

Bruno Cesar Burin

Vitor Aruth Sturm

COMPARAÇÃO ENTRE O USO DE SURFACTANTES FLUORADOS E SURFACTANTES DE
HIDROCARBONETO NA EXTRAÇÃO TERCIÁRIA DE PETRÓLEO

São Paulo

2014

Bruno Cesar Burin

Vitor Aruth Sturm

COMPARAÇÃO ENTRE O USO DE SURFACTANTES FLUORADOS E SURFACTANTES DE
HIDROCARBONETO NA EXTRAÇÃO TERCIÁRIA DE PETRÓLEO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Departamento de Engenharia Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
grau de graduando em Engenharia Química

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: José Luis Pires Camacho

São Paulo

2014

COMPARAÇÃO ENTRE O USO DE SURFACTANTES FLUORADOS E SURFACTANTES DE
HIDROCARBONETO NA EXTRAÇÃO TERCIÁRIA DE PETRÓLEO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Departamento de Engenharia Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
grau de graduando em Engenharia Química

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: José Luis Pires Camacho

Orientador:

Dr. José Luis Pires Camacho

Patrícia Giunchetti Strabelli

Bruno Cesar Burin

7206753

Vitor Aruth Sturm

7207069

São Paulo

2014

Agradecimentos:

À empresa DuPont do Brasil, localizada na Alameda Itapecuru, 506, Barueri - São Paulo, pelo estágio realizado durante 1 ano e 5 meses.

À Srta Patrícia Giunchetti Strabelli pelo ensino, supervisão e orientação durante todo o período de estágio.

Ao professor doutor e orientador José Luis Pires Camacho pela ajuda e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos e familiares pelo apoio e estímulos transmitidos durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Resumo:

As baixas recuperações de petróleo pelos métodos convencionais, extração primária e secundária, resultaram na iniciativa de desenvolvimento de novas técnicas para aumentar a produção de petróleo, uma vez que esse está se tornando escasso em algumas regiões do planeta. A recuperação de petróleo por esses métodos chegam a 30% do óleo residual (Original Oil in Place), ou seja, 70% do petróleo ainda está localizado nas rochas porosas do reservatório. Por isso, o estudo sobre extração terciária ou recuperação avançada de petróleo (Enhanced Oil Recovery) está se tornando cada vez mais comum entre as empresas do ramo.

Este trabalho, em parceria com a empresa DuPont do Brasil, visa à comparação entre o uso de surfactantes fluorados e surfactantes de hidrocarboneto na extração terciária de petróleo. Os testes realizados para a validação do modelo foram: teste de compatibilidade, teste de validação, tensão superficial e outros testes pertencentes à DuPont, os quais não serão apresentados devido a acordos confidenciais. As soluções utilizadas eram compostas por água, sal em concentrações controladas e diversas concentrações de surfactantes de hidrocarboneto e surfactantes fluorados.

Os testes de compatibilidade evidenciaram que o uso de ambos os surfactantes estudados, hidrocarbonetos e fluorados, não resultou em precipitação de sais na solução salina comumente encontrada em reservatórios de petróleo, indicando a possibilidade de utilização desses surfactantes sem a preocupação com o bloqueio de poros do reservatório. Os resultados do teste de validação retornaram valores positivos para ambos os surfactantes, aumentando a eficiência de recuperação de óleo remanescente após a extração secundária, na qual o poço é considerado maduro pelo fato da alta produção de água em relação à de óleo. Porém comparando os resultados de tensão superficial, a diminuição desta pelos surfactantes fluorados é mais significativa quando comparado aos valores do hidrocarboneto.

Abstract:

Low oil recovery produced by conventional petroleum extraction methods, known as primary and secondary extraction, resulted in new techniques development in order to increase recovery rate as oil scarcity is rising. Primary and secondary extraction achieve only 30% of residual oil (Original Oil in Place) leaving 70% of oil capacity inside porous reservoir rocks. For this reason, tertiary extraction studies or Enhanced Oil Recovery is receiving more importance among companies that work in this field.

This work, made in partnership with DuPont at Brazil, aims comparison between fluorosurfactants and hydrocarbon surfactants in tertiary oil extraction or enhanced oil recovery (EOR). Tests for model validation were: compatibility test, validation test, surface tension and other tests belonging to DuPont, which will not be presented due to confidentiality agreements. For all tests were used water solutions with controlled salt concentration (Brine) and variations on hydrogen surfactant and fluorosurfactant concentration.

Compatibility tests have showed that the use of both surfactants studied, hydrogen and fluorinated, did not result in precipitation of salts in saline solution commonly found in oil reservoirs, indicating the possibility of using those surfactants without worrying about blocking the reservoir pores. Results from validation test were good for both surfactants, increasing the efficiency of recovery of oil remaining after the secondary extraction, wherein the well is considered mature because of the high water production compared to oil. However, comparing the results of surface tension, fluorosurfactants showed a better behaviour than hydrocarbon surfactants as they achieved lower tensions than the latter.

Índice de figuras:

Figura 1: Representação esquemática de um reservatório e seu meio de formação. Extraído de: http://www.qer.com.au/about-oil-shale/what-oil-shale	10
Figura 2: Ilustração do sistema de extração secundária com uso da injeção de água e gás. Extraído de: http://www.energyindustryphotos.com/what_is_enhanced_recovery_of_oil.htm	13
Figura 3: Curvas de densidade <i>versus</i> distância para um sistema de equilíbrio entre um líquido e seu vapor. Extraído de Butt (2003).....	16
Figura 4: Equilíbrio entre as moléculas no interior e superfície de um líquido. Extraído de Curbelo (2006).	17
Figura 5: Experiência de expansão de um filme líquido.	18
Figura 6: Esquematisação do processo de medição do método de Du Noüy. Extraído de: http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/du-nouey-ring-method/	19
Figura 7: Esquematisação da força de equilíbrio do anel de Du Noüy. Extraído de: http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/du-nouey-ring-method/	19
Figura 8: Ilustração de uma placa de Wilhelmy sofrendo atuação de uma resultante F como resposta de equilíbrio à tensão superficial exercida pelo fluido. Extraído de http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/wilhelmy-plate-method/	20
Figura 9: Ilustração de uma gota pendente com indicações das dimensões desejadas para o experimento. O diâmetro d é o diâmetro máximo da gota e s é o diâmetro da área de secção a uma distância d do ápice da gota.	21
Figura 10: Ilustração da queda de uma gota, indicando o volume retido pelas forças atrativas presentes na coluna do estalagmômetro. Extraído do Departamento de Fenômenos Interfaciais da Maria Curie Skłodowska University.	22
Figura 11: Representação dos grupos apolar e polar presentes na estrutura do surfactante.....	24
Figura 12: Surfactante catiônico. Extraído do http://www.essentialchemicalindustry.org/materials-and-applications/surfactants.html	25

Figura 13: Surfactante aniônico. Extraído do http://www.grin.com/en/e-book/187894/supramolecular-chemistry-of-host-guest-inclusion-complexes	25
Figura 14: Surfactante não iônico. Extraído de http://www.grin.com/en/e-book/187894/supramolecular-chemistry-of-host-guest-inclusion-complexes	25
Figura 15: Surfactante anfótero. Extraído de http://www.essentialchemicalindustry.org/materials-and-applications/surfactants.html	26
Figura 16: Gota repelida em superfície com tratamento de surfactantes.	27
Figura 17: Surfactante aniônico fluorado.	27
Figura 18: Frascos com soluções de surfactantes para o teste de compatibilidade mostraram estabilização.....	29
Figura 19: Ilustração de um estalagmômetro.....	30
Figura 20: Raio r do estalagmômetro de acordo com o espalhamento da gota do líquido adotado. Extraído de: http://zsm.umcs.lublin.pl/Wyklad/FGF-Ang/2A.F.G.F.%20Surface%20tension.pdf	31
Figura 21: Andamento do teste de tensão superficial pelo método estalagmômetro.	32
Figura 22: Gráfico da tensão superficial x concentração de ativos dos surfactantes fluorados e de hidrocarboneto.	33
Figura 23: Rocha após a calcinação (esquerda) e rocha após o tratamento com decano (direita).	35
Figura 24: Vidraria com graduação para auxiliar na medição da quantidade de óleo recuperado.	35

Índice de tabelas:

Tabela 1: Valores do fator de correção de desprendimento f para diferentes relações de raio e volume. Extraído do Departamento de Fenômenos Interfaciais da Maria Curie Skłodowska University.....	23
Tabela 2: Tensão superficial dos surfactantes de hidrocarboneto.....	32
Tabela 3: Tensão superficial dos surfactantes fluorados.	32

Sumário:

1.	Introdução:	10
2.	Revisão Bibliográfica:	12
2.1.	Extração de petróleo:	12
2.2.	Classificação dos métodos de recuperação avançada:	14
2.2.1.	Fluidos Miscíveis	15
2.2.2.	Método Térmico:	15
2.2.3.	Método Químico:	15
2.3.	Propriedades da superfície:	16
2.3.1.	Método do anel Du Noüy:	18
2.3.2.	Método da placa ou Wilhelmy:	20
2.3.3.	Método da gota pendente:	21
2.3.4.	Método do peso da gota ou método do estalagmômetro:	22
2.4.	Surfactantes:	23
2.4.1.	Iônicos:	24
2.4.2.	Não-iônicos:	25
2.4.3.	Anfóteros:	26
2.4.4.	Surfactantes fluorados:	26
3.	Metodologia e Resultados:	28
3.1.	Materiais utilizados:	28
3.2.	Compatibilidade:	29
3.3.	Tensão superficial:	30
3.4.	Teste de validação:	34
4.	Conclusões:	37
5.	Bibliografia:	38

1. Introdução:

O petróleo, considerado uma fonte de combustível fóssil, é a principal matéria prima utilizada pelas indústrias petroquímicas. O uso dessa matéria prima na vida do homem remonta a tempos bíblicos. Na antiga Babilônia, os tijolos eram assentados com asfalto e o betume era largamente utilizado pelos fenícios na calafetação de embarcações. Os egípcios o usaram na pavimentação de estradas, para embalsamar os mortos e na construção de pirâmides, enquanto os gregos e romanos dele lançaram mão para fins bélicos.

