UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ

INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

JANAINA IZABEL DA SILVA DE AGUIAR

AVALIAÇÃO DE FLOCULANTES PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS PRODUZIDAS DE POÇOS COM UTILIZAÇÃO DE MÉTODO DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Rio de Janeiro

2017

JANAINA IZABEL DA SILVA DE AGUIAR

AVALIAÇÃO DE FLOCULANTES PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS PRODUZIDAS DE POÇOS COM UTILIZAÇÃO DE MÉTODO DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Tese apresentada ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como exigência parcial para obtenção do título de doutor em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Profª Claudia Regina Elias Mansur

Coorientador: Profº Pascal Guiraud

Rio de Janeiro

2017

CIP - Catalogação na Publicação

A284a

Aguiar, Janaina Izabel da Silva de
Avaliação de floculantes para tratamento de águas produzidas de poços com utilização de método de recuperação avançada de petróleo / Janaina Izabel da Silva de Aguiar. -- Rio de Janeiro, 2017.
192 f.

Orientador: Claudia Regina Elias Mansur.
Coorientador: Pascal Guiraud.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2017.

1. Floculantes. 2. Tratamento de água produzida. 3. Emulsão óleo em água. 4. Recuperação avançada de petróleo. 5. Surfactante - polímero. I. Mansur, Claudia Regina Elias, orient. II. Guiraud, Pascal, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

JANAINA IZABEL DA SILVA DE AGUIAR

AVALIAÇÃO DE FLOCULANTES PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS PRODUZIDAS DE POÇOS COM UTILIZAÇÃO DE MÉTODO DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Tese apresentada ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como exigência parcial para obtenção do título de doutor em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Aprovada em: 20 de fevereiro de 2017.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora Profª Drª Claudia Regina Elias Mansur
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Profª Drª Luciana Spinelli Ferreira
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Profª Drª Ana Lúcia Nazareth da Silva
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Profª Dr. Carla Reis de Araújo
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Drª. Josane Assis Costa
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dedico este trabalho a Deus, por todas as oportunidades, por tudo que aprendi nestes 4 anos e pela paz constante que alcancei.

Dedico este trabalho a meu avô, Floriano, um homem que sempre buscou conhecimento, curioso sobre qualquer assunto, sempre perguntava algo que ninguém sabia responder.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, presente em mim, em todos e em tudo por todo aprendizado nesses anos.

Agradeço ao meu marido, Thiago Trotta, por todo amor, compreensão e incentivo desde que nos conhecemos.

Aos meus pais, Regina e Carlos, que em momentos de dúvidas me aconselharam e incentivaram.

A minha irmã, Raquel Stella que compreende as ansiedades e inseguranças do momento. E pela hospitalidade em sua casa durante os meses de doutorado sanduíche.

A minha líder Claudia Elias. Digo líder e não somente orientadora, pois nesse tempo de convivência ela não somente orientou, ela deu exemplos sobre comprometimento com o trabalho, com a comunidade de trabalho e com sua equipe e honestidade.

Ao meu co-orientador Pascal Guiraud pela oportunidade de trabalhar em seu laboratório, por toda hospitalidade desde o primeiro e-mail e por todas discussões sobre a tese.

A equipe do projeto, Josane, Priscila, Fernando e Hélida, em que estive enolvida pelas discussões enriquecedoras. A Anna e a Jeniffer pelo apoio experimental. E em especial, a Anny pela contribuição significativa ao trabalho. Ao Allan por me ensinar a utilizar o flotador que ele desenvolveu.

A toda equipe do LISBP/INSA que me deu suporte para realização de parte do meu trabalho.

Aos amigos e colegas do LMCP e IMA, todos são importantes, pois como equipe todos tem sua função para que cada trabalho saia o melhor possível. Em especial gostaria de agradecer a Letícia, Raquel, Thaís, Juliana, Tatiana, Macarena, Rose, Yure, Jeniffer, Willian, Mariana, Katerine, Leidiane, Jonathan, Bruna, Milena, Rodrigo e Eyler.

Ao Byron Rosemberg e Rodrigo Redsikler pelo apoio com ideias e material.

A banca, professoras Luciana, Ana Lúcia e Carla e a doutora Josane por gentilmente aceitarem o convite. É sempre bom contar com bons profissionais para enriquecer nosso trabalho.

A Capes, CNPq e Petrobras pelo financiamento.

“Aqueles que passam por nós, não vão sós, não nos deixam sós. Deixam um pouco de si, levam um pouco de nós.” **Antoine de Saint-Exupéry**

RESUMO

Recuperação avançada de petróleo (EOR) com adição de surfactantes e polímeros, tem sido realizada para aumentar a eficiência de extração de petróleo. Porém, após permear todo o reservatório, estes produtos permanecem na água produzida e dificultam seu tratamento. Sendo a vazão de água muitas vezes superior a de petróleo e visto que o não cumprimento das normas de teor de óleo para descarte pode causar a parada de produção e contaminação do meio ambiente, torna-se fundamental o estudo dos sistemas contendo polímeros e surfactantes de EOR com floculantes. Desta forma, o objetivo desta Tese é a avaliação da eficiência de floculantes à base de sais de amônio quaternário no tratamento de água produzida, em presença ou não de fluidos contendo polímeros à base de poliacrilamida, degradados ou não, e surfactantes aniônicos, e da compatibilidade entre estes aditivos químicos. Os resultados de *Jar tests* mostraram que a alta salinidade prejudicou a atuação dos floculantes, mas os surfactantes aniônicos conseguiram aumentar a floculação em concentrações maiores do que 25 ppm. As combinações entre surfactantes e floculantes também aumentaram a eficiência de separação óleo-água (O/A). Os polímeros de EOR podem atuar como fracos floculantes, dependendo de sua concentração e da massa molar, porém em altas concentrações dificultaram a separação O/A e torna negativa a eficiência dos sistemas, em conjunto com os surfactantes aniônicos. Apesar de baixa, foi possível obter eficiência positiva com dois floculantes poliméricos e sem a formação de depósitos orgânicos. Os testes de flotação mostraram que a turbulência diminuiu a eficiência dos produtos por quebrar os flocos, porém foi encontrado um sistema promissor para separação de O/A em presença de um polímero de EOR. Os testes de compatibilidade mostraram que muitos compostos precipitam ao serem misturados mesmo em água desmineralizada, porém não foram encontradas evidências de precipitação durante os ensaios de Jar tests. Os testes de compatibilidade também indicaram que existem diferenças nas estruturas formadas dependendo do floculante e surfactante e que pequenas diferenças na massa molar do floculante ou em sua estrutura podem ter grande impacto na modificação do potencial zeta do sistema.

Palavras-chave: Recuperação avançada de peróleo. tratamento de água. emulsão óleo em água. HPAM. poli(AM-AMPS). floculantes à base de sais de amônio quaternário.

ABSTRACT

Enhanced oil recovery (EOR) with addition of chemicals such as surfactants and polymers has been performed to increase efficiency of oil extraction. However, after permeating the entire reservoir, these products remain in the produced water and make their treatment difficult, so that flocculants become ineffective or lose efficiency. Since a water flow often exceeds the oil flow and since the non-compliance of oil content for disposal can cause a production stoppage and contamination of the environment, it becomes fundamental to study the systems containing EOR polymers and surfactants with flocculants. Thus, the objective of this thesis is the evaluation of the efficiency of quaternary ammonium salt flocculants in the treatment of water produced, in the presence of fluids containing polyacrylamide-based polymers, degraded or not, and anionic surfactants, and the study of compatibility between these additives. The results of Jar tests showed that the high salinity impaired the performance of the flocculants, but the anionic surfactants were able to increase the flocculation in concentrations higher than 25 ppm. The combinations between surfactants and flocculants also increased the o/w separation efficiency and there were large differences in efficiency values depending on the surfactant used, indicating a need to revise the depletion force calculation models. EOR polymers can act as weak flocculants depending on the concentration and the molar mass, but at high concentrations and in conjunction with the anionic surfactants makes the negative efficiency. Although low, it was possible to obtain positive efficiency with two polymeric flocculants and without sludge formation. But only with flocculants and EOR polymers, it was possible to obtain positive efficiency with two polymeric flocculants and without sludge formation. The flotation tests showed that the turbulence decreased the efficiency of the products by breaking the flakes, however a promising system was found to separate o/w in the presence of a polymer of EOR. Compatibility tests showed that many compounds precipitate when mixed even in demineralized water, but no evidence of precipitation was found during the Jar tests. The compatibility tests also indicate that there are differences in the structures formed depending on the flocculant and surfactant and those small differences in the molar mass of the flocculant or in its structure can have a great impact on the modification of the zeta potential.

Keywords: Enhance oil recovery (EOR). water treatment. oil-in-water emulsion. HPAM. poly(AM-AMPS). quaternary ammonium salt flocculants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.Esquema de injeção de água no reservatório de petróleo (BRESSAN, 2008) 33

Figura 2. Métodos de recuperação de petróleo (modificada) (BARILLAS, 2005).....34

Figura 3. Alquilfenol etoxilado – exemplo de surfactante não iônico 37

Figura 4. Injeção de fluido sem polímero (a) e com polímero (b) 39

Figura 5. Tipos de óleos residuais nos reservatórios (ZHANG et al.,2008).....39

Figura 6. PAM e HPAM (SILIPRANDI, 2010) 40

Figura 7.Comportamento da HPAM em diferentes condições (modificada) (WEVER, PICCHIONI, BROEKHUIS, 2011).....41

Figura 8. Tipos de associação de grupos hidrofóbicos (WEVER, PICCHIONI, BROEKHUIS, 2011) 42

Figura 9. Copolímeros (acrilamida (AM)- ácido acrílico (AA) – AMPS) (MA et al., 2013) 42

Figura 10. Estrutura química da goma xantana (ABIDIN, PUSPASARI, NUGROHO, 2012) 44

Figura 11. Avaliação do potencial zeta de uma emulsão de xileno em água (pH 6) com a variação da concentração de cloreto de sódio (modificada) (MARINOVA et al., 1996) 46

Figura 12. Localização dos campos de petróleo no Catar (AHAN, 2014) 48

Figura 13. Equilíbrio de partículas sólidas na interface de gotas de óleo (YAN, MASLIYAH, 1993 - modificada).....49

Figura 14. Esquema de separação e fins das correntes do poço de petróleo.....52

Figura 15. Processamento de óleo e água produzida em plataformas de 3ª geração (NUNES, 2012) 53

Figura 16. Foto da superfície de uma água oleosa após 30 minutos da aplicação de um polímero catiônico em diferentes concentrações: (A) 0 ppm (B) 2,5 ppm (C) 5,0 ppm (D) 7,5 ppm (E) 10 ppm (Aguiar, Mansur, 2016) 59

Figura 17.Floco de óleo aerado formado com poliacrilamida catiônica em um sistema de flotação (DA ROSA, RUBIO, 2005) 61

Figura 18. Formação de pontes durante o mecanismo de floculação por pontes (ILER, 1971) 62

Figura 19. Esquema do mecanismo de neutralização.....62

Figura 20. Mecanismo de floculação dual (RODRIGUES, 2010) 63

Figura 21. Histórico da produção global de óleo e água (ZHENG et al.,2016).....64

Figura 22. Diagrama de blocos dos experimentos 68

Figura 23. Emulsão O/A sendo agitada por um UltraTurrax.....72

Figura 24. Equipamento de Jar test 74

Figura 25. Esquema de preparação da jarra de análise do branco (400 mL de água salina mais 400 mL de água oleosa).....74

Figura 26. Esquema do procedimento de Jar test. As 6 jarras quando os testes não são feitos com polímeros de EOR (A) e quando é feito com polímero de EOR 75

Figura 27. Tubo de Turbiscan 80

Figura 28. Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra de 83

Figura 29.Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra da HPAM. Curva ascendente e descendente.....83

Figura 30. Viscosidade reduzida em função da concentração de poli(AM-AMPS)....84

Figura 31. Viscosidade reduzida em função da concentração de HPAM.....84

Figura 32. Espectro de RMN ^{13}C do poli(AM-AMPS) 86

Figura 33. Espectro de RMN ^{13}C da HPAM.....86

Figura 34. Moléculas que podem ser encontradas na solução de PAM - co-DADMAC (ABDOLLAHI, 2013) 87

Figura 35. Espectro de RMN ^{1}H da PAM-co-DADMAC.....88

Figura 36. Espectro de RMN ^{1}H da PDADMAC $\bar{M}$w < 100.000.....88

Figura 37. Espectro de RMN ^{1}H da PDADMAC $\bar{M}$w 200.000 – 350.000.....89

Figura 38. Espectro de RMN ^{1}H da PDADMAC $\bar{M}$w 400.000 – 500.000.....89

Figura 39. Espectro de FTIR do BDFA.....90

Figura 40. Espectro de FTIR do TMOA.....91

Figura 41. Espectro de FTIR do SDBS 91

Figura 42. Espectro de FTIR do DSS.....92

Figura 43. Extração de óleo com n-hexano (esquerda) e com tolueno (direita) 93

Figura 44. Curva padrão de petróleo em tolueno em diferentes comprimentos de onda 94

Figura 45. Curva padrão de petróleo em tolueno (400 nm).....94

Figura 46. Distribuição do tamanho de gotas da água produzida 95

Figura 47. Avaliação da estabilidade da água oleosa ao longo do tempo em duplicata 96

Figura 48. Influência do tempo de cisalhamento (10.000 rpm) na viscosidade da solução 2000 ppm de HPAM e POLI(AM-AMPS), obtidos no reômetro à taxa à 351 s^{-1} 97

Figura 49. Viscosidade da solução polimérica em diferentes concentrações. C3 indica a amostra degradada no tempo de 15 minutos.....100

Figura 50. Eficiência dos floculantes catiônicos na água oleosa.....101

Figura 51. Estrutura do SDBS (A) e do DSS (B) 104

Figura 52. Efeito do surfactante aniônico na emulsão O/A 105

Figura 53. Esquema representando a atração entre gotas de óleo causada pela força de depleção devido a ausência de micelas do espaço entre as gotas conforme o modelo de Vrij (1976) e adaptado posteriormente para sistemas com micelas 106

Figura 54. Exemplo de estrutura de micela em forma cilíndrica (LU, WANG, HUANG, 2014) 107

Figura 55. Vesícula esférica de DSS (0,01M) em solução de cloreto de sódio (0,32 M) (A), modelo de vesícula esférica (B) e de micela (C) (ZHAI *et al*., 2005; ZHAO, LAPPALAINEN, 2012).....107

Figura 56. Esquema de uma emulsão óleo em água com as superfícies de gota de óleo saturadas com surfactantes e formação de vesícula preenchida com gotículas de óleo. 109

Figura 57. Eficiência de moléculas catiônicas (6,5 ppm) na presença de diferentes concentrações de SDBS 110

Figura 58. Eficiência de moléculas catiônicas (15 ppm) na presença de diferentes concentrações de SDBS 111

Figura 59. Eficiência de moléculas catiônicas (F*)(6,5 e15 ppm) na presença de 50 e 75 ppm de DSS 112

Figura 60. TMOA (a) e BDFA (b).....112

Figura 61. Esquema da solubilização das vesículas de DSS (LOPEZ et al., 1998) - modificado 113

Figura 62. Foto ao final do Jar test contento somente a água oleosa 114

Figura 63. Fotos ao final dos Jar Tests com 50 ppm de SDBS com 6,5 ou 15 ppm de floculantes catiônicos 114

Figura 64.Efeito do HPAM na emulsão óleo em água 116

Figura 65. Efeito do poli(AM-AMPS) na emulsão óleo em água 117

Figura 66. Efeito do poli(AM-AMPS) e do poli(AM-AMPS) C3 na emulsão óleo em água 118

Figura 67. Efeito da HPAM e da HPAM C3 na emulsão óleo em água 118

Figura 68. Influência do SDBS em conjunto com 1000 ppm de HPAM degradado ou não 120

Figura 69. Influência do DSS em conjunto com 1000 ppm de HPAM degradado ou não 120

Figura 70. Influência do SDBS em conjunto com 1000 ppm de poli(AM-AMPS) degradado ou não 121

Figura 71. Influência do DSS em conjunto com 1000 ppm de poli(AM-AMPS) degradado ou não 121

Figura 72. Possível mecanismo de interação entre SDS e PEO em solução aquosa (DAI, TAM, 2005a) – (modificado) 122

Figura 73. Representação esquemática do complexo formado entre polímeros e surfactantes na presença de emulsão: (a) polímeros cobrindo as gotas de óleo, (b) concentração de surfactante abaixo da CAC começa a alongar as cadeias dos polímeros devido a interação, (c) concentração de surfactante maior que a CAC, as micelas formam complexos com os polímeros, enquanto os surfactantes livres interagem com as gotas de óleo, (d) aumentando mais a concentração de surfactantes, esses adsorvem preferencialmente na interface das gotas de óleo, deslocando os polímeros, (e) em alta concentração de surfactante, o complexo surfactante-polímero captura muitas gotas de óleo formando grandes flocos (NAMBAM, PHILIP, 2012) 123

Figura 74. Esquema de interação óleo-polímero-surfactante: (a) emulsão com baixa concentração de HPAM; (b) emulsão com alta concentração de HPAM; (c) Emulsão com alta concentração de HPAM e baixa concentração de surfactante; (d) Emulsão com alta concentração de HPAM e mais alta concentração de surfactante 125

Figura 75. Borra agarrada a haste de agitação do equipamento de *Jar test* 126

Figura 76. Eficiência de diferentes floculantes na emulsão O/A na presença de 1000 ppm de poli(AM-AMPS) 127

Figura 77. Eficiência de diferentes floculantes na emulsão O/A na presença de 1000 ppm de poli(AM-AMPS) degradado 127

Figura 78. Eficiência de 6,5 ppm dos PDADMAC com diferentes massas molares em conjunto com 50 ppm de SDBS na emulsão em presença de 1000 ppm de poli(AM-AMPS) degradado ou não 128

Figura 79. Eficiência de 6,5 ppm de TMOA em conjunto com 75 ppm de DSS na emulsão em presença de 1000 ppm de poli(AM-AMPS) degradado ou não 129

Figura 80. Foto da jarra com 6,3 ppm de TMOA em conjunto com 75 ppm de DSS na emulsão em presença de 1000 ppm de poli(AM-AMPS) 129

Figura 81. Comparação dos Jar tests com ar dissolvido em diferentes pressões (60 e 120 psi) 131

Figura 82. Eficiência de 100 ppm de DSS e SDBS nos Jar tests com adição de água pressurizada a 60 psi 131

Figura 83. Foto das jarras com 6,5 ppm de TMOA em conjunto com 75 ppm de DSS na emulsão em presença de 1000 ppm de poli(AM-AMPS) após inserir a água pressurizada (A) e antes (B) 132

Figura 84. Turbidimetria dos floculantes catiônicos em água salina (A e C) e em água desmineralizada (B e D) 133

Figura 85. Turbidimetria dos surfactantes aniônicos (A) e da HPAM (B) em água desmineralizada 134

Figura 86. Turbidimetria do PDADMAC com diferentes massas molares com 50 ppm de SDBS (A) e DSS (B) 135

Figura 87. Bécher com solução sem modificação de cor (A) e com modificação de turbidez (B) 135

Figura 88. Turbidimetria de 50 ppm de surfactantes aniônicos com BDFA (A), TMOA (B) e PAM-co-DADMAC (C) 136

Figura 89. Turbidimetria de 100 ppm de HPAM com floculantes catiônicos, SDBS e DSS em água desmineralizada 137

Figura 90. Relação entre raio hidrodinâmico e concentração de tensoativo catiônico com 0,1% p/V de polímero aniônico (DAÍ, TAM, 2005b) 138

Figura 91. Turbedimetria de 100 ppm de HPAM com floculantes catiônicos na ausência (A) e na presença de 50 ppm de SDBS 138

Figura 92. Potencial zeta de 50 ppm de DSS com diferentes concentrações de PDADMAC com massa molar menor que 100.000 (superior), entre 200.000 e 350.000 (meio) e entre 400.000 e 500.000 (inferior) 140

Figura 93. Potencial zeta de 50 ppm de DSS com diferentes concentrações de BDFA (A), TMOA (B) e PAM-co-DADMAC (C) 141

Figura 94. Potencial zeta de 50 ppm de SDBS com diferentes concentrações de PDADMAC com massa molar menor que 100.000 (A), entre 200.000 e 350.000 (B) e entre 400.000 e 500.000 (C) 142

Figura 95. Potencial zeta de 50 ppm de SDBS com diferentes concentrações de BDFA (A), TMOA (B) e PAM-co-DADMAC (C) 143

Figura 96. Potencial zeta de 100 ppm de poli(AM-AMPS) com diferentes concentrações de SDBS (A), DSS (B) 144

Figura 97. Potencial zeta de 100 ppm de poli(AM-AMPS) com diferentes concentrações (ppm) de PDADMAC (< 100.000) (A, B e C) e PAM-co-DADMAC (D,E,F) na ausência e com surfactantes aniônicos 145

