectroscopy characterization of crude oil extracted asphaltenes: Curve resolve of overlapping bands. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 185, 106618.
- [161] Ibarra, J., Munoz, E., & Moliner, R. (1996). FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process. *Organic geochemistry*, 24(6-7), 725-735.
- [162] Li, K., Khanna, R., Zhang, J., Barati, M., Liu, Z., Xu, T., ... & Sahajwalla, V. (2015). Comprehensive investigation of various structural features of bituminous coals using advanced analytical techniques. *Energy & fuels*, 29(11), 7178-7189.
- [163] Wang, Q., Hua, Z., & Guan, J. (2019). Structure of Wangqing oil shale and mechanism of carbon monoxide release during its pyrolysis. *Energy Science & Engineering*, 7(6), 2398-2409.
- [164] Brubach, J. B., Mermet, A., Filabozzi, A., Gerschel, A., & Roy, P. (2005). Signatures of the hydrogen bonding in the infrared bands of water. *The Journal of chemical physics*, 122(18).
- [165] Boissiere, C., Brubach, J. B., Mermet, A., De Marzi, G., Bourgaux, C., Prouzet, E., & Roy, P. (2002). Water confined in lamellar structures of AOT surfactants: an infrared investigation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(5), 1032-1035.
- [166] Laurson, P., Raudsepp, P., Kaldmäe, H., Kikas, A., & Mäeorg, U. (2020). The deconvolution of FTIR-ATR spectra to five Gaussians for detection of small changes in plant–water clusters. *AIP Advances*, 10(8).
- [167] Hofko, B., Alavi, M. Z., Grothe, H., Jones, D., & Harvey, J. (2017). Repeatability and sensitivity of FTIR ATR spectral analysis methods for bituminous binders. *Materials and Structures*, 50, 1-15.
- [168] Mojet, B. L., Ebbesen, S. D., & Lefferts, L. (2010). Light at the interface: the potential of attenuated total reflection infrared spectroscopy for understanding heterogeneous catalysis in water. *Chemical Society Reviews*, 39(12), 4643-4655.
- [169] Vasylieva, A., Doroshenko, I., Vaskivskyi, Y., Chernolevska, Y., & Pogorelov, V. (2018). FTIR study of condensed water structure. *Journal of Molecular Structure*, 1167, 232-238.
- [170] Wang, H., Grant, D. J., Burns, P. C., & Na, C. (2015). Infrared Signature of the Cation– π Interaction between Calcite and Aromatic Hydrocarbons. *Langmuir*, 31(21), 5820-5826.
- [171] De Ninno, A., & De Francesco, M. (2020). An equation for the isosbestic point wavelength in aqueous solutions of electrolytes. *Journal of Molecular Structure*, 1200, 127125.
- [172] Dong, L., Jiao, F., Qin, W., & Liu, W. (2019). Selective flotation of scheelite from calcite using xanthan gum as depressant. *Minerals Engineering*, 138, 14-23.
- [173] Cui, Y., Jiao, F., Wei, Q., Wang, X., & Dong, L. (2020). Flotation separation of fluorite from calcite using sulfonated lignite as depressant. *Separation and Purification Technology*, 242, 116698.
- [174] Hill, I. R., & Levin, I. W. (1979). Vibrational spectra and carbon–hydrogen stretching mode assignments for a series of n-alkyl carboxylic acids. *The Journal of Chemical Physics*, 70(2), 842-851.
- [175] Roy, d., das, n. M., & gupta, p. (2012). Study of cadmium arachidate multilayers deposited by langmuir-blodgett technique. *Materials science and engineering (ijmmse)*, 2(3), 1-10.

-
- [176] Solomons, T. G., & Fryhle, C. B. (1999). *Química orgânica* (No. QD251. 2. S64 1979.). Limusa.
- [177] Habas-Ulloa, A., d'Almeida, J. R. M., & Habas, J. P. (2010). Evaluation of the effect caused by a paraffinic oil on the physicochemical behavior of high-density polyethylene pipes. *Polímeros*, 20, 331-338.
- [178] National Institute of Standards and Technology | NIST. (2023, November 2). NIST. <https://www.nist.gov/>
- [179] Grdadolnik, J. (2002). ATR-FTIR spectroscopy: Its advantage and limitations. *Acta Chimica Slovenica*, 49(3), 631-642.
- [180] Beasley, M. M., Bartelink, E. J., Taylor, L., & Miller, R. M. (2014). Comparison of transmission FTIR, ATR, and DRIFT spectra: implications for assessment of bone bioapatite diagenesis. *Journal of Archaeological Science*, 46, 16-22.
- [181] Stipp, S. L. S., Eggleston, C. M., & Nielsen, B. S. (1994). Calcite surface structure observed at microtopographic and molecular scales with atomic force microscopy (AFM). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(14), 3023-3033.
- [182] Sand, K. K., Yang, M., Makovicky, E., Cooke, D. J., Hassenkam, T., Bechgaard, K., & Stipp, S. L. S. (2010). Binding of ethanol on calcite: The role of the OH bond and its relevance to biomineralization. *Langmuir*, 26(19), 15239-15247.
- [183] Loftus, E., Rogers, K., & Lee-Thorp, J. (2015). A simple method to establish calcite: aragonite ratios in archaeological mollusc shells. *Journal of Quaternary Science*, 30(8), 731-735.
- [184] Li, L., Yang, Y., Lv, Y., Yin, P., & Lei, T. (2020). Porous calcite CaCO₃ microspheres: Preparation, characterization and release behavior as doxorubicin carrier. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 186, 110720.
- [185] Rodriguez-Blanco, J. D., Shaw, S., & Benning, L. G. (2011). The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite. *Nanoscale*, 3(1), 265-271.
- [186] Sow, P. Y. (2016). IR-Spectroscopic Investigations of the Kinetics of Calcium Carbonate Precipitation.
- [187] Lei, Z., Sun, S., & Wu, P. (2017). Ultrafast, scale-up synthesis of pure and stable amorphous carbonate mineral nanoparticles. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(6), 4499-4504.
- [188] Ataman, E., Andersson, M. P., Ceccato, M., Bovet, N., & Stipp, S. L. S. (2016). Functional group adsorption on calcite: I. Oxygen containing and nonpolar organic molecules. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(30), 16586-16596.
- [189] Hao, J., Feilberg, K. L., & Shapiro, A. (2020). Kinetics of Calcite Dissolution and Ca-Mg Ion Exchange on the Surfaces of North Sea Chalk Powders. *ACS omega*, 5(28), 17506-17520.
- [190] Wang, J., Kong, Y., Liu, F., Shou, D., Tao, Y., & Qin, Y. (2018). Construction of pH-responsive drug delivery platform with calcium carbonate microspheres induced by chitosan gels. *Ceramics International*, 44(7), 7902-7907.
- [191] Reig, F. B., Adelantado, J. G., & Moreno, M. M. (2002). FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples. *Talanta*, 58(4), 811-821.

-
- [192] Stipp, S. L. S. (1999). Toward a conceptual model of the calcite surface: hydration, hydrolysis, and surface potential. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19-20), 3121-3131.
- [193] Stipp, S. L., & Hochella Jr, M. F. (1991). Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(6), 1723-1736.
- [194] S.L.S. Stipp, C.M. Eggleston, B.S. Nielsen, Calcite surface structure observed at microtopographic and molecular scales with atomic force microscopy (AFM), *Geochim. Et. Cosmochim. Acta* 58 (14) (1994) 3023–3033
- [195] Iorio, F. B., Liberatore, A. M., Koh, I. H., Otani, C., & Camilo, F. F. (2016). Ozonated mineral oil: preparation, characterization and evaluation of the microbicidal activity. *Ozone: Science & Engineering*, 38(4), 253-260.
- [196] Isah, A., Mahmoud, M., Arif, M., Al Jawad, M., & Amao, A. O. (2023). Influence of surface cleaning on the wettability of calcite/oil/brine systems. *Fuel*, 351, 128908.
- [197] Alves, T. S., Santos, J. S., Fiorucci, A. R., & Arruda, G. J. (2019). A new simple electrochemical method for the determination of bisphenol a using bentonite as modifier. *Materials Science and Engineering: C*, 105, 110048.
- [198] Ellerbrock, R. H., & Gerke, H. H. (2021). FTIR spectral band shifts explained by OM–cation interactions. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 184(3), 388-397.
- [199] Hakim, S. S., Olsson, M. H. M., Sørensen, H. O., Bovet, N., Bohr, J., Feidenhans, R., & Stipp, S. L. S. (2017). Interactions of the calcite {10.4} surface with organic compounds: structure and behaviour at mineral–organic interfaces. *Scientific reports*, 7(1), 1-11.
- [200] Brown Jr, G. E., & Calas, G. (2012). Mineral-aqueous solution interfaces and their impact on the environment. *Geochemical Perspectives*, 1(4-5), 483-484.
- [201] Onori, G., & Santucci, A. (1993). IR investigations of water structure in Aerosol OT reverse micellar aggregates. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(20), 5430-5434.
- [202] Drenchev, N. L., Chakarova, K. K., Lagunov, O. V., Mihaylov, M. Y., Ivanova, E. Z., Strauss, I., & Hadjiivanov, K. I. (2020). In situ FTIR spectroscopy as a tool for investigation of gas/solid interaction: Water-enhanced CO₂ adsorption in UiO-66 metal-organic framework. *JoVE (Journal of Visualized Experiments)*, (156), e60285.
- [203] Walrafen, G. E. (1972). *Water: a comprehensive treatise*. by F. Franks, Plenum Press, New York, 1, 151.
- [204] Bharmoria, P., Gupta, H., Mohandas, V. P., Ghosh, P. K., & Kumar, A. (2012). Temperature invariance of NaCl solubility in water: Inferences from salt–water cluster behavior of NaCl, KCl, and NH₄Cl. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(38), 11712-11719.
- [205] Raiteri, P., Schuitemaker, A., & Gale, J. D. (2020). Ion pairing and multiple ion binding in calcium carbonate solutions based on a polarizable AMOEBA force field and ab initio molecular dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(17), 3568-3582.

-
- [206] Yang, Y., Min, Y., Lococo, J. & Jun, Y.-S. (2014) Effects of Al/Si ordering on feldspar dissolution: Part I. Crystallographic control on the stoichiometry of dissolution reaction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 126, 574–594.
- [207] Hsiao, Y. H., Wang, B., La Plante, E. C., Pignatelli, I., Krishnan, N. A., Le Pape, Y., ... & Sant, G. (2019). The effect of irradiation on the atomic structure and chemical durability of calcite and dolomite. *npj Materials Degradation*, 3(1), 1-9.
- [208] Khouzani, M. F., Chevrier, D. M., Güttlein, P., Hauser, K., Zhang, P., Hedin, N., & Gebauer, D. (2015). Disordered amorphous calcium carbonate from direct precipitation. *CrystEngComm*, 17(26), 4842-4849.
- [209] Tao, J. (2013). FTIR and Raman studies of structure and bonding in mineral and organic–mineral composites. *Methods in enzymology*, 532, 533-556.
- [210] Nickolov, Z. S., Ozcan, O., & Miller, J. D. (2003). FTIR analysis of water structure and its significance in the flotation of sodium carbonate and sodium bicarbonate salts. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 224(1-3), 231-239.
- [211] James, D. W. (1985). Spectroscopic Studies of Ion-Ion-Solvent Interaction in Solutions Containing Oxyanions. *Progress in inorganic chemistry*, 353-391.
- [212] Jiang, C. L., Zeng, W., Liu, F. S., Tang, B., & Liu, Q. J. (2019). First-principles analysis of vibrational modes of calcite, magnesite and dolomite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 131, 1-9.
- [213] Nayan, M. B., Jagadish, K., Abhilash, M. R., Namratha, K., & Srikantaswamy, S. (2019). Comparative Study on the Effects of Surface Area, Conduction Band and Valence Band Positions on the Photocatalytic Activity of ZnO-M x O y Heterostructures. *Journal of Water Resource and Protection*, 11(03), 357.
- [214] Mallakpour, S., & Khadem, E. (2017). Facile and cost-effective preparation of PVA/modified calcium carbonate nanocomposites via ultrasonic irradiation: application in adsorption of heavy metal and oxygen permeation property. *Ultrasonics sonochemistry*, 39, 430-438.
- [215] Jackson, P., Robinson, K., Puxty, G., & Attalla, M. (2009). In situ Fourier Transform-Infrared (FT-IR) analysis of carbon dioxide absorption and desorption in amine solutions. *Energy Procedia*, 1(1), 985-994.
- [216] Claesson, P. M., Wojas, N. A., Corkery, R., Dedinaite, A., Schoelkopf, J., & Tyrode, E. (2024). The dynamic nature of natural and fatty acid modified calcite surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*.
- [217] Al-Shirawi, M., Karimi, M., & Al-Maamari, R. S. (2021). Impact of carbonate surface mineralogy on wettability alteration using stearic acid. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 203, 108674.
- [218] Tajikmansori, A., Dehaghani, A. H. S., & Haghighi, M. (2022). Improving chemical composition of smart water by investigating performance of active cations for injection in carbonate Reservoirs: A mechanistic study. *Journal of Molecular Liquids*, 348, 118043.
- [219] Bonto, M., Eftekhari, A. A., & Nick, H. M. (2022). Adsorption of Carboxylates on Calcite: the Coupled Effect of Calcite–Brine and Brine–Oil Interactions. *Energy & Fuels*, 36(5), 2688-2700.
- [220] Wang, L., Asthagiri, D., & Chapman, W. (2019). Apolar Behavior of Hydrated Calcite (10 $\bar{1}$ 4) Surface Assists in Naphthenic Acid Adsorption.