A partir da matéria orgânica depositada, proveniente principalmente do fitoplâncton marinho protegido da oxidação, juntamente com sedimentos, inicia-se o processo de formação do petróleo, ilustrado na Figura 1. A necessidade de condições não oxidantes pressupõe um ambiente de deposição composto de sedimentos de baixa permeabilidade, inibidor da ação da água circulante em seu interior (Thomas, 2004). A interação de fatores como matéria orgânica, sedimento e condições termoquímicas apropriadas é fundamental para o início da cadeia de processo que leva à formação do óleo.

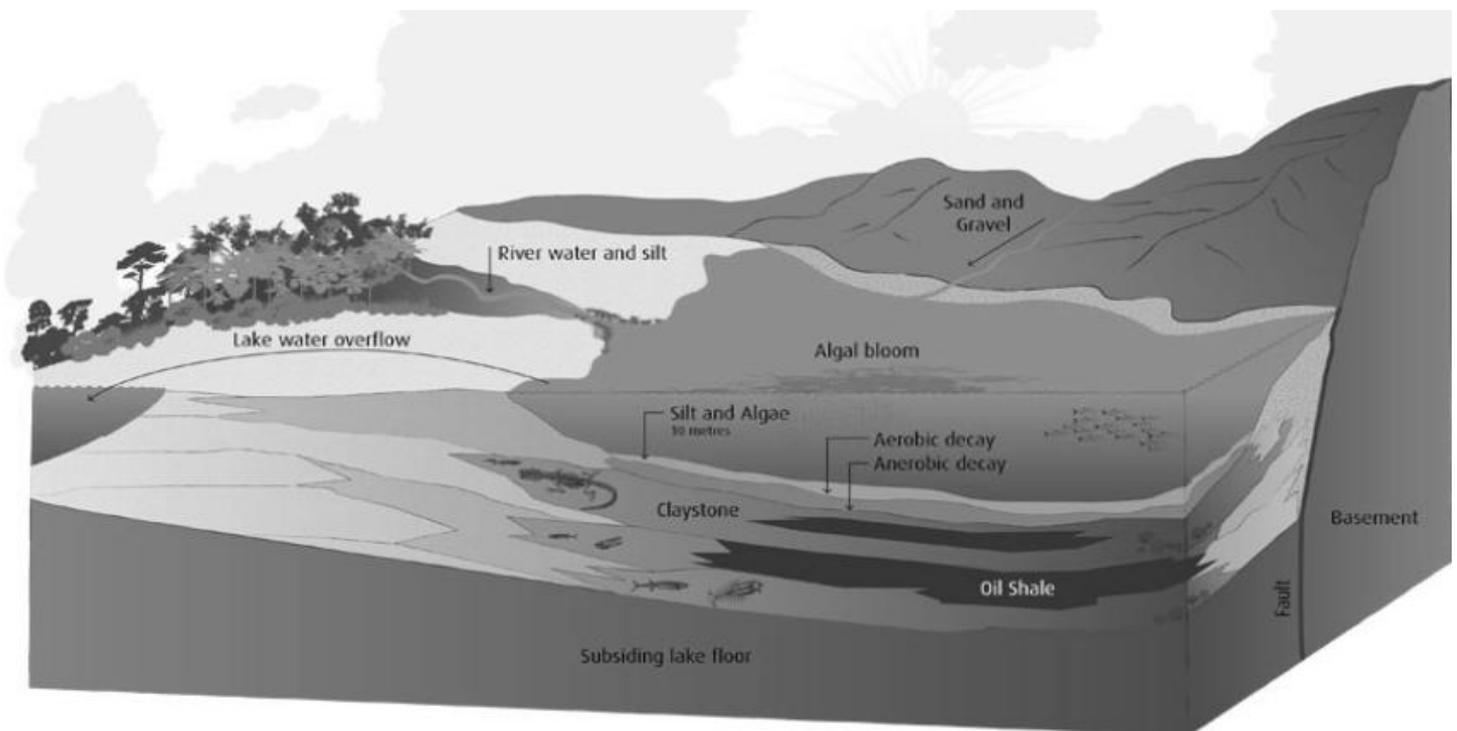


Figura 1: Representação esquemática de um reservatório e seu meio de formação. Extraído de: <http://www.qer.com.au/about-oil-shale/what-oil-shale>. Acessado em Julho de 2014.

O início e a sustentação do processo de busca com crescente afirmação do produto na sociedade moderna datam de 1859, quando foi iniciada a exploração comercial nos Estados Unidos, logo após a célebre descoberta do Cel. Drake, em Tittusville, Pensilvânia, com um poço de apenas 21 metros de profundidade perfurado com um sistema de percussão movido a vapor, que produziu 2 m³/dia de óleo (Thomas, 2004). Descobriu-se que a destilação do petróleo resultava em produtos que substituíam, com grande margem de lucro, o querosene obtido a partir do carvão e o óleo de baleia, que eram largamente utilizados para iluminação.

A história do petróleo no Brasil começa em 1858, quando Marquês de Olinda assina o Decreto nº 2.266 concedendo a José Barros Pimentel o direito de extrair mineral Betuminoso para fabricação de querosene (Thomas, 2004). Contudo, as primeiras notícias sobre pesquisas diretamente relacionadas ao petróleo ocorrem em Alagoas em 1891, em função da existência de sedimentos argilosos betuminosos no litoral. O primeiro poço brasileiro com o objetivo de encontrar petróleo, porém, foi perfurado somente em 1897, no estado de São Paulo.

Para existir um acúmulo de petróleo é necessário que, após o processo de geração, ocorra a migração do óleo da rocha de onde foi gerado e que este processo seja interrompido pela existência de algum tipo de armadilha geológica. Após ser gerado e migrado, o petróleo é eventualmente acumulado em uma rocha que é chamada de reservatório, cuja permeabilidade irá permitir a sua produção. Permeabilidade e porosidade são duas propriedades características de rochas sedimentares, motivo pelo qual as bacias sedimentares são os principais locais de ocorrência.

Existem três etapas para o processo de exploração de petróleo: extração primária, secundária e terciária. No início da produção, durante a extração primária, a pressão do fundo do poço é maior que a pressão atmosférica na superfície, portanto o óleo apresenta uma tendência de sair do reservatório naturalmente após a sua abertura. Ao decorrer dessa extração, essa diferença de pressão tende a diminuir, iniciando, assim, a extração secundária, a qual se consiste na injeção de água ou gás para elevar a pressão de fundo de poço. Durante a extração secundária, atinge-se uma relação de produção de água muito superior à de óleo, cerca de 80% em alguns poços, devido à diferença de viscosidade entre a água e o

óleo. A partir de então, denomina-se que o reservatório está maduro, ou seja, através de técnicas de extração primária e secundária já se obteve o máximo de recuperação de petróleo possível.

Visando aumentar a quantidade de óleo produzido, principalmente após o reservatório alcançar a maturidade, o qual ainda apresenta cerca de 60-70% do óleo retido em suas rochas, iniciam-se técnicas avançadas de exploração chamadas de extração terciária. Pela necessidade de se aumentar a produção de petróleo, as principais técnicas da extração terciária, ou recuperação avançada de petróleo, são: injeção alternada de água e gás, aquecimento, injeção de microrganismos e injeção de químicos.

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o desempenho de surfactantes fluorados na recuperação avançada de petróleo em comparação com surfactantes de hidrocarbonetos, estes já utilizados em alguns reservatórios. Os métodos químicos da extração terciária pressupõem uma interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório, sendo considerada uma boa alternativa para um aumento da produção. Os tensoativos possuem a finalidade de reduzir a tensão superficial e interfacial entre a água e o óleo, resultando em uma maior mobilidade dentro dos reservatórios, aumentando a eficiência de deslocamento e também, em alguns casos, a eficiência de varrido, a qual é a capacidade da água de “empurrar” o óleo para fora das rochas, aumentando o fator de recuperação de petróleo.

2. Revisão Bibliográfica:

2.1. Extração de petróleo:

Durante o processo de exploração de petróleo, o comportamento dos reservatórios variam de acordo com as características geológicas, propriedades rocha-fluido, mecanismos de escoamento e facilidades de produção (Thomas, 2001) e, além disso, são guiadas por forças capilares, gravitacionais e de viscosidades.

A produção de petróleo é dividida em três etapas: primária, secundária e terciária ou recuperação avançada. Na extração primária, cuja recuperação de petróleo normalmente está na faixa de 5-30%, a produção é basicamente realizada através da pressão natural de fundo de poço. Contudo, com o passar do tempo e a

retirada de óleo, a tendência é a queda da pressão natural e, com isso, a diminuição da quantidade de óleo recuperado. A partir desse ponto inicia-se a extração secundária, a qual foi descoberta por acidente em 1870 (Schumacher, 1978) e consiste em injetar água e gás (CO₂) para manter a pressão de fundo de poço acima do ponto de bolha e, assim, continuar o processo de exploração. A extração secundária é ilustrada na Figura 2.