Figura 98. Foto da precipitação de poli(AM-AMPS) com PDADMAC 145

Figura 99. Potencial zeta de 100 ppm de poli(AM-AMPS) com diferentes concentrações (ppm) de BDFA (A, B e C) e TMOA (D,E,F) na ausência e com surfactantes aniônicos 146

Figura 100. Foto da adição de BDFA ao sistema com 100 ppm de poli(AM-AMPS) e 50 ppm de SDBS antes (A) e após a agitação (B) 147

Figura 101. TSI do fundo do tubo (0-1 mm) para as emulsões O/A com 50T/50H e 70T/30H na fase oleosa em duplicata 148

Figura 102. TSI do meio do tubo (15-20 mm) para as emulsões O/A com 50T/50H e 70T/30H na fase oleosa em duplicata 148

Figura 103. Correlação entre velocidade das gotas, teor de hexadecano e tamanho das gotas 149

Figura 104. Curva de correlação entre a turbidez e concentração de óleo na emulsão O/A (AGUIAR et al., 2016) 150

Figura 105. Distribuição do tamanho das gotas de óleo da emulsão da amostra recolhida após 2 minutos de agitação rápida (linha contínua), recolhida ao final do teste (linha pontilhada) e recolhida ao final do teste após descartar 100 mL de emulsão (linha com círculos) (AGUIAR et al., 2016) 150

Figura 106. Influência da concentração de surfactante aniônico (DSS e SDBS) nos ensaios de flotação com emulsão O/A (AGUIAR et al., 2016) 151

Figura A1. Viscosidade pela taxa de cisalhamento da HPAM não cisalhada (A) e cisalhada por 5 minutos (B), 10 minutos (C) e 15 minutos (D) em diferentes concentrações 187

Figura A2. Viscosidade pela taxa de cisalhamento do poli(AM-AMPS) não cisalhado (A) e cisalhado por 5 minutos (B), 10 minutos (C) e 15 minutos (D) em diferentes concentrações 187

Figura A3. Viscosidade reduzida pela concentração para cálculo da viscosidade intríseca da HPAM em água salina sem cisalhar (A), depois de cisalhar 5 minutos (B), 10 minutos (C) e 15 minutos (D). 188

Figura A4. Viscosidade reduzida pela concentração para cálculo da viscosidade intríseca do poli(AM-AMPS) em água salina sem cisalhar (A), depois de cisalhar 5 minutos (B), 10 minutos (C) e 15 minutos (D). 188

Figura A5. Viscosidade pela taxa de cisalhamento dos polímeros em diferentes concentrações. (A) HPAM, (B) HPAM C3 (C) poli(AM-AMPS) e (D) poli(AM-AMPS) C3. 189

Figura B1. Remoção de óleo por PDADMAC [η] = 1,96 dL/g (ZHAO *et al*., 2002) – modificado 190

Figura B2. Remoção de óleo por PAM-co-DADMAC [η] = 5,08 dL/g (ZHAO *et al*., 2002) – modificado 190

Figura B3. Relação entre CMC e concentração de cloreto de sódio e entre entalpia de micelização e concentração de cloreto de sódio do dodecil sulfato de sódio (SDS), cloreto de cetilpiridinio (CPC) e dioctil sulfosuccinato de sódio (AOT) (Chatterjee *et al*., 2001) 191

Figura B4. Relação entre CMC e concentração de cloreto de sódio em diferentes temperaturas (DEY *et al*., 2010) (modificado) 191

Figura B5. Número de agregação pelo comprimento de micela cilíndrica de SDBS (CHENG, GULARI, 1982) 192

Figura B6. Diâmetro crítico dos núcleos das bolhas de ar em água a 20°C em função da pressão (EDZWALD, 1995) 192

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Recuperação química no Brasil (SHECAIRA et al., 2002) 35

Tabela 2. Exemplos de surfactantes aniônicos comerciais (modificada) (SHUTANG, QIANG, 2010).....36

Tabela 3. Composição de sais de águas salinas produzidas sintéticas (AGUIAR, MANSUR, 2016).....47

Tabela 4. Composição de águas produzidas 47

Tabela 5. Concentração de descarte de metais pesados na água produzida (EKINS, VANNER, FIREBRACE, 2005).....50

Tabela 6. BTEX em água produzida de unidades do Rio de Janeiro (DUARTE et al., 2004) 51

Tabela 7.. Significado das viscosidades calculadas (MICHEL, 2015) 69

Tabela 8. Valores de viscosidade intrínseca e de massa molar média ($\bar{M}$) obtidos para as amostras de poliacrilamida.....84

Tabela 9. Assinalamento e grupamentos para ^{13}C RMN (CANDAU, ZEKHNINI, HEATLEY, 1986; TRAVAS-SEJDIC, EASTEAL, 2000; BRANHAM, SNOWDEN, MCCORMICK, 1996).....85

Tabela 10. Bandas e grupamentos correspondentes do SDBS e DSS por FTIR (POTAPOVA *et al*., 2014; MORAN *et al*., 1995).....92

Tabela 11. Valores da viscosidade intrínseca, da redução relativa da viscosidade intrínseca e do coeficiente de correlação do poli(AM-AMPS) em diferentes tempos de cisalhamento 99

Tabela 12. Valores da viscosidade intrínseca, da redução relativa da viscosidade intrínseca e do coeficiente de correlação do HPAM em diferentes tempos de cisalhamento 99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

τ - Tensão de cisalhamento

$\dot{\gamma}$ - Taxa de cisalhamento

η - Viscosidade absoluta

AA – Ácido acrílico

AM - Acrilamida

AMPS – Ácido 2-metil propano sulfônico

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASP – álcali, surfactante e polímero

BDFA - Brometo de dodecil dimetil – 2-fenóxi etil amônio

BTEX - Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno

BTOA - Brometo de trimetil octil amônio

C_2 – Concentração de saturação

C3 – Cisalhado por 15 minutos

CAC -Cconcentração de agregação crítica

CB - Concentração da jarra em que não houve adição de aditivos (branco)

cEOR – Método químico de recuperação avançada de petróleo

CJ - Concentração do jarro com o(s) produto(s) avaliado(s)

CMC – Concentração micelar crítica

DSS - Dioctil Sulfosuccinato de Sódio

DTC - Ditiocarbamato

EOR – Enhanced oil recoveri

FC - Floculante comercial amplamente utilizado na indústria

Fcat – Floculante catiônico

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

H - Hexadecano

HPAM – Poliacrilamida parcialmente hidrolisada

$\bar{M}$ - Massa molar média

$\bar{M}_v$ – Massa molar viscosimétrica média

$\bar{M}_w$ – Massa molar ponderal média

NORM - *Naturally Occurring Radioactive Material*

O/A – óleo em água

PAC - Cloreto de polialumínio

PAM – poliacrilamida

PAM - co- DADMAC - Poli(acrilamida-co-cloreto de dialildimetilamónio

PDADMAC - Poli(cloreto de dialildimetilamónio

PEI - polietilenoimina polietoxilada

PEO - Poli(óxido de etileno)

PMH - poliacrilamidas modificadas hidrofobicamente (PMH)

PoAC - Poliacrilamida catiônica

Poli(AM-AMPS) - poli(acrilamida-2-metil propano sulfonato)

R^2 – Coeficiente de determinação

RMN - Ressonância magnética nuclear

SDBS - Dodecil bezeno sulfonato de sódio

SDS - Dodecil sulfato de sódio (SDS)

SEC - Cromatografia de exclusão por tamanho

T - Tolueno

TIF – Tensão interfacial

TOG - Teor de óleos e graxas

TSI – Estabilidade do Turbiscan

x_i - Média de retrodifusão da análise de cada tempo em análises de Turbiscan

x_{BS} - Média de todos os valores de x_i

n - Número de análises no Turbiscan

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 25
2. OBJETIVO GERAL 28
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 28
3. RELEVÂNCIA E INOVAÇÃO 30
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 32
4.1. MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO 32
4.1.1. Surfactantes: função e exemplos 35
4.1.2. Álcalis: função e exemplos 37
4.1.3. Polímeros: função e exemplos 38
4.2. ÁGUA PRODUZIDA 45
4.2.1. Composição da água produzida 45
4.2.1.1. Salinidade 45
4.2.1.2. Concentração de óleo e tamanho da gota na água oleosa produzida 48
4.2.1.3. Sólidos 49
4.2.1.4. Metais pesados 49
4.2.1.5. pH 50
4.2.1.6. BTEX 51
4.2.1.7. Microorganismos 51
4.2.1.8. Produtos químicos 52
4.2.2. Tratamento da água produzida 52
4.3. INFLUÊNCIA DOS POLÍMEROS DE EOR NO TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA 54
4.4. FLOCULANTES 60
4.5. IMPACTO DA ÁGUA OLEOSA NO MEIO AMBIENTE 63
5. METODOLOGIA 66
5.1. MATERIAIS 66
5.2. EQUIPAMENTOS 67
5.3. FLUXOGRAMA DOS EXPERIMENTOS 67
5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E PREPARO DAS SOLUÇÕES ... 68
5.4.1. Determinação das massas molares dos polímeros 68
5.4.1.1. Determinação da massa molar por reologia 68
5.4.1.2. Determinação da massa molar por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) 70

5.4.2.0. Caracterização das estruturas químicas da HPAM e do poli(AM-AMPS) por espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono-13 70

5.4.3. Caracterização das estruturas químicas dos floculantes poliméricos por ressonância nuclear de hidrogênio 70

5.4.4. Caracterização da estrutura dos floculantes não poliméricos por FTIR/ATR 71

5.4.5. Preparo de soluções salinas contendo ou não polímeros e de soluções de floculantes 71

5.4.5.1. Preparo das águas salinas 71

5.4.5.2. Preparo das águas salinas contendo polímeros de EOR 71

5.4.5.3. Preparo das soluções de floculantes e surfactantes 71

5.5. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES ÓLEO EM ÁGUA 72

5.5.1. Preparo da emulsão 72

5.5.2. Extração de petróleo da água salina 72

5.5.3. Determinação do comprimento de onda para as análises em equipamento de UV-vis 73

5.6. METODOLOGIA DE DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS DE EOR 73

5.7. JAR TESTS 74

5.8. JAR TESTS COM AR DISSOLVIDO 76

5.8.1. Pressurização da água.....76

5.8.2. Determinação da pressão de pressurização da água 77

5.8.3. Avaliação de sistemas promissores com polímeros de EOR 77

5.9. COMPATIBILIDADE ENTRE OS MATERIAIS 78

5.9.1. Compatibilidade dos materiais por turbidimetria 78

5.9.2. Compatibilidade dos materiais por potencial zeta 78

5.10. TESTES DE FLOTAÇÃO COM EMULSÃO O/A USANDO ÓLEO MODELO.....79

5.10.1. Preparo da emulsão O/A 79

5.10.2. Escolha da fase oleosa pela estabilidade avaliada por Turbiscan 79

5.10.3. Determinação do tamanho de gota da emulsão O/A 80

5.10.4. Obtenção da curva de correlação entre concentração e turbidez 80

5.10.5. Testes de flotação 81

5.10.5.1. Determinação do volume descartado antes da retirada da amostra 81

6. RESULTADOS.....82

6.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 82

6.1.1. Determinação das massas molares dos polímeros 82

6.1.2. Caracterização da estrutura química dos polímeros por espectrometria de ressonância magnética nuclear.....85

6.1.3. Caracterização da estrutura dos floculantes não poliméricos por FTIR/ATR.....90

6.2. CARACTERIZAÇÃO DA EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA E CRITÉRIOS PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO NA EMULSÃO.....93

6.2.1. Critérios para determinação da concentração de óleo da emulsão O/A.....93

6.2.2. Caracterização e estabilidade da emulsão O/A 94

6.3. METODOLOGIA DE DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS DE EOR.....96

6.4. JAR TESTS 100

6.4.1. Jar tests com floculantes catiônicos.....100

6.4.2. Jar tests com surfactantes aniônicos 103

6.4.3. Jar tests com surfactantes aniônicos e floculantes catiônicos 109

6.4.3.1. Fotos dos Jar tests 113

6.4.4. Jar tests em presença dos polímeros de EOR 115

6.4.5. Jar tests com polímeros de EOR e surfactantes 119

6.4.6. Jar tests com polímeros de EOR, floculantes e surfactantes 125

6.5. JAR TESTS COM AR DISSOLVIDO 129

6.6. TESTES DE COMPATIBILIDADE 132

6.6.1. Testes de compatibilidade por turbidimetria 132

6.6.2. Testes de compatibilidade por potencial zeta 139

6.7. TESTES DE FLOTAÇÃO 147

7. CONCLUSÕES 152

8. SUGESTÕES 154

REFERÊNCIAS.....155

ANEXO A: FIGURAS DA TESE 187

ANEXO B: FIGURAS DA LITERATURA.....190

INTRODUÇÃO

Existem três tipos de métodos de recuperação de petróleo: recuperação primária, recuperação convencional (também conhecida como secundária) e recuperação avançada de petróleo. Na recuperação primária, a produção de petróleo ocorre por meio das energias naturais do reservatório e por métodos de elevação artificiais. Para minimizar os impactos negativos da dissipação de energia primária e aumentar a recuperação de petróleo nos reservatórios podem ser injetados fluidos, tais como água ou gás natural, com a finalidade de deslocar o óleo para fora dos poros da rocha, isto é, buscando-se um comportamento puramente mecânico, o qual é conhecido como recuperação secundária de petróleo (THOMAS, 2004).

As recuperações primária e secundária resultam na produção de cerca de 50% do volume de óleo original contido no reservatório, sendo esta baixa eficiência devida a: i) elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo (causando baixa eficiência de deslocamento) e, ii) alta viscosidade do óleo do reservatório (causando baixa eficiência de varrido) [1] (THOMAS, 2004; ; ELRAIES et al., 2010).

A utilização de métodos de recuperação avançada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery* – EOR) visa melhorar a eficiência de varrido e/ou deslocamento, a fim de aumentar a recuperação de petróleo. Dentre estes encontra-se o método químico (cEOR), o qual consiste na injeção de água contendo aditivos químicos e que é apontado como um dos métodos mais bem sucedidos para melhorar a recuperação de reservatórios empobrecidos e com baixa pressão (AUSTAD, MILTER, 2000).

Estes fluidos podem conter polímeros (P), surfactantes (S) e álcalis (A) ou misturas destes componentes, sendo o mais eficaz os fluidos ASP. Apesar de mais eficaz, o mais utilizado destes fluidos contem somente polímeros, principalmente no Brasil. Os polímeros aumentam a viscosidade da água, o que permite que o fluido injetado no poço injetor tenha uma maior eficiência de varrido (SAMANTA et al., 2013).

Dentre estes, polímeros à base de poliacrilamida têm sido bastante estudados, os quais compreendem as poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas (HPAM) (copolímeros de poliacrilamida-poli(ácido acrílico)) (ZHAO et al.,2008);

[1] A viscosidade do fluido injetado (água) é muito menor do que a do fluido a ser deslocado (óleo), causando a ocorrência de caminhos preferenciais, não se propagando adequadamente no interior do reservatório.

poliacrilamidas hidrofobicamente modificadas (ZHANG et al., 2013; ZHONG et al., 2007; Dupuis et al., 2012) e terpolímeros (LIU et al., 2012; ZHANG et al., 2010) e copolímeros contendo acrilamidas e ácido 2-metil propano sulfónico (AMPS) (YE et al.,2013; PARKER, LEZZI, 1993; AGGOUR, 1994).

Os fluidos aquosos aplicados em EOR eluem do poço produtor juntamente com o petróleo e o gás e são encaminhados para o tratamento primário, no qual estas três fases são separadas (NUNES, 2012). Dessa forma, os compostos utilizados no cEOR, como os polímeros, chegam até a estação de tratamento primário de petróleo e, devido à presença deles, têm sido observados muitos problemas. Falhas em equipamentos de aquecimento, diminuição da eficiência de hidrociclones e flotadores a gás são exemplos de problemas causados quando troca-se a injeção de água por injeção de fluidos contendo polímeros (DENG et al., 2002; DENG et al., 2005; ZHENG et al., 2011). Esta redução de eficiência está relacionada com o aumento da viscosidade do fluido e com a incompatibilidade dos polímeros utilizados na cEOR com os floculantes, normalmente aplicados nos flotadores a gás (BARBU, SLAYER, WYLDE, 2013; NGUYEN, SADEGHI, HOUSTON, 2012). Como exemplos destes tipos de floculantes podem ser citados: éteres alquílicos de amónio quaternário (HARRINGTON, JACOB, TUTEIN,1978), poliaminas, poliacrilatos e seus copolímeros (RAMESH, SIVAKUMAR, 1997) e terpolímero de acrilamida, cloreto de dialildimetilamónio, e N-vinil-2-pirrolidona (MAUCERI, 1977).

Na literatura (DENG et al., 2005; NGUYEN, SADEGHI, HOUSTON, 2012; HIRASAKI et al., 2010) são encontrados alguns estudos que visam a avaliação de floculantes mais eficientes no tratamento de água produzida usando cEOR. No entanto, alguns aspectos importantes não têm sido avaliados: a compatibilidade dos floculantes com os polímeros que podem ser injetados como fluidos cEOR; não são considerados que estes fluidos podem sofrer degradação quando eluem pelo reservatório de petróleo e, por fim, os testes de floculação têm sido feitos somente empregando-se poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas (HPAM) (copolímeros de poliacrilamida-poli(ácido acrílico) como os polímeros usados em EOR. Não tendo sido feito testes com outros polímeros, mais resistentes à salinidade, temperatura e cisalhamento.

A partir desta introdução é possível entender a importância do objetivo geral desta Tese, apresentado no Capítulo 2 em conjunto com os objetivos específicos. Já no

Capítulo 3 são detalhadamente apresentadas as inovações e a relevância deste trabalho.

Para contextualizar a Tese, no Capítulo 4 é feita uma revisão bibliográfica, abordando tópicos de recuperação avançada de petróleo e de água produzida, seu tratamento e possíveis consequências de um tratamento ineficaz.

Já no Capítulo 5 é apresentada toda metodologia. E no Capítulo 6 são apresentados todos os resultados e discussões. Este Capítulo é iniciado apresentando os resultados de caracterização dos produtos (6.1), da emulsão (6.2) e dos polímeros de EOR degradados de acordo com a metodologia desenvolvida (6.3). Segue-se apresentando os resultados de Jar Tests (6.4) e de Jar tests com ar dissolvido (6.5).

Então os resultados dos testes de compatibilidade (6.6) realizados por turbidimetria (6.6.1) e por análises de potencial zeta (6.6.2) são apresentados. E para finalizar este capítulo, são discutidos os resultados dos testes de flotação (6.7).

As conclusões estão escritas no Capítulo 7, seguido dos Capítulos onde são mostradas as sugestões para trabalhos posteriores (Capítulo 8), as referências bibliográficas (Capítulo 9) e as Figuras dos Anexos (Capítulo 9).

OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é a avaliação da eficiência de floculantes à base de sais de amônio quaternário no tratamento de água produzida, em presença ou não de fluidos contendo polímeros à base de poliacrilamida e surfactantes aniônicos, e da compatibilidade entre estes aditivos químicos.

O presente trabalho também teve por objetivo desenvolver uma nova metodologia para simulação do cisalhamento dos polímeros à base de poliacrilamida e uma metodologia da avaliação da estabilidade da emulsão em presença de polímeros de EOR.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que os objetivos gerais desta Tese fossem alcançados, foram previstas as seguintes etapas para sua realização.

- Caracterizar as estruturas e composições dos aditivos químicos: brometo de trimetil octil amônio (BTOA), brometo de dodecil dimetil – 2-fenóxi etil amônio (BDFA), poli(acrilamida-co-cloreto de dialildimetilamónio) (PAM - co- DADMAC) , poli(cloreto de dialildimetilamónio) (PDADMAC), Dioctil Sulfosuccinato de Sódio (DSS) e dodecil bezeno sulfonato de sódio (SDBS) a fim de correlacioná-las com suas eficiências como floculantes. Esta caracterização será realizada por meio da técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) e por reologia, no caso dos polímeros, e por espectrometria de infravermelho para os surfactantes aniônicos e floculantes catiônicos.

- Desenvolver metodologia para simulação do cisalhamento sofrido pelos fluidos de EOR à base de poliacrilamida por meio de agitação em equipamento Ultraturrax a fim de utilizá-la no estudo da influência de degradação destes polímeros no tratamento da água oleosa;

- Caracterizar as estruturas, composições e massas molares dos polímeros que serão utilizados neste trabalho como fluidos de EOR: HPAM e poli(acrilamida-2-metil propano sulfonato) (poli(AM-AMPS)), antes e após a degradação. Esta caracterização será realizada por meio das técnicas de RMN e reologia, a fim de avaliar a degradação sofrida por estes materiais;

- Preparar e caracterizar emulsões sintéticas de óleo em água (O/A), para simulação da água produzida.