-
- [221] Korrani, A. K., & Jerauld, G. R. (2019). Modeling wettability change in sandstones and carbonates using a surface-complexation-based method. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 174, 1093-1112.
- [222] Khurshid, I., Al-Shalabi, E. W., & Alameri, W. (2020). Influence of water composition on formation damage and related oil recovery in carbonates: A geochemical study. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 195, 107715.
- [223] Johannessen, A. M., & Spildo, K. (2013). Enhanced oil recovery (EOR) by combining surfactant with low salinity injection. *Energy & Fuels*, 27(10), 5738-5749.
- [224] Aufort, J., Schuitemaker, A., Green, R., Demichelis, R., Raiteri, P., & Gale, J. D. (2022). Determining the Adsorption Free Energies of Small Organic Molecules and Intrinsic Ions at the Terrace and Steps of Calcite. *Crystal Growth & Design*, 22(2), 1445-1458.
- [225] Jordanov, B., Tsankov, D., & Korte, E. H. (2003). Peculiarities in the stretching vibrations of the methylene groups. *Journal of molecular structure*, 651, 101-107.
- [226] Snyder, R. G., Strauss, H. L., & Elliger, C. A. (1982). Carbon-hydrogen stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 1. Long, disordered chains. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(26), 5145-5150.
- [227] Nikalje, G. C., Kumar, J., Nikam, T. D., & Suprasanna, P. (2019). FT-IR profiling reveals differential response of roots and leaves to salt stress in a halophyte *Sesuvium portulacastrum* (L.) L. *Biotechnology Reports*, 23, e00352.
- [228] Przybylska, N., Śliwińska-Bartkowiak, M., Kościński, M., Rotnicki, K., Bartkowiak, M., & Jurga, S. (2021). Confined effect of water solution of ciprofloxacin in carbon nanotubes studied by Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy methods. *Journal of Molecular Liquids*, 336, 115938.
- [229] Passauer, L. (2021). A case study on the thermal degradation of an acrylate-type polyurethane wood coating using thermogravimetry coupled with evolved gas analysis. *Progress in Organic Coatings*, 157, 106331.
- [230] Feltham, E. J., Almond, M. J., Marston, G., Wiltshire, K. S., & Goldberg, N. (2000). Reactions of hydroxyl radicals with alkenes in low-temperature matrices. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 56(13), 2589-2603.
- [231] Svatoš, A., & Attygalle, A. B. (1997). Characterization of Vinyl-Substituted, Carbon– Carbon Double Bonds by GC/FT-IR Analysis. *Analytical Chemistry*, 69(10), 1827-1836.
- [232] Osman, M. A., & Suter, U. W. (2002). Surface treatment of calcite with fatty acids: structure and properties of the organic monolayer. *Chemistry of materials*, 14(10), 4408-4415.
- [233] Liang, G. L., Noid, D. W., Sumpter, B. G., & Wunderlich, B. (1994). Gauche defects, positional disorder, dislocations, and slip planes in crystals of long methylene sequences. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(45), 11739-11744.
- [234] Papasergio, A. E., Ugolotti, G., Sassoni, E., & Lessio, M. (2023). Adsorption of water and organic solvents on the calcite $[101\bar{4}]$ surface: Implications for marble conservation treatments. *Applied Surface Science*, 616, 156438.
- [235] Ta, T. D., Tieu, A. K., Zhu, H., & Kosasih, B. (2015). Adsorption of normal-alkanes on Fe (110), FeO (110), and Fe₂O₃ (0001): Influence of iron oxide surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(23), 12999-13010.

-
- [236] da Silva Alvim, R., & Miranda, C. R. (2022). First-principles calculations of carboxylic acid adsorption on carbonate surfaces: Chain size and aqueous interface effects. *Applied Surface Science*, 592, 153216.
- [237] Pujari, S. P., Scheres, L., Marcelis, A. T., & Zuilhof, H. (2014). Covalent surface modification of oxide surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(25), 6322-6356.
- [238] Benesi, H. A., & Winkvist, B. H. C. (1979). Surface acidity of solid catalysts. *Advances in catalysis*, 27, 97-182.
- [239] Liu, J., Wani, O. B., Alhassan, S. M., & Pantelides, S. T. (2018). Wettability alteration and enhanced oil recovery induced by proximal adsorption of Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , and SO_4^{2-} ions on calcite. *Physical Review Applied*, 10(3), 034064.
- [240] Tang, C. J., Neves, A. J., Rino, L., & Fernandes, A. J. S. (2004). The 2828 cm^{-1} C–H related IR vibration in CVD diamond. *Diamond and related materials*, 13(4-8), 958-964.
- [241] Tabrizy, V. A., Hamouda, A. A., & Denoyel, R. (2011). Influence of magnesium and sulfate ions on wettability alteration of calcite, quartz, and kaolinite: surface energy analysis. *Energy & Fuels*, 25(4), 1667-1680.

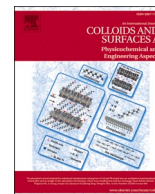
8. Apêndice

Este apêndice apresenta o primeiro artigo científico derivado dos resultados desta tese. Publicado na revista *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.



Contents lists available at ScienceDirect

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects

journal homepage: www.elsevier.com/locate/colsurfa

The effect of low salinity water on wettability alteration of oil-wet calcite surfaces

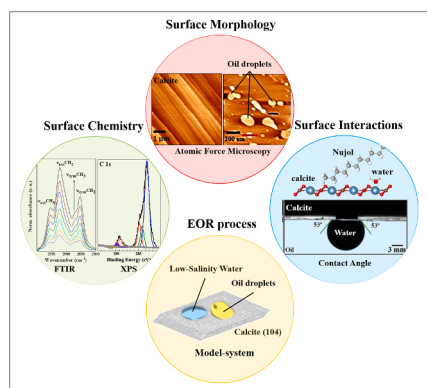
Jesana M. Loreto^{a,b}, Emilia Annese^a, Ludiane S. Lima^a, Lanna I.M. Sinimbu^a, Roberto Freitas^a,
Guilherme Felix^a, Lucas G. Pedroni^c, André S. Pimentel^b, Fernando Stavale^{a,*}

^a Brazilian Center for Research in Physics (CBPF), Rio de Janeiro, Brazil

^b Chemistry Department, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

^c Center "Leopoldo Américo Miguez de Mello" for Research and Development (CENPES), Petrobras S.A., Rio de Janeiro, Brazil

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Enhanced oil recovery
Low-salinity waterflooding
Wettability
Contact angle
Atomic force microscopy
X-ray photoelectron spectroscopy
Fourier transform infrared spectroscopy
Carbonate surface chemistry
Rock-fluid interaction

ABSTRACT

To shed light on the chemical and physical aspects of low-salinity (LS) water flooding to enhance oil recovery, we explored the impact of the brine salinity on the modifications of the oil-calcite interface using a multi-technique surface science approach based on FTIR, AFM, XPS, and Contact angle measurements. Our findings reveal that Nujol-model oil adsorbs on fresh-cleaved CaCO_3 (104) surface and initially forms a continuous film. Chemical and morphological surface characterizations were performed on oil-wet calcite, followed by their conditioning with formation (FW), demineralized (DW), and low salinity water (LS25, LS50, LS75, and LS100). The oil removal was quantified by semi-quantitative FTIR analysis and was found to vary from $\sim 20\%$ for FW up to $\sim 81\%$ for LS75 conditioning. In the investigated experimental conditions the fresh-cleaved calcite surface is most efficiently converted from oil-wet to water-wet when conditioned with LS75 brines. Significant surface wettability alterations were observed for LS 75 brines as contact angle measurements were found to reach a minimum contact angle of $\sim 18^\circ$. The changes in calcite wettability correspond to the formation of fragmented oil islands and calcite step bunches, the signature of surface dissolution, and changes in the oil-calcite chemical

* Corresponding author.

E-mail address: stavale@cbpf.br (F. Stavale).

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134725>

Received 18 December 2023; Received in revised form 1 June 2024; Accepted 3 July 2024

Available online 9 July 2024

0927-7757/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

interactions. A model for Nujol adsorption and its detachment from the calcite surface was proposed for oil removal, competitive mechanisms related to the brine chemical composition are discussed.

1. Introduction

The oil recovered from natural reservoirs through physical processes such as pressure gradient within the well amounts to around 25 % of its intrinsic stock. Such oil recovery yield could be more satisfactory for industrial applications, and thus, its enhancement has been pursued through different strategies, i.e., enhanced oil recovery (EOR) techniques [1]. They may use low-salinity (LS) water, highly alkaline solutions, cationic surfactants, or mixtures of polymeric compounds to improve the oil removal from porous rock surfaces [2,3]. These techniques aim to modify the mobility of oil trapped in the reservoir through porous rock and change its adhesion to a solid surface, i.e., its wettability [4].

Initially, the LS water injection method has been used for oil recovery from clay stone and recently applied to carbonaceous rocks, two of the main constituents of reservoir walls (more than 40 % of the known oil resources are stored in reservoirs containing calcites) [5–10]. In the latter case, the LS brine action on the oil-wet carbonaceous rock was investigated and explained according to different mechanisms, such as electric double layer expansion, calcite dissolution, ion exchange, fluid-fluid interaction, and surface tension reduction [11–20]. Among those, the ones effectively inducing wettability alteration during smart water flooding are mainly electrical double layer and multi-ion exchange, as inferred from a literature review [21]. The ionic exchange model describes how the injection of LS water in carbonate reservoirs promotes the interaction of the active ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , and SO_4^{2-}) with the rock. Initially, the sulfate ion acts as a catalyst for the mechanism, interacting with the calcite surface by lowering its surface potential and enabling the co-adsorption of metallic ions from the brine (Ca^{2+} and Mg^{2+}) and subsequently, the oil release from the surface after ions-oil interactions [22,23]. The lower the water salinity, the more significant is the effect on the double electrical layer due to the accumulation of charges on the surface [24].

The composition of the water and its salinity are relevant to the oil removal process, and the presence of active ions is fundamental to the effective action of LS water. Moreover, oil removal occurs with either deionized or formation waters. In the first case, the oil removal is through carbonate dissolution, which is known to typically take place during the early stages of brine injection and stops once equilibrium is reached. In equilibrium, the dissolution mechanism is unlikely to play a significant role, and other mechanisms are expected to be prevalent [25]. The optimal oil removal occurs for low salinity brines in agreement with the previous results [26–28], i.e. the identification of the ideal dilution point is essential to achieve maximum recovery, and this may vary with oil and rock composition [29]; therefore, the variation of salinity is one of the first parameters to be explored on a new model system. In addition, LS water may induce the dissolution of the carbonaceous rock surfaces and, therefore, favors further oil release initially trapped by them. Thus, for brine to be efficient in the oil recovery, its salinity should be lower than Formation water (FW), i.e., the one naturally existing in the rock before drilling. The LS flooding includes continuous processes at the solid-liquid [30–32] and liquid-liquid interfaces [33].

In this scenario, the oil composition (heterocyclic and linear groups), carbonaceous rock surface structure, and external conditions (pressure, temperature, and pH) impact oil recovery. To tackle EOR issues, recent laboratory studies focused on model systems for both the rock and the oil. Recently calcite surfaces (grinded powders or slices) were used to represent carbonaceous rock, one of the most stable of three polymorphs of calcium carbonate (CaCO_3) crystal structures [34]. Different organic compounds may act as a prototype component of the crude oil to explain

some specific behavior. Crude oil has a complex composition strongly related to its geological origin, and physicochemical behavior (e.g., viscosity) is highly dependent on the fraction of constituent aromatic as hydrocarbons and ions and microstructural organization. In most cases, carboxylic or fatty acid mixtures with an alkane or toluene and outcropping rocks are used as model oils [35–38].

Understanding how the oil adheres to the carbonaceous rock is the preliminary step for addressing the role of LS waters in its recovery. Some Density function theory (DFT) calculations suggested that hydrocarbons (aromatic and linear) prefer to adsorb on calcite and dolomite on the Ca site [39]. Other studies revealed that in the presence of the carboxyl group, the oil was strongly bound to the calcite surface, and no favorable oil desorption could be predicted without a water film layer in between it and the calcite. Therefore, from a theoretical point of view, both the oil functional group and the calcite terminating atoms contributed to the strength of oil adherence on the calcite surface, the latter being altered by LS water when calcite is wet [39–41].

In this work, we aimed to further simplify the complexity of LS induced oil recovery process by choosing mineral oil composed predominantly of saturated hydrocarbons in a medium carbon chain (Nujol), slices of monocrystalline calcite, and LS waters obtained by different FW dilution. In our model system study, we explored and highlighted the oil adsorption of calcite surface and its removal upon conditioning with brines. The study of the interaction of brines of different salinity aims to understand how the reduction of ion concentration in the water interferes with the electrostatic balance, favoring the transport of active ions to the rock surface, increasing the oil recovery and the identification of the ideal dilution point for our model system. Thus, we explored the (near-) surface sensitive Attenuated total reflection – Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) measurements to verify the organic molecule adsorption on the calcite surface, the oil adsorption and morphological modifications by Atomic Force Microscopy (AFM) analysis; X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) measurements to identify changes of the elemental chemical composition of calcite surface upon Nujol aging and subsequent brines conditioning; and contact angle measurements to monitor the alteration of the surface wettability.

2. Experimental procedure

2.1. Brines and mineral oil preparation

We prepared the Formation water (FW) and Low salinity water (LS) by dissolving NaCl, $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, KCl, NaHCO_3 , and Na_2SO_4 in deionized water under magnetic agitation to improve homogeneity and complete dissolution of the salts. The FW salinity can vary among different oil reservoirs, but in this work, we followed the study by Wang et al. [42] and set the FW salinity for 238,000 TDS (mg/L) established by the salt concentration in weight. LS waters were obtained by diluting FW in demineralized water (DW) in proportions of

Table 1
Ionic composition of brines: FW, LS25, LS50, LS75, LS100, DW.

Brine	Ion's concentration (mg/L)			Salinity calculated (mg/L)
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	
FW	13526	1854	1559	238000
LS25	541	74	62	9520
LS50	271	37	31	4760
LS75	180	25	20	3173
LS100	135	18	15	2380

1:25 (LS25), 1:50 (LS50), 1:75 (LS75), e 1:100 (LS100), resulting in an ions concentration reported in Table 1 [43].

Commercial Nujol mineral oil provided by Sigma-Aldrich was used as our model oil [44]. It was identified as n-dodecane [45] (C12) alkane (Fig. 1 S).

2.2. Mineral surface conditioning procedure

We used calcite mineral rocks provided by LEGEP MINERAÇÃO Ltda. The calcite surfaces were prepared by cleaving rhombohedral calcite along the (104) plane using stiletto and hammer. This plane is the easiest to fracture since it corresponds to the weakest bonds of ionic nature and exposes alternating plane consisting of Ca- and CO_3^{2-} planes on the surface [46,47]. The cleaved crystals of approximate $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ size were submitted to the sequence of conditioning with oil and brine, as follows: (i) specimen immersion in Nujol (1 h), and subsequent (ii) immersion in FW, DW, and LS waters (1 h), at room temperature (RT). The brine pH was adjusted to about 7, adding NaOH or HCl 0.1 M. After each interaction, the samples were gently dried by N_2 flux.

2.3. Characterizations

2.3.1. Infrared spectroscopy

ATR measurements were performed by a vacuum Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer (VERTEX 70 v from Bruker) equipped with a diamond crystal ATR accessory (Platinum ATR). The instrument was equipped with a DLaTGS detector with a KBr window that covers a spectral range from 4000 to 400 cm^{-1} . ATR-FTIR spectra were obtained in the $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ spectral range as the average of 64 scans and resolution of 4 cm^{-1} and analyzed using OPUS-8.1 software. All spectra were obtained at 25.9°C and rough vacuum. The spectra were recorded by contacting the ATR crystal either directly onto the calcite surfaces or on the oil liquid phase in a flow-through attachment for ATR.