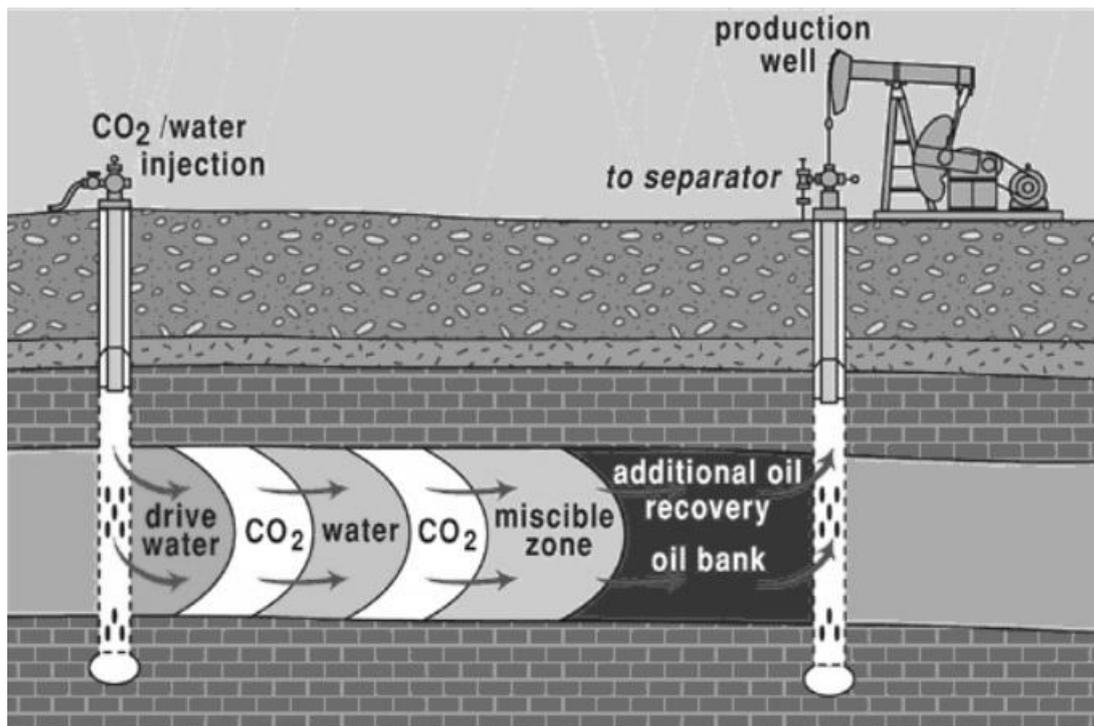


Figura 2: Ilustração do sistema de extração secundária com uso da injeção de água e gás. Extraído de: http://www.energyindustryphotos.com/what_is_enhanced_recovery_of_oil.htm. Acessado em Julho de 2014.

Neste processo, a injeção de água e gás tem por objetivo:

- Manter a pressão do reservatório acima do ponto de bolha, assegurando, assim, que nenhum gás seja liberado no reservatório, mantendo a permeabilidade relativa do óleo elevada;
- Empurrar o óleo em direção ao poço de produção através da injeção de água, resultando em uma lavagem do reservatório.

Durante esse período, devido ao processo contínuo de injeção de água, a relação água-óleo no reservatório cresce significativamente e, a partir de certo ponto, a exploração se torna desfavorável pelo custo benefício. Com a extração secundária é possível recuperar entre 40-50% do OOIP (Original Oil in Place), ou seja, 50-60% da quantidade de petróleo existente ainda estão no reservatório. As

principais dificuldades para uma maior recuperação são devido às condições desfavoráveis de molhabilidade, às propriedades heterogêneas da rocha (rupturas, camadas com altos contrastes de permeabilidade, camadas impermeáveis etc), ao *bypass* do óleo e à pressão capilar.

Devido a essa grande quantidade de óleo remanescente e à dependência do ser humano em relação ao petróleo, iniciou-se estudos para aumentar a recuperação de óleo nos reservatórios maduros, cuja produção já utilizou de processos primários e secundários. Então surgiu o termo extração terciária ou recuperação avançada de petróleo (Enhanced Oil Recovery - EOR), no qual o objetivo é aumentar a vida útil da produção e exploração de um reservatório utilizando técnicas diferenciadas. Segundo Bavière (1991), "*EOR consists of methods aimed at increasing ultimate oil recovery by injecting appropriate agents not normally present in the reservoir, such as chemicals, solvents, oxidizers and heat carries in order to induce new mechanisms for displacing oil*".

Com a exploração terciária é possível uma recuperação de até 70% do óleo original, contudo é necessário um estudo de viabilidade do processo, pois ao passo que a dificuldade da produção de petróleo aumenta e novas técnicas são descobertas, maior é o custo para implementação.

2.2. Classificação dos métodos de recuperação avançada:

O processo de recuperação avançada de petróleo pode ser dividido em três grandes grupos de acordo com Marle (1991): fluidos miscíveis e métodos térmicos e químicos. Todos os métodos possuem o objetivo de aumentar a eficiência de varredura, ou seja, aumentar a área de exploração de óleo, e/ou agir sobre o nível de escala de poros, aumentando a eficiência de deslocamento microscópico em áreas previamente varridas pela água, reduzindo, portanto, a saturação de óleo residual.

2.2.1. Fluidos Miscíveis

O método miscível é o mais comumente utilizado atualmente dentre as técnicas de recuperação avançada e consiste na injeção de fluidos miscíveis ao óleo dentro do reservatório, com o CO₂ recebendo grande investimento em estudos como fluido de extração (Hadlow, 1992). Essa injeção permite a manutenção da pressão do poço enquanto que, pela miscibilidade entre fluido e óleo, reduz a tensão interfacial entre o óleo e a água presentes no reservatório, permitindo uma maior taxa de recuperação pelo deslocamento do óleo em conjunto com o fluido miscível bombeado, como mostra o estudo de Chukwudeme (2009).

2.2.2. Método Térmico:

O método térmico, ou método de injeção de vapor, tem como objetivo reduzir a viscosidade do petróleo cru pesado pelo aumento de temperatura e, desse modo, facilitar a remoção do óleo dentro dos poros do reservatório. Esse método é vantajoso até o ponto em que o custo do vapor excede o valor obtido pela remoção de óleo.

2.2.3. Método Químico:

O método químico, estudado neste trabalho, possui um maior interesse, pois apresenta características favoráveis para ambos os objetivos, aumentar a eficiência de varredura e agir sobre o nível de escala de poros. Dentre os químicos mais utilizados é possível encontrar o uso de polímeros, alcalinos e tensoativos (surfactantes). O tratamento com alcalinos e surfactantes tem por objetivos diminuir a tensão interfacial entre a água e o óleo e, em alguns casos, inverter a molhabilidade da rocha do reservatório, o que pode facilitar a recuperação de petróleo (Arteaga-Cardona et al., 1996; Austad and Milner, 1997). Já o tratamento com polímeros, geralmente utilizado após o processo com surfactantes e alcalinos, tem como principal característica o aumento da viscosidade da água, resultando em um maior arraste de óleo na direção do poço de produção (Sorbie, 1991).

O estudo desse trabalho visa à utilização do método químico para a recuperação avançada de petróleo, especificamente com o uso de surfactantes, sendo o principal objetivo a alteração da tensão interfacial e da tensão superficial

entre a água e o óleo. Existem diversos tipos de tensoativos com esta finalidade, entretanto durante a pesquisa testou-se o desempenho de surfactantes de hidrocarboneto e surfactantes fluorados.

2.3. Propriedades da superfície:

A área que separa duas ou demais fases é denominada interface. Caso um sistema seja constituído por um sólido, líquido e gás, imediatamente é possível observar uma combinação de três interfaces: sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás. O termo interface, contudo, é um termo geral de superfície, a qual pode ser também entre dois líquidos imiscíveis como água e óleo, estudado nesse trabalho.

A superfície não é um limite infinitesimal em direção à sua normal, mas ela possui certa espessura (Butt et al, 2003). Por exemplo, se considerarmos a densidade (ρ) normal à superfície, no caso da Figura 3, podemos observar que, com a presença de quantidades pequenas de moléculas, a densidade diminui durante a transição de partículas da camada líquida para a camada vapor, ou seja, na interface entre líquido-gás a densidade diminui.

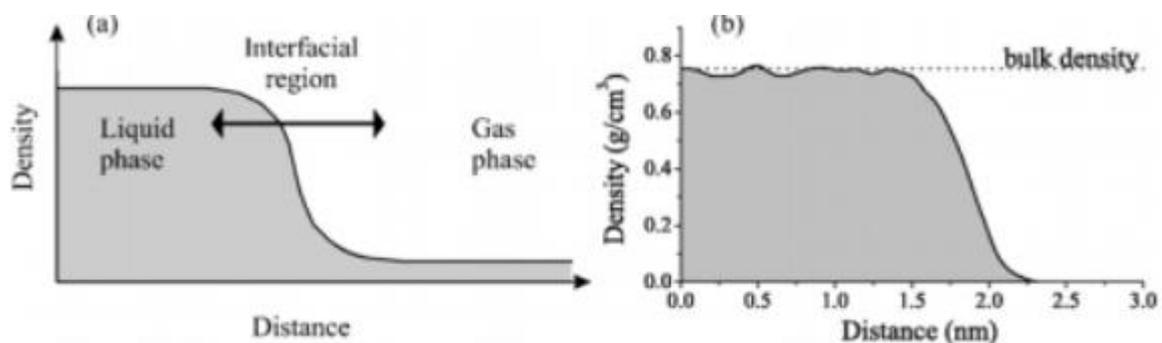


Figura 3: Curvas de densidade *versus* distância para um sistema de equilíbrio entre um líquido e seu vapor. Extraído de Butt (2003).

A densidade é apenas um critério para determinar a espessura de uma interface. Outro possível parâmetro é a orientação das moléculas. Para entender esse fenômeno, de acordo com a Figura 4, a qual representa a interface de um líquido com o seu próprio vapor, é possível observar que cada molécula no interior do líquido é atraída pelas demais moléculas igualmente, em todas as direções, enquanto as moléculas que estão na superfície são atraídas mais fortemente para o interior do líquido quando comparado com as forças em direção ao ar. No interior do líquido, as forças de coesão atuam no sentido de estabilizar o sistema, reduzindo a

energia potencial de cada molécula. Porém, por não apresentar o mesmo número de vizinhas, uma molécula na superfície apresenta maior energia potencial que as no interior do líquido. Portanto, para aumentar a superfície de um líquido, é necessário transferir moléculas de seu interior para a interface, requerendo certa quantidade de energia.