- Estudar a separação das fases óleo/água das emulsões sintéticas por meio de *Jar tests e* por testes por flotação com ar dissolvido: Avaliar as eficiências dos polímeros de EOR à base de poliacrilamidas (antes e após seu cisalhamento) e, também, dos aditivos químicos à base de sais de amônio quaternários, em presença ou não dos fluidos de EOR à base de poliacrilamida (antes e após seu cisalhamento) e surfactantes aniônicos;

- Avaliar a compatibilidade das moléculas floculantes à base de sais de amônio quaternário com os surfactantes aniônicos e com as poliacrilamidas modificadas, degradadas ou não, por meio de teste de compatibilidade desenvolvido.

RELEVÂNCIA E INOVAÇÃO

Como comentado na introdução, desde que o cEOR começou a ser implementado, o tratamento da água produzida ficou comprometido. Descartar água fora dos padrões exigidos pode acarretar multa e até mesmo ser exigida a parada de produção, gerando prejuízos econômicos exorbitantes.

Apesar de existir alguns artigos sobre floculantes que atuam em água provinda de cEOR, não foi encontrada na literatura trabalhos que comensurem o efeito da degradação do polímero de EOR na eficiência destes floculantes. E este estudo é de fundamental importância, uma vez que a degradação da poliacrilamida é inevitável ao passar pelo reservatório, apesar de indesejável.

Por este motivo, esta Tese de Doutorado prevê um estudo da degradação de polímeros à base de poliacrilamida usados nos fluidos de cEOR para poder avaliar como esta degradação influenciará no processo de separação de fases das emulsões óleo em água (águas produzidas).

Na literatura (DENG et al., 2002b; HIRASAKI et al., 2010; NGUYEN, SADEGHI, 2011; NGUYEN, SADEGHI, HOUSTON, 2011; NGUYEN, SADEGHI, HOUSTON, 2012) têm sido encontrados estudos empregando-se a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) como fluidos de cEOR. Nesta Tese de Doutorado, outro polímero foi estudado AM-AMPS, com o objetivo de avaliar um material que possui maior resistência à temperatura, cisalhamento e salinidade.

Este mesmo polímero poli(AM-AMPS) e a HPAM não degradados também foram testados como floculantes em diferentes concentrações nas emulsões. Estes testes se justificam pelo fato de não terem sido encontrados estudos relacionados ao efeito dos polímeros do cEOR como floculantes em altas concentrações, apesar de polímeros com grupamentos aniônicos poderem ser aplicados na floculação de partículas sólidas contendo cargas negativas (RODRIGUES, 2010).

Além do estudo realizado somente com os polímeros de cEOR, foram utilizados quatro floculantes em diferentes concentrações: BTOA, BDFA, PAM - co- DADMAC e PDADMAC:

- O aditivo BTOA foi escolhido, pois estudos anteriores (HIRASAKI et al., 2010; NGUYEN, SADEGHI, 2011; NGUYEN, SADEGHI, HOUSTON, 2011; Nguyen, SADEGHI, HOUSTON, 2012) mostraram que este composto é eficiente para atuar como floculante em emulsões óleo em água provindas de cEOR. No entanto, este estudo foi realizado somente em presença da poliacrilamida parcialmente hidrolisada e sem considerar que esta pode vir a sofrer degradação durante a eluição em meio poroso;

-Os polímeros PAM-co-DADMAC e PDADMAC foram escolhidos por se tratarem de poliacrilamidas catiônicas contendo dois grupamentos metilas, que podem causar um efeito estérico, evitando grande interação com os grupamentos aniônicos do polímero usado no cEOR, visando minimizar a incompatibilidade entre estes materiais (que poderia gerar baixa eficiência ou até mesmo a formação de precipitados).

Assim, nesta Tese de Doutorado, foram testados três floculantes promissores e um com eficiência já comprovada.

Também foram avaliados 2 surfactantes aniônicos (DSS e SDBS) nas emulsões O/A em presença ou não de polímeros de EOR e floculantes catiônicos. Este estudo é importante, pois esses surfactantes podem ser utilizados na EOR. Logo, avaliar a influência desses surfactantes isoladamente e a interação com outros componentes empregados tanto na EOR quanto no tratamento de água é fundamental. È importante ressaltar que foram avaliados sistemas promissores sem adição de polímero de EOR, mas contendo surfactantes aniônicos.

Além disso, serão feitos testes de compatibilidade variando gradativamente a concentração dos floculantes e surfactantes com os polímeros de cEOR, degradados ou não, e com a água salina. Não foi encontrado na literatura testes de compatibilidade entre floculantes e estes polímeros em água salina. O que geralmente é realizado é o estudo da eficiência dos floculantes em emulsões contendo o polímero de cEOR, mais especificamente a HPAM. Desta forma fica mais difícil saber o motivo pelo qual o floculante não é eficiente, pois este pode estar reagindo com os sais da solução e/ou com os polímeros aniônicos usados em cEOR ou simplesmente não é eficaz para formar os flocos no sistema avaliado. Analisando

o motivo da eficácia/ineficácia dos floculantes é possível propor soluções potencialmente mais eficientes.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Como o foco desta Tese será em polímeros de cEOR e em floculantes, primeiramente serão apresentados os tipos de recuperação de petróleo, depois os principais polímeros utilizados como viscosificantes; em seguida, como é realizado o tratamento da água produzida e então, por fim, será dado foco no processo de floculação, mostrando como os polímeros podem atuar na floculação das gotas de óleo dispersas em emulsões óleo em água e evidenciando os polímeros que são utilizados e os que têm sido estudados, considerando a influência do cEOR.

4.1. MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura natural de hidrocarbonetos, contendo também outros componentes como nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais. Ele geralmente é encontrado acumulado nos poros de rochas, denominadas como reservatório (DONALDSON, CHILINGARIAN, YEN,1985).

Existem diversos tipos de rochas reservatório e as principais são constituídas de arenitos e rochas carbonatadas. Os arenitos são formados principalmente de quartzo, podendo conter feldspato. As rochas carbonatadas são compostas principalmente de aragonita, calcita e dolomita. Em ambos os tipos de formações podem ser encontrados diferentes tipos de alumino-silicatos (DONALDSON, CHILINGARIAN, YEN,1985).

Para extrair o petróleo das rochas, inicialmente utiliza-se a recuperação primária. Neste tipo de recuperação o fluido deve ser submetido naturalmente a uma certa pressão e conforme o petróleo é produzido, um outro fluido deve ocupar seu lugar no meio poroso para manter a pressão. Os principais mecanismos são: de gás em solução, de capa de gás, de influxo de água ou métodos combinados. Quando o poço não é surgente, ou seja, a energia não é suficientemente elevada para causar a elevação natural do petróleo, utiliza-se uma elevação artificial como gas-lift, bombeio centrífugo submerso, bombeio mecânico com hastes e bombeio por cavidades progressivas. (THOMAS et al., 2004).

Para aumentar a recuperação de petróleo, métodos convencionais de recuperação começaram a ser empregados, antigamente chamados de recuperação secundária. Esses métodos começaram a ser usados por acreditarem que as baixas recuperações do óleo estavam associadas a baixas pressões no reservatório. Então, a injeção de um fluido com a única finalidade de deslocar o óleo para fora dos poros da rocha começou a ser realizada, buscando um comportamento puramente mecânico. O fluido que tem sido mais utilizado é a água, mas também tem sido injetado um gás não miscível (THOMAS et al., 2004). A Figura 1 mostra um esquema de como podem ser posicionados poços injetores dos fluidos imiscíveis e de como o petróleo é empurrado no meio poroso.

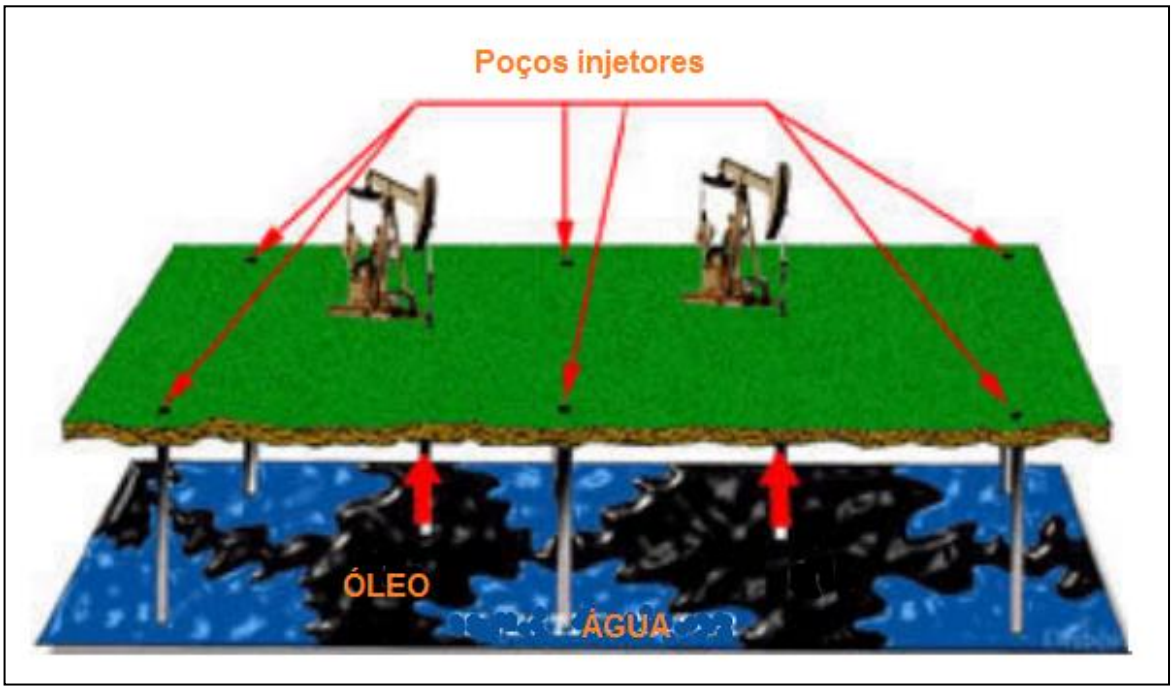


Figura 1.Esquema de injeção de água no reservatório de petróleo (BRESSAN, 2008)

Apesar de serem métodos bem estabelecidos, não são muito eficazes. Por exemplo, com o uso da recuperação primária alcança-se somente cerca de 10 a 30% do potencial da reserva e mesmo utilizando um método de recuperação secundária, ainda existirá cerca de 50 a 55 % de petróleo para ser extraído (SANDREA, SANDREA, 2007; ELRAIES et al., 2010).

Visando o aumento da recuperação de produção, sugiram os métodos especiais ou a recuperação avançada. Várias metodologias foram desenvolvidas como mostra a Figura 2, mas o método térmico, que consiste em aumentar a temperatura do óleo para aumentar sua mobilidade, é o processo de EOR mais comum (AWANG, IDRIS,

2007). Porém, ele só é interessante para reservatórios pequenos e estreitos devido à perda de calor (TANG et al., 2013).

Adicionado a esta limitação dos métodos térmicos, pesquisadores apontam que o cEOR é um dos métodos mais bem sucedidos para melhorar a recuperação de reservatórios empobrecidos e com baixa pressão (AUSTAD, MILTER, 2000). Práticas em campo mostram que o cEOR pode aumentar cerca de 5 a 30% a recuperação de petróleo (HENTHORNE, HARTMAN, HAYDEN, 2011).

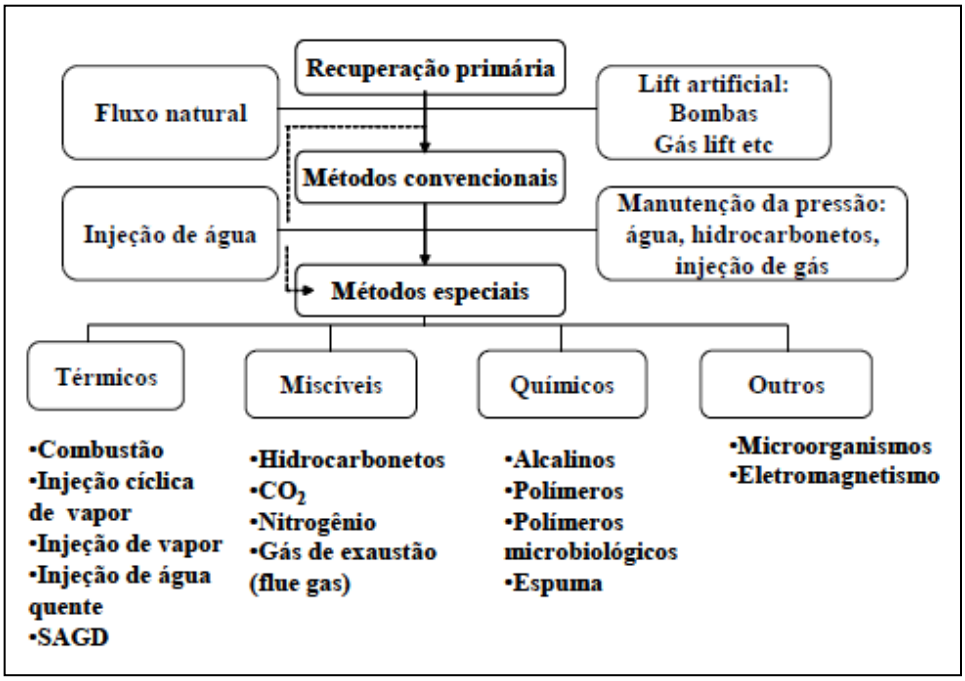


Figura 2. Métodos de recuperação de petróleo (modificada) (BARILLAS, 2005)

A EOR está cada vez mais sendo utilizada, isto porque em alguns países como a Indonésia, a demanda de petróleo está aumentando enquanto a produção está diminuindo, devido às dificuldades de extração e de encontrar novos campos (ABIDIN, PUSPASARI, NUGROHO, 2012).

Durante alguns anos a EOR não foi aplicada por aumentar os custos de produção, tornando o processo desvantajoso. Entretanto, com as previsões de oferta e demanda e o auxílio de novas tecnologias, a implementação de processos de EOR se tornou viável (GAO, SHARMA, 2012), e assim o cEOR começou a ser mais utilizada.

O cEOR envolve majoritariamente 3 classes de substâncias e em 3 métodos. O primeiro somente com polímero; o segundo envolve surfactante e polímero e o

terceiro utiliza uma substância alcalina, surfactante e polímero (ASP) (ABIDIN, PUSPASARI, NUGROHO, 2012).

No Brasil, a literatura ainda não aponta reservatórios sendo explorados com fluidos ASP, somente com injeção de polímeros e houve também uma iniciativa para injetar álcalis, mas não chegou a funcionar conforme a mostra a Tabela 1.

Visto que para o cenário do Brasil a injeção de polímeros é a mais importante, as funções dos surfactantes e álcalis são abordadas brevemente.

Tabela 1. Recuperação química no Brasil (SHECAIRA et al., 2002)

Base	Campo	Método	Histórico
Recôncavo	D. João	Alcalino	Planejado para começar em 86, mas não iniciado
Recôncavo	Buracica	Polímero	Iniciado em 1997
Sergipe-Alagoas	Carmópolis	Polímero	Iniciado em 1997
Potiguar	Canto Amaro	Polímero	Iniciado em 2001
Potiguar	Fz. Poçinho	Polímero	Iniciado em 2003

4.1.1. Surfactantes: função e exemplos

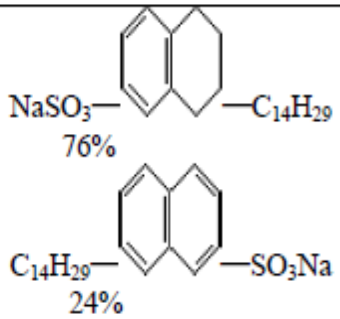
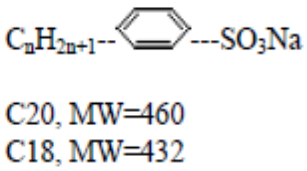
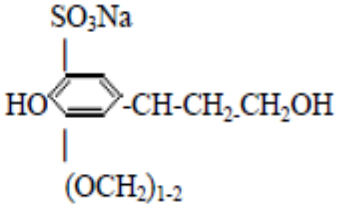
Os surfactantes, também chamados de tensoativos, são utilizados para diminuir a tensão interfacial entre a água e o óleo na EOR (DONALDSON et al., 1985). Essas moléculas são anfifílicas, ou seja, possuem um grupamento hidrofílico (denominado como cabeça) e um grupamento hidrofóbico (denominado como cauda).

Em alguns casos, um cosurfactante também é utilizado para reduzir ainda mais a tensão interfacial (TIF) entre a água e o óleo (DONALDSON et al.,1985), quando a tensão interfacial utilizando somente surfactante ainda é muito alta. Geralmente são utilizados alcoóis de cadeia média (GRADZIELSKI, 1998). A necessidade de utilizar esse cosurfactante pode ser diminuída usando surfactantes com cadeias ramificadas, adicionando óxido de etileno e/ou óxido de propileno ou usando misturas de tensoativos com diferentes estruturas e tamanhos de cadeias hidrocarbônicas (HIRASAKI et al., 2011).

A presença de cargas (ou sua ausência) na cabeça do tensoativo define a sua classificação como: aniônicos, catiônicos, não iônicos ou anfóteros.

Os surfactantes aniônicos (Tabela 2), que incluem os sabões, os compostos fosfatados, sulfonados e sulfatados e os amino-compostos, apresentam cargas negativas quando dissociados em água. Eles são os tensoativos mais utilizados na EOR devido à sua estabilidade, preço relativamente baixo e baixa adsorção em arenitos e argilas (LIU, 2008), porém são fortemente adsorvidos em carbonatos (LIU, 2008; MAHESHWARI, 2011).

Tabela 2. Exemplos de surfactantes aniônicos comerciais (modificada) (SHUTANG, QIANG, 2010)

No.	Nome	Nome comercial	Fórmula molecular
1	Petróleo sulfonado	TRS-10, TRS-16, TRS-18, PHH TRS-10-80, TRS-410	
2	Linear alquilbenzeno sulfonado	Petrostep B-100, B-105; ORS-41	
3	Ligno sulfonato	LS-Na	

Sais quaternários de amônio são os principais representantes dos tensoativos catiônicos. Por serem carregados positivamente, não são utilizados para arenitos, porém podem ser utilizados em carbonatos (LIU, 2008; MAHESHWARI, 2011).

Os surfactantes não iônicos (Figura 3) não se dissociam. Compostos derivados da condensação de moléculas de óxido de etileno ou de óxido de propileno são

exemplos pertencentes a esse grupo. Como vantagens, eles são compatíveis quimicamente com a maioria dos outros tensoativos, suas propriedades são pouco afetadas pelo pH (CURBELO, 2006) e são mais tolerantes à alta salinidade, porém sua capacidade de reduzir a TIF é menor que os aniônicos e por isso utiliza-se muitas vezes uma mistura de ambos para aumentar a resistência à salinidade (SHENG, 2010).

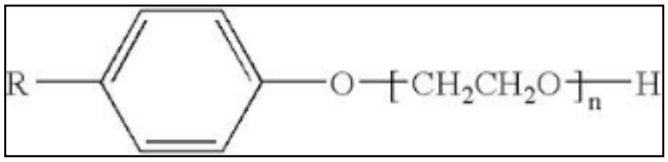


Figura 3. Alquilfenol etoxilado – exemplo de surfactante não iônico

Os surfactantes anfóteros são os mais tolerantes à temperatura e salinidade, porém mais caros (SHENG, 2010). Eles podem se comportar como tensoativos catiônicos ou aniônicos dependendo do pH. N-alquilbetaínas (RN+ (CH3)2CH2COO-) são exemplos dessa classe (ROSEN, KUNJAPPU, 2012).

Recentemente, a indústria descobriu a importância de uma nova classe de compostos para EOR. Os álcalis são compostos que podem aumentar a eficiência dos métodos de EOR de diversas formas, por exemplo, aumentando a eficácia dos surfactantes.

4.1.2. Álcalis: função e exemplos

Diversos são os materiais utilizados na injeção alcalina como carbonato de sódio, orto-silicato de sódio, hidróxido de sódio, tripolifosfato de sódio, metaborato de sódio, hidróxido de amônio e carbonato de amônio. A forma como esses compostos atuam é muito complexa e muitos mecanismos que envolvem formação de emulsões, inversão de molhabilidade e bloqueio de zonas de alta permeabilidade têm sido propostos (MCAULIFFE, 1973; JOHNSON, 1976; ARHUOMA et al., 2009). Essa diversidade de teorias está relacionada com as diferenças existentes entre óleos, reservatórios, condições de pH, salinidade e outros critérios (MCAULIFFE, 1973; LIU, 2008).

Um dos mecanismos mais abordados trata-se da redução da TIF entre a água e o óleo devido à reação dos compostos alcalinos com os ácidos presentes no petróleo,

como os ácidos naftênicos, gerando sabão (termo utilizado para diferenciar dos surfactantes injetados) que pode estabilizar as emulsões formadas. E essa ação acarreta em um aumento da eficiência de deslocamento. A eficiência de redução da TIF depende do pH da água, da concentração e do tipo de sal e ácidos orgânicos presentes em solução e no petróleo, respectivamente (COOKE, WILLIAMS, KOLODZIE., 1974).