Each group of FTIR spectra was normalized by dividing the absorbance intensity at each wavenumber by the absorbance intensity related to the ν_3 band of the calcite located at 1400 cm^{-1} . This normalization process could be employed since this band does not suffer significant

intensity modification due to the presence of oil on the calcite surface [48] (See Fig. 2 S and Fig. 3 S). The quantification of the oil on the surface of the calcite was measured by analyzing its vibrational band in the region ($3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$) of the FTIR spectra of each sample. The oil removed from the calcite surface was calculated as the relative change in percentage of its spectral area, and the standard deviation (expressed in parenthesis for the most significant digit) was calculated per triplicate.

2.3.2. Atomic force microscopy

AFM experiments were carried out using a Nanoscope V MultiMode 8 (Bruker) operated at room temperature in a controlled environment chamber. The sample surfaces were examined in contact mode with a silicon probe set to a resonance frequency between 90 and 240 kHz. All images were analyzed using WSxM software [49]. The AFM microscopy was used to monitor calcite surface alterations due to oil and brine adsorption/dissolution processes as a function of the conditioning described in Table 1. To this end, AFM topographic images and height profiles were evaluated and compared to the pristine recent-cleaved calcite under various solid/liquid interface exposure conditions.

2.3.3. X-ray photoelectron spectroscopy

XPS measurements were performed using a monochromatic Al K_α source (XR-50) and PHOIBO 150 analyzer. Due to the insulator nature of the calcite surface, its charging was compensated using an electron flood gun ($50 \mu\text{A}$, $3 - 6 \text{ V}$). The Ca $2p_{3/2}$ binding energy was set at 346.6 eV to calibrate the energy scale. For high-resolution measurements, the equipment was adjusted for a spectral resolution of 0.5 eV . The XPS data analysis (Shirley background subtraction, line shape modeling through GL function, product of Gaussian and Lorentzian curves, and peak area quantification) was carried out using the CASAXPS software [50]. The chemical species' relative concentrations (percentage) were calculated, normalizing the peak area by considering the element photoemission cross-section, analyzer transmission function, and inelastic mean free path (IMFP) [51]. XPS data were acquired at normal emission (specimen normal parallel to the analyzer direction, $\theta = 0^\circ$) and off normal (analyzer direction at $\theta = 30^\circ$ from specimen normal) geometries. At $\theta = 30^\circ$, the depth of XPS analysis decreases and becomes even more

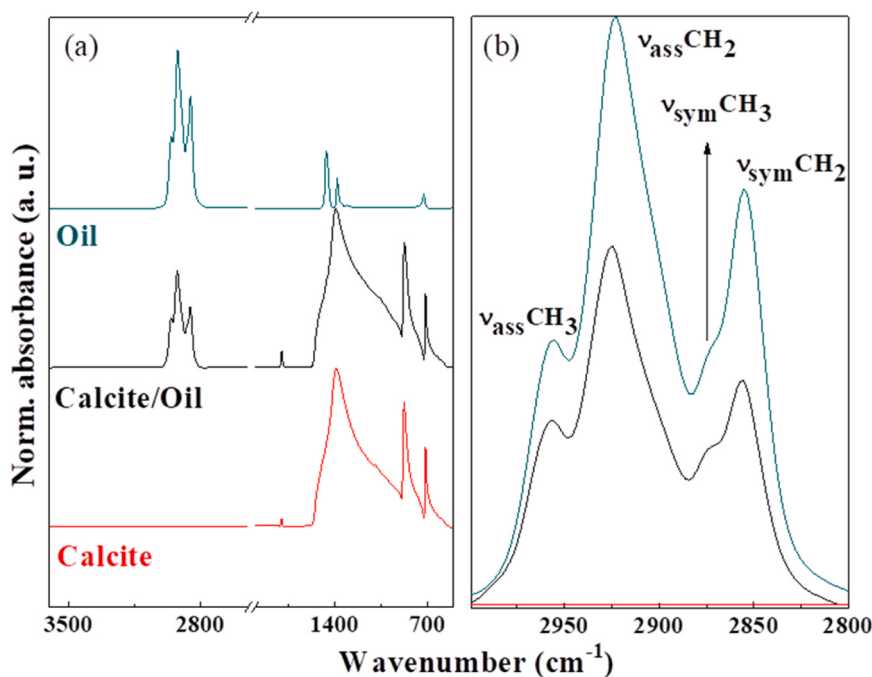


Fig. 1. – (a) ATR-FTIR spectra of Nujol (dark green curve), fresh cleaved calcite (red curve) and after conditioning in Nujol (black curve); (b) Enlarged part of the FTIR spectra in the region $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ for Nujol and calcite after its conditioning. The Nujol vibrational bands are identified and highlighted: $\nu_{\text{ass}} \text{CH}_3$ (asymmetric stretching CH_3), $\nu_{\text{ass}} \text{CH}_2$ (asymmetric stretching CH_2), $\nu_{\text{sym}} \text{CH}_3$ (symmetry stretching CH_3) and $\nu_{\text{sym}} \text{CH}_2$ (symmetry stretching CH_2).

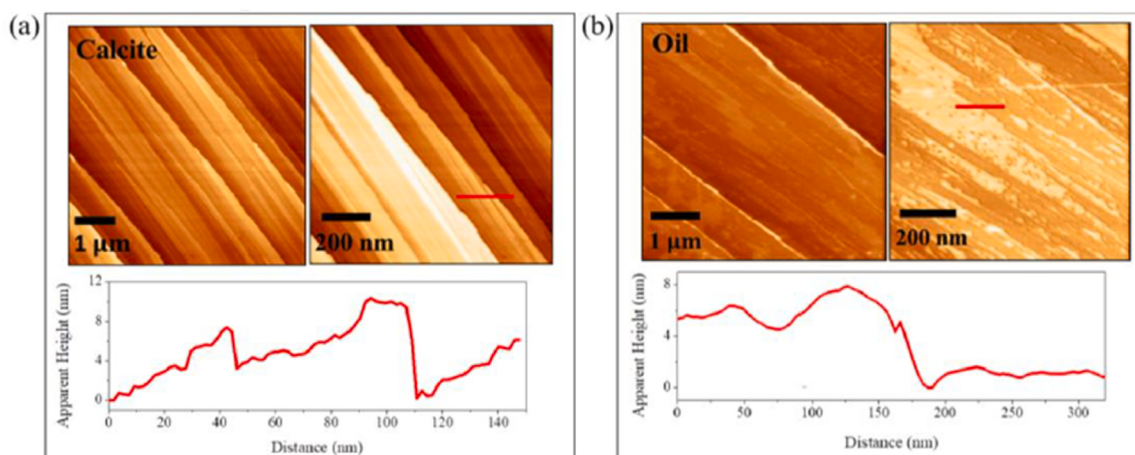


Fig. 2. - AFM topographic images of (a) fresh cleaved calcite and (b) calcite aged in Nujol (sizes: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ and $1 \times 1 \mu\text{m}^2$). Height profile measurements are displayed and obtained from the regions indicated by the red line, respectively.

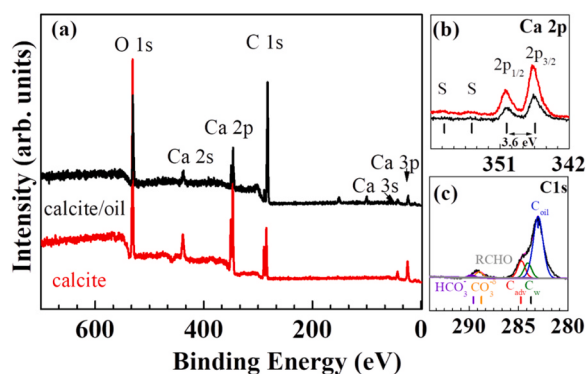


Fig. 3. - XPS measurements of (a) survey and; (b) Ca 2p and (c) C 1s high-resolution core level spectra of fresh cleaved calcite (red curve) and aged Nujol calcite (black curve). The main core-level photo-emitted electrons are highlighted for each element. In (b) and (c), all relevant spectral features are labeled according to their spin-orbit coupling, satellite structure, and the chemical assignment of the peak component.

surface sensitive (probing depth varies from 4 to 3 nm in calcite at electron kinetic energy of 1200 eV typical of C 1s with Al K_{α} source). Hereafter, we identify XPS measurements performed at $\theta = 0^\circ$ and $\theta = 30^\circ$ as bulk-sensitive and surface-sensitive, respectively. XPS measurement time was optimized to avoid beam damage to the adsorbed oil film.

2.3.4. Contact angle measurements

Contact angle measurements were performed at room temperature using a Drop Shape Analyzer (DSA25 – Kruss) apparatus using the sessile drop and captive bubble methods. In the first, the liquid drop is deposited on a solid surface immersed in air, while in the second, the embedding fluid is oil. The liquid in the droplet was the brines and was dosed using a syringe needle (size: 1.03 mm) and an optimized volume of 6 μL . The image of the brine droplet was recorded with a digital camera and analyzed by Advance Kruss software. All contact angle measurements were performed within 10 minutes (300 steps) and five times to ensure data accuracy and minimize measurement error. The angle θ is an essential indicator for judging the wettability condition. All reported contact angles were measured between the water droplet (brines) and the calcite/oil surfaces.

3. Results and discussion

3.1. Calcite surface and interaction with Nujol

The Nujol anchoring to the calcite (104) surface was investigated by multi-technique approaches (FTIR, AFM, and XPS).

To evaluate the mineral oil adsorption on the calcite surface, the FTIR spectra of Nujol in the liquid phase (dark green line) and fresh cleaved calcite (red line) are compared with the one of aged calcite in oil (black line), Fig. 1(a).

FTIR spectrum of Nujol presents characteristic bands of linear hydrocarbon in the $3800\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ (CH stretching) and $2000\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ (CH bending) regions (Fig. 1(a)). CH stretching modes are assigned as: CH_3 asymmetric stretching ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$) at 2954 cm^{-1} , CH_2 asymmetric stretching ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$) at 2923 cm^{-1} , CH_3 symmetric stretching ($\nu_{\text{sym}}\text{CH}_3$) at 2872 cm^{-1} and CH_2 symmetric stretching ($\nu_{\text{sym}}\text{CH}_2$) at 2852 cm^{-1} , and highlighted in Fig. 1(b) [52–55].

The vibrational mode of fresh cleaved calcite may originate from either CO_3^{2-} ($2000\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$) or calcium-related bonds ($<500 \text{ cm}^{-1}$) [56–58]. Only carbonate features are visible in Fig. 1(a): at 1793 cm^{-1} (symmetric stretching and flexing on C-O plane, $\nu_1 + \nu_4$), 1411 cm^{-1} (asymmetric stretching, ν_3), 867 cm^{-1} (out of plane bending, ν_2) and 709 cm^{-1} (bending on C-O plane, ν_4) [58]. The quality of the calcite slice was confirmed by the absence of other carbonaceous polymorphs, vibrational modes [59], and amorphous phases [60].

The calcite aged in oil presents a sizable modification of FTIR spectral intensity only in the region $3800\text{--}2850 \text{ cm}^{-1}$ since other oil bands in the interval of $1500\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ are blurred by superposed substrate vibrational modes (Fig. 1(a)) [61]. The close comparison of FTIR spectra of pristine Nujol and aged calcite (Fig. 1(b)) indicates no modification of spectral line shape but for an intensity increase in $\nu_1 + \nu_4$ band, $\sim 1795 \text{ cm}^{-1}$. This can be related to the stretching and flexing of the C-O plane or OH vibration [62] and, therefore, a weak interaction between the oil film and the underlying substrate within the FTIR sensitivity in ATR mode [63]. In addition to the FTIR analysis, we investigated the calcite surface morphology, which was pristine and oil-wetted, using AFM measurements. Fig. 2(a) depicts the topographic image of the freshly cleaved calcite surface, characterized by terraces with widths ranging from 40 nm to 100 nm and heights from 2 to 8 nm. This configuration is typical for calcite, exhibiting the formation of single and double steps (see the red curve profile in Fig. 2(a)), indicating a stack of crystalline planes covering approximately an equivalent value of 4–16 monolayers. This estimate is supported by data from the literature, where AFM measurements often reveal monolayer heights of about 0.3–0.5 nm [64–66]. Another noteworthy aspect is the formation of

triangular needle-like structures within these terraces, indicative of smaller stacking units with heights ranging from 1 to 1.5 nm. These features are crucial for understanding the initial morphology of calcite before conditioning the sample in oil, providing valuable insights into the organic molecule adsorption/adhesion process.

Aged oil calcite reveals the formation of a film extending across the entire surface; the continuous film is approximately 1.9 nm in height (see Fig. 4 S in the SI). However, the surface is adorned with various amorphous oil clusters, covering parts of the calcite terraces, which are spread across the entire surface of calcite; some amorphous clusters are identified (in the enlarged image), and its height profile of 6 nm is displayed in the curve in red (see Fig. 2(b)). Here, the steps are less well-defined than those found on the freshly cleaved calcite surface, and the terraces are now decorated with various oil clusters that form a set of steps with different nanometric sizes. These undefined shapes are multilayers of oil molecules and do not exhibit a preferred direction, as observed by the needles on freshly cleaved calcite. The oil islands have heights ranging from 4 to 6 nm (Fig. 2(b)). Systematic measurements were conducted on a calcite surface partially covered by Nujol to estimate the typical height of the oil layer, which was found to be ~ 1.9 nm (± 0.2 nm) (See Fig. 4 S).

One hypothesis is that these small oil clusters may consist of C12 alkenes, as demonstrated by Dhaliwal and Weinber [67]. In Dhaliwal and Weinber report, the authors have shown that for the C_nH_{2n} geometry, there is a minimum size of 0.154 nm for each integer value of "n," equivalent to 1.69 nm for C12. It is also interesting to mention the work of Huifang Li et al. [68], in which the authors demonstrate that the adsorption and charge transfer in and out of the interface influence the ordering of alkene molecules. Yet, it is difficult to define conclusively the oil molecules' binding orientation with respect to the sample surface. This means that the adsorbed oil molecule may have a specific anchoring angle with respect to the calcite surface plane that cannot be identified based solely on the AFM measurements. Nevertheless, AFM measurements can reveal the height profile of the oil film, consisting of multiple layers ($n \times 1.69$), with 'n' representing the number of monolayers, and show a remarkable agreement of the expected 1.69 compared to the measured 2 nm height profile. This slight deviation could be accounted

for by either water or hydroxyl groups on both ends of the molecule attached to the calcite surface.