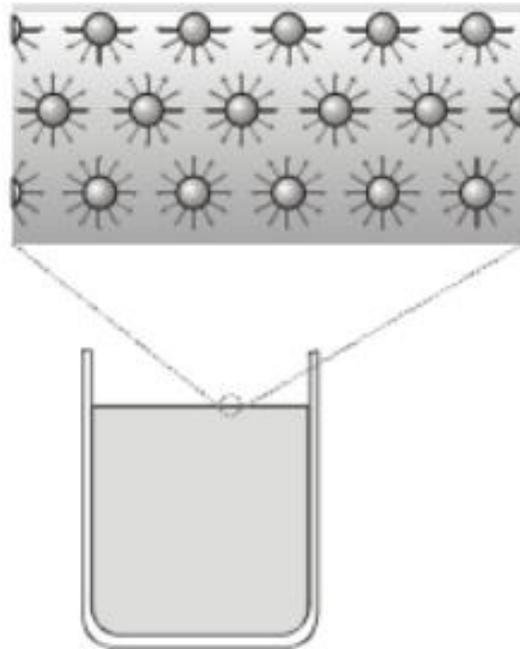


Figura 4: Equilíbrio entre as moléculas no interior e superfície de um líquido. Extraído de Curbelo (2006).

Essa energia necessária para aumentar a superfície de um líquido é chamada de “tensão superficial”. Em uma experiência com um filme líquido sendo expandido em uma moldura por uma alça móvel de acordo com a Figura 5, caso a área da superfície seja aumentada movendo a alça a uma distância (dx), algum trabalho deve ser feito. Esse trabalho (dW) é proporcional ao aumento da área superficial (dA), ou seja, introduzindo uma constante de proporcionalidade (γ), tem-se a equação (Butt et al, 2003):

$$dW = \gamma dA \tag{1}$$

A constante γ é chamada tensão superficial.

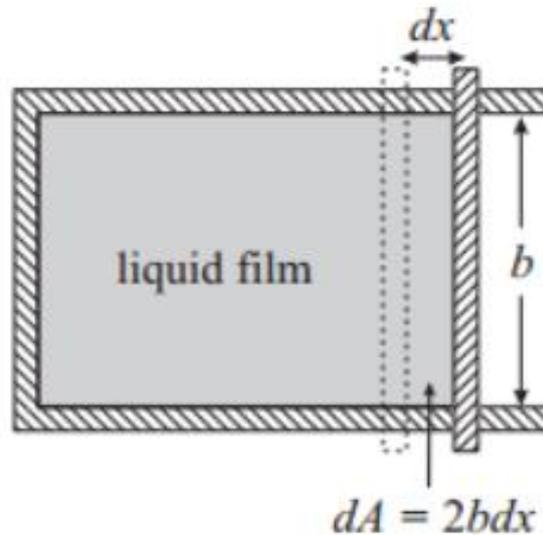


Figura 5: Experiência de expansão de um filme líquido.

O fenômeno de tensão superficial pode ser observado durante o nosso dia-a-dia, por exemplo: alguns insetos andando sobre a água; a extremidade de um conta-gotas, através da qual o líquido sai em forma de gotas e não por um filete contínuo; alguns materiais flutuam na água mesmo sendo mais densos etc.

Para mensurar a tensão superficial e interfacial existente entre as fases, existem diversas técnicas em escala laboratorial, dentre elas, as mais utilizadas são: método do anel (Du Noüy), medidas através de um tensiômetro; método da placa ou Wilhelmy, método da gota pendente; e método do peso da gota.

2.3.1. Método do anel Du Noüy:

O método descoberto por Du Noüy, ou método do anel, é utilizado para a medição da tensão superficial de um líquido e da tensão interfacial entre dois líquidos. Neste caso, a força necessária para liberar o anel do tensiômetro da superfície ou interface de líquidos é medida e transmitida na forma de tensão superficial pelo tensiômetro. A única condição necessária é que o anel deva ser completamente molhável. Para tanto, o material mais utilizado é um fio de platina, o qual além de se encaixar na condição de molhabilidade, pois apresenta uma alta energia livre de superfície, também possui facilidades de manuseio e limpeza por ser um material quimicamente inerte.

De acordo com a Figura 6 é possível observar a esquematização do processo de medição da tensão superficial pelo método do anel, assim como a variação da força em cada etapa. Já na Figura 7, uma esquematização da força sobre o anel.

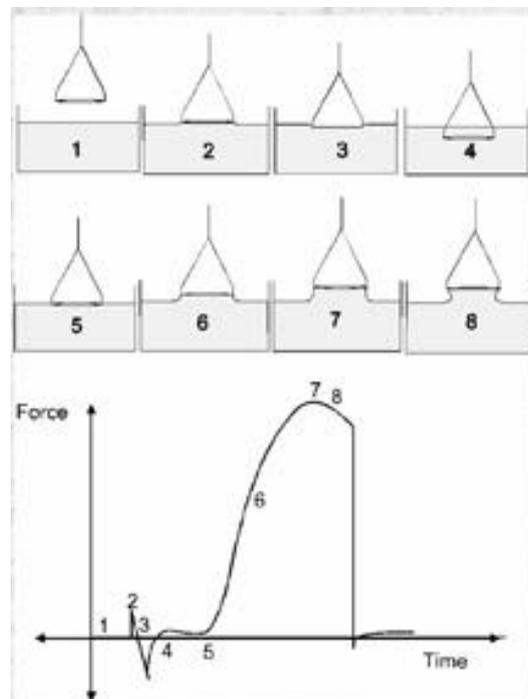


Figura 6: Esquematização do processo de medição do método de Du Noüy. Extraído de: <http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/du-nouey-ring-method>. Acessado em Agosto de 2014.

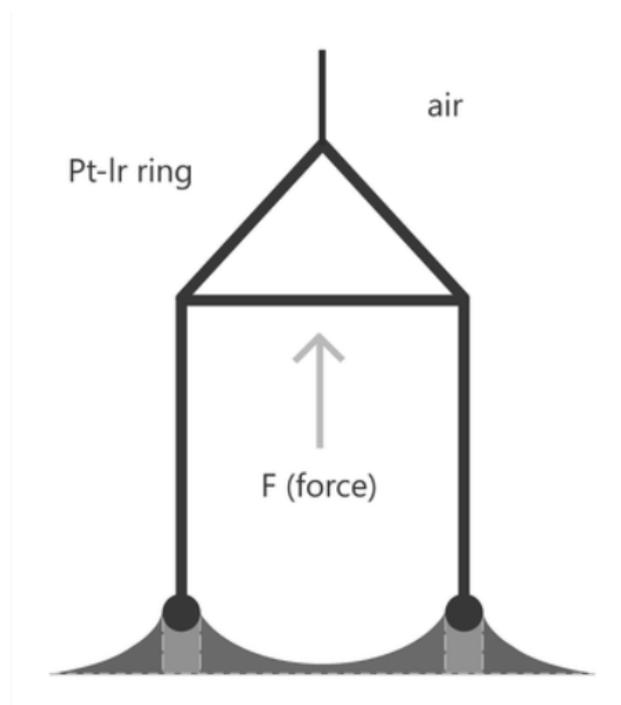


Figura 7: Esquematização da força de equilíbrio do anel de Du Noüy. Extraído de: <http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/du-nouey-ring-method>. Acessado em Agosto de 2014.

A força máxima F_{max} ocorre na lamela que é produzida como um resultado do movimento de uma fase para outra. Isto correlaciona-se com a máxima tensão superficial (γ) ou tensão interfacial de acordo com a seguinte equação:

$$\gamma = \frac{F}{l \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

Onde L é o comprimento molhado do anel e θ , o ângulo formado entre o anel e a superfície.

2.3.2. Método da placa ou Wilhelmy:

Esse método consiste na inserção de uma placa fina na interface entre dois fluidos, mais comumente a superfície entre um líquido e ar. A porção molhada da placa, representada pelo perímetro molhado l , sofre a ação da tensão superficial que exerce força puxando a placa, essa força por sua vez é medida por um tensiômetro acoplado ao fio de metal que segura a placa. A esquematização do método é ilustrada na Figura 8.

Pode-se, então, calcular a tensão superficial a partir da equação (2):

$$\gamma = \frac{F}{l \cdot \cos \theta}$$

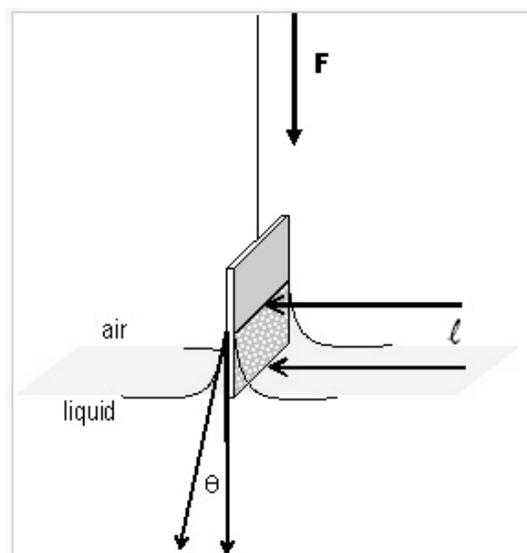


Figura 8: Ilustração de uma placa de Wilhelmy sofrendo atuação de uma resultante F como resposta de equilíbrio à tensão superficial exercida pelo fluido. Extraído de <http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/wilhelmy-plate-method>. Acessado em Agosto de 2014.

2.3.3. Método da gota pendente:

Uma gota pendente encontra-se no equilíbrio entre as forças de ação da gravidade e da tensão superficial. Para esse método ser preciso a tensão superficial deve ser intermediária, para que a gota não seja esférica no caso de tensões altas e nem se espalhe no caso de tensões baixas, e o tamanho da gota deve ser suficientemente grande para sofrer deformação gravitacional, uma vez que formatos muito esféricos ou muito dispersos dificultam a observação.

O equilíbrio entre as forças atuantes determina o formato da gota, o que permite calcular a tensão superficial a partir das dimensões observadas. A Figura 9 a seguir ilustra uma gota para análise a partir desse método:

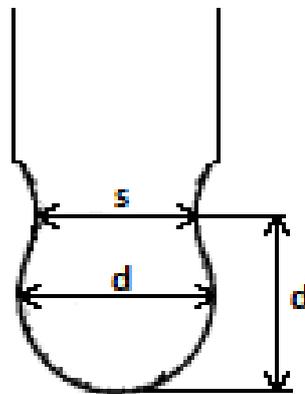


Figura 9: Ilustração de uma gota pendente com indicações das dimensões desejadas para o experimento. O diâmetro d é o diâmetro máximo da gota e s é o diâmetro da área de secção a uma distância d do ápice da gota.