4.1.3. Polímeros: função e exemplos

Apesar do aumento da produção de petróleo da recuperação primária para a secundária, a injeção de água ainda pode deixar mais de 50% de óleo residual nos reservatórios. Isto porque a água possui alta mobilidade, apresenta alta tensão interfacial com o óleo e em alguns casos baixa molhabilidade na rocha. Uma das formas de melhorar a eficiência da injeção de água é com a adição de polímeros.

A função do polímero consiste basicamente em aumentar a viscosidade do fluido, que tem sua mobilidade diminuída, resultando no aumento da eficiência de varrido volumétrica (MAHESHWARI, 2011). A Figura 4 apresenta um esquema de como flui a água contendo ou não polímero.

A eficiência de varrido volumétrica é o produto entre a eficiência de varrido horizontal pela eficiência de varrido vertical. Essas eficiências representam, em termos percentuais, a área em planta e a área da seção vertical do reservatório que foi invadido pelo fluido injetado, respectivamente. (SOUSA, 2005).

O mecanismo de atuação dos polímeros ainda não está totalmente elucidado. Apesar de aumentar a eficiência de varrido, alguns autores consideram que a recuperação final alcançada é a mesma que o método com inundação de água, porém muito mais rápida (LITTMANN, 1988); já outros pesquisadores consideram que os polímeros são capazes de aumentar a recuperação de alguns tipos de óleos residuais (Figura 5) (ZHANG et al., 2008).

De forma geral, o polímero deve ser um bom espessante, apresentando alta redução de mobilidade da água por custo unitário; possuir alta solubilidade em água; baixa retenção (20 μg/g de rocha); ter estabilidade química, biológica e ao cisalhamento e ser bem transportável no reservatório (SILIPRANDI, 2010). Existe uma grande faixa

de concentração de polímeros que pode ser utilizada, a qual varia entre 100 e 2500 ppm (SHEHATA et al., 2012).

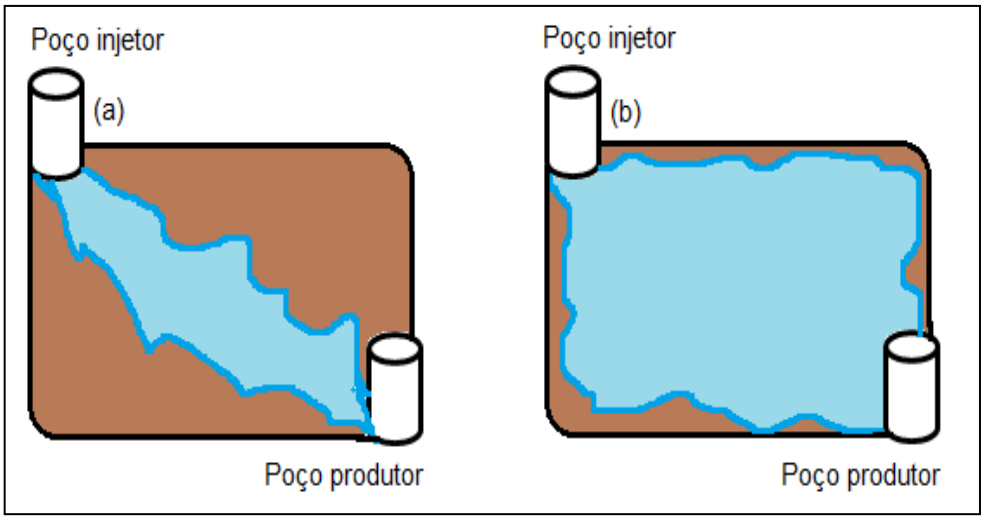


Figura 4. Injeção de fluido sem polímero (a) e com polímero (b)

Os polímeros utilizados normalmente são divididos em duas classes: biopolímeros ou sintéticos. A poliacrilamida (PAM) é um polímero sintético com caráter hidrofílico e foi o primeiro polímero a ser utilizado como agente espessante em soluções aquosas (WEVER, PICCHIONI, BROEKHUIS, 2011).

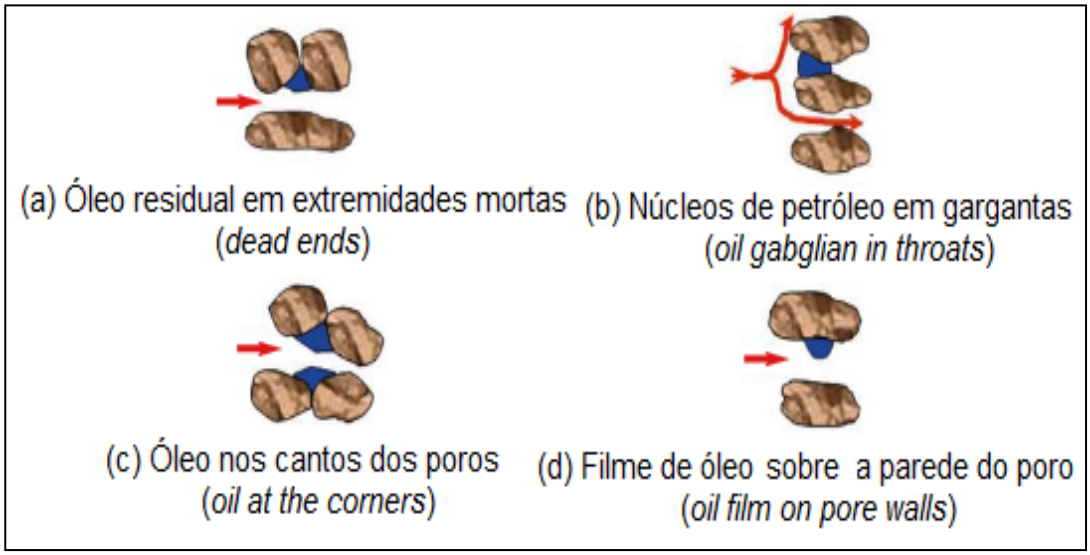


Figura 5. Tipos de óleos residuais nos reservatórios (ZHANG et al.,2008)

Apesar de ter sido o primeiro polímero a ser utilizado, a PAM é principalmente utilizada como um sistema modelo para modificações químicas. Uma das

modificações possíveis é feita por meio da hidrólise que produz a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) utilizada com graus de hidrólise tipicamente entre 25 e 35%, apesar de ser possível chegar até 70% (WEVER, PICCHIONI, BROEKHUIS, 2011).

Atualmente a HPAM (Figura 6) é o polímero mais utilizado em EOR. Entre as principais vantagens pode-se destacar o preço relativamente baixo, o bom desempenho como viscosificante e o grande conhecimento sobre suas características físico-químicas (WEVER, PICCHIONI, BROEKHUIS, 2011; ABIDIN, PUSPASARI, NUGROHO, 2012).

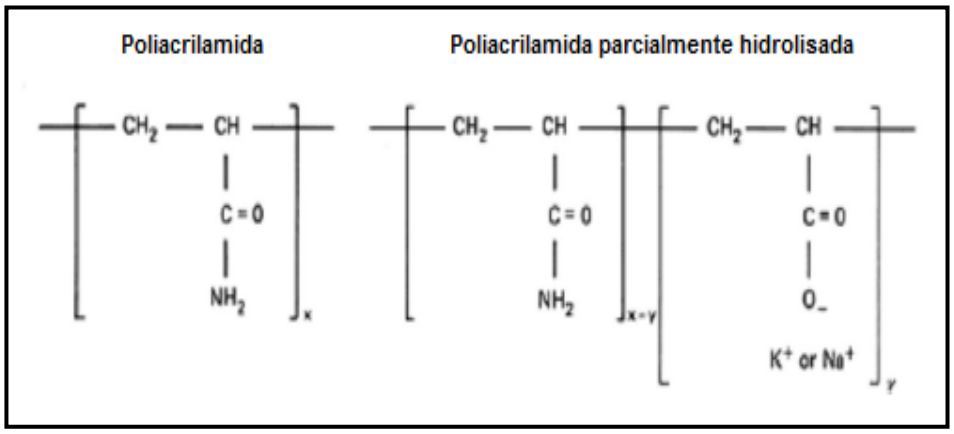


Figura 6. PAM e HPAM (SILIPRANDI, 2010)

O bom desempenho como espessante é devido à presença das cargas aniônicas ao longo da cadeia polimérica que, devido à repulsão, faz com que aumente o raio de giro do polímero e aumente a viscosidade da solução (STOKES, 1996). Entretanto, o grau de hidrólise não pode ser muito elevado, pois o polímero se torna mais sensível à salinidade, já que os eletrólitos podem causar uma blindagem, tornando as ligações carbono-carbono mais livres, diminuindo o volume hidrodinâmico do polímero e sua eficácia (DONALDSON,1985). O mesmo efeito pode acontecer quando o grau de hidrólise é mais baixo, mas a salinidade é alta (DONALDSON,1985). Apesar de altas concentrações de íons serem prejudiciais para o desempenho desse polímero, fluidos de baixa salinidade são potencialmente danosos aos reservatórios e dessa forma limites de salinidade devem ser bem estabelecidos (DONALDSON,1985). A Figura 7 esquematiza as possíveis interações com os sais dependendo da concentração, de forma que o volume hidrodinâmico

pode ser afetado em baixas concentrações de sais ou mesmo causar a precipitação do polímero quando em altas concentrações de sais.

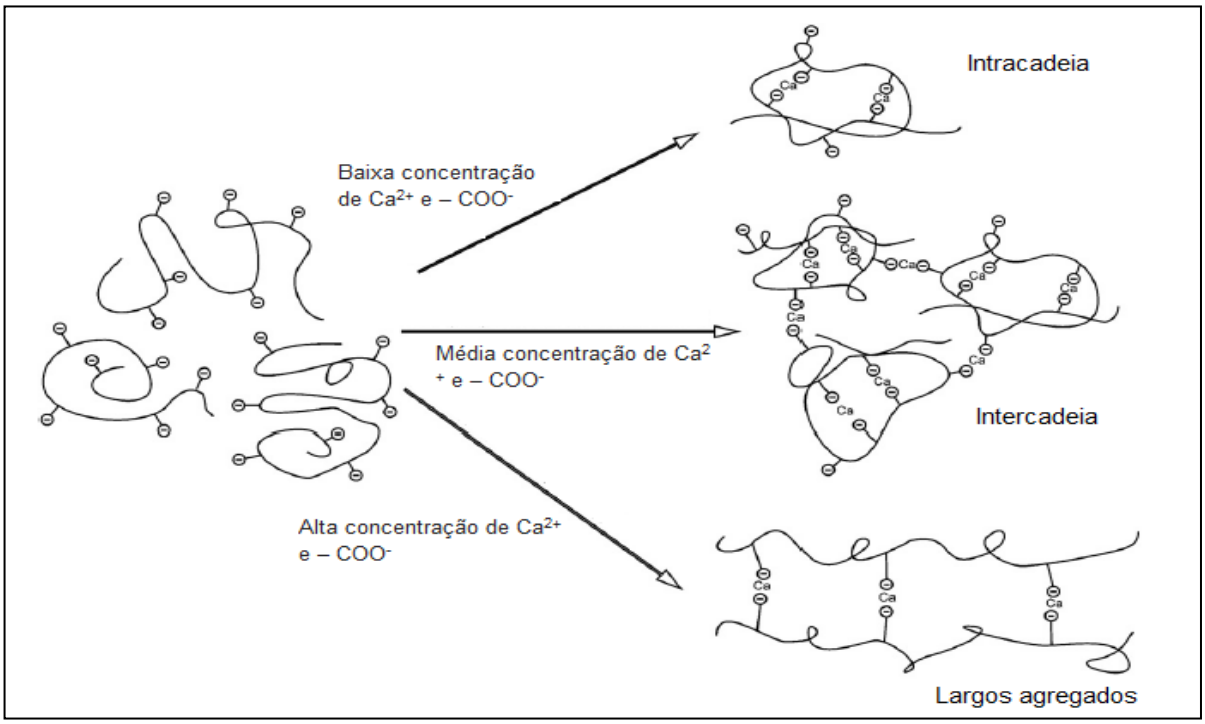


Figura 7.Comportamento da HPAM em diferentes condições (modificada) (WEVER, PICCHIONI, BROEKHUIS, 2011)

Além da baixa eficiência em meios de alta salinidade, a HPAM apresenta outras desvantagens como a tendência à degradação irreversível a altas taxas de cisalhamento (104 s^{-1}) e sensibilidade a altas temperaturas (CORREIA, 2006; MAHESHWARI, 2011).

Para minimizar as desvantagens constatadas na HPAM outros copolímeros têm sido sintetizados como as poliacrilamidas modificadas hidrofobicamente (PMH) (FENG et al.,2013; LAI et al., 2012) e copolímeros com acrilamidas e 2-metil propano sulfonato (AMPS) (GOU et al., 2014).

No caso das PMH, a polimerização é um fator muito importante que pode influenciar bastante na eficiência do polímero, pois menos de 1% mol/mol de grupos hidrofóbicos é capaz de aumentar a viscosidade através de interações intra- e/ou intermoleculares, como mostrado na Figura 8 (GUO et al., 2012; XIE, HOGEN-ESCH, 1996; HILL, CANDAU, SELB, 1993).

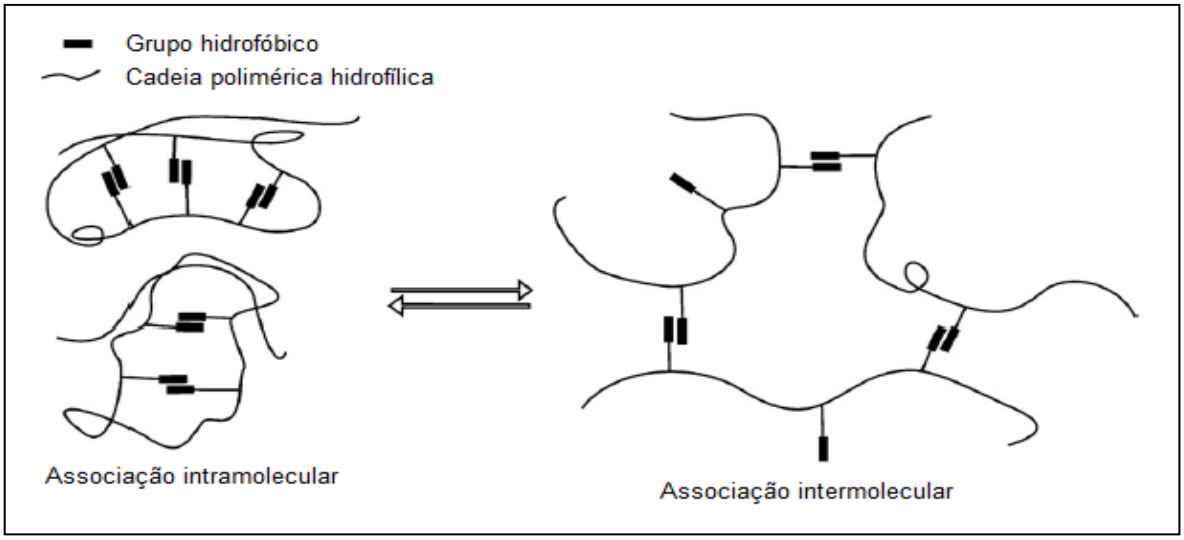


Figura 8. Tipos de associação de grupos hidrofóbicos (WEVER, PICCHIONI, BROEKHUIS, 2011)

O aumento da concentração de sais nas soluções com PMH em presença de surfactantes gera o aumento da viscosidade, porém um acréscimo na concentração de sais pode causar uma redução da viscosidade em relação à solução do polímero em água (XIE, HOGEN-ESCH, 1996). Em contrapartida, Hill, Candau, Selb (1993) mostraram que apesar de se degradarem semelhantemente em relação ao percentual, após a degradação o PMH testado foi capaz de recuperar 50% da viscosidade devido às interações dos grupos hidrofóbicos, já a HPAM não foi capaz de recuperar a viscosidade.

Além dos grupos hidrofóbicos, uma outra modificação tem sido muito realizada, trata-se da copolimerização da acrilamida com o AMPS e outros monômeros (Figura 9). Diversos trabalhos (ABIDIN, PUSPASARI, NUGROHO, 2012; WANG et al., 2012; NOIK, AUDIBERT, DELAPLACE, 1994) indicam que copolímeros contendo AMPS possuem maior estabilidade que a HPAM.

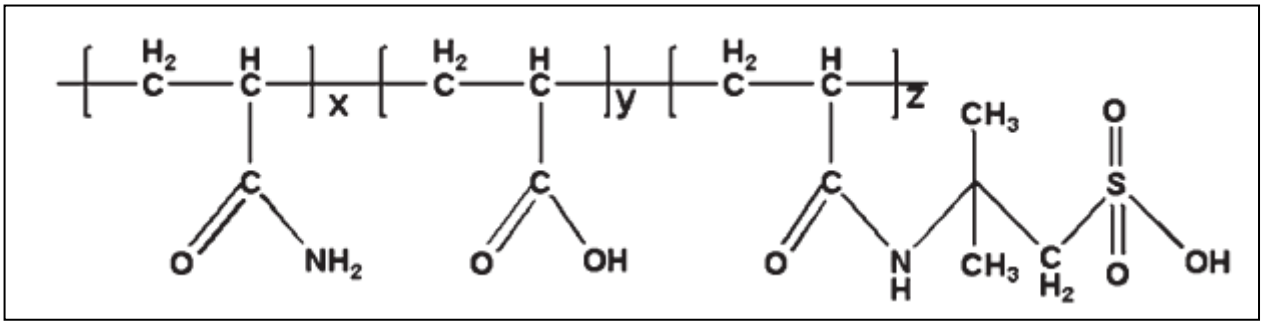


Figura 9. Copolímeros (acrilamida (AM)- ácido acrílico (AA) – AMPS) (MA et al., 2013)

Em sua Tese de Doutorado, Rashidi (2010) realizou um extenso trabalho comparando diversos fatores entre a HPAM e copolímeros de acrilamida com AMPS. Dentre outras observações, ele constatou que:

- o alto grau de sulfonação permite maior solubilidade em soluções salinas com Ca^{2+},

- a 80°C e em soluções salinas com cátions divalentes, os copolímeros AM-AMPS com alto e baixo grau de sulfonação, podem precipitar com mais que o dobro do tempo necessário para a precipitação da HPAM,

- A retenção nas rochas dos copolímeros AM-AMPS foi muito menor que a da HPAM e praticamente independente da temperatura.

Apesar deste estudo ter sido realizado em 2010, já em 1994 Noik, Audibert e Delaplace publicaram um trabalho em que mostraram que poliacrilamidas sulfonadas já foram testadas em campo, a 90°C, e as principais diferenças foram o aumento da estabilidade térmica e resistência ao cisalhamento e baixo nível de adsorção.

Entre os biopolímeros, um que é muito utilizado é a goma xantana (Figura 10), que pode ser produzida por bactérias do tipo *Xanthomonas campestris (*LITTMANN, 1988; ABIDIN, PUSPASARI, NUGROHO, 2012).

Apesar de possuir um caráter aniônico, como a poliacrilamida, seu comportamento em soluções salinas é bastante diferente. A goma xantana praticamente não apresenta variação no rendimento como viscosificante (LITTMANN, 1988; WEVER, PICCHIONI, BROEKHUIS, 2011; ABIDIN, PUSPASARI, NUGROHO, 2012). Isso pode ser justificado pelos grupamentos laterais presentes em suas cadeias serem mais rígidos (LITTMANN, 1988). Além disso, já foi demonstrado que após a adição de sal, esse polímero passa por uma transição conformacional, de uma estrutura desordenada para uma estrutura mais ordenada e rígida (WEVER, PICCHIONI, BROEKHUIS, 2011).

A sua estrutura mais rígida confere ao polímero alta resistência ao cisalhamento, principalmente em solução salina (até 5000 s^{-1}) (WEVER, PICCHIONI, BROEKHUIS, 2011). A goma xantana também oferece maior resistência à temperatura e a perda

de viscosidade da solução ocorre acima de 100°C (WEVER, PICCHIONI, BROEKHUIS, 2011).