The XPS measurements provide valuable insights into the atomic concentrations of the fresh cleaved calcite and the calcite aged in oil. A typical XPS survey spectrum of fresh cleaved calcite is shown in Fig. 3, where the binding energy of electrons emitted from different core levels are identified and labeled accordingly (Fig. 3(a)). The as-cleaved specimen has a single main oxygen peak at 531 eV resulting from CO_3 , and a small component at 1.5 eV above the main line, which is the possible signature of calcite hydroxylation ($\sim 10\%$ of the main peak) [69,70]. The fracture of calcite rock produces dangling bonds reaching their equilibrium either by surface ions rotation $-CO_3^{2-}$ (cleavage in vacuum) or hydroxylation Ca-OH and O-H formation in vapor, as found in previous works (8). A well-resolved Ca 2p doublet appears at 346.6 and 350.2 eV, and the corresponding loss features at ~ 8 eV binding energies are more significant than the ones of the main peaks (Fig. 3(b)). The C 1s core level spectra include C within the CO_3^{2-} group and HCO_3 at binding energies of 289(0.2) eV and 290(0.2) eV, respectively, and adventitious carbon, C_{adv} at 284.7(2) eV (Fig. 3(c)). The HCO_3 component was found to be a few percentages ($\sim 5\%$) of the carbonate feature. The absence of features between 285 and 287 eV, confirms no alcohol-like adventitious molecules adsorbed on calcites [71]. Further analysis of the elemental concentration of the surface is conveniently displayed in Table 2. First, it is essential to mention that the surface direction perpendicular to the calcite (104) plane consists of Ca planes alternating with CO_3 planes. The oil elements (C and H) may form a bond with either O, Ca, or C of the surface and be influenced by its hydroxylated species occurring at a specific height from the calcite surface level [64].

In this work, the calcite surface is rich in Ca species, as already observed in some previous studies of calcite cleaved in air (see Table 2). Our results contrast slightly with reports in the literature, which report a more stoichiometric surface elemental chemical composition. The discrepancy may be attributed to the fracturing condition (vacuum vs. air) or sample form (grinded vs. slices).

Fig. 3 shows the XPS survey spectra (red line) for calcite aged in oil. A photoemission intensity reduction and noticeable background

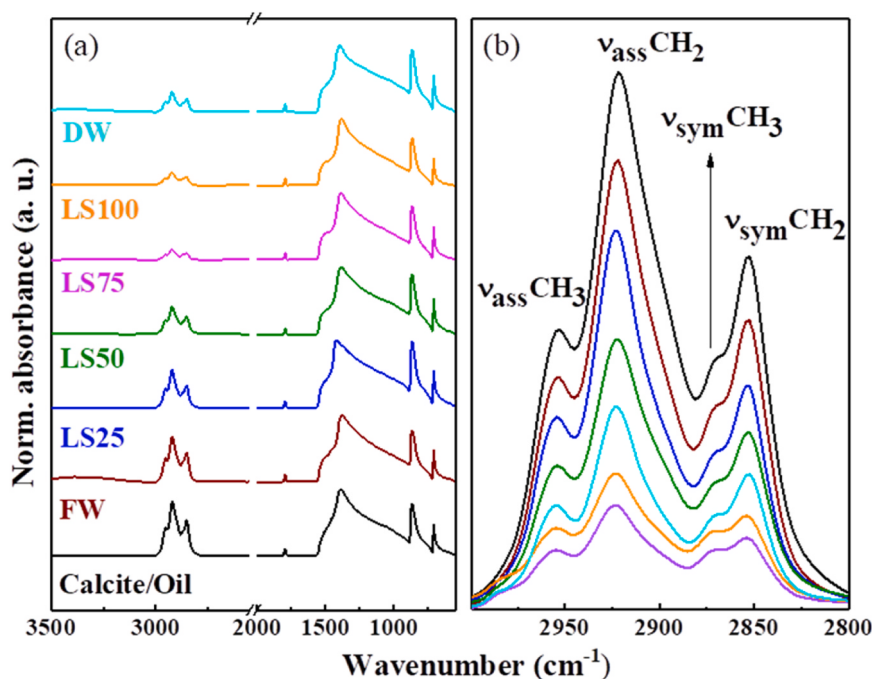


Fig. 4. – ATR-FTIR spectra of calcite conditioned in Nujol (black curve) and followed by conditioning in FW (red curve), LS25 (blue curve), LS50 (green curve), LS75 (purple curve), LS100 (orange curve) and DW (cyan curve), all at room temperature. (a) The spectra are displayed in the absorption regions 4000–400 cm^{-1} (a) and 3000–2800 cm^{-1} (b).

Table 2 –

The element concentration of calcite surface extracted from XPS wide scan for O, Ca, and C-carbonate for calcite was estimated in the current work and the literature.

Concentration (%)	O	Ca	C-carbonate	literature	Sample preparation
*	55	26	19	This work	Cleavage in air
**	54	27	19	This work	Cleavage in air
	46.64	15.37	38	Ref. [72]	ground into fine particles
	63.73	23	28	Ref. [51]	ground into fine particles
	60	20	20	Ref. [73]	monocrystal-cleaved in UHV in NAP-XPS
	61.5	18.9	19.6	Ref. [74]	Monocrystal

The XPS measurements were acquired in bulk-* and surface- **sensitive geometries.

modification in the energy region above the C 1 s core level appears in aged samples, i.e., the oil film attenuates the intensity of the substrate spectral feature. Moreover, the additional components in C 1 s core level region at ~ 288 eV and ~ 282.6 – 283 eV attributed to aldehyde formation (as observed in FTIR 1795 cm^{-1} band, see Fig. 5S and 6 S in SI, and Ref. [75], Ca-C bound [64] at calcite/oil interface, and oil film. In previous studies, C 1 s binding energy of 282.6 – 283 eV was observed on a thin film of carbene) the simplest linear chains of carbon atoms [76], 283.7 eV for polyacetylene [77]. However, there is no agreement in the literature on whether the carbon peak at the lowest binding energy indicates the higher bond order of the carbon atoms or a different electrostatic charging of dielectric samples [78]. The minimal presence of double or triple-bonded C atoms (below FTIR sensitivity) and binding energy shifts is probably due to the varying thickness of the surface charges of the oil film. No appreciable Ca 2p core level line shape modification occurs with sample aging besides slight photoemission intensity reduction.

FTIR and XPS data show no significant spectral modification of oil and calcite related features besides aldehyde formation [56,79]. Thus, the adhesion of Nujol on calcite could potentially take place through the bonds between the carbon of the organic molecule and Ca (part of the component at binding energy less than 283 eV), the H of oil and $-\text{CO}_3^{2-}$, and a formation of small amount of aldehyde identified in both FTIR and XPS (area ratio of aldehyde to linear chain is $\sim 4\%$ in XPS and 1% in FTIR). The R-CHO bond formation may originate either from the presence of a trace of sp^2 carbon atom in Nujol or a defect in calcite surfaces. The other two bonds may be fostered by the OH and H groups already adsorbed on the surface while cleaving in the air. The oil forms a film with a characteristic height profile identified in the AFM images.

3.2. Oil removal of calcite surface

3.2.1. Influence of water salinity

To investigate the role of LS water flooding on the oil removal from carbonaceous rock on the laboratory scale, we have conditioned the oil-wetted calcite surfaces in the brines described above (DW, LS25, L250, LS75, LS100, and FW). Firstly, the close comparison between FW and DW conditioning of oil-wetted calcite can potentially reveal effects directly related to the presence of ions on the interface, their exchange and interactions, as well as processes related to the dissolutions of the carbonaceous surface connected to the generally reported enhanced oil recovery process of LS water.

FTIR-ATR measurements were performed to obtain relative information about the residual oil content on the calcite surface after brine conditioning. Although this technique is usually used to qualitatively identify the functional group of the adsorbed species, in the following analysis, we were able to evaluate the relative amount of oil left on the calcite surface by quantifying the normalized spectra and calculating the area underneath the oil vibrational bands ranging from (3000 – 2800 cm^{-1}). The oil-wetted surfaces were exposed following the same experimental procedure; therefore, they were expected to display the same amount of adsorbed oil on the surface, as supported by Fig. 3 S data and analysis available in SI. Thus, any changes in FTIR-ATR oil vibrations mode intensity could be associated with the action of the brines on them; therefore, the relative decrease of FTIR oil spectral intensity observed in 2800 – 3000 cm^{-1} regions could be connected to the relative oil removal from the surface. This method has been recently explored to evaluate quantitative changes on calcite surfaces in Ref. [80].

Fig. 4(a) and (b) show the FTIR-ATR spectra in the relevant spectral intervals 3500 – 500 cm^{-1} and 3000 – 2800 cm^{-1} of aged calcites in oil followed by the samples conditioned with the LS brines.

All the FTIR spectra in Fig. 4(a) are normalized at $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ (ν_3 -calcite asymmetric stretching). Moreover, the vibration peak at $\sim 1795\text{ cm}^{-1}$ varies in intensity by water adsorption, indicating a modification of oil anchoring with the calcite surface (see Fig. 7 S in the SI). In Fig. 4(a), changes in the relative intensity of the oil vibrational bands are readily observed. These changes can be better visualized in Fig. 4(b). In this, we note that the relative intensity and position of the bend and stretching modes of the oil-wetted surface are not significantly different from those observed for the oil-liquid phase depicted in Fig. 1 (a). However, their intensity was reduced considerably by conditioning with LS water, reaching the minimum with LS75. The relative intensity change as a function of the brine-conditioned sample was calculated as a percentage of the initial oil-wetted surface in Table 3. The relative intensity of each vibrational band can be closely followed in Fig. 5. For instance, in Fig. 5 the calcite aged in oil followed by conditioning in DW

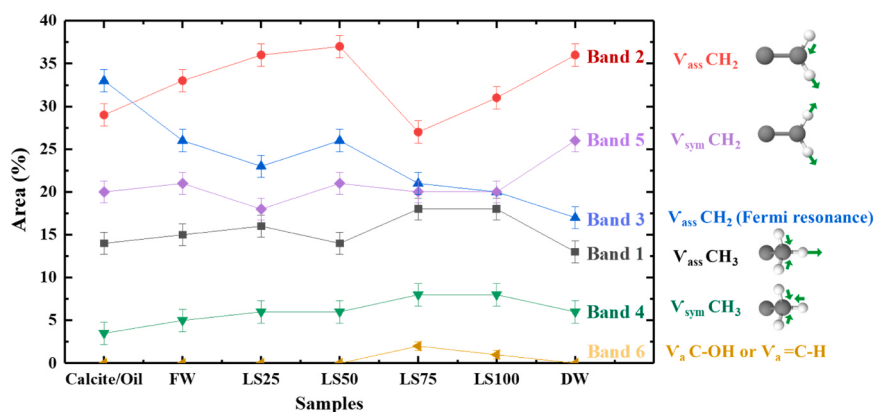


Fig. 5. The relative peak component area of each Nujol vibrational band is identified (for more details, please see Fig. 4 and Fig. 9 S), and their changes are displayed as a function of the low-salinity brine conditioning.

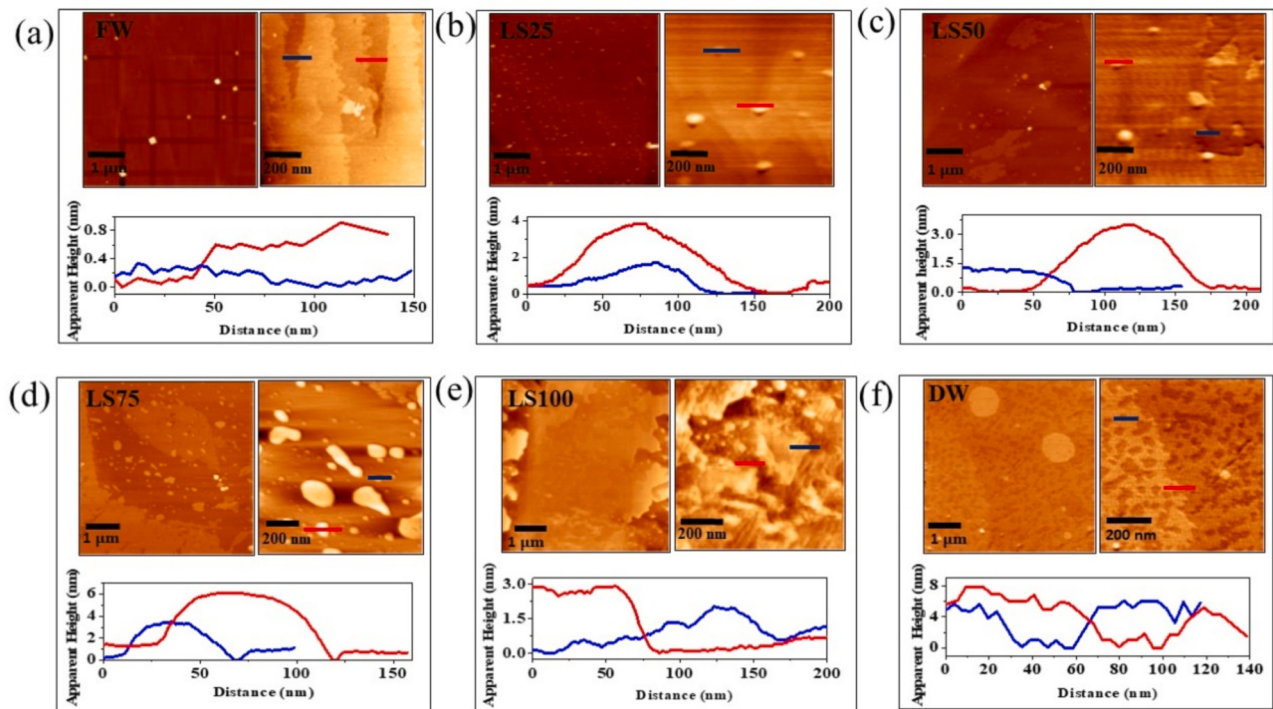


Fig. 6. - AFM topographic images of calcite aged in Nujol, followed by conditioning at (a) FW, (b) LS25, (c) LS50, (d) LS75, (e) LS100, and (f) DW. Height profiles from the regions indicated in the corresponding images are displayed in red and blue.

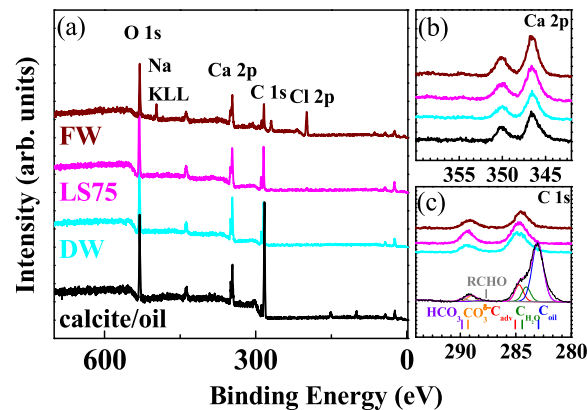


Fig. 7. - (a) XPS survey spectra performed on aged calcite in Nujol (black line) and afterward conditioned in DW (light-blue line), LS75 (pink line), and FW (brown line). b) Ca 2p and (c) C 1 s high-resolution core level spectra of fresh cleaved calcite (red curve) and aged Nujol calcite (black curve). The main core-level photo-emitted electrons are highlighted for each element. In (b) and (c), all relevant spectral features are labeled according to their spin-orbit coupling, satellite structure, and peak component chemical assignment. The C 1 s spectral deconvolution of the calcite/oil sample was shown, and each component was labeled (see text for the component identification).

shows a significant oil band reduction and a modification of calcite

vibration modes such as 3 and 2, mainly associated with poor- and highly-crystalline phase (see related analysis in Fig. 8 S in SI) [57]. Therefore, oil removal is a consequence of calcite dissolution for the conditioning in DW, where free cations cannot be exchanged with the calcite surface. The oil vibrational bands are less affected by the conditioning in FW, confirming that an optimal concentration of ions in the brines is critical to enhancing oil release from the surface.