Na Figura 9, d é o diâmetro máximo da gota e s é o diâmetro da área de secção da gota. Pode-se então, a partir das correlações empíricas de Hauser e Andreas (1938), se estimar a tensão superficial:

$$S = \frac{s}{d} \tag{3}$$

$$\gamma = \frac{gd^2\Delta\rho}{H(S)} \tag{4}$$

A equação 4 utiliza-se de um valor de H dependente da razão S calculada na equação 3, valores esses tabelados no trabalho de Tucker (1938).

Esse método é de fácil aplicação para tensões intermediárias, uma vez que necessita apenas de medidas de diâmetro facilmente observáveis.

2.3.4. Método do peso da gota ou método do estalagmômetro:

Esse método assemelha-se ao método da gota pendente, mas utiliza o desprendimento da gota como base para a observação. O princípio desse método também consiste no equilíbrio entre peso e tensão superficial, no entanto se faz uso de medições diretas de peso ao invés de medidas de dimensões da gota, sendo o peso da gota medido por uma balança após o desprendimento da gota da coluna do estalagmômetro. O valor adotado do peso da gota é uma média obtida a partir de várias gotas derramadas da coluna.

Um erro associado a essa técnica é o não desprendimento total da gota, uma vez que parte da gota é retida pelas forças de atração do fluido na coluna. Para corrigir esse erro se utiliza de um fator de correção f , que depende do diâmetro da coluna e do volume da gota, volume esse obtido a partir da massa medida se conhecida a densidade na temperatura do experimento. A Figura 10 a seguir procura ilustrar uma gota se desprendendo e indica que parte do volume é retida na coluna.

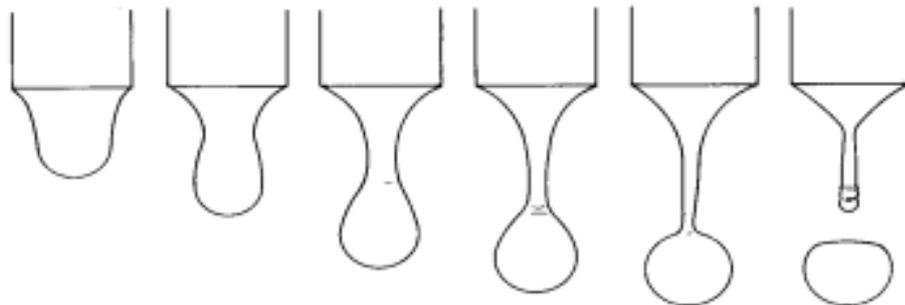


Figura 10: Ilustração da queda de uma gota, indicando o volume retido pelas forças atrativas presentes na coluna do estalagmômetro. Extraído do Departamento de Fenômenos Interfaciais da Maria Curie Skłodowska University.

O equilíbrio de forças vem da Lei de Tate (1864), com a inserção do fator f para o volume retido.

$$\gamma = \frac{mg}{2\pi r f} \tag{5}$$

Os valores do fator de correção f são apresentados na Tabela 1:

Tabela 1: Valores do fator de correção de despreendimento f para diferentes relações de raio e volume. Extraído do Departamento de Fenômenos Interfaciais da Maria Curie Skłodowska University.

$r/V^{1/3}$	f	$r/V^{1/3}$	f	$r/V^{1/3}$	f
0.00	(1.000)	0.70	0.6093	1.15	0.6407
0.30	0.7256	0.75	0.6032	1.20	0.6535
0.35	0.7011	0.80	0.6000	1.25	0.6520
0.40	0.6828	0.85	0.5992	1.30	0.6400
0.45	0.6669	0.90	0.5998	1.35	0.6230
0.50	0.6515	0.95	0.6034	1.40	0.6030
0.55	0.6362	1.00	0.6098	1.45	0.5830
0.60	0.6250	1.05	0.6179	1.50	0.5670
0.65	0.6171	1.10	0.6280	1.55	0.5510

2.4. Surfactantes:

Os surfactantes, proveniente da compressão das palavras surface-active agents, do inglês surfactant (Rosen, 2012), são substâncias que se adsorvem nas interfaces sólido-líquido, líquido-líquido e líquido-gás diminuindo a tensão superficial/interfacial de acordo com suas características e propriedades químicas (Bresler, 2008). Apresentam-se como moléculas anfifílicas que possuem em sua estrutura duas solubilidades diferentes associadas, como grupos polares (hidrofílicos), com afinidade pela água, e grupos apolares (hidrofóbicos), com afinidade por compostos orgânicos, entre eles o óleo (Mittal, 1979).

O estudo desses compostos tem como maior foco a aplicação, que apresenta grande versatilidade como detergentes (Smulders, 2007), cosméticos (Charles, 1997), adesivos, no tingimento na indústria têxtil, na indústria de tintas (Skokina, 2003), em biocidas (Shanthy, 2009), na beneficiação de minérios (Potapova, 2011), na espuma de combate a incêndios inventada por Aleksandr Loran em 1904 e na extração de petróleo (Akinlua, 2011), entre outras aplicações mais recentes como na pesquisa viral (LeVine, 2014).

Os surfactantes possuem uma estrutura peculiar com uma cauda apolar composta por carbono e hidrogênio ou carbono e flúor, no caso de surfactantes fluorados, e uma cabeça polar. Dentre os principais grupos apolares presentes nos tensoativos é possível observar a presença de cadeias carbônicas com 10 ou mais

átomos de carbono, como observado na Figura 11. Quanto aos grupos polares, destacam-se grupos iônicos e não-iônicos, dentre os quais encontram-se: Carboxilas (COO-), grupos sulfônicos (SO3-), Sulfatos (OSO3-), quaternário de amônio (NR3+), hidroxilas (OH) etc.

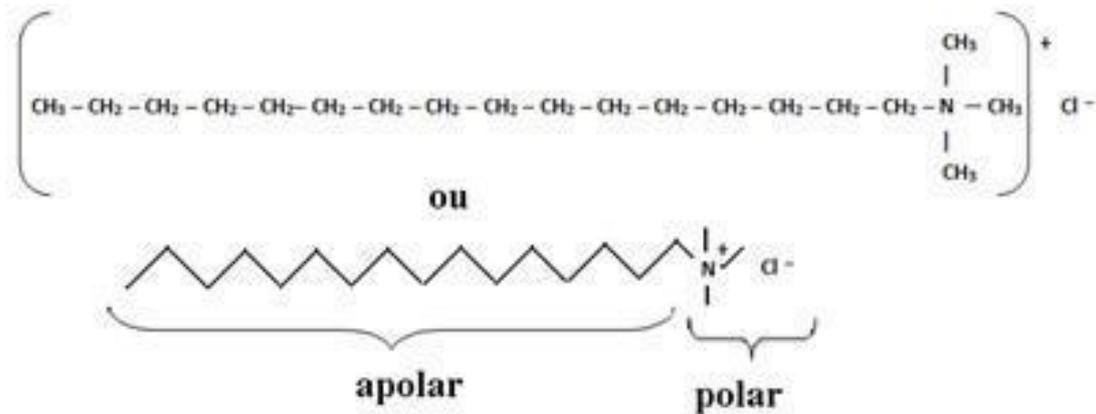


Figura 11: Representação dos grupos apolar e polar presentes na estrutura do surfactante.

Os surfactantes são caracterizados de acordo com a natureza do grupo hidrofílico e organizados em três grupos: surfactantes iônicos, não-iônicos e anfóteros.

2.4.1. Iônicos:

Existem dois subgrupos dentre os surfactantes iônicos chamados catiônicos e aniônicos. A principal diferença entre eles é a carga associada ao íon que será dissociado quando em contato com a água, no caso dos surfactantes catiônicos, eles se dissociam na água originando íons carregados positivamente na superfície ativa, Figura 12. Já os aniônicos, originam íons carregados negativamente na superfície ativa, Figura 13.

Exemplos de surfactantes iônicos são, para os aniônicos, o estearato de sódio, conhecido como sabão (Schumann, 2000), e para os catiônicos, o antiséptico tópico utilizado no combate contra o câncer de cabeça, brometo de cetrimônio (Ito, 2009).

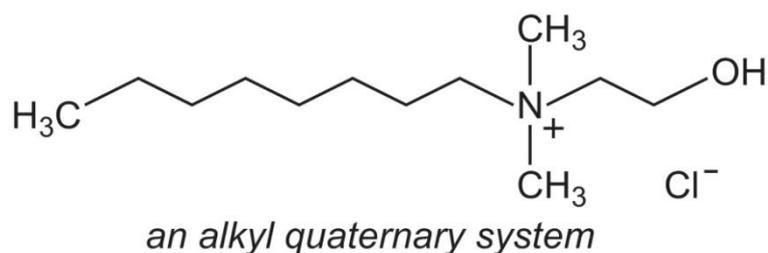
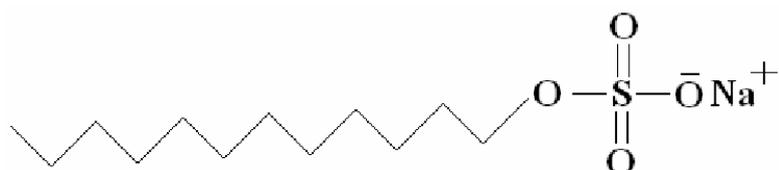


Figura 12: Surfactante catiônico. Extraído do <http://www.essentialchemicalindustry.org/materials-and-applications/surfactants.html>. Acessado em Agosto de 2014.