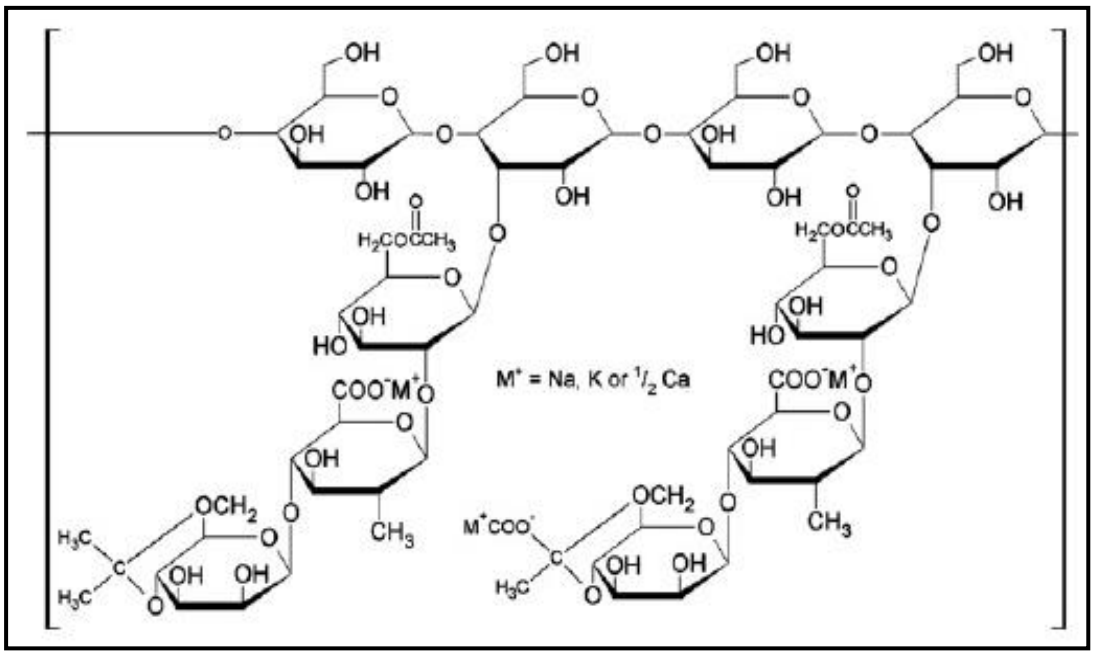


Figura 10. Estrutura química da goma xantana (ABIDIN, PUSPASARI, NUGROHO, 2012)

Apesar dessas vantagens, poucos testes em larga escala foram realizados em campo. Isso porque a goma xantana também apresenta desvantagens como alto custo, susceptibilidade ao ataque de bactérias e a possibilidade de entupimento do poço (CHANG, 1978).

Os polímeros aumentam a eficiência de varrido volumétrica, porém o fluido pode alcançar uma grande extensão do reservatório sem de fato retirar eficazmente o óleo de dentro dos poros. O que garante que o petróleo seja retirado é uma alta eficiência de deslocamento, que mede o quanto do óleo inicial foi retirado.

Assim, para uma boa recuperação é necessário que estas duas eficiências sejam altas, pois caso a eficiência de varrido volumétrica seja baixa, caminhos preferenciais podem ser tomados e o fluido somente alcançará uma pequena parte da área. Por outro lado, se a eficiência de deslocamento for baixa, mesmo que o fluido alcance um grande volume, não retirará eficazmente o óleo dos poros (SOUZA, 2005).

Uma forma de aumentar a eficiência de deslocamento é reduzindo a tensão interfacial (TIF) entre o fluido e o petróleo, o que pode ser feito com o uso de

surfactantes (fluidos SP) e álcalis (fluidos AP) ou mesmo com os três componentes juntos (fluidos ASP).

4.2. ÁGUA PRODUZIDA

Diversos são os aspectos que podem variar em águas produzidas. Neste tópico serão abordados os principais componentes da água produzida e uma possível rota de tratamento em plataforma offshore.

4.2.1. Composição da água produzida

Dentre os principais componentes da água produzida encontram-se a salinidade, óleo, sólidos, metais pesados, microorganismos e produtos químicos. Esses compostos bem como outas características serão abordados abaixo.

4.2.1.1. Salinidade

Um dos primeiros parâmetros a ser determinado para o estudo de emulsões óleo em água é a determinação dos sais e suas composições. Isto é uma tarefa importante, uma vez que a salinidade pode influenciar na diferença de potencial elétrico liquido entre a superfície da partícula dispersa (as gotículas de óleo) e o meio, dessa forma impactando na estabilidade da emulsão (MARINOVA et al.,1996). Para estudar este efeito, Marinova e colaboradores (1996) calcularam o potencial zeta de uma emulsão de xileno em água com pH 6 e variando a concentração de NaCl (Figura 11). Foi possível observar que o aumento da concentração de sais torna o potencial zeta mais próximo da nulidade. Este efeito deve-se à compressão da camada difusa do modelo de dupla camada difusa de Gouy-Chapman e Stern.

Além disso, a salinidade está relacionada à corrosão de tubos (LIU, ZHANG, YUAN, 2014) e precipitação de compostos como naftenos (SULAIMON, ARUMUGAM, ADEYEMI, 2015) e polímeros. Por exemplo, como já discutido anteriormente, a HPAM possui um bom desempenho como espessante devido à presença das cargas aniônicas ao longo da cadeia polimérica, mas é sensível à salinidade (DONALDSON,1985).

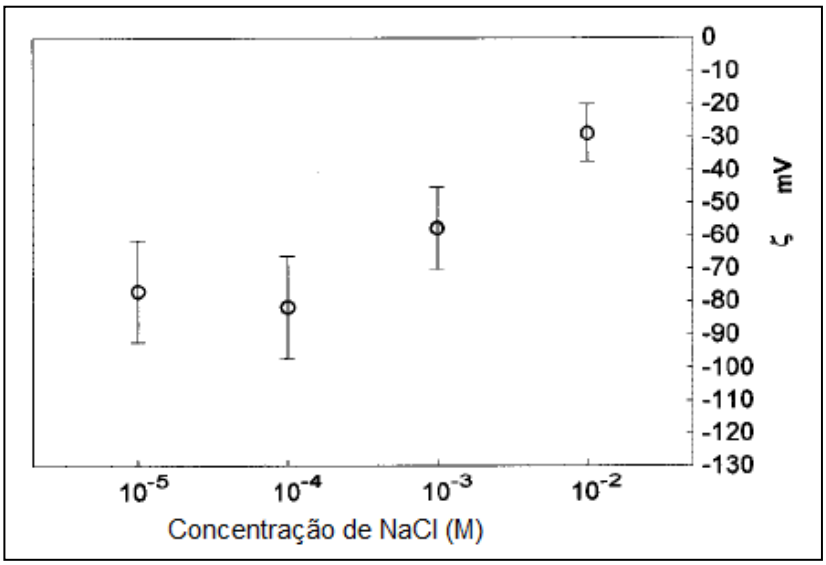


Figura 11. Avaliação do potencial zeta de uma emulsão de xileno em água (pH 6) com a variação da concentração de cloreto de sódio (modificada) (MARINOVA et al., 1996)

O conteúdo da água de injeção pode estar intimamente ligado ao teor de sais da água produzida, porém é necessário avaliar se esta água terá interação com a água de formação, que possui os mesmos sais e outros em concentrações diferentes da água de injeção. Por exemplo, Di e outros pesquisadores (2001) fizeram testes para avaliar a composição de sais da água de injeção e da água produzida. Eles identificaram que a água de produção possuía um sal além dos encontrados na água de injeção, o carbonato de sódio. Além disso, a proporção dos outros sais mudou significativamente.

A água salina pode vir de 3 fontes diferentes: da água contida acima ou abaixo da zona de petróleo, da zona que contém o petróleo e de fluidos de injeção (FAKHRU'L-RAZ et al., 2009).

Na literatura existem diversas composições de águas salinas utilizadas para estudar algum comportamento da água produzida. A Tabela 3 mostra exemplos de composição de águas produzidas sintéticas de diversos artigos.

Também existem alguns trabalhos que caracterizaram águas produzidas. Na Tabela 4 estão expostos os elementos mais quantificados normalmente na literatura. Os dados são de dois campos do Catar (AHAN, 2014), de um campo de óleo da Pensilvânia (USEPA, 2000), da média de dois campos de óleo da Trakya, na Turquia (OZGUN et al., 2013), de um campo de óleo em Tuha, China (LIU, ZHANG,YUAN, 2014) e de um campo *onshore* em Sergipe, Brasil (RIBEIRO, 2013). Nota-se a partir

da Tabela 4 que o teor de um determinado elemento pode variar significativamente de um poço para outro, mesmo comparando poços próximos, como é o caso dos dois poços do Catar (Figura 12). Nestes dois poços, as concentrações de cloreto e cálcio tem uma diferença maior que três vezes. Assim, torna-se clara a necessidade de adequação da escolha dos sais e suas concentrações de acordo com o campo de óleo que se deseja estudar.

Tabela 3. Composição de sais de águas salinas produzidas sintéticas (AGUIAR, MANSUR, 2016)

Autor / Sal	$CaCl_2$. 2 H_2O	$MgCl_2$. 6 H_2O	KCl	NaCl	Na_2SO_4	$NaHCO_3$	Na_2CO_3	$CaCl_2$	$MgCl_2$
Argillier et al., 2014	6.6 g/L	5.5 g/L	3.0 g/L	65 g/L	0.2 g/L	-	-	-	-
Argillier et al., 2014	10.0 g/L	6.0 g/L	0.6 g/L	85 g/L	1.3 g/L	-	-	-	-
Deng et al., 2002b	-	0.0355 g/L	-	1.523 g/L	0.0105 g/L	2.820 g/L	0.1687g/L	0.0569 g/L	-
Di et al., 2001	-	0.0007 %	-	0.1995 %	0.0001%	0.3024 %	0.0171 %	0.0002 %	-
Wang et al., 2011	-	-	-	1600 mg/L	40 mg/L	2600 mg/L	300 mg/L	-	40 mg/L
Gao et al., 2011	-	321 mg/L	-	7208 mg/L	-	1607 mg/L	-	283 mg/L	-
Li et al., 2014				1600 mg/L	40 mg/L	2600 mg/L	300 mg/L	40 mg/L	40 mg/L
Guolin, Xiaoyu, Chunjie, 2008		0.143 g/L	0.011 g/L	1.9 g/L	0.062 g/L	1.544 g/L		0,035 g/L	

Tabela 4. Composição de águas produzidas

	Catar 1 (a)	Catar 2 (a)	EUA (b)	Turquia (c)	China (d)	Brasil (e)
Fluoreto (ppm)	106	109,6	N/D	N/D	N/D	40
Cloreto (ppm)	0,034	2,9	33,356	2 ± 0,68	60487	56330
Brometo (ppm)	101300	229360	283	45 ± 15,6	N/D	1220
Nitrato (ppm)	< 0,001	< 0,001	N/D	1,28 ± 0,75	N/D	637
Sulfato (ppm)	15,6	48	N/D	53 ± 7,8	171	831
Sódio (ppm)	611,2	1860	13,417	7240 ± 500	*	34676
Cálcio (ppm)	100,5	360,1	3,602	1545 ± 50	21403	2012
Magnésio (ppm)	34,15	56,82	670	128 ± 20	389	1127
Potássio (ppm)	21,25	60,82	N/D	125 ± 8,3	*	698
Bário (ppm)	21,27	34,15	55,7	7,3 ± 1,55	N/D	N/D

(a) Ahan, 2014
(b) USEPA, 2000
(c) Ozgun et al., 2013
(d) Liu, Zhang,Yuan, 2014
(e) Ribeiro, 2013
* Os valores de sódio e potássio foram reportados juntos: 14062 ppm

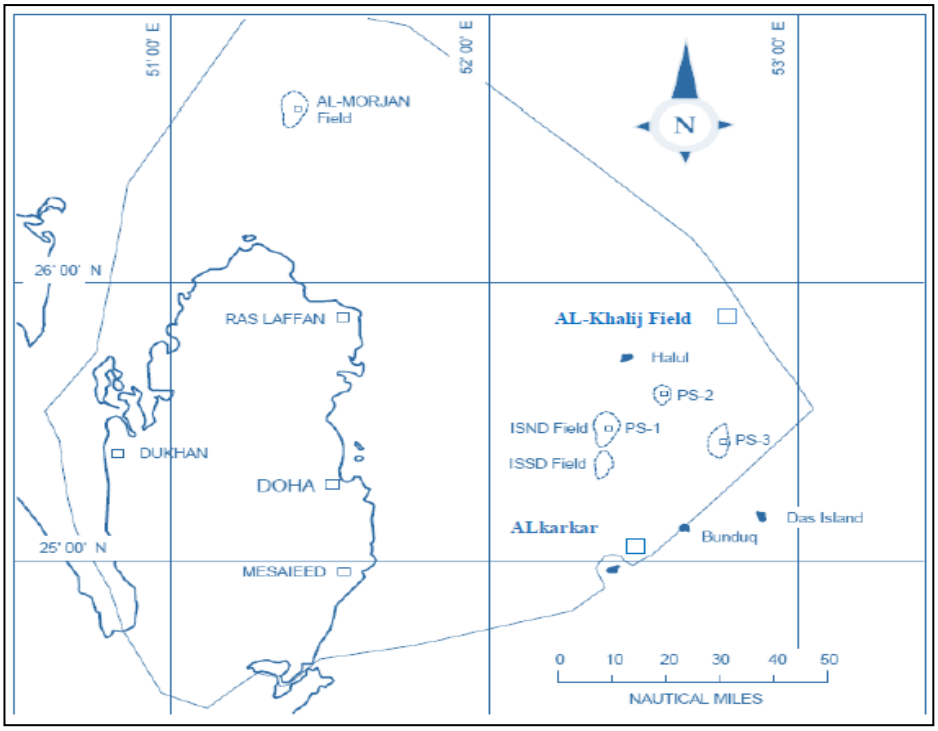


Figura 12. Localização dos campos de petróleo no Catar (AHAN, 2014)

4.2.1.2. Concentração de óleo e tamanho da gota na água oleosa produzida

O teor de óleo e o tamanho da gotícula de óleo na água produzida podem estar relacionados com o cisalhamento das fases óleo e água durante a produção de petróleo e o teor de emulsificantes naturais e sintéticos presentes na emulsão.

Pata realizar um estudo sobre água oleosa é importante produzi-la com um determinado teor de óleo e distribuição de tamanho de gotas, de acordo com o processo de tratamento relacionado ao que se deseja estudar, já que o tratamento pode possuir limitações quanto ao teor de óleo e tamanho de gotas. Por exemplo, enquanto um hidrociclone possui capacidade de remover gotículas de 10-15 µm, uma flotação com gás induzido e adição de químicos pode remover gotículas na faixa de 3-5 µm (FRANKIEWICZ, 2001), porém sem químicos este tamanho é de cerca de 25 µm (DREWES et al., 2009).

Na literatura, são encontrados diversos teores de óleo e tamanhos iniciais de gotas em água oleosa visando estudos relacionados ao seu tratamento, estando na faixa principalmente entre 2000 a 250 mg/L e 1 a 100 µm, respectivamente.

O tamanho da gota de óleo também pode variar dependendo se há utilização de técnicas avançadas de recuperação de petróleo. Por exemplo, se há injeção de água o tamanho da gota de óleo é de 34,5 µm, já com injeção de polímeros é em torno de 3 µm (NAJAMUDIN et al., 2014).

4.2.1.3. Sólidos

A água produzida normalmente contém sólidos finos que podem ajudar na estabilização de emulsões (YAN, MASLIYAH, 1993, GELOT, FRIESEN, HAMZA, 1984). Esses sólidos podem ser da formação como areia, argilas e carbonatos e de produtos de corrosão e inscrustação, bem como bactérias e asfaltenos (MOTTA et al., 2013).

Esses sólidos precisam estar adsorvidos na interface da gota formando um ângulo menor que 90 ° (Figura 13) para dificultar a coalescência das gostas de óleo.

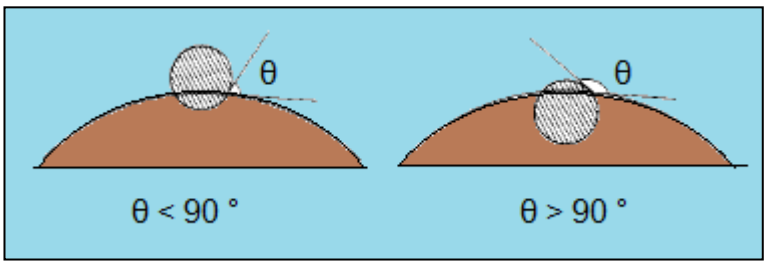


Figura 13. Equilíbrio de partículas sólidas na interface de gotas de óleo (YAN, MASLIYAH, 1993 - modificada)

Assim, determinar o teor de sólidos na água produzida é importante para avaliar a possível estabilização de emulsões e por ser um fator ambiental importante, já que a água precisa ter um teor menor que 1000 ppm para ser adequada para uso de animais silvestres (ALL, 2003).

4.2.1.4. Metais pesados

A água produzida contém os mesmos sais que a água do mar, porém em diferentes concentrações, que é dependente da área geográfica (GABARDO, 2007, EKINS, VANNER, FIREBRACE, 2005). A Tabela 5 mostra a composição de metais na água produzida no descarte de dois campos de petróleo. A literatura (EKINS, VANNER, FIREBRACE, 2005) mostra que a concentração desses metais pode ser bem maior

que a encontrada no mar. Por exemplo, a concentração de bário e zinco podem ser 3 e 13 vezes maior que da água.

Tabela 5. Concentração de descarte de metais pesados na água produzida (EKINS, VANNER, FIREBRACE, 2005)

Metal	Campo A (ppb)	Campo B (ppb)	Literatura
Sr	3623,75	6535,2	20-100000
B	379,68	1023,66	500-9500
Fe	205,2	519,94	100-10000
Li	108,55	281,46	300-5000
Al	49,44	58,82	25-60
Ba	21,27	34,15	70-100000
Cu	13,23	24,46	N/D
Pb	9,1	4,26	N/D
Zn	3,98	9,06	10-35000
Mn	3,84	3,77	1.27-6000
Cr	3,57	7,64	N/D
As	1,86	4,19	N/D
Hg	1,5	1,4	< 1- 2
Sb	0,11	0,01	N/D
Ag	0,07	0,01	N/D
Cd	0,03	0,04	N/D
Be	0	0,01	N/D

4.2.1.5. pH

O pH é um parâmetro importante da água produzida. O pH está relacionado à adsorção e dissorção de partículas na interface água-óleo (YAN, MASLIYAH, 1996); à solubilidade de ácidos e bases que irá influenciar a tensão interfacial água-óleo (TRAPNES, 2013); à fluorescência da água produzida (SHANG, DENG, 2011) e na escolha e concentração do coagulante (SATHTHASIVAM, LOGANATHA, SARP, 2016).

O pH das águas produzidas pode variar bastante, desde 5 a 8,7 (YEUNG et al., 2011, MONDAL, WICKRAMASINGHE, 2008).

Apesar de um pH maior que 11 e menor que 4,5 ser letal para o meio aquático (AHAN, 2014), a legislação brasileira permite despejo de água produzida com pH na faixa compreendida entre 5 e 9, valores próximos aos valores letais.

4.2.1.6. BTEX

Apontados como os hidrocarbonetos mais abundantes na água produzida, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) podem alcançar concentrações altas como 600 ppm (NEFF, LEE, DEBLOIS, 2011). Em geral não são apontados os efeitos deles na água produzida, pois volatizam e dispersam rapidamente no mar (BAKKE, KLUNGSØYR, SANNI, 2013). A Tabela 6 mostra a quantidade de BTEX em duas unidades de produção de petróleo no Rio de Janeiro (DUARTE et al., 2004, DOREA et al., 2007).

Tabela 6. BTEX em água produzida de unidades do Rio de Janeiro (DUARTE et al., 2004)

Amostra	Benzeno (mol/l)	Tolueno (mol/l)	Etilbenzeno (mol/l)	Xileno (mol/l)
Unidade A				
PUA1*	1255,21	1377,55	576,72	3132,65
PUA2	1855,64	2224,49	1220,97	5969,39
PUA3	1504,23	1989,8	626,92	3397,59
PUA4	1403,11	2204,08	530,47	2479,59
Unidade B				
PUB1	283,91	87,04	16,77	67,35
PUB2	533,06	276,73	62,16	248,98
PUB3	446,21	212,24	27,22	129,08
PUB4	620,02	278,57	44,83	180,61

* PU são unidades de produção que foram retiradas com intervalos de 1 mês.

4.2.1.7. Microorganismos

Os microorganismos encontrados na água de produção dependem da formação geológica e das características físico-químicas da água e do petróleo. Eles são responsáveis por modificar as propriedades do óleo e podem continuar modificando dependendendo das condições. Seus nutrientes e os produtos metabolizados podem variar muito de espécie para espécie. Além disso, a presença de microorganimos está relacionada à produção de sulfeto de hidrogênio durante a produção e a biocorrosão de instalações (BERNARD, CONNAN, MAGOT, 1992).

São encontradas na água produzida principalmente bactérias redutoras de sulfato, bactérias anaeróbicas e também podem ser encontradas bactérias fermentadoras (MOTTA et al., 2013; GRABOWSKI et al., 2005).

Tão importante quanto identificar as bactérias presentes é decodificar seu DNA para saber se essas bactérias se originam de espécies já conhecidas ou não. Dahle e pesquisadores (2008) mostraram que bactérias da água produzida do Mar do Norte são uma espécie única ou um novo gênero. Isso deve levantar a questão se pode ser prejudicial trazer à superfície esses seres.

4.2.1.8. Produtos químicos

Muitos produtos químicos são adicionados durante a produção de petróleo e o tratamento primário das correntes produzidas. Esses produtos melhoram a garantia de escoamento; desempenho de fluxo do reservatórioe controlam o nível de bactérias, espuma, corrosão e separação de fases, por exemplo. O quanto desses produtos é escoado junto com a água produzida varia, entre outras coisas, com a dosagem e a partição dos produtos entre a fase água e óleo (DAIGLE, 2012), mas a quantidade de toneladas descartada pode chegar até a 2846 toneladas por ano, como é o caso dos aditivos químicos utilizados para o tratamento de gás (NEFF, LEE, DEBLOIS, 2011).