As far as the oil-wet calcite is exposed to brines of low salinity, the aldehyde feature in FTIR spectra decreases in intensity as shown in supporting material Fig. 7 S (b)-(g), and the vibrations of asymmetric stretching CH₂ (band 2) and asymmetric and symmetric stretching CH₃ (bands 1 and 4) varies their relative intensity in Fig. 5. In contrast, the other components show little change compared to the oil components (Fig. 4 and Fig. 9 S of SI). In particular, it is worth mentioning that for samples conditioned with LS75, the band 2 relative intensity reaches its minimum as bands 1 and 4 are found to achieve their highest intensity values.

Thus, we rationalize this adsorption mechanism as follows. The Nujol film on the freshly-cleaved calcite surface forms a multilayer film as inferred from AFM measurements (please check several height profile measurements, particularly, those displayed in Fig. 2). FTIR spectra and their relative changes can clearly identify both oil molecules-molecule and oil-molecule/calcite interactions. More importantly, FTIR spectra relative intensity of methylene (CH₂) and methyl (CH₃) groups present in the Nujol alkane chemical structure can be quantified and support the formation of the oil multilayer films observed by AFM [81,82].

Table 3
The quantification of the oil on the surface of the calcite was done by analyzing the vibrational region of the oil in the FTIR spectra of each sample. The oil removed from the calcite surface was calculated as the relative change in percentage of its spectral area.

	Calcite/Oil	FW	LS25	LS50	LS75	LS100	DW
Oil vibrational band area	67.3(2)		43.6(2)	32.0(0.9)	12.7(2)	15.9(1.6)	22.6(1.7)
Relative percentage of oil removed	-	54.1(0.9)	36 %(2)	53 %(2)	81 %(2)	76 %(3)	66 %(2)
		20 %(1)					

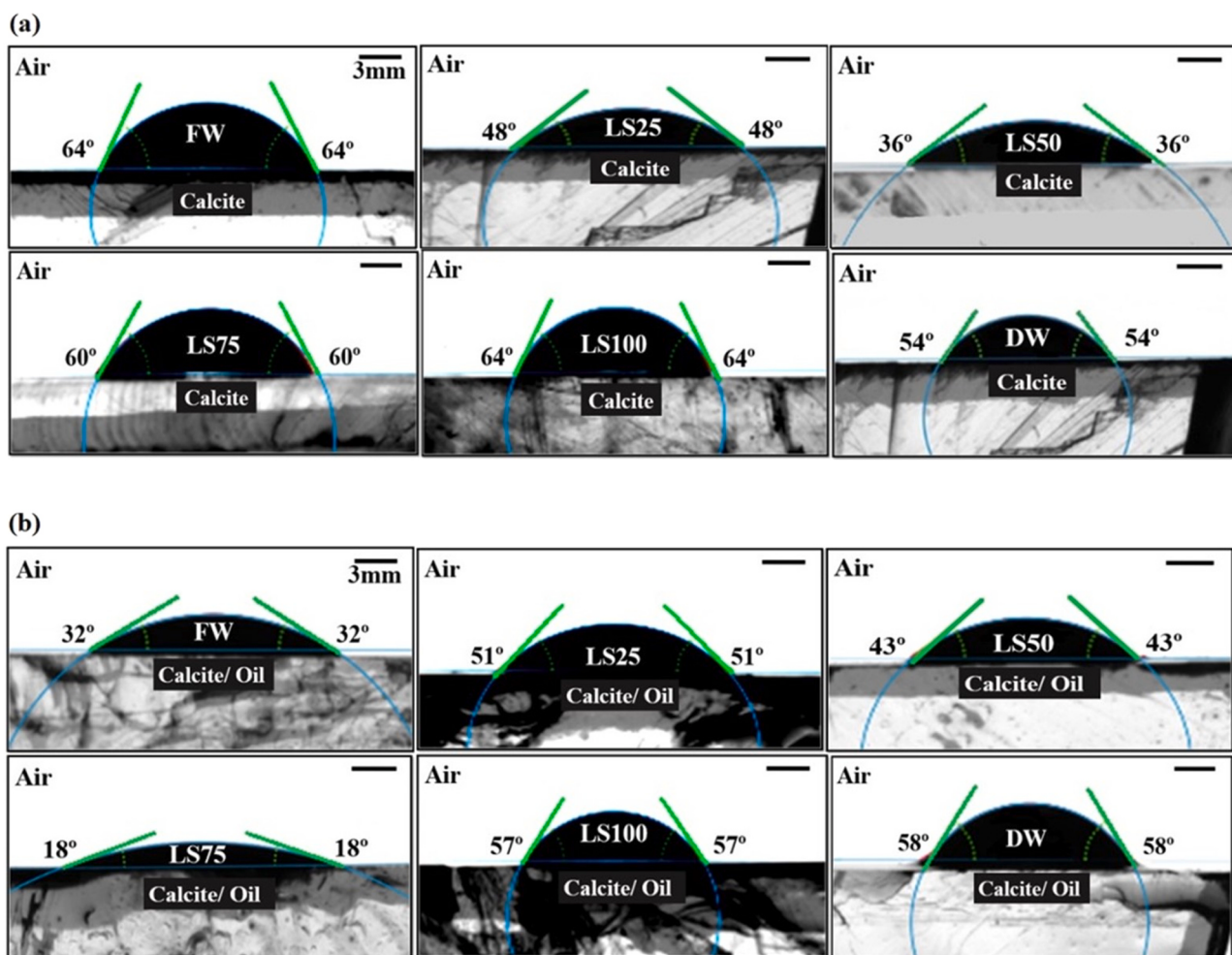


Fig. 8. - Contact angle measurements by sessile drop method photographs of FW, LS25, LS50, LS 75, LS100, and DW droplets on (a) fresh cleaved calcite and (b) Nujol aged calcite.

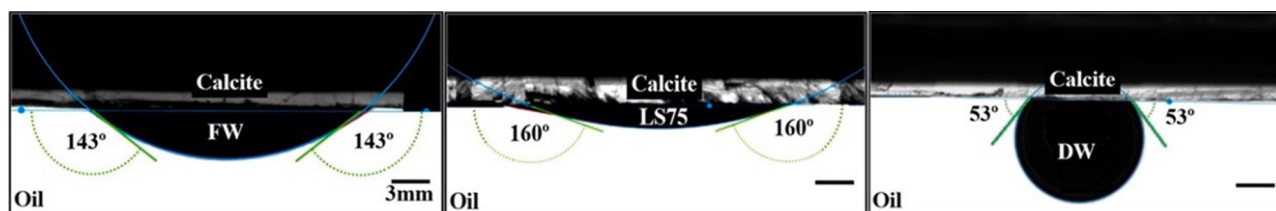


Fig. 9. - Contact angle measurements by captive bubble method photographs of FW, LS 75, and DW droplets on fresh cleaved calcite in Nujol.

However, their characteristics and relative intensity signatures may significantly change due to three main effects reported in the literature: (i) Firstly, the formation of a greater number of defects within the alkane linear chain structure could favor the C-C bond to rotate and tilt, causing the neighboring methyl groups to move closer towards the calcite surface, consequently strengthen their interaction and finally reducing their vibration modes relative intensities as they lie parallel to the calcite surface [83,84]; (ii) Secondly, the chemical interaction strength between the alkane CH₂ groups and the calcite surface is slightly weaker than that of the CH₃ groups, as observed by Li et al. [68], where C1 and C7 have different distances from the surface, 2.98 Å, and 3.03 Å, respectively, and finally; (iii) the CH₃ group adsorbs frontally to the calcite surface, according to the study carried out by Atmam et al. [56], so these groups tend to remain attached to the interface until the removal process is complete. We believe that this last mechanism

governs the adsorption behavior of the Nujol alkane molecules on the calcite (104) investigated in our experimental conditions.

Therefore, the order and thickness of the adsorbed Nujol film can be monitored through the quantification of the remaining CH₂/CH₃ intensity ratio. Thus, the lower this relative intensity ratio, the more ordered and thinner the alkane oil film is. Figure 11 S in SI displays the relative intensity CH₂/CH₃ ratio of the remaining Nujol adsorbed on calcite as a function of the LS brine conditioning. Noteworthy, the minimum ratio was observed for LS75 conditioning.

In the lower salinity conditions, LS75 and LS100, a new component appears at $\sim 2990\text{ cm}^{-1}$ (band 6), identified as C-OH stretching ($\nu(\text{C-OH})$) and/or =C-H stretching ($\nu(=\text{C-H})$). This bond was absent in FTIR spectra of oil multilayer and liquid Nujol specimen (see Fig. 9 S in SI) [85–89]. It can originate from the C-OH bond between the oil and the calcite surface, where the hydrogen of the oil interacts with the oxygen

of the carbonate; such bonds are only revealed after partial removal of the oil film from the surface. Moreover, the Nujol may contain a small amount of C=C bonds in its chain [61], and these bonds may modify after interaction with LS and give rise to =C-H formation.

Our laboratory-scale experiment found optimal oil removal as we conditioned the oil-wetted calcite with LS75. This is a remarkable finding for a model system because it directly correlates with LS flooding EOR methods employed in actual carbonaceous reservoirs [90].

Next, we investigated ion exchange mechanisms and LS brine effects on the surface morphology of oil-wetted calcite. Fig. 6 presents a microscopic analysis, including topographical images and height profiles of a calcite surface aged in Nujol, followed by brine conditioning. We propose, initially, a situation in which the surface is neutral due to the alternations of Ca and CO₃, making it non-interacting. The terraces are decorated with a continuous film of amorphous and non-polar oil, displaying an average monolayer thickness of 1.9 nm, and the Van der Waals bonds between the oil molecules and the calcite surface [38,68]. More importantly, we note from the AFM image sequence that the conditioning in brines and DW strongly affects the continuous oil film on calcite.

Further AFM image analysis reveals remarkable surface alterations on the continuous oil film after conditioning in brines and DW. Upon examining the conditioning with FW, it is observed that this primarily affects the steps of the oil/calcite terrace, leaving most of the terrace still covered with oil, while some edges appear fragmented. In contrast, surfaces conditioned with DW exhibit a notable formation of open oil patches, indicating a relevant oil removal from the surface. Conveniently exploring intermediate brines, ranging from LS25 to LS100, the oil film morphological alterations are emphasized, and the adsorbed oil film experiences further fragmentation, resulting in the formation of small oil islands on the calcite surface. This fragmentation, possibly related to the apparent release of oil from the surface, suggests a weaker interaction with calcite [91]. Thomas et al. [92] provide additional insights into this mechanism by highlighting the role of positive ionization of the calcite surface due to brine pH, indicating a tendency to modify the oil film's organization during fragmentation processes. This phenomenon is often reported for mineral surfaces exposed to ionic solutions related to dissolution-adsorption-nucleation processes [93]. Also, in our AFM characterization, a partial oil film removal is connected to the film fragmentation and re-anchoring in the form of an island on the calcite surface. One can follow these processes from the formation of oil islands, with heights ranging from 1.5 to 6 nm and widths between 100 and 250 nanometers, depending on the brine salinity and the DW conditioning, resulting in oil patches and cavities on the calcite surface. Several modifications can be followed as a function of the brine salinity. For instance, in LS25 (Fig. 6(b)), only a few ~2 and 4 nm height clusters of oil are observed scattered across the entire surface, which is still mostly oil-covered. At lower salinity brines, however, LS50, LS75, and LS100, the fragmentation and formation of a discontinuous oil film become more evident. For LS100 (Fig. 6(e)), the oil film fragmentation is also accompanied by the partial dissolution of the calcite since several calcite step bunches are readily identified. In LS50, several dispersed oil islands consisting of small ones of ~3 nm. Yet, the oil-wetted calcite conditioned in LS50 displays an oil film-covered calcite. In contrast, for LS75 conditioning, the oil film is primarily removed from the surface, and oil islands mainly cover the calcite. This behavior related to the LS75 conditioning indicates a significant surface morphology modification of the oil-wetted calcite. Further analysis of the LS100 conditioning suggests the co-precipitation mechanism through CaCO₃ dissolution, causing substantial changes in surface morphology, with height profiles around ~3 nm, similar to those observed for LS50 and LS75 conditioning. This finding is remarkable since it could evidence chemical changes in the interactions between the oil layers and calcite and modifications in inter-layer distance described in DFT calculations of V. A. Rigo et al. [39].

Although the actual oil film-calcite surface distance depends on

atomic scale sites and electrical-double layer, one can note that the initially AFM characterized oil-wetted calcite corresponding to monolayers and a few layers C12 alkenes about ~2 nm height are now indicated in the line profiles depicted in Fig. 6(c), (d) and (e) by islands and clusters displaying heights slightly larger than multiple layers of ~2 nm. Interestingly, one can compare different height profile values for the formation of the oil film as high as 2–3 nm and multilayers like 3–4.5 nm (Fig. 6(c)) or 4.5–5 nm (Fig. 6(d)).

XPS surface characterization was performed to understand further the interplay between chemistry and morphological changes observed on the oil-wetted calcite surfaces conditioned with different brines. While fresh cleaved calcite surfaces or oil-wetted surfaces consist of only Ca, O, and C elements, the brines are rich in Na, Cl, and Mg according to salinity concentration. After the treatment, the elements left over the calcite surface may only appear in the XPS spectrum if their concentration is above 0.5 %. Fig. 7 displays the XPS survey spectra of oil-wetted calcite before and after conditioning with DW (light-blue line), LS75 (pink line), and FW (brown line). Additional peaks from O, Ca, and C corresponding to Na and Cl elements appear in the XPS spectra of oil-wetted calcite conditioned with LS75 and FW; Na and Cl peaks intensity decreases with diminishing the brine salinity and may vary in different regions on the surface since cations large salt deposit may form due to the sample drying process because of its loading in the UHV chamber.

Compared to fresh cleaved calcite, the oil-wetted surfaces present an element concentration ratio unaltered but for a slight variation of the O/C ratio (Table 4). The subsequent conditioning with brine indicated a further decrease (increase) of the O/Ca (Ca/C) ratio and higher relative O content with respect to C in LS75 and FW. In all the samples, the surface is surface enriched in Ca species, as demonstrated by O/Ca and Ca/C ratios that differ from 3 and 1, i.e., the ones expected from a stoichiometric surface. In the case of pristine calcite, its dissolution can be concurrent with a surface enriched in O and depleted in Ca relative to C, i.e., the hydrated surface had higher carbonate complexes with respect to CaOH [69]. However, the ionic species (Ca²⁺ and CO₃²⁻) of calcite surface dissolved in contact with water might also give rise to hydrated Ca²⁺ complex released back on the surface and bond to CO₃ [94,95].