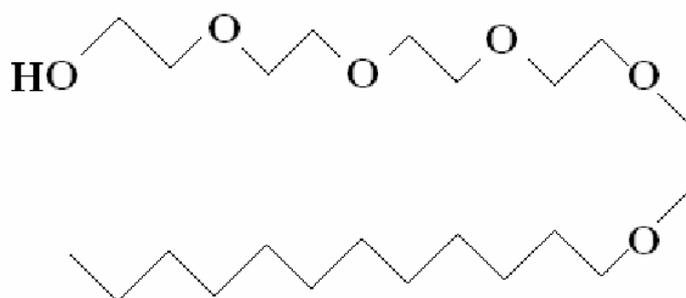


Sodium dodecyl sulfate (SDS)

Figura 13: Surfactante aniônico. Extraído do <http://www.grin.com/en/e-book/187894/supramolecular-chemistry-of-host-guest-inclusion-complexes>. Acessado em Agosto de 2014.

2.4.2. Não-iônicos:

Os surfactantes não-iônicos apresentam como características a não dissociação em solução aquosa e sua estabilidade média se deve à presença de grupos hidróxi ou polioxietilênicos contidos na estrutura (Attwood e Florence, 1983), Figura 14.



Polyoxyethylene (5) lauryl ether

Figura 14: Surfactante não iônico. Extraído de <http://www.grin.com/en/e-book/187894/supramolecular-chemistry-of-host-guest-inclusion-complexes>. Acessado em Agosto de 2014.

Exemplos de surfactantes não-iônicos são os álcoois graxos (Mudge, 2010).

2.4.3. Anfóteros:

O grupo de surfactantes anfóteros são aqueles que apresentam tanto a característica catiônica quanto a aniônica presentes na mesma molécula, Figura 15. Os principais grupos catiônicos nos surfactantes anfóteros são as amins primárias, secundárias e terciárias e compostos quaternários de amônio. Já os aniônicos, podem ser compostos sulfonados, carboxilas etc. Um exemplo é a cocamidopropilbetaína (CAPB), um composto orgânico derivado do óleo de coco (Foti, 2003).

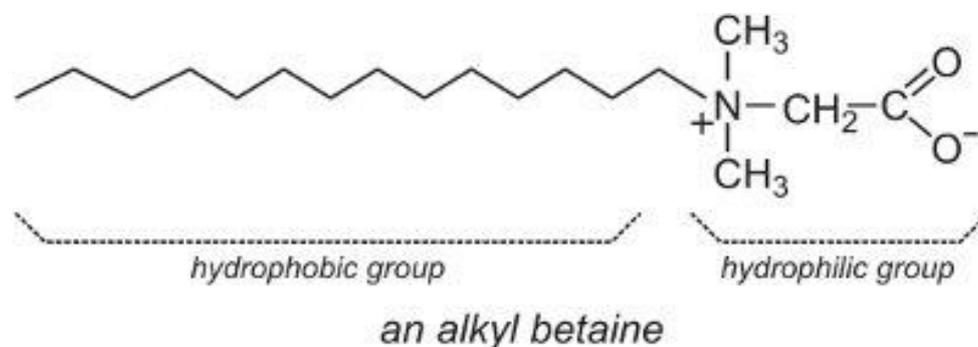


Figura 15: Surfactante anfótero. Extraído de <http://www.essentialchemicalindustry.org/materials-and-applications/surfactants.html>. Acessado em Agosto de 2014.

2.4.4. Surfactantes fluorados:

A diferença entre os surfactantes fluorados e os não fluorados é a ligação carbono-flúor substituindo as ligações carbono-hidrogênio da cauda apolar, sendo os surfactantes fluorados compostos químicos sintéticos organofluorados, se encaixando nos grupos anteriormente mencionados de acordo com a região hidrofílica da molécula, seja ela iônica, não-iônica ou zwitteriônica. Eles diminuem a energia da superfície a uma baixa concentração, além de apresentarem características de estabilidade em ácidos, bases, salmoura e água dura. Os tensoativos fluorados quando aplicados a uma superfície podem repelir a água significativamente e diminuir sua tensão superficial em até metade do valor quando usado um surfactante de hidrocarboneto. Essa habilidade é devido à característica natural lipofóbica do composto flúor carbonados, os quais tendem a se concentrarem na superfície da água, podendo até ser usados em revestimentos para reduzir defeitos da superfície. Eles não estão susceptíveis à força de dispersão de London, um fator contribuinte para a lipofilicidade, pois a eletronegatividade do flúor reduz a polarização da superfície molecular dos compostos flúorsurfactantes.

Portanto, as interações atrativas resultantes dos “dipólos transitórios” são reduzidas, em comparação com os surfactantes de hidrocarboneto.

Concluindo, os fluorosurfactantes são mais estáveis e aptos para condições adversas, devido à estabilidade da ligação de carbono-flúor, por isso surfactantes perfluorados persistem na natureza até hoje, além disso, não são inflamáveis e são compatíveis com qualquer surfactante de classe iônica.

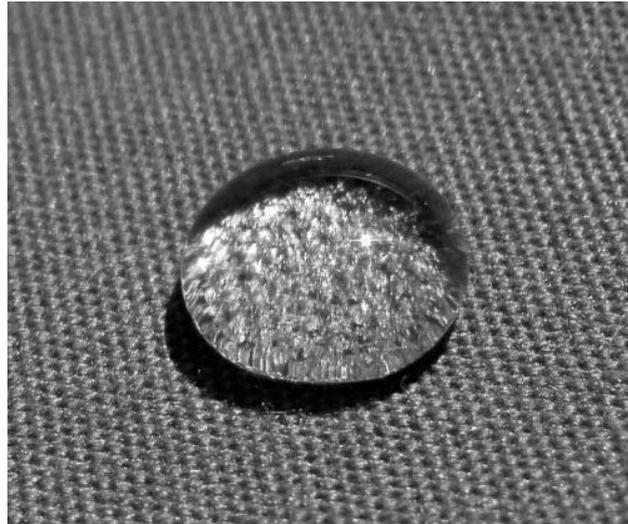


Figura 16: Gota repelida em superfície com tratamento de surfactantes.

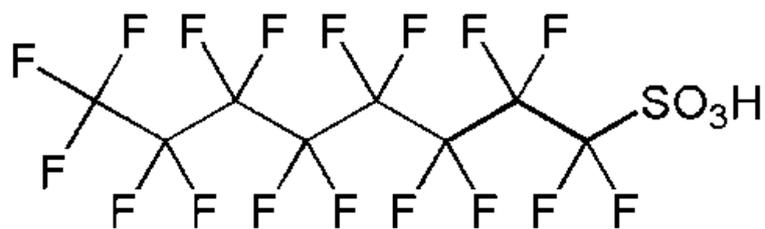


Figura 17: Surfactante aniônico fluorado.

3. Metodologia e Resultados:

Neste capítulo serão apresentados os principais procedimentos experimentais realizados neste trabalho, assim como os principais resultados obtidos. Primeiramente, realizou-se um teste de estabilidade entre os surfactantes e a solução salina, observando se há ou não a precipitação de alguma substância. Em seguida mensurou-se o valor da tensão superficial com a finalidade de quantificar quão eficiente será o uso do surfactante. Outro teste realizado em paralelo foi a adsorção em areia, para avaliar a quantidade de surfactante da solução que será adsorvida, além de observar como a tensão superficial varia com a concentração. Por fim, utilizou-se do teste de validação, o qual é uma escala laboratorial para avaliar a possível recuperação de petróleo com o uso de tensoativos.

3.1. Materiais utilizados:

- a. Salmoura;
- b. Água destilada;
- c. Decano;
- d. Surfactante de hidrocarboneto;
- e. Surfactante fluorado;
- f. Estufa;
- g. Balança de precisão;
- h. Béquer;
- i. Placas de Petri;
- j. Frascos para armazenamento;
- k. Estalagmômetro;
- l. Contador;
- m. Rocha arenito;
- n. Vidraria graduada (proveta);
- o. Areia;

3.2. Compatibilidade:

O principal objetivo para a realização do teste de compatibilidade é observar a estabilidade entre os componentes em solução, dentre os quais estão água, sal e surfactantes que simulariam a ação desse último na solução salina comumente encontrada no interior do reservatório de petróleo. Devido à alta concentração de sal na água, a adição de uma nova substância, como o surfactante, poderia causar um distúrbio na solução, resultando na precipitação de algum componente, o que de fato seria um aspecto negativo, pois esse fenômeno pode bloquear alguns poros da rocha de reservatório, dificultando, assim, a recuperação do petróleo.

Para a realização do teste utilizou-se dados de concentrações de sais de um poço brasileiro em operação de exploração de petróleo e os surfactantes de hidrocarboneto, adquiridos comercialmente, e fluorados, fornecidos pela empresa DuPont. Para tanto, com soluções apresentando diversas concentrações de tensoativos, variando de 0, 120, 300, 600 a 1200 ppm, as condições de temperatura foram mantidas semelhantes às de operação, com o auxílio de uma estufa a uma temperatura entre 70 a 80°C, e os frascos isolados de agitação durante 6 meses. Nomeou-se como A, para o presente trabalho, a solução com 0 ppm de surfactantes; B com 120; C com 300; D com 600; e E com 1200 ppm.

Observou-se que tanto a adição do surfactante de hidrocarboneto quanto do surfactante fluorado não resultou em precipitações nas soluções de salmoura, ou seja, eles apresentaram estabilidade com a alta concentração de sais presentes na água, como evidenciado na não turbidez apresentada nos frascos da Figura 18. Portanto, com a validação inicial, os demais testes puderam ser realizados.



Figura 18: Frascos com soluções de surfactantes para o teste de compatibilidade mostraram estabilização.

3.3. Tensão superficial:

Existem diversas maneiras para se determinar a tensão superficial de um líquido e a tensão interfacial entre dois líquidos, como citado neste documento. No presente trabalho foi utilizado o modelo do peso da gota, com o auxílio de um stalagmômetro de 5 ml. O stalagmômetro é um tipo de vidraria de laboratório, com um alargamento em sua parte mediana (Figura 19). Seu volume pode ser calibrado de acordo com a utilização, sendo os mais comuns de 2,5 ml e 5 ml, e possui uma escala definindo o início e o fim das linhas. A base do stalagmômetro é modificada para que o líquido caminhe através de um capilar, do qual se resultará as gotas.



Figura 19: Ilustração de um stalagmômetro.