4.2.2. Tratamento da água produzida

Conforme a injeção de fluidos é eficaz para aumentar a produção de petróleo, na saída do poço produtor desemboca água, petróleo e gás. Estas três correntes precisam ser separadas e tratadas para serem conduzidas para seus fins. A Figura 14 mostra um diagrama de blocos da separação das correntes e seus possíveis fins.

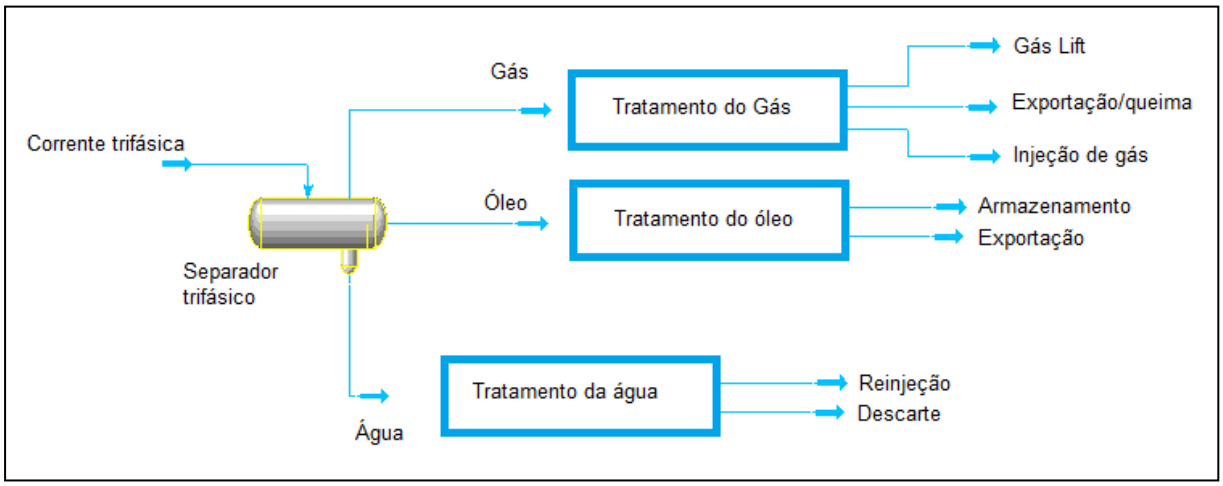


Figura 14. Esquema de separação e fins das correntes do poço de petróleo

Apesar de no esquema os blocos indicando o tratamento estarem isolados (Figura 14), existem correntes que saem de um tratamento para o outro, como pode ser visto na Figura 15, a qual mostra o tratamento do óleo e da água produzida. É indicado que o óleo, depois de passar pelo *manifold,* segue para o separador trifásico, após para um separador bifásico, então para um pré-tratador eletrostático, em seguida para o tratador eletrostático e, por fim, ele segue para um segundo separador bifásico antes de ir para o tanque de armazenamento (NUNES, 2012).

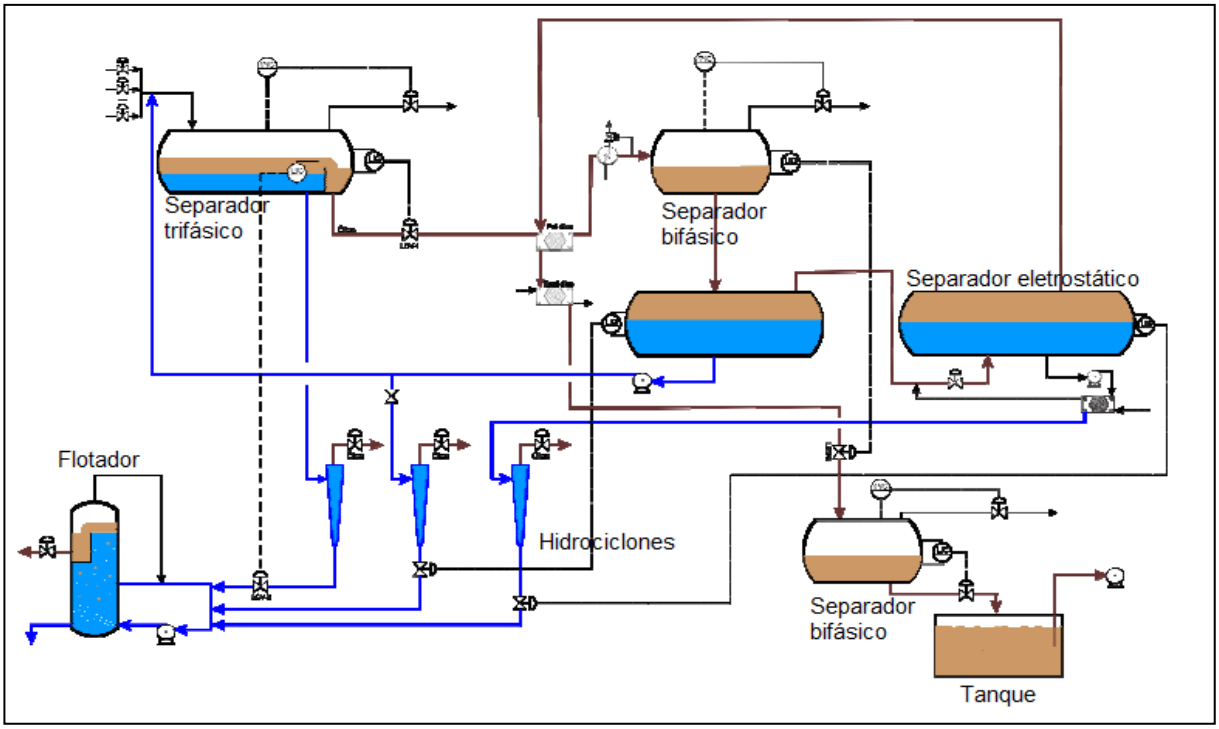


Figura 15. Processamento de óleo e água produzida em plataformas de 3ª geração (NUNES, 2012)

Já a corrente de água do separador trifásico segue para os hidrociclones. Nestes equipamentos, a água oleosa entra tangencialmente e, devido ao formato cônico e a força centrífuga, que consegue atingir 1000 vezes a força do campo gravitacional, a salmoura sai no sentido do menor diâmetro e a fase oleosa no sentido contrário. Os hidrociclones trabalham na faixa de 2 a 6m^3/h e por isto é necessária uma bateria de hidrociclones em paralelo. (NUNES, 2012). No esquema também é mostrado que a corrente de água do tratador eletrostático segue para uma bateria de hidrociclones que se junta à corrente de água dos outros hidrociclones para seguir para um flotador. Isto é necessário, pois os hidrociclones conseguem reduzir o teor de óleos e graxas (TOG) de 2000 ppm para 100 – 200 ppm, porém a Resolução Conama nº 393 (BRASIL, 2007) estabelece que deve-se ter 29 mg (TOG) /L, para a média aritmética mensal e inferior a 42 mg (TOG) /L diariamente. Recentemente, foi

aprovada a Resolução Conama nº 430 (BRASIL, 2011) que estabelece diversos outros parâmetros como temperatura e teor de inorgânicos, tornando mais rígido os critérios para descarte. Também, existe legislação para estabelecer limites de TOG para a reinjeção de água (BRASIL, 2008), porém, muitas vezes, as empresas optam por estabelecer um tratamento mais rigoroso que a legislação exige para não comprometer o reservatório.

4.3. INFLUÊNCIA DOS POLÍMEROS DE EOR NO TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA

A injeção de polímeros pode gerar uma água produzida pelo menos duas vezes mais viscosa do que a água produzida convencional (WALSH, HENTHORNE, 2012). Eles podem ser quantificados na água produzida, por exemplo, por titulação coloidal ou por espetroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis) (FANG et al., 2013; AL MOMANI, ÖRMECI, 2014) e possuem massas molares na faixa compreendida entre 7 a 10 milhões de Dalton (AL KALBANI et al., 2014). Estes polímeros podem modificar a eficiência de diversos processos de tratamento de água. A influência destes polímeros está relacionada ao seu tipo e a sua concentração. Por exemplo, em baixas concentrações a HPAM pode promover a coagulação e floculação das gotas de óleo, porém em altas concentrações pode dificultar estes mesmos processos (WALSH, HENTHORNE, 2012).

Recentemente, foi estudado a influência de 3 diferentes polímeros na flotação de emulsões O/A com 200 ppm de óleo e 750 ppm de polímero (ARGILLIER et al., 2014). Os polímeros utilizados foram a clássica série de poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas de alta massa molar (HPAM), poliacrilamida sulfonada e a poliacrilamida hidrolisada e sulfonada. A concentração de óleo na célula de flotação em função do tempo revelou que há um grande aumento na estabilidade da emulsão quando esta contém polímeros. As três emulsões contendo polímeros tiveram concentração de óleo maior do que 80 ppm com 60 segundos de teste, enquanto que a emulsão sem polímeros alcançou concentração igual a zero. Um fator que pode ter prejudicado a flotação é a dificuldade de dispersão das bolhas de gás na presença de polímeros (WALSH, HENTHORNE, 2012).

Porém, utilizando uma concentração de 200 e 400 ppm de HPAM, de massa molar de $3*10^6$ Dalton e grau de hidrolise de 30%, em presença ou não de surfactante e

álcali, a emulsão ficou mais instável, ou seja, o polímero, apresentou um efeito de floculante (DI et al.,2001). Neste mesmo estudo, foi mostrado que polímeros podem adsorver na interface água-óleo e competir com surfactantes por este espaço.

Em 2002, Deng e colaboradores mostraram que a poliacrilamida possui os dois efeitos, ou seja, facilita ou dificulta a floculação dependendo da concentração no meio (DENG, 2002b). Utilizando um teor de 2000 mg L^{-1}, 1000 mg L^{-1} e 500 mg L^{-1} de óleo, álcali e surfactante, respectivamente, o teor de óleo e a viscosidade da água oleosa foi avaliada com a variação da concentração da HPAM. Foi observado que em concentrações menores que 1000 mg L^{-1}, o polímero favorecia a floculação; com concentração mínima de óleo de 400 mg L^{-1}, e com concentração de 1200 mg L^{-1} a concentração de óleo aumentou. O polímero também não mostrou um efeito linear quando a água oleosa continha 800 mg L^{-1} de um álcali e com variação do surfactante. Utilizando 400 mg L^{-1} de HPAM foi observado o menor teor de óleo em todas as concentrações de surfactantes testadas (0 a 600 mg L^{-1}) , seguido da concentração de 200 mg L^{-1} e 600 mg L^{-1} de polímero. Porém, é importante ressaltar que as concentrações de óleo utilizando 200 e 400 mg L^{-1} ficaram próximas e os experimentos não foram apresentados com os desvios (DENG, 2002b).

Neste estudo também foi mostrado que a HPAM torna o potencial zeta mais negativo e aumenta a elasticidade interfacial, o que deveria tornar a coalescência das gotas de óleo mais difícil (DENG, 2002b).

Em 2013, Ma, Gao e Yue realizaram o estudo da influência de um polímero na estabilidade de uma água oleosa provinda de Shengli Oil Production Plant (MA, GAO, YUE, 2013). Eles compararam as diferenças existentes usando uma corrente (A) com 40 mg/L de polímero e outra (B) que não continha este viscosificante. Eles mostraram que no primeiro dia não houve significativa diferença entre a eficiência de separação das duas correntes. Porém, com o passar dos dias, a separação da corrente B foi se tornando maior, alcançando aproximadamente 93 % de separação no quinto dia em relação ao primeiro, enquanto que a corrente A alcançou somente cerca de 62%.

Os autores justificaram a pequena diferença no início pela flotação de grandes gotas de óleo. Como a diferença de viscosidade entre as duas correntes era pequena

(1,02 mPa s para amostra A e 0,84 mPa s para a amostra B), eles não consideraram a viscosidade com um fator importante para a diferença de separação nos dias seguintes. Porém, o tamanho das gotas foi considerado importante, já que no segundo dia de separação o tamanho das gotas para corrente A era em sua maioria menor que 10 μm, enquanto que para corrente B estava entre 10 μm a 100 μm. Os autores afirmaram que esta significativa diferença no tamanho não é encontrada no início da separação, ou seja, o viscosificante polimérico dificultou a coalescência das gotas resultando na diferença de tamanho já no segundo dia. Esta dificuldade das gotas coalescerem não deve estar relacionada à diferença de repulsão eletrostática, uma vez que o potencial zeta para amostra A foi de – 37,6 mV e para amostra B foi de – 37,9 mV, ou seja, valores bastante próximos. Assim, eles listaram outras possibilidades de influência negativa dos polímeros na coalescência das gostas: a diminuição da frequência de colisão das gotas devido ao aumento de viscosidade do meio; a formação de uma camada externa das gotas de óleo mais resistente e elástica devido à adsorção do polímero nas gotas de óleo e a atuação do polímero como uma barreira estérica, evitando assim a coalescência das gotas dispersas (MA, GAO, YUE, 2013).

Os autores também avaliaram como a viscosidade influenciou na separação gravitacional em função do tamanho das gotas. Eles observaram que quanto mais viscosa é a água, maior será o tamanho de gota de óleo recolhido, ou seja, as gotas de óleo precisam ser maiores para conseguires alcançar a superfície (MA, GAO, YUE, 2013). Eles também avaliaram o aumento da temperatura na estabilidade da emulsão (23 e 55 °C). Apesar do aumento da temperatura gerar gotas de óleo maiores que 100 μm que não estavam presentes a 23 °C, gotas entre 1 a 10 μm continuaram predominando, provavelmente porque, apesar de aumentar o número de choques entre as gotas, eles não foram efetivos para causar a coalescência devido à presença do polímero (MA, GAO, YUE, 2013).

Por fim, os autores estudaram o efeito de um eficiente floculante que modificou o potencial zeta de – 37.6 mV para – 33.7 mV, o que levou os autores a acreditarem que a estabilidade espacial, e não a eletrostática, é o principal fator para estabilidade de águas residuais contendo polímero (MA, GAO, YUE, 2013).

Em outro estudo, Deng e colaboradores (2005) testaram floculantes catiônicos na água oleosa contento álcali, surfactante e HPAM. Apesar de conseguir diminuir a concentração de óleo na água em determinadas concentrações, eles observaram a formação de sedimentos viscosos devido à reação dos floculantes catiônicos com a HPAM. Além disso, também houve a sorção das gotas de óleo nos sedimentos formados, levando-os a concluir que a floculação não é um bom método para o tratamento da água produzida from ASP flooding in Daqing oilfield.

Zhao e outros pesquisadores (2008) pesquisaram a influência da HPAM quando se utiliza um típico floculante inorgânico o cloreto de polialumínio (PAC) e uma poliacrilamida catiônica em diferentes temperaturas. Foi observado que a eficiência do PAC aumentou com o aumento da temperatura. Já a eficiência da poliacrilamida catiônica diminuiu com o aumento da temperatura, provavelmente por aumentar a possibilidade de reação com a HPAM e diminuir a eficiência de floculação por pontes. Quando Zhao aumentou a concentração de HPAM de 100 ppm até 600 ppm a 37 °C, observou que o PAC em baixas concentrações teve a eficiência muito comprometida, a transmissão da luz passou de 90 para 55% aproximadamente. Enquanto que em altas dosagens essa diferença foi menor. Usando 850 ppm de PAC, a diferença de transmissão de luz com 100 e 600 ppm de HPAM foi de cerca de 10%. Já utilizando a poliacrilamida catiônica, a diferença entre as dosagens foi praticamente constante, indo de 70% para 40% de trasmissão de luz.

Já em 2011, Gao e colaboradores testaram um floculante orgânico que não apresentou indicação de reação com a HPAM (GAO et al., 2011). Eles testaram a sua eficiência em Jar tests de um floculante à base de ditiocarbamato (DTC) em diferentes concentrações de HPAM (0 a 900 mg/L) com uma água oleosa de 250 a 300 mg/L de óleo. Sem a adição de HPAM, 5 mg/L de floculante conseguiu reduzir o teor de óleo para 27 mg/L, porém com a adição da HPAM este teor ficou maior que 80 mg/L. A diferença na concentração de óleo residual entre as águas oleosas, contendo ou não polímero, foi diminuindo até não haver mais diferença com 20 mg/L do floculante. Utilizando 30 mg/L de DTC, a concentração de óleo residual foi menor que 10 mg/L. Além de mostrar a possibilidade de um bom floculante para água oleosa contendo polímero, os autores mostraram que não houve diminuição da HPAM após a floculação, ou seja, não houve reação entre a HPAM e o DTC (GAO et al., 2011).

Zhang e colaboradores (2015), buscando a formação de flocos menos viscosos, testaram um polímero não iônico, a polietilenoimina polietoxilada (PEI), e compararam com uma poliacrilamida catiônica (PoAC) (ZHANG et al., 2015). Eles utilizaram uma água oleosa (de teor de óleo próximo a 5000 mg/L) provinda de um Campo *offshore* na China, contendo uma HPAM (280 mg/L). Eles avaliaram a influência da temperatura (30-60°C) desses dois floculantes (300 mg/L) e não observaram influência do efeito da PoAC na separação água/óleo, mas afetou bastante a eficiência da PEI que só conseguiu reduzir o teor de óleo significativamente em temperaturas maiores de 45 °C. A 60 °C testaram o efeito da dosagem dos floculantes e observaram que, em baixas concentrações, a eficiência da PoAC foi maior, alcançando 40 mg/L de óleo com uma dosagem de 200 mg/L de PoAC, enquanto que a PEI necessitou de 400 mg/L para alcançar o mesmo teor. Eles também mostraram que dependendo do floculante pode haver uma diferente rotação e tempo ótimos para flotação e que os flocos formados com o PEI foram menos viscosos. Eles sugeriramm que o mecanismo de floculação utilizando o PoAC é por meio de neutralização e formação de pontes, enquanto que usando o PEI seria por desemulsificação. Copolímeros contendo grupamentos de óxido de etileno e propileno podem ser utilizados como desemulsificantes de emulsões do tipo água em óleo e podem deslocar asfaltenos, surfactantes naturais (AGUIAR et al., 2013).

No ano anterior, Duan e colaboradores (2014) testaram a eficiência na separação óleo-água contendo HPAM de vários produtos à base de polietilenoimina contendo vários teores de óxido de etileno e óxido de propileno em suas cadeias, tanto na forma de copolímeros diblocos quanto triblocos. Eles mostraram que a temperatura é um fator importante para todos os 6 produtos à base de polietilenoimina, que em sua maioria tem a eficiência aumentada com o aumento da temperatura (DUAN et al., 2014).

Descobrir novos floculantes não é uma tarefa fácil, já que existem diversos atributos que este produto deve possuir, tais como: boa e rápida eficiência; necessitar de baixas dosagens para não ocupar muito volume nas plataformas; não formar flocos muito viscosos ou muito pesados e ter baixo custo e uma larga faixa de concentração com o mesmo efeito, já que pode haver flutuações. Por exemplo, a Figura 16 mostra a foto da superfície de uma água oleosa após 30 minutos da aplicação de um polímero catiônico em diferentes concentrações. Pode-se observar

que a concentração afetou significativamente a formação dos flocos nestes casos, principalmente entre a concentração de 2,5 ppm em relação a 5,0 ppm. Este comportamento não é esperado de um bom floculante. No entanto, em uma diferente faixa de concentração, o mesmo produto pode não variar muito sua forma de formação de flocos e então, atuar como um bom floculante (AGUIAR, MANSUR, 2016).

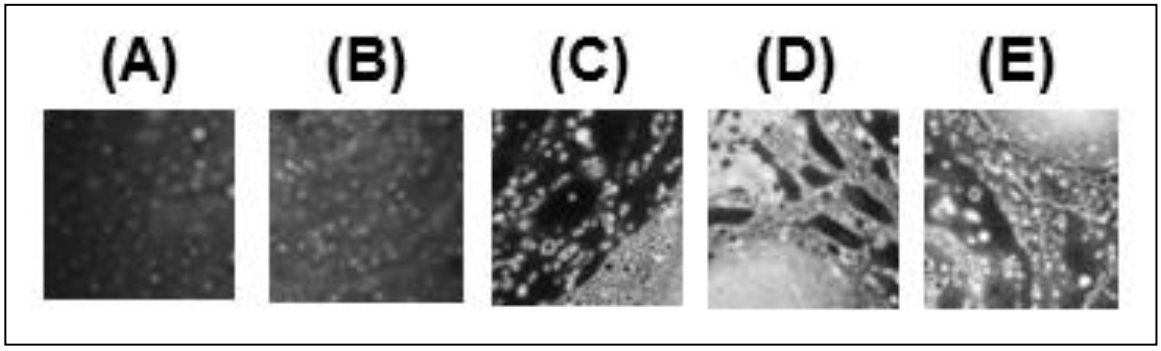


Figura 16. Foto da superfície de uma água oleosa após 30 minutos da aplicação de um polímero catiônico em diferentes concentrações: (A) 0 ppm (B) 2,5 ppm (C) 5,0 ppm (D) 7,5 ppm (E) 10 ppm (Aguiar, Mansur, 2016)

Outro fator importante na estabilidade de água oleosa é a presença de partículas de rocha que devem ser também separadas da água principalmente se houver reinjeção. Pensando nisto, Li e colaboradores (2014) estudaram a influência da Laponita na estabilidade da água produzida contendo HPAM. Eles mostraram que a Laponita, em presença do polímero (100 a 600 mg/L), pode tornar o potencial zeta mais negativo e diminuir a tensão interfacial, tornando a emulsão mais estável. Os autores indicaram que deve haver um efeito sinérgico entre o polímero e a laponita para favorecer a estabilidade da emulsão. Este efeito é dependente da concentração da laponita, pois em maiores concentrações ela pode favorecer a floculação. Eles também mostraram, por meio de microscopia óptica, que a laponita pode promover a formação de agregados. Os autores poderiam ter deixado o efeito sinérgico mais claro se tivessem exposto no seu trabalho os testes feitos com a variação de laponita sem o polímero.