We detected Cl and Na on all aged surfaces conditioned with LS water, even in low traces. In contrast, the eventual atomic concentration of K, Mg, and sulfate ions is below the XPS sensitivity limits. In previous works, multiple ions such as sulfate and magnesium were identified as fundamental for wettability changes towards more water wet. However, the LS water of this work contains a lower concentration of these ions with respect to the one of Ref. [96], and the oil is free of complex functional groups. Thus, their missing traces in XPS analysis can be due to the technique's sensibility.

3.3. Wettability alteration as a function of LS brines

Given the chemical and topographical characteristics of surfaces of oil-wetted calcite conditioned in LS water, we address the contact angle experiments in this section using laboratory-scale conditions explored above. Sizeable and relevant modifications of the calcite wettability were found, and their correlation to the FTIR, AFM, and XPS

Table 4

XPS elemental ratio relative intensities for fresh cleaved calcite, Nujol aged calcite, and Nujol/Calcite were acquired in the surface-sensitive geometry after conditioning with DW, LS75, and FW.

ratio	O/Ca	Ca/C	O/C	Ca/CO ₃	Conditioning
Nujol aged calcite	2	1.4	2.8	0.37	None
	1.9	1.4	2.6	0.37	Oil
	1.8	1.5	2.7	0.4	DW
	1.8	1.8	3.2	0.42	LS75
	1.7	2.1	3.6	0.45	FW

experiments was evidenced.

Contact angle experiments were performed using the sessile and captive drop methods. In the sessile drop method, two sets of experiments were carried out: in the first, the brine droplet was placed onto a recently-cleaved calcite, and in the second one, the sessile droplet was placed onto an oil-wetted calcite surface as shown in Fig. 8. In both experiments, a 6 μ l droplet of brine was injected, and the angle between the interfaces was determined. The sessile drop method was measured in air. For the captive drop method, fresh cleaved calcite was placed in the Nujol environment, and the contact angle of a 6 μ l droplet of brine on the calcite/oil film surface was determined.

Fig. 8 shows photographs of the contact angle measurements of brine droplets on fresh-cleaved calcite surfaces in (a) and oil-wetted calcite surfaces (b) for comparison. The droplet salinity readily affects their contact angle compared to the pristine calcite surfaces. Next, the contact angle characterization of FW formed a contact angle of 64°, followed by LS25 of 48°, LS50 of 36°, LS75 of 60°, LS100 of 64° and DW of 54°. There is a minimum contact angle while using an LS50 droplet, indicating that brine-calcite interaction is optimized close to intermediate low-salinity LS50, LS75, and LS100 conditions. This behavior is related to the alteration of the brine/calcite interface. Further comparison of the brine interaction with the oil-wetted calcite surface is quite revealing. The contact angle of the FW droplet varies from 64° to 32°; DW droplets almost do not change their contact angle, but the LS75 droplet changes dramatically from 60° to 18°, indicating a higher water-wet surface. Moreover, the presence of oil between calcite and brine shifts the minimum contact angle from LS50 to LS75 droplet.

Further evaluation of the wettability changes is obtained using the Captive Bubble Method. It can be thought to reproduce the closest and simplified conditions in the carbonaceous reservoirs where the fully oil-wetted carbonaceous reservoir experiences water flooding [97]. The experiment was carried out for selected droplets of (DW, FW, and LS75) as indicated in Fig. 9. The DW droplet has an almost spherical shape, forming a contact angle of 53°; FW one spreads over the calcite surface, forming a contact angle of 143°; while the LS75 drop presents the highest contact angle of 160°, indicating greater hydrophilicity as compared to the DW and FW.

The contact angle measurements in the 'sessile drop' and the 'captive bubble' methods display the modification of the brine drop shape when interacting with oil-wetted calcite. The brine wettability on calcite was successfully converted to water intermediate or wet states by modifying the affinity of the mineral oil to the calcite surface. Previous studies explained wettability modification by two possible mechanisms: (i) hydrocarbon desorption favored by their higher solubility in low salinity brines ("salting-in" effect), and (ii) double layer expansion (DLE). In the presence of brines, inner (positive ions) and outer diffuse (mainly of negative ions) layers (DLE) are formed at the surface with a larger thickness at low water salinity; DLE alters the adhesion of adsorbate to the surface and, thus, wettability from oil-wet to water-wet [98–104].

In this study, we investigated the brine rather than oil wettability on calcite. We established the brine concentration that provided better wettability (hydrophilicity) in relation to the calcite and calcite/oil system. The ion concentration required for reaching the minimum contact angle and maximum wettability is lower for oil-wetted calcite; this indicates a prevalent role of electrostatic force that defines the cations equilibrium at interfaces and brine wettability.

EOR and wettability alteration in carbonates appear to be triggered when the surface charge at the oil-brine and the rock-brine interface are the same [105,106]. Calcite surface charge shifts from positive to negative when using seawater [107–110] or low salinity brine [97,108,109]. This shift in the surface charge of the rock/brine interface was attributed to the adsorption of specific ions onto the rock/brine interface [106]. The same surface charge at oil/brine and rock/brine interfaces results in a total repulsive disjoining pressure more significant than the binding force. This leads to a thicker and stable water film between the rock and oil, causing a shift from oil-wet to mixed-wet or water-wet

[100,102,104].

4. Identification of oil-removal mechanism

The fresh-cleaved calcite (104) surface presents the low-coordinated Ca and O atoms that become reactive for incoming molecules anchoring and binding. In our experiments, we observed, based on XPS measurements, that at least 50 % of surface Ca and O are bonded to OH and H immediately after the CaCO₃ single crystal is fractured in the air. These surface species are expected to play a role in the oil-wet calcite conditioning as the Nujol linear molecule, initially free of significant amounts of reactive functional groups, may anchor on a calcite surface via the coordination with surface O atoms saturated with H bonds. This anchoring process is supported by identifying small amounts of aldehyde species observed in XPS and FTIR measurements. Notably, the absence of characteristic alcoholic groups spectral features in chemical surface characterization suggests that at our experimental conditions, an acid-base reaction mechanism is not particularly relevant for Nujol alkane molecules attachment to the surface, which mainly forms H bonds with CO₃²⁻ [111,112]. Similar behavior has been reported for small alkane molecules physisorbed on iron oxide surfaces [86]. Our model alkane molecule may contrast with more complex organic molecules generally present in crude oil, displaying aromatic and carboxylic functional groups that are known to bind strongly to Ca sites on the calcite surface [39,72,113–115].

At our experimental conditions, we could identify that all three mechanisms proposed in the literature, ion exchange, double layer expansion, and dissolution, play a role in the Nujol removal, but the most efficient removal occurs for LS75 brine conditioning, and it is related to the double layer expansion mechanism. We rationalize these findings as follows:

On the one hand, when low salinity brine conditioning using LS100 and DW is employed for oil removal, the mechanism is mostly driven by the calcite surface dissolution. This process could be identified based on surface morphological changes characterized by AFM and the FTIR spectral signatures discussed in Fig. 5 and 8 S. The dissolution promotes the oil molecules' release but, at the same time, allows the formation of reactive low-coordinated Ca and CO₃ sites on the surface. These sites are then available for re-anchoring the oil molecules, potentially forming stronger acid-base anchoring sites.

On the other hand, at relatively higher salinity brines explored using FW, LS25, and LS50, the mechanism related to oil removal appears to be better identified as an ion exchange mechanism. The surface chemical characterization discussed in Figure 10 S in SI indicates that Cl and Na species are present in more significant amounts than for LS75 brine conditioning [20,116]. Moreover, the AFM surface morphology measurements reveal that the initially oil-wet continuous film turns into several fragmented oil islands of a few hundred nanometers in size that cover most of the calcite surface. At these LS brine conditions, the contact angle value is close to the one observed for the pristine calcite surface, suggesting no significant wettability alterations occur. Apparently, the ion exchange mechanism, related herein to the interface incorporation of Na and Cl ions, favors the oil film fragmentation at the microscopic level, but the cohesion between water molecules is rather prevalent, and calcite is yet mostly oil-wet.

Finally, in our model-system experiments, the most efficient LS brine is identified using intermediated salinity water conditioning, named LS75 brines. AFM surface morphology measurements indicate that the initial oil-wet continuous film is converted to several dispersed oil islands, which correlate well with wettability alteration observed by the significant macroscopic contact angle change discussed in Fig. 9. More importantly, the observed small but measurable oil island height profile changes discussed in Fig. 6 suggest that the predominant mechanism related to LS75 brine's most efficient oil removal is mediated by ions incorporation into the oil calcite interface, modifying their height as compared to the initially oil-calcite film formation and compatible to the

literature reported expansion of the electric double-layer, weakening the organic molecule calcite surface interaction which in turn promote the oil release. More importantly, our controlled and surface-sensitive characterization approach could identify when distinct mechanisms are predominately in oil removal. Among several mechanisms discussed in the literature, our results suggest that the molecule calcite interaction weakens whenever specific cations or anions are intercalated into an oil calcite interface, promoting enhanced oil removal. Thus, we anticipated that even when considering the attachment of organic molecules consisting of aromatic and acid function groups, which are known to strengthen the chemical interactions and form stronger bonds, an efficient LS brine should weaken the oil-calcite interaction instead of excessively promoting the carbonate chemical and morphological changes as generally reported for the ion exchange and dissolution mechanisms. Our findings also resonate with the literature reporting in-field step-by-step procedures employed with LS brines technology [117–120]. For instance, several steps should be followed to maximize oil recovery for LS brine utilization, and among many, we could highlight that very low salinity water should not be employed before intermediate LS brines are used [29,113]. Therefore, careful adjustment of the brine chemical composition, related to the atomic scale optimization of the electric double-layer expansion mechanism, is key for appropriately and efficiently weakening the oil calcite interaction. In conclusion, we could identify that several oil removal mechanisms are likely to take place when using LS water for the EOR process, but the most efficient is governed by the weakening of the oil-calcite interaction by the expansion of the electric double layer.

5. Conclusions

We have investigated the interaction between Nujol-wetted calcite conditioned in different brines as a model system for understanding fundamental physical-chemical mechanisms related to oil removal processes in EOR using LS water. The oil film formed on the calcite surface is weakly bonded with the substrate, as deduced by combined FTIR and XPS analysis. It is distributed over the surface, decorating the surface needle with clusters as inferred from AFM. The FTIR spectral intensity of Nujol vibration mode is progressively reduced by decreasing salinity, reaching a minimum for oil-wet calcite conditioned with LS75, where the oil content was reduced by 81 % concerning the initial situation. The optimal Nujol removal at an intermediate salinity indicates the presence of competing mechanisms such as ion exchange and dissolution, as also inferred from the AFM images analysis. Likewise, the LS brine drop wettability varies due to its salinity on bare and oil-aged calcites. The minimum contact angle at fresh cleaved calcite is 36° for LS50 and reduces to 18° for LS75 on oil-wet calcite. FTIR and contact angle measurements identify the same optimal brine dilution point corresponding to an effective Nujol removal from the calcite surface. Moreover, the changes in the height of the oil-film island can result from the expansion of oil-calcite distance due to the presence of water and ions at the interface. The increase in the interlayer distance is connected to the previously reported double-layer expansion phenomena in the literature, reducing the oil adhesion to the carbonaceous rock surface. Therefore, LS water removal is governed by several competitive mechanisms that depend strongly on the brine chemical composition. Further studies are envisaged on our simplified model to consider the role of the Mg²⁺-rich LS brines, different sulfate/salinity ratios, and oil acidic components effects to account appropriately for the oil calcite chemical bounding nature and strength.

CRediT authorship contribution statement

Emilia Annese: Writing – original draft, Methodology, Investigation, Data curation. **Jesana Moura Loreto:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Lanna Sinimbu:** Writing – original

draft, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation. **Ludiane Lima:** Writing – original draft, Investigation, Formal analysis, Data curation. **Guilherme Felix:** Project administration, Investigation. **Roberto Freitas:** Data curation. **andré Silva Pimentel:** Writing – review & editing. **Lucas Gomes Pedroni:** Writing – review & editing. **Fernando Stavale:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Project administration, Methodology, Funding acquisition, Data curation, Conceptualization.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data Availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

The authors acknowledge CENPES/PETROBRAS for financial support. The authors also thank CNPq and FAPERJ for their financial support.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at [doi:10.1016/j.colsurfa.2024.134725](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134725).

References

- [1] L.N. Nwidee, S. Theophilus, A. Barifcani, M. Sarmadivaleh, S. Iglauer, EOR processes, opportunities and technological advancements, *Chem. Enhanc. Oil Recovery (cEOR)-a Pract. Overv.* (2016) 2–52, <https://doi.org/10.5772/64828>.
- [2] D. Xie, J. Hou, A. Doda, J. Trivedi, Application of organic alkali for heavy-oil enhanced oil recovery (EOR), in comparison with inorganic alkali, *Energy Fuels* 30 (6) (2016) 4583–4595, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00363>.
- [3] O. Massarweh, A.S. Abushaikh, The use of surfactants in enhanced oil recovery: a review of recent advances, *Energy Rep.* 6 (2020) 3150–3178, <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.11.009>.
- [4] S.P. Mousavi, A. Hemmati-Sarapardeh, S. Norouzi-Apourvari, M. Jalalvand, M. Schaffie, M. Ranjbar, Toward mechanistic understanding of wettability alteration in calcite and dolomite rocks: the effects of resin, asphaltene, anionic surfactant, and hydrophilic nano particles, *J. Mol. Liq.* 321 (2021) 114672, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114672>.
- [5] Tucker, M.E., & Wright, V.P. (2009). *Carbonate sedimentology*. John Wiley & Sons.
- [6] K.K. Mohan, H.S. Fogler, R.N. Vaidya, M.G. Reed, Water sensitivity of sandstones containing swelling and non-swelling clays. In *Colloids in the aquatic environment*, Elsevier, 1993, pp. 237–254, <https://doi.org/10.1016/B978-1-85861-038-2.50020-6>.
- [7] K.R. Chaturvedi, D. Ravilla, W. Kaleem, P. Jadhawar, T. Sharma, Impact of low salinity water injection on CO₂ storage and oil recovery for improved CO₂ utilization, *Chem. Eng. Sci.* 229 (2021) 116127, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116127>.
- [8] M.F. Snosy, M.A. El Ela, A. El-Banbi, H. Sayyoud, Role of the injected water salinity and ion concentrations on the oil recovery in carbonate reservoirs, *Pet. Res.* 7 (3) (2022) 394–400, <https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2021.11.003>.
- [9] S.Y. Chen, Y. Kaufman, K. Kristiansen, D. Seo, A.M. Schrader, M.B. Alotaibi, A. A. Yousef, Effects of salinity on oil recovery (the “Dilution Effect”): experimental and theoretical studies of crude oil/brine/carbonate surface restructuring and associated physicochemical interactions, *Energy Fuels* 31 (9) (2017) 8925–8941, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00869>.
- [10] T. Austad, S.F. Shariatpanahi, S. Strand, C.J.J. Black, K.J. Webb, Conditions for a low-salinity enhanced oil recovery (EOR) effect in carbonate oil reservoirs, *Energy Fuels* 26 (1) (2012) 569–575, <https://doi.org/10.1021/ef201435g>.
- [11] R.A. Nasralla, H.A. Nasr-El-Din, Double-layer expansion: is it a primary mechanism of improved oil recovery by low-salinity waterflooding? *SPE Reserv. Eval. Eng.* 17 (01) (2014) 49–59, <https://doi.org/10.2118/154334-PA>.
- [12] A. Hiorth, L.M. Cathles, M.V. Madland, The impact of pore water chemistry on carbonate surface charge and oil wettability, *Transp. Porous Media* 85 (2010) 1–21, <https://doi.org/10.1007/s11242-010-9543-6>.
- [13] M. Sohrabi, P. Mahzari, S.A. Farzaneh, J.R. Mills, P. Tsois, S. Ireland, Novel insights into mechanisms of oil recovery by use of low-salinity-water injection, *Spe J.* 22 (02) (2017) 407–416, <https://doi.org/10.2118/172778-PA>.