Uma gota com massa m se desprende do capilar no momento em que seu peso ($P = mg$) é igual ou maior que a força superficial presente entre o líquido e o final do stalagmômetro. Sabendo o peso de cada gota com o uso de uma balança de precisão, ou o peso total de n gotas, e medindo também este número total de gotas com o auxílio de um contador, é possível calcular a tensão superficial do líquido estudado através da equação (6):

$$\gamma = mg/2\pi r \quad (6)$$

De acordo com a equação (6), a tensão superficial γ pode ser calculada pela massa de cada gota m e do raio do stalagmômetro r . No caso do líquido molhar a superfície externa do stalagmômetro, r é o raio externo ao capilar; Já no caso do líquido não molhar a superfície, r é o raio interno, como mostra a Figura 20.



Figura 20: Raio r do estalagmômetro de acordo com o espalhamento da gota do líquido adotado. Extraído de: <http://zsm.umcs.lublin.pl/Wyklad/FGF-Ang/2A.F.G.F.%20Surface%20tension.pdf>. Acessado em Agosto de 2014.

Como o objetivo principal desse trabalho é a comparação entre as tensões superficiais resultantes das diversas concentrações de surfactantes de hidrocarboneto e fluorado, o fator f de correção da equação (5) não será necessário, uma vez que este se aplica para ambas as soluções, além de não interferir de modo significativo nos valores da tensão superficial nos resultados. Cabe ressaltar que foram realizados alguns testes corrigindo-se os valores das tensões superficiais, os quais corroboraram os resultados do presente documento.

Portanto, para cada surfactante, hidrocarboneto e fluorado, como mencionado anteriormente, foram preparadas diversas soluções, à temperatura ambiente (25°C), com concentrações variando de A a E de concentração de ativos, sendo que 0, para ambos os casos, é a solução branco, ou seja, apenas água e sal. Cabe observar que a tensão superficial da salmoura é levemente maior que a tensão superficial da água pura ($72,3 \text{ dyn/cm}$) devido ao fato de apresentar maior quantidade de moléculas dissolvidas e interferindo na energia da superfície.

Inicialmente, foi realizada a limpeza do estalagmômetro com água destilada e a pesagem da placa de Petri para a determinação de sua massa. Posteriormente, deixou-se gotejar pelo estalagmômetro a solução a ser estudada, indicado na Figura 18, contando-se o número de gotas totais com a ajuda de um contador. Após o término dos 5 ml graduados pelo estalagmômetro, pesou-se novamente a placa de Petri, agora para determinar a massa total de líquido desprendido no volume citado. Com os dados da massa total, do número de gotas e do raio capilar ($r = 2.12 \text{ mm}$) foi possível calcular a tensão superficial para cada caso, utilizando a equação 6, de acordo com as Tabela 2 e Tabela 3.



Figura 21: Andamento do teste de tensão superficial pelo método estalagmômetro.

Surfactante de hidrocarboneto:

Tabela 2: Tensão superficial dos surfactantes de hidrocarboneto.

Concentração (ppm)	Número de gotas	Massa total (g)	Massa de cada gota (g)	Tensão Superficial (dynes/cm)
A	37	4.201	0.1135	83.53
B	76	4.225	0.056	41.96
C	84	4.222	0.051	37.91
D	86	4.245	0.049	37.40
E	86	4.280	0.049	37.31

Surfactante fluorado:

Tabela 3: Tensão superficial dos surfactantes fluorados.

Concentração (ppm)	Número de gotas	Massa total (g)	Massa de cada gota (g)	Tensão Superficial (dynes/cm)
A	38	4.2501	0.1118	83.86
B	154	4.2645	0.0277	20.76
C	230	4.274	0.019	13.94
D	220	4.277	0.019	14.58
E	182	3.594	0.020	14.81

Através dos dados obtidos nas Tabela 2 e Tabela 3, é possível observar que a tensão superficial diminui com o aumento da concentração de surfactantes, porém esse valor tende a se manter constante a partir de um ponto. Corroborando isso, construiu-se um gráfico correlacionando a tensão superficial com a concentração de ativos de cada surfactante, como mostra a Figura 22.

Tensão Superficial (dyn/cm) x Concentração (ppm)

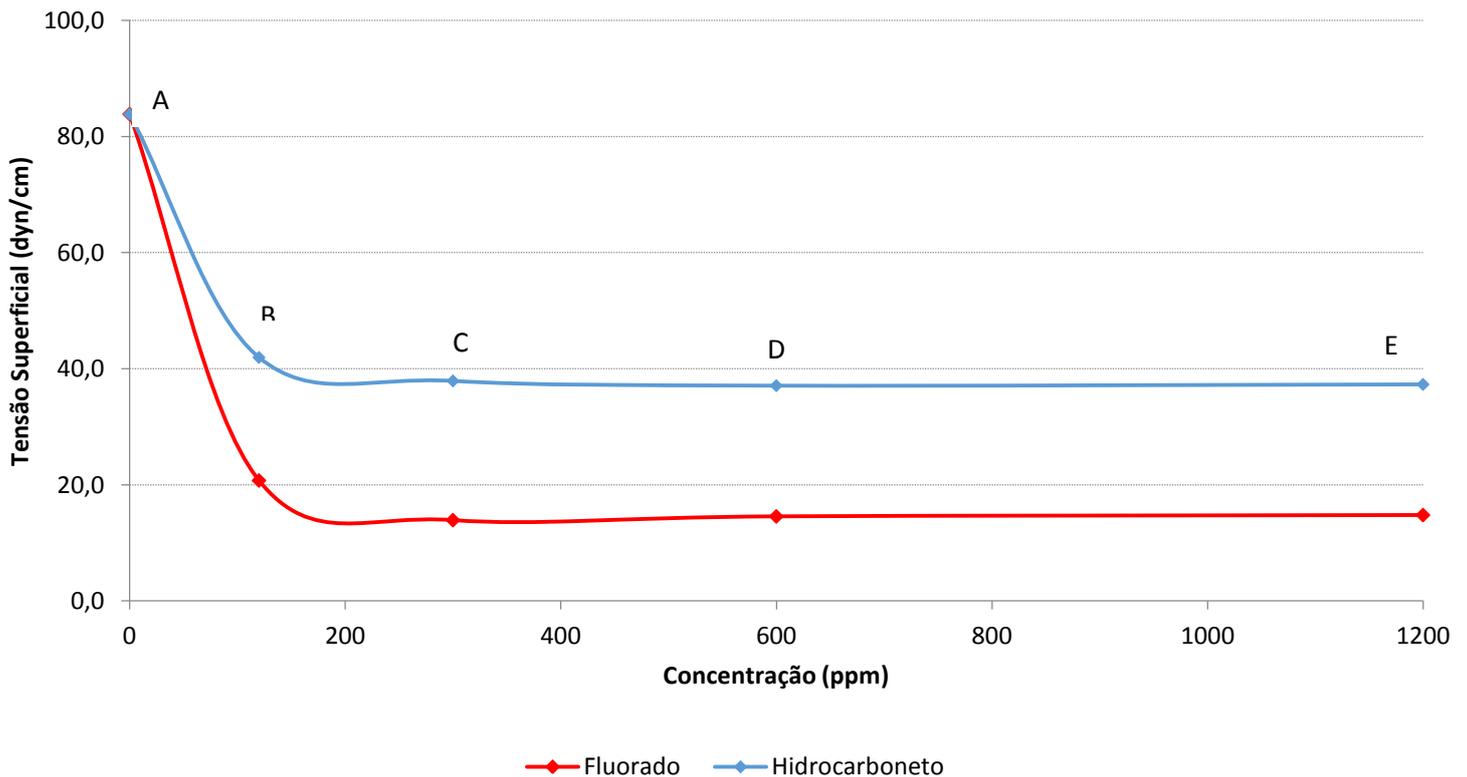


Figura 22: Gráfico da tensão superficial x concentração de ativos dos surfactantes fluorados e de hidrocarboneto.

De acordo com a Figura 22, é possível observar que o surfactante fluorado é mais eficiente que o surfactante de hidrocarboneto quando comparados em relação à tensão superficial. O primeiro reduziu a tensão superficial a valores em torno de 14 dyn/cm, enquanto que o segundo, em torno de 37 dyn/cm. É importante ressaltar que ambos apresentaram ponto de CMC, concentração micelar crítica (ponto a partir do qual a tensão superficial não varia com a concentração de surfactante) próximos a 200ppm de concentração de ativos.

3.4. Teste de validação:

O principal objetivo desse teste é avaliar a quantidade de óleo recuperado, em escala laboratorial, com o uso do método químico da extração terciária. Para tanto, foi necessário realizar uma simulação das condições de operação de um poço de petróleo, como temperatura, salinidade da água, óleo e tipo de rocha de reservatório.

No teste foram utilizadas rochas do tipo arenito, como simulação de uma rocha de reservatório, decano como óleo a ser recuperado, vidraria graduada para calcular a quantidade de óleo recuperado, soluções de salmoura com as concentrações de A a E dos surfactantes a serem testados e uma estufa para manter a temperatura entre 70 e 80° C.