Como já comentado os polímeros de EOR podem prejudicar a flotação e também podem prejudicar a eficiência da filtração por membranas e de hidrociclones (ARGILLIER et al., 2014; ZHENG et al., 2011; GUOLIN, XIAOYU, CHUNJIE, 2008). No caso das membranas, os polímeros podem afetar a permeabilidade e causar o aparecimento de sedimentos (GUOLIN, XIAOYU, CHUNJIE, 2008). Já nos hidrociclones, o aumento da viscosidade do meio, resulta na dimunuição do valor do

pico da velocidade tangencial do líquido, diminuindo a eficiência do equipamento (LIANCHENG et al., 2007; REN et al., 2012). Dessa forma, é importante o estudo de novas tecnologias para atender a demanda de tratamento desta água residual.

Por exemplo, Liu e colaboradores (LIU *et al.*, 2005) propuseram um novo tipo de hidrociclone com duplo-cone com ar aspergido e fizeram experimentos utilizando água contendo concentração de óleo e polímero entre 550 – 650 mg/L e 300 – 450 mg/L, respectivamente, alcançando eficiência de até 90% na remoção de óleo. Já Wang e colaboradores (2014) propuseram uma membrana plana de fluoreto de polivinilideno. Segundo seus estudos, a técnica de ultrafiltração por membrana foi eficaz. E Deng e colaboradores (2002a) propuseram um novo separador de fóleo-água de fluxo cruzado que conseguiu reduzir a concentração de óleo para valores abaixo de 100 mg/L partindo inicialmente de concentrações entre 870 a 2946 mg/L de óleo. Além disso, eles mostraram que a água produzida do campo de Daqing com utilização de injeção de água possui menor viscosidade e tamanho de gota aproximadamente 10 vezes maior que a água produzida de um poço com utilização de injeção de polímeros.

Por fim, além das dificuldades encontradas no atual tratamento de água, a HPAM é potencialmente tóxica. Em altos níveis de HPAM (1mg/L) pode resultar mais baixa atividade microbiana e má decantabilidade (Luo et al., 2011). Já sua lenta e natural degradação gera monômeros tóxicos de acrilamida (Bao et al., 2010). Dessa forma, também é importante existir uma eficiente forma de retirar da fase aquosa a HPAM e destiná-la a um tratamento adequado. Vários estudos têm sido feitos nesta direção, tanto para retirar a HPAM da fase aquosa (LU, WEI, 2011; CAO et al., 2011; LIU et al., 2014), como para um descarte ambientalmente correto (BAO et al., 2010; YONGRUI et al., 2015).

4.4. FLOCULANTES

Floculante são substâncias usadas para formar flocos (Figura 17) com o óleo e facilitar o arraste pelas bolhas de gás. Frequentemente utilizados em flotadores, eles podem ser classificados quanto à origem em sintéticos e naturais, mas alguns pesquisadores classificam a parte os polímeros graftizados (LEE, ROBINSON, CHONG, 2014). Ainda podem ser classificados quanto a carga (não-iônicos,

catiônicos, aniônicos e anfóteros), massa molar e densidade de carga (LEE, ROBINSON, CHONG, 2014). Para a desestabilização de emulsões de óleo em água, os polímeros hidrossolúveis não iônicos e catiônicos são os mais utilizados (DA ROSA, 2002), sendo que o polímero hidrossolúvel catiônico mais usado no tratamento de águas é o poli(cloreto de dialil dimetil amônio) (KIM, 2015).

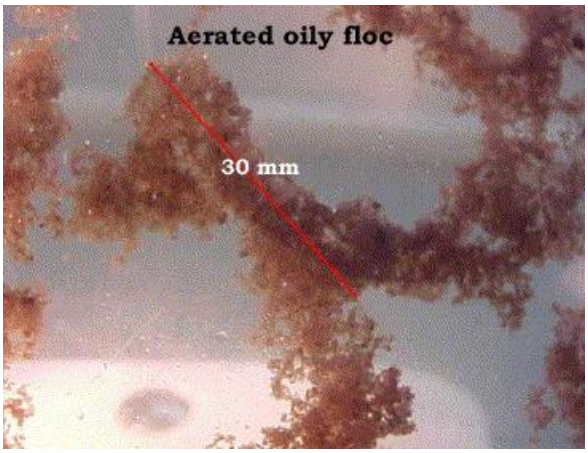


Figura 17.Floco de óleo aerado formado com poliacrilamida catiônica em um sistema de flotação (DA ROSA, RUBIO, 2005)

Quanto ao mecanismo de atuação, existem basicamente três: o mecanismo de floculação por pontes, mecanismo por neutralização e floculação dual.

No mecanismo por pontes, um polímero inicialmente se adsorve nas partículas e conforme o polímero vai se enlaçando e formando pontes é observado o processo de floculação, conforme mostra a Figura 18 (ILER, 1971). As pontes que se formam nas camadas que estão adsorvidas nas partículas também podem fazer ligações com outros polímeros de outros flocos, desde que a camada formada não seja muito fina. (FLEER, KOOPAL LYKLEMA, 1972). Este efeito foi observado por Nasser e James (2007) quando estudaram o efeito da carga do polímero na floculação de partículas negativas. Eles observaram que quando foram utilizados polímeros aniônicos, os flocos foram maiores do que quando foram utilizados os polímeros catiônicos; isto porque quando o polímero tem a carga inversa ao da partícula, a adsorção é forte e fica mais difícil de formar laços para fazer a ligação com polímeros adsorvidos em outras partículas.

Já o mecanismo de neutralização ou adsorção *patch* é bastante diferente. Neste mecanismo não é esperado que os polímeros tenham forte interação entre eles. Neste caso, as partículas que se deseja flocular devem ter carga eletrônica oposta

ao do polímero, de forma que eles interajam, alterando a carga local da partícula, onde fica favorável para atrair outras partículas por atração eletrostática (Figura 19) (TRIPATHY, De, 2006).

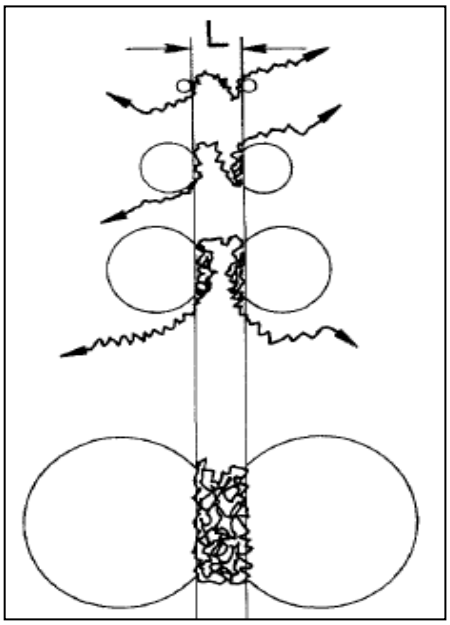


Figura 18. Formação de pontes durante o mecanismo de floculação por pontes (ILER, 1971)

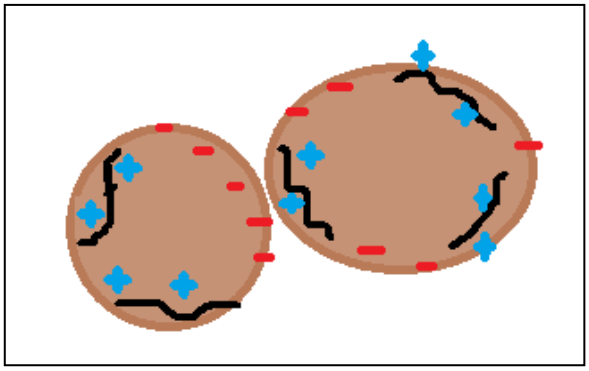


Figura 19. Esquema do mecanismo de neutralização

Rodrigues (2010) mostrou um esquema do mecanismo quando se adiciona policátions e então poliânions (Figura 20). Neste mecanismo primeiro formam-se flocos primários devido a adsorção dos policátions nas partículas negativas que sofrem uma neutralização de suas cargas. Após, ocorre a formação de flocos secundários devido a adição dos poliânions que são atraídos pelos policátions.

No estudo de Hirasaki et al. (2010) foi observado que quando se adicionava um surfactante catiônico com um não iônico em uma emulsão O/A, a quantidade do

primeiro era significativamente diminuída para se ter o mesmo efeito. Dessa forma, um mecanismo semelhante ao proposto por Rodrigues (2010) pode ter ocorrido.

Apesar dos mecanismos de floculação serem discutidos há muitos anos e o tratamento da água ser obrigatório, desde que a injeção de químicos começou a ser realizada, a indústria começou a ter algumas dificuldades no tratamento da água produzida (DENG et al., 2002; DENG et al., 2005; ZHENG et al., 2011).

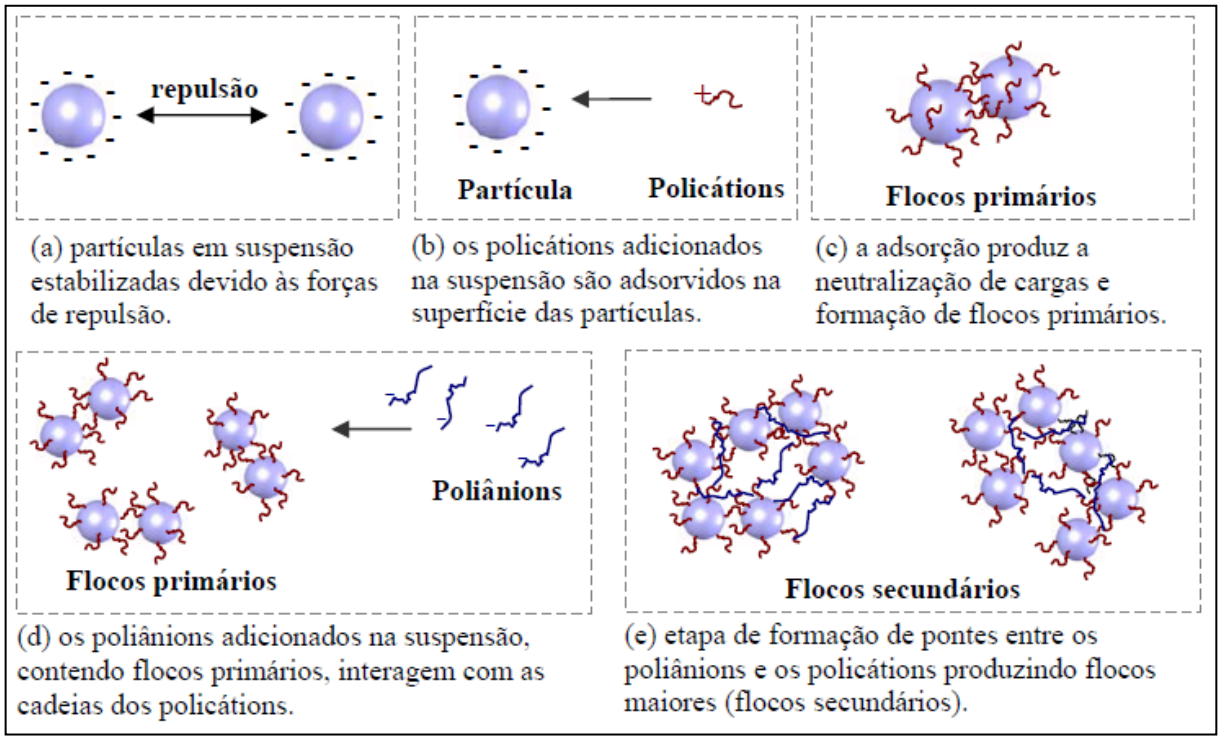


Figura 20. Mecanismo de floculação dual (RODRIGUES, 2010)

4.5. IMPACTO DA ÁGUA OLEOSA NO MEIO AMBIENTE

A corrente de água produzida na indústria de petróleo é a mais importante em termos de volume. Por exemplo, no Texas, o estado dos EUA que mais produz petróleo, a taxa água produzida/óleo é maior que 7 (GUERRA, DAHM, DUNDORF, 2011). Observando-se a Figura 21, observa-se que a situação mundial não é muito diferente. Enquanto que nos últimos anos a produção de óleo tem se mantido aproximadamente constante, a produção de água tem aumentado, não só a produção *onshore*, mas também a offshore. Inclusive a produção de água offshore ultrapassou a produção de óleo em 2012.

O ideal seria que todo esse volume fosse reutilizado na própria indústria petrolífera, o que poderia ocorrer em diversas operações como perfuração de poços,

fraturamento hidráulico, recuperação secundária e avançada de petróleo e manutenção de pressão por aquíferos. Isso é viável e acontecia, por exemplo, no Campo de água Grande na Bacia do Recôncavo, no Brasil (ANP, 2016). Neste campo, em 2002, eram mais de 8000 m^3/dia de água tratados na própria estação e reinjetados (ANP, 2016). Já em 2005, com o aumento da produção de água para 27000 m^3/dia, parte da produção passou a ser escoada para a Companhia Vale do Rio Doce, que reusa a água em seus processos industriais (CAMPOS et al., 2005).

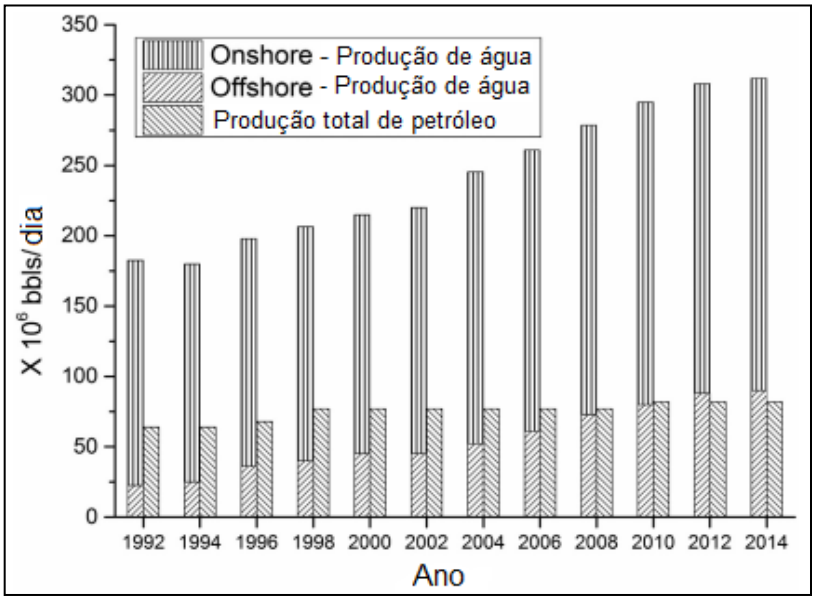


Figura 21. Histórico da produção global de óleo e água (ZHENG et al.,2016)

Fora da indústria de petróleo, a água produzida já foi utilizada para supressão de pó em operações de mineração de carvão e para combate a incêndio no Colorado, EUA (GUERRA, DAHM, DUNDORF, 2011). Com tratamento adequado, esse grande volume de água produzida pode ser usado em diversas outras operações como irrigação de platanções e por que não para ingestão humana.

Porém, enquanto isto não acontece, é importante saber os impactos que a água produzida com o tratamento atual pode causar.

Como já apresentado anteriormente, a água produzida contém sais inorgânicos. A salinidade pode variar desde valores abaixo dos exigidos para água potável (250 mg/L) até muito maiores que o valor da salinidade do mar (35.000 mg/L) (MOTTA et al., 2013). O cloreto de sódio, que é o cátion encontrado em maior quantidade na água produzida, não gera preocupação quando descartado na água no mar, mas pode preocupar quando usada para irrigação ou descartada em água de rio

(GOMES, 2014). No solo, pode competir com outros cátions na absosrção das raízes, gerando deficiência nas plantas; pode inibidir a infiltração de água no solo e ainda alcançar aquíferos, alterando suas qualidades (GOMES, 2014, GUERRA, DAHM, DUNDORF, 2011).

Outra questão importante são os *Naturally Occurring Radioactive Material* (NORM), materiais radioativos que podem afetar os trabalhadores dos campos de exploração de petróleo e a vida marinha. Dentre os principais radionuclídeos estão os Rádio-226, Rádio-228 e o gás Radônio-222 (PETTA, DA COSTA CAMPOS, 2013), que podem precipitar e depositar em equipamentos, linhas de produção e tanques de armazenamento (DOYI, DAMPARE, GLOVER, 2016). Algumas das consequências desses compostos são o aumento de risco de câncer de pulmão pela inalação do gás radônio e aumento do risco de câncer pela penetração dos raios gama na pele (PETTA, DA COSTA CAMPOS, 2013).

Apesar de normalmente não serem apontados como causadores de problemas devido à alta volatilidade, o BTEX pode causar danos a organismos próximos ao ponto de descarte da água produzida devido a exposição crônica (BAKKE, KLUNGSØYR, SANNI, 2013). Já os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são considerados os compostos mais tóxicos da água produzida e assim como alquilfenóis podem se acumular em animais aquáticos (BROOKS et al., 2011; SUNDT, BJÖRKBLOM, 2011) como mexilhão e bacalhau e causar diversos danos como defeitos na função cardíaca, modificação nos níveis hormonais, alteração no desenvolvimento dos testículos, redução de espermas maduros e até modificação do DNA (SUNDT, BJÖRKBLOM, 2011; AAS et al., 2000; INCARDONA, COLLIER, SCHOLZ, 2004; ARUKWE, KULLMAN, HINTON, 2001).

Além disso, a HPAM injectada na EOR é potencialmente tóxica, em concentrações maiores que 1 ppm pode causar baixa atividade microbiológica e sua degradação gerar monômeros tóxicos (BAO et al., 2010; LUO et al., 2011).

Todos esses impactos refletem a importância do tratamento da água produzida e a necessidade de melhorias para chegar ao impacto zero.

METODOLOGIA

Neste item primeiramente serão mostradas as listas de reagentes e equipamentos, seguidas de um fluxograma dos experimentos para um rápido entedimento da sequencia de análises realizada nesta Tese, seguida da metodologia utilizada.

5.1. MATERIAIS

Os principais materiais utilizados nesta Tese encontram-se listados a seguir. Estes, em sua maioria, foram usados como recebidos, sendo citado o tipo de tratamento utilizado, quando necessário.

- Amostra de Petróleo, doada pela Petrobras, °API 18 e teor de água de 0,37%;
- Brometo de dodecil dimetil – 2-fenóxi etil amônio (BDFA) 97%, Sigma-Aldrich;
- Brometo de trimetil octil amônio (TMOA) 98%, Sigma-Aldrich;
- Poli(acrilamida-co-cloreto de dialildimetilamónio) (PAM-co-DADMAC), 10 wt. % in H_2O, Sigma-Aldrich;
- Poli(cloreto de dialildimetilamónio) (PDADMAC), $\bar{M}_w$ <100.000, 35 wt. % in H_2O , Sigma-Aldrich;
- Poli(cloreto de dialildimetilamónio) (PDADMAC), $\bar{M}_w$ 200.000-350.000, 20 wt. % in H_2O , Sigma-Aldrich;
- Poli(cloreto de dialildimetilamónio) (PDADMAC), $\bar{M}_w$ 400.000-500.000, 20 wt. % in H2O, Sigma-Aldrich;
- Cloreto de sódio, Vetec Química Fina, 99-100,5%;
- Cloreto de cálcio, Vetec Química Fina, 99-105%;;
- Cloreto de magnésio, Vetec Química Fina, 99-102%;
- Cloreto de potássio, Vetec Química Fina, 99-102%;
- Poli(acrilamida-co-ácido acrílico) (HPAM) ($\bar{M}_w$ 17 a 22 x 10^6), SNF;
- Poli(acrilamida-2-metil propano sulfonato) ($\bar{M}_w$ 8 a 15 x 10^6)(AM-AMPS), SNF.
- Floculante comercial amplamente utilizado na indústria (FC), doado pela Petrobras;
- Dioctil sulfosuccinato de sódio (DSS), 96%, adiquirido da Acros Organics;
- Dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS) (technical grade), Sigma-Aldrich;
- Tolueno P.A. ACS, proveniente da VETEC, posteriormente destilado e seco com sílica (Brasil);
- Tolueno (T), >99,3%, Sigma-Aldrich (França);

- Hexadecano (H), Aldrich-Chemie, GC, >99% (França);
- n-Hexano, 99%, VETEC.