- [14] F. Tale, A. Kalantariasl, A. Shabani, S. Abbasi, A.H. Zohoorian, E. Khamsehchi, Experimental and simulation study of low salinity brine interactions with carbonate rocks, *J. Pet. Sci. Eng.* 184 (2020) 106497, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106497>.
- [15] M. Taheriotaghsara, M. Bonto, H.M. Nick, A.A. Eftekhari, Estimation of calcite wettability using surface forces, *J. Ind. Eng. Chem.* 98 (2021) 444–457, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.03.019>.
- [16] M.J. Alshakhs, A.R. Kovscek, Understanding the role of brine ionic composition on oil recovery by assessment of wettability from colloidal forces, *Adv. Colloid Interface Sci.* 233 (2016) 126–138, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.08.004>.
- [17] Y. Yao, M. Wei, W. Kang, A review of wettability alteration using surfactants in carbonate reservoirs, *Adv. Colloid Interface Sci.* 294 (2021) 102477, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102477>.
- [18] X. Deng, Z. Tariq, M. Murtaza, S. Patil, M. Mahmoud, M.S. Kamal, Relative contribution of wettability Alteration and interfacial tension reduction in EOR: a critical review, *J. Mol. Liq.* 325 (2021) 115175, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115175>.
- [19] A. Al-Bayati, C.I. Karunaratne, A.S. Al Jehani, A.Z. Al-Yaseri, A. Keshavarz, S. Iglauer, Wettability alteration during low-salinity water flooding, *Energy Fuels* 36 (2) (2022) 871–879, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03728>.
- [20] S. Bai, J. Kubelka, M. Piri, Wettability alteration by Smart Water multi-ion exchange in carbonates: a molecular dynamics simulation study, *J. Mol. Liq.* 332 (2021) 115830, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115830>.
- [21] M.A. Buriro, M. Wei, B. Bai, Y. Yao, Advances in smart water flooding: a comprehensive study on the interplay of ions, salinity in carbonate reservoirs, *J. Mol. Liq.* (2023) 123140, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123140>.
- [22] H. Park, Y. Park, Y. Lee, W. Sung, Efficiency of enhanced oil recovery by injection of low-salinity water in barium-containing carbonate reservoirs, *Pet. Sci.* 15 (4) (2018) 772–782, <https://doi.org/10.1007/s12182-018-0244-z>.
- [23] Austad, T. (2013). Water-based EOR in carbonates and sandstones: new chemical understanding of the EOR potential using “smart water”. In *Enhanced oil recovery Field case studies* (pp. 301–335). Gulf Professional Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386545-8.00013-0>.
- [24] Zekri, A., & Al-Arabai, Z. (2015). An Experimental Investigation of Low Salinity Oil Recovery in Carbonate and Sandstone Formation. *International Journal of Petroleum and Petrochemical Engineering*, 1, 1–11. <https://www.arcjournals.org/international-journal-of-petroleum-and-petrochemical-engineering/volume-1-issue-1/1>.
- [25] H. Mahani, A.L. Keya, S. Berg, W.B. Bartels, R. Nasralla, W.R. Rossen, Insights into the mechanism of wettability alteration by low-salinity flooding (LSF) in carbonates, *Energy Fuels* 29 (3) (2015) 1352–1367, <https://doi.org/10.1021/ef5023847>.
- [26] A.A. Yousef, S. Al-Saleh, A. Al-Kaabi, M. Al-Jawfi, Laboratory investigation of the impact of injection-water salinity and ionic content on oil recovery from carbonate reservoirs, *SPE Reserv. Eval. Eng.* 14 (05) (2011) 578–593, <https://doi.org/10.2118/137634-PA>.
- [27] Alameri, W., Teklu, T.W., Graves, R.M., Kazemi, H., & AlSumaiti, A.M. (2014, October). Wettability alteration during low-salinity waterflooding in carbonate reservoir cores. In *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition* (pp. SPE-171529). SPE. <https://doi.org/10.2118/171529-MS>.
- [28] Al-Harrasi, A.S., Al-Maamari, R.S., & Masalmeh, S. (2012, November). Laboratory investigation of low salinity waterflooding for carbonate reservoirs. In *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference* (pp. SPE-161468). SPE. <https://doi.org/10.2118/161468-MS>.
- [29] R.A. Nasralla, E. Sergienko, S.K. Masalmeh, H.A. van der Linde, N.J. Brussee, H. Mahani, I.S. Al-Qarshubi, Potential of low-salinity waterflood to improve oil recovery in carbonates: Demonstrating the effect by qualitative coreflood, *Spe J.* 21 (05) (2016) 1643–1654, <https://doi.org/10.2118/172010-PA>.
- [30] H. Sharma, K.K. Mohanty, An experimental and modeling study to investigate brine-rock interactions during low salinity water flooding in carbonates, *J. Pet. Sci. Eng.* 165 (2018) 1021–1039, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.11.052>.
- [31] R.K. Saw, A. Mandal, A mechanistic investigation of low salinity water flooding coupled with ion tuning for enhanced oil recovery, *RSC Adv.* 10 (69) (2020) 42570–42583, <https://doi.org/10.1039/D0RA08301A>.
- [32] Y. Liu, E. Block, J. Squier, J. Oakey, Investigating low salinity waterflooding via glass micromodels with triangular pore-throat architectures, *Fuel* 283 (2021) 119264, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119264>.
- [33] Y. Chen, Q. Xie, A. Sari, P.V. Brady, A. Saeedi, Oil/water/rock wettability: Influencing factors and implications for low salinity water flooding in carbonate reservoirs, *Fuel* 215 (2018) 171–177, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.031>.
- [34] O.A. Jimoh, K.S. Ariffin, H.B. Hussin, A.E. Temitope, Synthesis of precipitated calcium carbonate: a review, *Carbonates Evaporites* 33 (2018) 331–346, <https://doi.org/10.1007/s13146-017-0341-x>.
- [35] F.G. McCaffery, N. Mungan, Contact angle and interfacial tension studies of some hydrocarbon-water-solid systems, *J. Can. Pet. Technol.* 9 (03) (1970), <https://doi.org/10.2118/70-03-04>.
- [36] G. Hansen, A.A. Hamouda, R. Denoyel, The effect of pressure on contact angles and wettability in the mica/water/n-decane system and the calcite+ stearic acid/water/n-decane system, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 172 (1–3) (2000) 7–16, [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00498-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00498-7).
- [37] K.R. Gomari, A.A. Hamouda, Effect of fatty acids, water composition and pH on the wettability alteration of calcite surface, *J. Pet. Sci. Eng.* 50 (2) (2006) 140–150, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2005.10.007>.
- [38] I.K. Al-Busaidi, R.S. Al-Maamari, M. Karimi, J. Naser, Effect of different polar organic compounds on wettability of calcite surfaces, *J. Pet. Sci. Eng.* 180 (2019) 569–583, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.05.080>.
- [39] V.A. Rigo, C.O. Metin, Q.P. Nguyen, C.R. Miranda, Hydrocarbon adsorption on carbonate mineral surfaces: a first-principles study with van der Waals interactions, *J. Phys. Chem. C* 116 (46) (2012) 24538–24548, <https://doi.org/10.1021/jp306040n>.
- [40] V.M. Sánchez, C.R. Miranda, Modeling acid oil component interactions with carbonate reservoirs: a first-principles view on low salinity recovery mechanisms, *J. Phys. Chem. C* 118 (33) (2014) 19180–19187, <https://doi.org/10.1021/jp505259t>.
- [41] H. Sakuma, M.P. Andersson, K. Bechgaard, S.L.S. Stipp, Surface tension alteration on calcite, induced by ion substitution, *J. Phys. Chem. C* 118 (6) (2014) 3078–3087, <https://doi.org/10.1021/jp411151u>.
- [42] J. Wang, H. Song, Y. Wang, Investigation on the micro-flow mechanism of enhanced oil recovery by low-salinity water flooding in carbonate reservoir, *Fuel* 266 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117156>.
- [43] P. Zhang, M.T. Tweheyo, T. Austad, Wettability alteration and improved oil recovery by spontaneous imbibition of seawater into chalk: Impact of the potential determining ions Ca²⁺, Mg²⁺, and SO₄^{2−}, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 301 (1–3) (2007) 199–208, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.058>.
- [44] CAS 8042-47-5 | Sigma-Aldrich. (2016). Sigmaaldrich.com. <https://doi.org/Dogri>.
- [45] K.K. Gorai, A. Shastri, P.J. Singh, S.N. Jha, Experimental and theoretical studies on the absorption spectra of n-dodecane in the IR and VUV regions, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 236 (2019) 106582, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2019.106582>.
- [46] A.J. Skinner, J.P. LaFemina, H.J. Jansen, Structure and bonding of calcite: a theoretical study, *Am. Mineral.* 79 (3–4) (1994) 205–214.
- [47] R.J. Reeder, Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates, *Rev. Mineral.* 11 (1983) 1–47.
- [48] B. Hofko, M.Z. Alavi, H. Grothe, D. Jones, J. Harvey, Repeatability and sensitivity of FTIR ATR spectral analysis methods for bituminous binders, *Mater. Struct.* 50 (2017) 1–15, <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1059-x>.
- [49] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gomez-Rodriguez, J.W.S.X. Colchero, J.W.S.X. M. Gómez-Herrero, A.M. Baro, W5XM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (1) (2007), <https://doi.org/10.1063/1.2432410>.
- [50] Fairley, N. (2021). CasaXPS: processing software for XPS Version 2.3. 24. Casa Software copyright, see www.casaxps.com.
- [51] M. Ni, B.D. Ratner, Differentiating calcium carbonate polymorphs by surface analysis techniques—an XPS and TOF-SIMS study. *Surface and Interface Analysis*, *Int. J. Devoted Dev. Appl. Tech. Anal. Surf., Interfaces Thin Films* 40 (10) (2008) 1356–1361, <https://doi.org/10.1002/sia.2904>.
- [52] L. Dong, F. Jiao, W. Qin, W. Liu, Selective flotation of scheelite from calcite using xanthan gum as depressant, *Miner. Eng.* 138 (2019) 14–23, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.04.030>.
- [53] Y. Cui, F. Jiao, Q. Wei, X. Wang, L. Dong, Flotation separation of fluorite from calcite using sulfonated lignite as depressant, *Sep. Purif. Technol.* 242 (2020) 116698, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116698>.
- [54] I.R. Hill, I.W. Levin, Vibrational spectra and carbon–hydrogen stretching mode assignments for a series of n-alkyl carboxylic acids, *J. Chem. Phys.* 70 (2) (1979) 842–851, <https://doi.org/10.1063/1.437517>.
- [55] d Roy, n M. das, p gupta, Study of cadmium arachidate multilayers deposited by langmuir-blodgett technique, *Mater. Sci. Eng. (ijmmse)* 2 (3) (2012) 1–10.
- [56] E. Ataman, M.P. Andersson, M. Ceccato, N. Bovet, S.L.S. Stipp, Functional group adsorption on calcite: I. Oxygen containing and nonpolar organic molecules, *J. Phys. Chem. C* 120 (30) (2016) 16586–16596, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01349>.
- [57] J. Hao, K.L. Feilberg, A. Shapiro, Kinetics of Calcite Dissolution and Ca–Mg Ion Exchange on the Surfaces of North Sea Chalk Powders, *ACS Omega* 5 (28) (2020) 17506–17520, <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02000>.
- [58] J. Wang, Y. Kong, F. Liu, D. Shou, Y. Tao, Y. Qin, Construction of pH-responsive drug delivery platform with calcium carbonate microspheres induced by chitosan gels, *Ceram. Int.* 44 (7) (2018) 7902–7907, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.227>.
- [59] M.B. Toffolo, L. Regev, S. Dubernet, Y. Lefrais, E. Boaretto, FTIR-based crystallinity assessment of aragonite–calcite mixtures in archaeological lime binders altered by diagenesis, *Minerals* 9 (2) (2019) 121, <https://doi.org/10.3390/min9020121>.
- [60] M.F. Khouzani, D.M. Chevrier, P. Güttlein, K. Hauser, P. Zhang, N. Hedin, D. Gebauer, Disordered amorphous calcium carbonate from direct precipitation, *CrystEngComm* 17 (26) (2015) 4842–4849, <https://doi.org/10.1039/C5CE00720H>.
- [61] F.B. Iorio, A.M. Liberatore, I.H. Koh, C. Otani, F.F. Camilo, Ozonated mineral oil: preparation, characterization and evaluation of the microbicidal activity, *Ozone. Sci. Eng.* 38 (4) (2016) 253–260, <https://doi.org/10.1080/01919512.2015.1128801>.
- [62] A. Isah, M. Mahmoud, M. Arif, M. Al Jawad, A.O. Amao, Influence of surface cleaning on the wettability of calcite/oil/brine systems, *Fuel* 351 (2023) 128908, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128908>.
- [63] T.S. Alves, J.S. Santos, A.R. Fiorucci, G.J. Arruda, A new simple electrochemical method for the determination of bisphenol a using bentonite as modifier, *Mater. Sci. Eng.: C* 105 (2019) 110048, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110048>.