Inicialmente, é necessário realizar a limpeza e o tratamento das rochas arenito com o auxílio de uma calcinação a 600°C durante pelo menos doze horas, para garantir a total evaporação de possíveis componentes presentes em seus poros. Após a calcinação, é necessário pesar as rochas com o auxílio de uma balança de precisão e obter suas massas iniciais (**m₀**). Em seguida, deve-se iniciar o processo de saturação do núcleo com o óleo decano, no qual a rocha é imersa no óleo, em um ambiente com vácuo, por pelo menos três horas, para garantir a penetração do óleo nos poros. Após o período na câmara com vácuo, a rocha deve ser limpa com o auxílio de uma lixa e, então, pesada novamente, obtendo, assim, a massa molhada (**m**). Com a massa inicial e a massa molhada, sabendo a densidade do decano **ρ**, é possível calcular o volume de poros da rocha através da equação (7):

$$\text{Volume de poros} = \frac{m - m_0}{\rho} \quad (7)$$

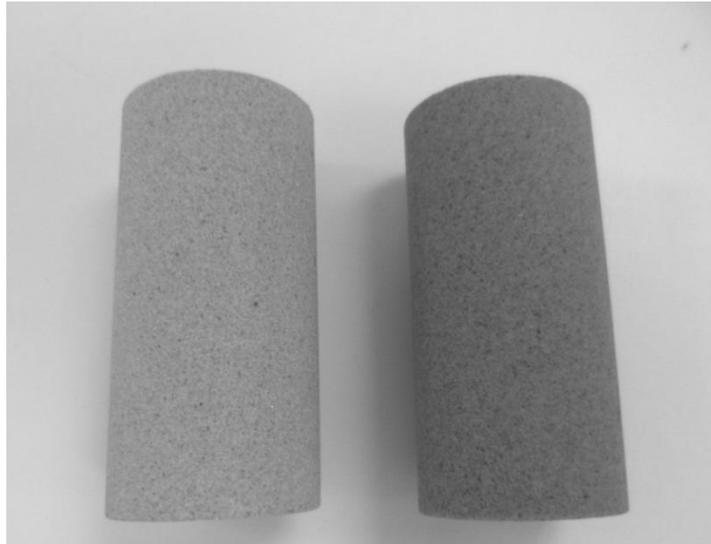


Figura 23: Rocha após a calcinação (esquerda) e rocha após o tratamento com decano (direita).

Após todo o tratamento das rochas (Figura 23 estas devem estar saturadas com o óleo decano e prontas para a utilização no teste de validação. Deve-se, então, colocá-las dentro da vidraria graduada (Figura 24), submergi-las com a solução do surfactante a ser testado e o sistema mantido na estufa com temperatura controlada entre 70 e 80°C para simular o reservatório. Foram realizados testes com as oito concentrações de surfactantes, quatro de hidrocarboneto (B a E) e quatro de fluorado (B a E).



Figura 24: Vidraria com graduação para auxiliar na medição da quantidade de óleo recuperado.

Logo com o fechamento do sistema, rocha submersa na solução dentro da vidraria, foi possível observar uma quantidade de óleo sendo despreendido através dos poros da rocha em forma de "bolhas". Com o sistema em repouso e mantido dentro da faixa de temperatura mencionada, acompanhou-se, a princípio, diariamente e após o início da estabilização, quinzenalmente, sempre anotando a quantidade de óleo que era recuperado.

Pelo fato do presente trabalho ter sido realizado em parceria com a empresa DuPont e dos termos de confidencialidade firmado entre ambas as partes, os resultados do teste de validação não serão apresentados neste documento, apenas citando que ambos os surfactantes se encaixaram no processo de recuperação avançada de petróleo pelo método químico, melhorando a recuperação em poços maduros.

4. Conclusões:

Esse trabalho apresentou uma visão geral dos métodos voltados para a extração terciária ou recuperação avançada de petróleo, assim como um guia de técnicas de análise para valores de tensão superficial, técnicas essas direcionadas para o estudo da recuperação avançada pelo método químico por meio da ação de surfactantes.

Os testes laboratoriais de compatibilidade evidenciaram que o uso de ambos os surfactantes estudados, hidrocarbonetos e fluorados, não resultou em precipitação de sais na solução salina comumente encontrada em reservatórios de petróleo, indicando a possibilidade de utilização desses surfactantes sem a preocupação com o bloqueio de poros pela deposição de sais.

O estudo de tensão superficial evidenciou que os surfactantes fluorados apresentam uma eficiência maior que 60% em relação aos surfactantes de hidrocarboneto, uma vez que atingem valores de tensões superficiais muito inferiores com pontos de concentração micelar crítica próximos (de 84 para 14 dyn/cm no caso de fluorados contra 84 para 37 dyn/cm no caso de hidrocarbonetos para valores de CMC em torno de 200ppm).

O teste de validação comprovou o estudo realizado em relação à recuperação avançada de petróleo utilizando surfactantes dissolvidos na água de acordo com o método químico. Ambos os tensoativos, hidrocarboneto e fluorado, apresentaram resultados satisfatórios na quantidade de óleo recuperado superando os valores obtidos durante o processo de extração secundária, os quais variam de 30 a 50% do óleo original (Original Oil in Place).

5. Bibliografia:

Akinlua, A.; Jochmann, M.A.; Laaks, J.; Ewert, A.; Schimdt, T.C. Microwave-assisted nonionic surfactant extraction of aliphatic hydrocarbons from petroleum source rock. *Analytica Chimica Acta*, 2011, v. 691, issues 1-2, pp. 48-55.

Alveskog, P. L.; HOLT, T.; TORSAETER, O. The effect of surfactant concentration on the amott wettability index and residual oil saturation, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 20, p. 247 – 252, 1998.

Andreas, J.M.; Hauser, E.A.; Tucker, W.B. Boundary Tension by Pendant Drops. *J. Phys. Chem.*, 1938, 42 (8), pp. 1001-1019

Arteaga-Cardona, M., Pineda-Muñoz, A., and Islas-Juárez, R. Injection of dilute alkaline solutions to improve the recovery factor in oil-wet reservoirs. Paper SPE 35340 presented at the SPE International Petroleum Conference and Exhibition held in Villahermosa, Mexico, March, 1996.

Attwood, D.; Florence, A. T. *Surfactants Systems*, 1^a Ed., London: Chapman and Hall, 1983.

Austad, T. and Milter, J. Spontaneous imbibition of water into low permeable chalk at different wettabilities using surfactants. Paper SPE 37236 presented at the International Symposium on Oilfield Chemistry held in Houston, TX, USA, February, 1997.

Bresler, M.R.; Hagen, J.P. Surfactant Adsorption: A Revised Physical Chemistry Lab. *J. Chem. Educ.*, 2008, 85 (2), p. 269

Butt, H. J.; Graf, K.; Kappl, M., *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, pp. 4, 2003.

Chukwudeme, E.A.; Hamouda, A.A. Enhanced Oil Recovery (EOR) by Miscible CO₂ and Water Flooding of Asphaltenic and Non-Asphaltenic Oils. *Energies*, 2009, 2, pp. 714-737

Curbelo, F. D. S. *Recuperação Avançada de Petróleo Utilizando Tensoativos*, 2006.

Foti, C.; Bonamonte, D.; Mascolo, G.; Corcelli, A.; Lobasso, S.; Rigano, L.; Angelini, G. The role of 3-dimethylaminopropylamine and amidoamine in contact allergy to cocamidopropylbetaine. *Contact Dermatitis*, 48: 194–198, 2003. doi: 10.1034/j.1600-0536.2003.00078.x

Hadlow, R. E. (1992, January 1). Update of Industry Experience With CO₂ Injection. Society of Petroleum Engineers.

Ito, E.; Yip, K.W.; Katz, D.; Fonseca, S.B.; Hedley, D.W.; Chow, S.; Xu, G.W.; Wood, T.E.; Bastianutto, C.; Schimmer, A.D.; Kelley, S.O.; Liu, F.-F. Potential Use of Cetrimonium Bromide as an Apoptosis-Promoting Anticancer Agent for Head and Neck Cancer. *Molecular Pharmacology*, v. 76, no. 5, pp. 969-983, 2009.

LeVine, A.M.; Whitsett, J.A.; Hartshorn, K.L.; Crouch, E.C.; Korfhagen, T.R. Surfactant Protein D Enhances Clearance of Influenza A Virus from the Lung In Vivo. *J. Immunol.*, 2010, v. 167, pp. 5868-5873.

Marle, C.M. 1991. Oil Entrapment and Mobilization. In *Basic Concepts in Enhanced Oil Recovery Processes*, ed. M. Baviere, Chap. 1, 10–37. *Critical Reports on Applied Chemistry Vol. 33*, Elsevier Applied Science London and New York.

Mittal, K. L., *Solution Chemistry of Surfactants*, v. 1, 1st Ed., New York, Plenum Press, 1979.

Mudge, S.M.; Meier-Augenstein, W.; Eadsforth, C.; DeLeo, P. What contribution do detergent fatty alcohols make to sewage discharges and the marine environment? *J. Environ. Monit.*, 2010, 12, pp. 1846-1856.

Potapova, E.; Yang, X.; Grahn, M.; Holmgren, A.; Forsmo, S.P.E.; Fredriksson, A.; Hedlund, J. The effect of calcium ions, sodium silicate and surfactant on charge and wettability of magnetite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 386, Issues 1–3, 5 August 2011, Pages 79–86

Reich, C. *Hair Cleansers*, 1997. In Rieger, M.M.; Rhein, L.D. *Surfactants in Cosmetics*. *Surfactant Science Series 68* (2nd ed.). New York: Marcel Dekker, Inc. pp. 358-384, 2012.

Rosen, M.J.; Kunjappu, J.T. *Surfactants and Interfacial Phenomena* (4th ed.). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

Schumacher, M. M. Secondary recovery of crude oil. In: Enhanced Oil Recovery, Secondary and tertiary methods. Ed. Schumacher, M. M. Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA, pp. 17-32, 1978.

Schumann, K. and Siekmann, K. 2000. Soaps. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

Shanthy, P.; Rengan, P.; Chelvan, A.T.; Rathika, K.; Rajendran, S. Corrosion inhibition and biocidal activity of a cationic surfactant. Indian Journal of Chemical Technology, 2009, v. 16, pp. 328-333.

Skokina, R.E.; Voronchikina, L.I. Protective Properties of Surfactants Based on Dimethylaminoethanol. Protection of Metals, 2003, v. 39, issue 3, pp. 288-290.

Smulders, E.; von Rybinski, W.; Sung, E.; Rähse, W.; Steber, J.; Wiebel, F.; Nordskog, A. 2007. Laundry Detergents. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

Sorbie, K. S. Polymer improved oil recovery. Blackie USA and Canada: CRC Press, Inc, 1991.

Tate, T. On the magnitude of a drop of liquid formed under different circumstances. Philosophical Magazine Series 4, v. 27, issue 181, 1864.

Thomas, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, 2ª Edição, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.

Tucker, W.B., "Surface Tension by Pendant Drops" Sc. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1938