- [64] S.L.S. Stipp, C.M. Eggleston, B.S. Nielsen, Calcite surface structure observed at microtopographic and molecular scales with atomic force microscopy (AFM), *Geochim. Et. Cosmochim. Acta* 58 (14) (1994) 3023–3033, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90176-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90176-7).
- [65] J. Bohr, R.A. Wogelius, P.M. Morris, S.L. Stipp, Thickness and structure of the water film deposited from vapour on calcite surfaces, *Geochim. Et. Cosmochim. Acta* 74 (21) (2010) 5985–5999, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.08.003>.
- [66] K.K. Sand, M. Yang, E. Makovicky, D.J. Cooke, T. Hassenkam, K. Bechgaard, S.L. Stipp, Binding of ethanol on calcite: The role of the OH bond and its relevance to biomineralization, *Langmuir* 26 (19) (2010) 15239–15247, <https://doi.org/10.1021/la101136j>.
- [67] M. Dhaliwal, N. Weinberg, How quickly do knotty molecules lose their energy as they grow? *J. Phys. Org. Chem.* 17 (9) (2004) 793–797, <https://doi.org/10.1002/poc.796>.
- [68] H. Li, H. Vovusha, S. Sharma, N. Singh, U. Schwingenschlög, Modeling of n-Alkanes on Calcite/Dolomite by Molecular Dynamics Simulations and First-Principles Calculations, *Adv. Theory Simul.* 4 (9) (2021) 2100226, <https://doi.org/10.1002/adts.202100226>.
- [69] S.L.S. Stipp, Toward a conceptual model of the calcite surface: hydration, hydrolysis, and surface potential, *Geochim. Et. Cosmochim. Acta* 63 (19–20) (1999) 3121–3131, [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00239-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00239-2).
- [70] S.L. Stipp, M.F. Hochella Jr, Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED), *Geochim. Et. Cosmochim. Acta* 55 (6) (1991) 1723–1736, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90142-R](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90142-R).
- [71] N. Bovet, M. Yang, M.S. Javadi, S.L.S. Stipp, Interaction of alcohols with the calcite surface, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (5) (2015) 3490–3496, <https://doi.org/10.1039/C4CP05235H>.
- [72] R. Chai, Y. Liu, Q. Liu, J. Xin, Interaction mechanism of calcite and four representative organic molecules: Experiments and DFT study, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 612 (2021) 125822, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125822>.
- [73] T. Roychowdhury, S. Bahr, P. Dietrich, M. Meyer, A. Thißen, M.R. Linford, Calcite (CaCO₃), by near-ambient pressure XPS, *Surf. Sci. Spectra* 26 (1) (2019), <https://doi.org/10.1116/1.5109266>.
- [74] D.R. Baer, J.F. Moulder, High resolution XPS spectrum of calcite (CaCO₃), *Surf. Sci. Spectra* 2 (1) (1993) 1–7, <https://doi.org/10.1116/1.1247719>.
- [75] J.M. Sustaita-Rodríguez, F.J. Medelín-Rodríguez, D.C. Olvera-Mendez, A. J. Gimenez, G. Luna-Barcenas, Thermal stability and early degradation mechanisms of high-density polyethylene, polyamide 6 (nylon 6), and polyethylene terephthalate, *Polym. Eng. Sci.* 59 (10) (2019) 2016–2023, <https://doi.org/10.1002/pen.25201>.
- [76] Danno, T., Okada, Y., & Kawaguchi, J. (2004, September). XPS Study of Carbyne-Like Carbon Films. In AIP Conference Proceedings (Vol. 723, No. 1, pp. 431–434). American Institute of Physics. <https://doi.org/10.1063/1.1812123>.
- [77] W.R. Salaneck, H.R. Thomas, R.W. Bigelow, C.B. Duke, E.W. Plummer, A. J. Heeger, A.G. MacDiarmid, Photoelectron spectroscopy of iodine-doped polycarbonate, *J. Chem. Phys.* 72 (6) (1980) 3674–3678, <https://doi.org/10.1063/1.439577>.
- [78] Kudryavtsev Yu.P., Heimann R.B., (1999) Carbyne and Carbonyl Structures, eds. R.B. Heimann, S.E. Esvyukov, L. Kavan, Dordrecht/Boston/London, Kluwer Academic Publishers, Ch. 1, pp. 377.
- [79] H. Wang, D.J. Grant, P.C. Burns, C. Na, Infra-red signature of the cation- π interaction between calcite and aromatic hydrocarbons, *Langmuir* 31 (21) (2015) 5820–5826, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00610>.
- [80] A. Tajikmansori, A.H.S. Dehaghani, M. Haghighi, Improving chemical composition of smart water by investigating performance of active cations for injection in carbonate Reservoirs: A mechanistic study, *J. Mol. Liq.* 348 (2022) 118043, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118043>.
- [81] K.A. Fossler, J.H. Kang, R.G. Nuzzo, C. Wöll, Adsorption of linear alkanes on Cu (111): Temperature and chain-length dependence of the softened vibrational mode, *J. Chem. Phys.* 126 (19) (2007), <https://doi.org/10.1063/1.2735595>.
- [82] D. Volpati, P.H. Aoki, P. Alessio, F.J. Pavinatto, P.B. Miranda, C.J. Constantino, O. N. Oliveira Jr, Vibrational spectroscopy for probing molecular-level interactions in organic films mimicking biointerfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.* 207 (2014) 199–215, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.01.014>.
- [83] M.A. Osman, U.W. Suter, Surface treatment of calcite with fatty acids: structure and properties of the organic monolayer, *Chem. Mater.* 14 (10) (2002) 4408–4415, <https://doi.org/10.1021/cm021222u>.
- [84] G.L. Liang, D.W. Noid, B.G. Sumpter, B. Wunderlich, Gauche defects, positional disorder, dislocations, and slip planes in crystals of long methylene sequences, *J. Phys. Chem.* 98 (45) (1994) 11739–11744, <https://doi.org/10.1021/j100096a018>.
- [85] G.C. Nikalje, J. Kumar, T.D. Nikam, P. Suprasanna, FT-IR profiling reveals differential response of roots and leaves to salt stress in a halophyte *Sesuvium portulacastrum* (L.) L., *Biotechnol. Rep.* 23 (2019) e00352, <https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00352>.
- [86] N. Przybylska, M. Śliwińska-Bartkowiak, M. Kościński, K. Rotnicki, M. Bartkowiak, S. Jurga, Confined effect of water solution of ciprofloxacin in carbon nanotubes studied by Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy methods, *J. Mol. Liq.* 336 (2021) 115938, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115938>.
- [87] L. Passauer, A case study on the thermal degradation of an acrylate-type polyurethane wood coating using thermogravimetry coupled with evolved gas analysis, *Prog. Org. Coat.* 157 (2021) 106331, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106331>.
- [88] E.J. Feltham, M.J. Almond, G. Marston, K.S. Wiltshire, N. Goldberg, Reactions of hydroxyl radicals with alkenes in low-temperature matrices, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 56 (13) (2000) 2589–2603, [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00367-X](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00367-X).
- [89] A. Svatoš, A.B. Attygalle, Characterization of Vinyl-Substituted, Carbon–Carbon Double Bonds by GC/FT-IR Analysis, *Anal. Chem.* 69 (10) (1997) 1827–1836, <https://doi.org/10.1021/ac960890u>.
- [90] A.K. Korrani, G.R. Jerauld, Modeling wettability change in sandstones and carbonates using a surface-complexation-based method, *J. Pet. Sci. Eng.* 174 (2019) 1093–1112, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.12.016>.
- [91] P. Fenter, T. Qin, S.S. Lee, M.B. Alotaibi, S. Ayrala, A.A. Yousef, Molecular-scale origins of wettability at petroleum–brine–carbonate interfaces, *Sci. Rep.* 10 (1) (2020) 20507, <https://doi.org/10.1038/s41598-020-77393-4>.
- [92] M.M. Thomas, J.A. Clouse, J.M. Longo, Adsorption of organic compounds on carbonate minerals: 1. Model compounds and their influence on mineral wettability, *Chem. Geol.* 109 (1–4) (1993) 201–213, [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90070-Y](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90070-Y).
- [93] A. Godelitsas, J.M. Astilleros, Dissolution, sorption/(re) precipitation, formation of solid solutions and crystal growth phenomena on mineral surfaces: implications for the removal of toxic metals from the environment. *EMU Notes in Mineralogy* 10 (2010) 289–324, <https://doi.org/10.1180/EMU-notes.10.8>.
- [94] S.E. El-Mofly, P. Patra, A.A. El-Midany, P. Somasundaran, Dissolved Ca²⁺ ions adsorption and speciation at calcite-water interfaces: thermodynamics and spectroscopic studies, *Sep. Purif. Technol.* 257 (2021) 117834, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117834>.
- [95] J. González-López, Á. Fernández-González, A. Jiménez, A. Godelitsas, S. Ladas, G. Provatas, M. Prieto, Dissolution and sorption processes on the surface of calcite in the presence of high Co²⁺ concentration, *Minerals* 7 (2) (2017) 23, <https://doi.org/10.3390/min7020023>.
- [96] W. Abdallah, A. Gmira, Wettability assessment and surface compositional analysis of aged calcite treated with dynamic water, *Energy Fuels* 28 (3) (2014) 1652–1663, <https://doi.org/10.1021/ef401908w>.
- [97] Muhammad Arif, Yihui Zhang, Stefan Iglaier, Shale Wettability: Data Sets, Challenges, and Outlook, *Energy Fuels* (2021), <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04120>.
- [98] M.B. Alotaibi, H.A. Nasr-El-Din, J.J. Fletcher, Electrokinetics of limestone and dolomite rock particles, *SPE Reserv. Eval.* 14 (05) (2011) 594–603, <https://doi.org/10.2118/148701-PA>.
- [99] P.C. Myint, A. Firoozabadi, Thin liquid films in improved oil recovery from low-salinity brine, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 20 (2) (2015) 105–114, <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.03.002>.
- [100] H. Ding, S. Rahman, Experimental and theoretical study of wettability alteration during low salinity water flooding—an state of the art review, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 520 (2017) 622–639, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.02.006>.
- [101] A. Katende, F. Sagala, A critical review of low salinity water flooding: Mechanism, laboratory and field application, *J. Mol. Liq.* 278 (2019) 627–649, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.037>.
- [102] B. Wei, L. Lu, Q. Li, H. Li, X. Ning, Mechanistic study of oil/brine/solid interfacial behaviors during low-salinity waterflooding using visual and quantitative methods, *Energy Fuels* 31 (6) (2017) 6615–6624, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00825>.
- [103] Q. Xie, A. Saeedi, E. Pooryousefi, Y. Liu, Extended DLVO-based estimates of surface force in low salinity water flooding, *J. Mol. Liq.* 221 (2016) 658–665, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.004>.
- [104] Ligthelm, D.J., Grönsvelt, J., Hofman, J.P., Brussee, N.J., Marcelis, F., & Van der Linde, H.A. (2009, June). Novel waterflood strategy by manipulation of injection brine composition. In SPE Europe featured at EAGE Conference and Exhibition? (pp. SPE-119835). <https://doi.org/10.2118/119835-MS>.
- [105] M.D. Jackson, D. Al-Mahrrouqi, J. Vinogradov, Zeta potential in oil-water-carbonate systems and its impact on oil recovery during controlled salinity waterflooding, *Sci. Rep.* 6 (1) (2016) 37363, <https://doi.org/10.1038/srep37363>.
- [106] D.A. Afekare, M. Radonjic, From mineral surfaces and coreflood experiments to reservoir implementations: comprehensive review of low-salinity water flooding (LSWF), *Energy Fuels* 31 (12) (2017) 13043–13062, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02730>.
- [107] L. Chen, G. Zhang, L. Wang, W. Wu, J. Ge, Zeta potential of limestone in a large range of salinity, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 450 (2014) 1–8, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.03.006>.
- [108] J.T. Tetteh, P.V. Brady, R.B. Ghahfarokhi, Review of low salinity waterflooding in carbonate rocks: mechanisms, investigation techniques, and future directions, *Adv. Colloid Interface Sci.* 284 (2020) 102253, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102253>.
- [109] H. Mahani, A.L. Keya, S. Berg, R. Nasralla, Electrokinetics of carbonate/brine interface in low-salinity waterflooding: Effect of brine salinity, composition, rock type, and pH on?-potential and a surface-complexation model, *Spe J.* 22 (01) (2017) 53–68, <https://doi.org/10.2118/181745-PA>.
- [110] H. Mahani, R. Menezes, S. Berg, A. Fadili, R. Nasralla, D. Voskov, V. Joekar-Niasar, Insights into the impact of temperature on the wettability alteration by low salinity in carbonate rocks, *Energy Fuels* 31 (8) (2017) 7839–7853, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00776>.
- [111] S.P. Pujari, L. Scheres, A.T. Marcelis, H. Zuilhof, Covalent surface modification of oxide surfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (25) (2014) 6322–6356, <https://doi.org/10.1002/anie.201306709>.
- [112] H.A. Benesi, B.H.C. Winquist, Surface acidity of solid catalysts, *Adv. Catal.* 27 (1979) 97–182.

- [113] A.E. Papasergio, G. Ugolotti, E. Sassoni, M. Lessio, Adsorption of water and organic solvents on the calcite $[101\bar{1}4]$ surface: Implications for marble conservation treatments, *Appl. Surf. Sci.* 616 (2023) 156438, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156438>.
- [114] T.D. Ta, A.K. Tieu, H. Zhu, B. Kosasih, Adsorption of normal-alkanes on Fe (110), FeO (110), and Fe₂O₃ (0001): Influence of iron oxide surfaces, *J. Phys. Chem. C* 119 (23) (2015) 12999–13010, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01847>.
- [115] R. da Silva Alvim, C.R. Miranda, First-principles calculations of carboxylic acid adsorption on carbonate surfaces: Chain size and aqueous interface effects, *Appl. Surf. Sci.* 592 (2022) 153216, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153216>.
- [116] J. Liu, O.B. Wani, S.M. Alhassan, S.T. Pantelides, Wettability alteration and enhanced oil recovery induced by proximal adsorption of Na⁺, Cl[−], Ca²⁺, Mg²⁺, and SO₄^{2−} ions on calcite, *Phys. Rev. Appl.* 10 (3) (2018) 034064, <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.10.034064>.
- [117] Webb, K.J., Black, C.A., & Al-Ajeel, H. (2004, April). Low salinity oil recovery–log-inject-log. In *SPE Improved Oil Recovery Conference?* (pp. SPE-89379). SPE. <https://doi.org/10.2118/89379-MS>.
- [118] G.R. Jerauld, C.Y. Lin, K.J. Webb, J.C. Seccombe, Modeling low-salinity waterflooding, *SPE Reserv. Eval. Eng.* 11 (06) (2008) 1000–1012, <https://doi.org/10.2118/102239-PA>.
- [119] Rotondi, M., Callegaro, C., Masserano, F., & Bartosek, M. (2014). Low Salinity Water Injection: eni's Experience. In *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference* (p. D041S074R005). SPE. <https://doi.org/10.2118/171794-MS>.
- [120] L. Zhang, J. Zhang, Y. Wang, R. Yang, Y. Zhang, J. Gu, S. Ren, Experimental investigation of low-salinity water flooding in a low-permeability oil reservoir, *Energy Fuels* 32 (3) (2018) 3108–3118, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03704>.