5.2. EQUIPAMENTOS

- Analisador de tamanho de partícula Zetasizer Nano ZS, Malvern (França);
- Balança digital Explorer OHAUS, precisão: 0,0001g (Brasil);
- Mastersizer 2000, Malvern (Brasil);
- Mastersizer 2000, Malvern (França);
- Compressor de Ar Fargon Modelo OS SCS 5,5/270 (Brasil);
- Equipamento de Jar Test, que consiste em um agitador automático para 6 jarros, com torneira para saída da emulsão em cada jarro - Jartest ECE compact laboratory mixer CLM6 (Brasil);
- Espectrofotômetro de ultravioleta visível (UV-Vis Cary 50, de marca Varian), equipado com sistema de acoplamento de sonda externa, de 5 mm de caminho óptico, e com cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm (Brasil).
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear, RMN, VARIAN, modelo Mercury 300 (Brasil);
- Espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, Varian 3100, modelo Excalibur Series; equipado com acessório de refletância total atenuada (ATR) (Brasil).
- Homogeneizador ULTRA-TURRAX modelo T-50 basic, IKA WERKE (Brasil);
- Homogeneizador ULTRA-TURRAX modelo T-25 basic, IKA Labortechnik (França);
- Celular Motorola Novo moto G g3;
- Placa de agitação, IKA (Brasil).
- Vaso de Pressão em aço inox (construído neste projeto) (Brasil);
-Turbidímetro (2100N-IS. Hach) (França);
- Turbiscan (MA 2000; Formulaction Inc.) (França);

5.3. FLUXOGRAMA DOS EXPERIMENTOS

A Figura 22 apresenta o diagrama de blocos dos experimentos realizados para compreensão rápida e geral dos ensaios realizados nesta Tese.

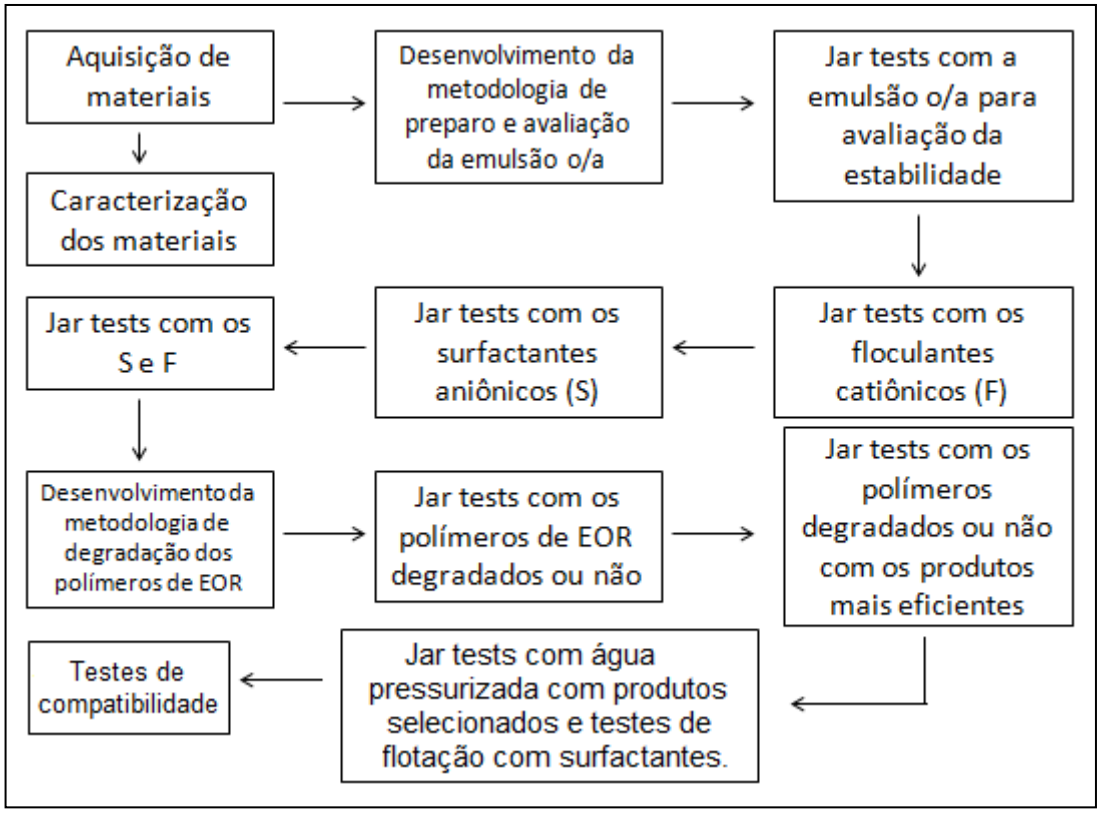


Figura 22. Diagrama de blocos dos experimentos

5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E PREPARO DAS SOLUÇÕES

A caracterização foi realizada para determinar e confirmar a massa molar dos compostos poliméricos e confirmar a estrutura dos floculantes, surfactantes e polímeros de EOR adquiridos.

5.4.1. Determinação das massas molares dos polímeros

As massas molares dos polímeros utilizados nesta Tese foram determinadas por dois métodos: análise reológica e por cromatografia de exclusão por tamanho.

5.4.1.1. Determinação da massa molar por reologia

A determinação das massas molares da HPAM e do poli(AM-AMPS) foi realizada por medidas reológicas. Para tanto, foram preparadas soluções-mãe (0,25% p/V) em solução 1 N de cloreto de sódio e, após 24 horas, foram feitas diluições (0,20, 0,15, 0,10 e 0,05% p/V).

As análises reológicas foram obtidas a 25°C, utilizando o Reômetro Haake Mars III com o acessório de cone-placa C60, variando a taxa de cisalhamento de 1 a 400 s^{-1} e de 400 a 1 s^{-1} (com ciclos de cisalhamento ascendente e descendente).

A partir dos dados do reômetro, tensão de cisalhamento (τ) e taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), foi possível calcular a viscosidade absoluta (η) através da Equação (1). Para calcular a viscosidade intrínseca, foram utilizadas as viscosidades absolutas das soluções obtidas após apresentarem comportamento pseudo-newtoniano (350 s^{-1}).

$$\eta = (\tau / \dot{\gamma}) \qquad \text{Equação 1}$$

Para fluidos newtonianos, a viscosidade possui um valor constante independente da taxa de cisalhamento. Como os polímeros possuem em geral um comportamento pseudoplástico (HASENWINKEL, 2004), é necessário escolher a viscosidade aparente a taxas mais altas, chamada de viscosidade limitante a taxas de deformação infinitas (TONELI, MURR, PARK, 2005), onde o polímero terá um comportamento newtoniano.

Para calcular a viscosidade intrínseca, primeiramente foram calculadas as viscosidades relativas, específicas e reduzidas. A fórmula e significado de cada uma dessas viscosidades estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Significado das viscosidades calculadas (MICHEL, 2015)

Nome	Fórumula	Significado
Viscosidade relativa	$\eta_{rel} = (\eta/\eta_0)$	Mede o quanto a viscosidade da solução é maior do que a viscosidade do solvente puro.
Viscosidade específica	$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$	Indica o ganho de viscosidade causado pela presença do polímero.
Viscosidade reduzida	$\eta_{red} = (\eta_{sp}/c)$	Indica a habilidade de uma 'unidade de concentração' do polímero em elevar a viscosidade.
Viscosidade intríseca	$[\eta] = \lvert\eta_{red}\rvert_{c-0}$	Indica o ganho de viscosidade promovido por unidade de concentração do polímero, na situação onde não há interação com outras moléculas de polímero

A viscosidade intríseca foi correlacionada com a massa molar por meio da Equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 2) (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001).

$$[\eta] = K\,(\bar{M}_v)^a \qquad \text{(Equação 2)}$$

Os valores de K e a usados para HPAM foram $19{,}1 \times 10^{-3}$ mL/g e 0,71 (Brandup, Immergut, 1989), respectivamente. Como não foram encontrados valores de K e a para o poli(AM-AMPS), também foram utilizados os mesmos valores que os para HPAM.

5.4.1.2. Determinação da massa molar por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

As massas molares dos polímeros floculantes à base de PAM-co-DADMAC foram determinadas por SEC. Para isto, inicialmente a amostra de PAM-co-DADMAC foi liofilizada para então ser preparada uma solução (10 mg/mL) em 0,1M de $NaNO_3$ e 0,02% m/V de azida sódica. Três colunas de recheio misto SB-806, com limite de exclusão de 2×10^7, foram utilizadas. A temperatura da análise foi 40°C e a vazão foi 0,8 mL/min, com volume total de 100 uL. Como padrão do equipamento foi utilizado o poli(óxido de etileno) ($\bar{M}_w$: 19.000). Dois detectores foram utilizados: ultravioleta e espalhamento de luz.

5.4.2. Caracterização das estruturas químicas da HPAM e do poli(AM-AMPS) por espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono-13

Análises de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN-^{13}C) foram realizadas com o intuito de determinar a composição de cada copolímero (AM-AA e AM-AMPS). Para isto, as soluções foram preparadas com concentração de aproximadamente 0,1% p/v do polímero em clorofórmio deuterado. Para as análises, foi utilizada uma frequência correspondente a 75MHz, tubos de 5mm e temperatura de 40ºC.

5.4.3. Caracterização das estruturas químicas dos floculantes poliméricos por ressonância nuclear de hidrogênio

Para averiguar o teor de grupamentos dos copolímeros (PAM - co- DADMAC) e confirmar as estruturas dos outros floculantes foram realizadas análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-^{1}H). Para realizar as análises foram solubilizadas 15 mg das amostras em 0,8 mL de água deuterada. As análises foram realizadas a 30°C, com frequência de 300 MHz.

5.4.4. Caracterização da estrutura dos floculantes não poliméricos por FTIR/ATR

Os floculantes não poliméricos (TMOA e BDFA) e os surfactantes aniônicos (SDBS e DSS) foram analisados pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com o acessório de refletância total atenuada. O espectro foi varrido de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} à temperatura ambiente, a fim de identificar os principais grupos presentes em suas cadeias.

5.4.5.Preparo de soluções salinas contendo ou não polímeros e de soluções de floculantes

Emulsões óleo em água (O/A) foram preparadas em laboratório a fim de simular as águas produzidas em campos de petróleo. Para tanto, todas as emulsões foram preparadas com sais encontrados nas águas produzidas: cloreto de sódio, cloreto de cálcio, cloreto de magnésio e cloreto de potássio.

5.4.5.1. Preparo das águas salinas

As concentrações dos sais para simular a água produzida foram fornecidas pela Petrobras e consiste das seguintes concentrações: 29,3 g/L, 0,43g/L, 0,71 g/L e 2,63 g/L de NaCl, KCl, $CaCl_2$ e $MgCl_2$, respectivamente. O pH foi medido com fita de pH. Todas as soluções foram produzidas à temperaturatura ambiente (25°C).

5.4.5.2. Preparo das águas salinas contendo polímeros de EOR

Para preparar as soluções poliméricas, inicialmente os polímeros foram solubilizados em água destilada e deionizada. Após 24 horas, os sais monovalentes foram adicionados e por fim, no dia seguinte, os sais divalentes foram solubilizados nesta mistura. A concentração inicial dos polímeros foi de 2000 ppm, sendo feitas diluições em água salina a partir desta solução mãe.

5.4.5.3. Preparo das soluções de floculantes e surfactantes

Para os produtos que foram fornecidos em pó, foram preparadas soluções em água destilada de 10% p/V para TMOA e BDFA e 1% p/V para SDBS e DSS. Já os produtos que foram comprados em soluções foram diluídos. Os polímeros de

PDADMAC foram diluídos para formar soluções de 10% p/V e o PAM-co- DADMAC, que foi fornecido na concentração de 10% p/V, foi diluído para 1,0 % p/V.

5.5. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES ÓLEO EM ÁGUA

5.5.1. Preparo da emulsão

Para preparar a emulsão O/A, 2,5 L de água salina foram colocados em um bécher de 5L e, utilizando uma seringa, 4 mL de petróleo foram injetados próximo à haste do Ultraturrax, em rotação de 4.000 rpm (Figura 23). O cisalhamento da dispersão A/O foi mantido por 30 segundos. Após este tempo, uma amostra de 20 mL foi retirada com uma pipeta para quantificação do teor de óleo, sendo o excesso de óleo na superfície da pipeta e do bécher retirado com o auxílio de papel toalha.

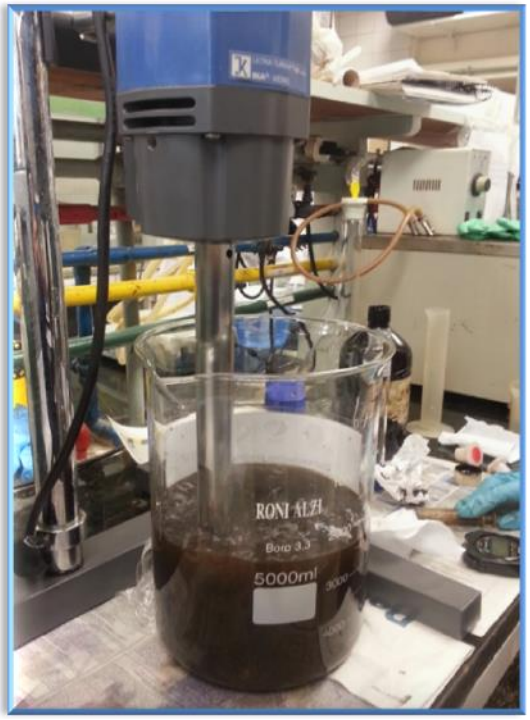


Figura 23. Emulsão O/A sendo agitada por um UltraTurrax

5.5.2. Extração de petróleo da água salina

Baseado no procedimento experimental existente no laboratório, para realizar a extração de óleo da água salina foram utilizados 20 mL de emulsão O/A e adicionados 4 mL de solvente orgânico. Após agitar vigorosamente a mistura contida em uma proveta com tampa durante um minuto, 1 mL da fase orgânica foi retirado após a separação natural das fases e adicionado a um balão volumétrico de 5 mL.

Este balão foi avolumado com o solvente orgânico. Foram testados 2 solventes para realizar a extração: hexano e tolueno. A escolha foi realizada por critérios visuais.

5.5.3. Determinação do comprimento de onda para as análises em equipamento de UV-vis

Para determinar o teor de óleo incorporado na água, logo após o preparo da emulsão O/A, bem como após o ensaio em *Jar Test,* foi utilizado o espectrofotômetro de ultravioleta visível, equipado com sistema de acoplamento de sonda externa de 5 mm de caminho óptico. Para associar a concentração de óleo à absorção é necessária a construção de uma curva de calibração.

Para a obtenção desta curva foram feitas soluções de petróleo em solvente orgânico (tolueno), variando a concentração entre 0,07 a 0,0010 % m/V (700 ppm a 10 ppm). Estas foram analisadas utilizando-se diferentes comprimentos de onda (350, 400, 500, 600, 700 e 850 nm) para determinar qual o melhor comprimento de onda, ou seja, aquele que gerou uma reta com o maior coeficiente de determinação (R^2).

5.5.4. Determinação do tamanho de gotas da emulsão O/A

Para obter uma curva que correlacione o diâmetro das gotas de óleo (µm) presentes na emulsão O/A em função do volume total (%) foi utilizado o equipamento Mastersizer (Brasil). Para usar um pequeno volume da emulsão produzida, neste equipamento foi acoplado um acessório para utilização de amostras em pequenas quantidades. Desta forma, bastou inserir cerca de 20 mL da emulsão O/A produzida. As análises foram feitas logo após da obtenção da emulsão O/A.

5.6. METODOLOGIA DE DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS DE EOR

Para degradar o polímero de EOR para posterior avaliação da influência desta degradação na água oleosa, foram utilizado 5 litros de solução de polímero (HPAM ou poli(AM-AMPS) na concentração de 2000 ppm. As soluções foram submetidas ao cisalhamento mecânico usando o homogeneizador UltraTurrax, à 10.000 rpm, por tempos de 5, 10 e 15 minutos. Em cada tempo (inclusive inicial) foram retirados 20 mL da solução para análise da viscosidade intrínseca, usando o mesmo método mostrado no item 5.4.1.1.

5.7. JAR TESTS

Para realizar cada batelada de Jar Test, sempre foi reservada uma jarra no equipamento (Figura 24) para servir de comparação, o branco. Nesta jarra foram sempre adicionados 400 mL de água salina (preparada como descrito no item 5.3.5.1) seguidos de 400 mL de água oleosa (Figura 25). Nas outras jarras foram adicionados 400 mL de água salina ou 400 mL de solução polimérica (preparada como descrito no item 5.3.5.2), no caso de estar avaliando o sistema em presença de polímero de EOR e então 400 mL de emulsão O/A. Após, os sistemas foram agitados rapidamente a 200 rpm por 2 minutos, lentamente a 10 rpm por 10 minutos e deixados em repouso por 30 minutos para então retirar 20 mL de cada jarra.

Figura 24. Equipamento de Jar test

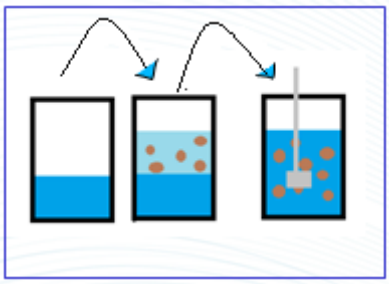


Figura 25. Esquema de preparação da jarra de análise do branco (400 mL de água salina mais 400 mL de água oleosa)

Dependendo do conjunto dos produtos testados, a agitação rápida foi parada por poucos segundos para adição das substâncias. As situações estudadas foram:

i) Avaliação somente com floculante catiônico ou surfactante aniônico ou polímero de EOR ou ensaio em branco: Os produtos foram inseridos antes do início da agitação rápida que seguiu sem interrupções;

ii) Avaliação com dois produtos (surfactante+floculante): um dos produtos foi inserido na emulsão antes do início da agitação rápida que foi acionada por 30 segundos, para adição do segundo componente seguida de agitação rápida por mais 1,5 minutos (Figura 26 A);

iii) Avaliação com dois produtos sendo um deles um polímero de EOR e o outro sendo floculante ou surfactante: o sistema contendo a emulsão e solução de polímero de EOR foi agitado por 30 segundos, quando a agitação foi interrompida para adição do segundo componente seguida de agitação rápida por mais 1,5 minutos (Figura 26 B);

iv) Avaliação com 3 produtos (polímero de EOR + surfactante + floculante): o sistema contendo a emulsão e solução de polímero de EOR foi agitado por 30 segundos, quando a agitação foi interrompida para adição do surfactante, que foi misturado por 30 segundos antes da adição do floculante, para então prosseguir por mais 1 minuto rapidamente.

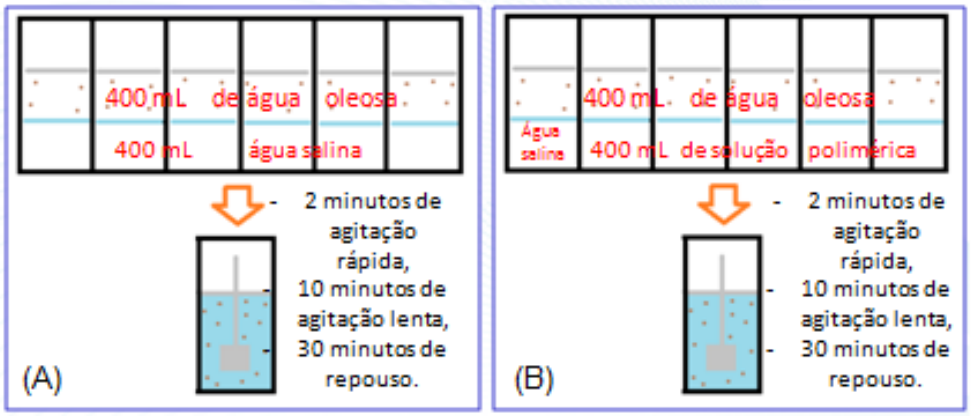


Figura 26. Esquema do procedimento de Jar test. As 6 jarras quando os testes não são feitos com polímeros de EOR (A) e quando é feito com polímero de EOR

As concentrações de floculantes testadas foram 6,5; 8,5; 12,5 e 15 ppm. As concentrações de surfactantes avaliadas foram 25; 50; 75 e 100 ppm e as de polímeros de EOR foram 10; 50; 100; 200; 400; 500 e 1000 ppm.

Os resultados foram obtidos em duplicata e foram plotados em relação à eficiência, conforme a Equação 3, em que CB é a concentração da jarra em que não houve adição de aditivos (branco) e CJ é a concentração do jarro com o(s) produto(s) avaliado(s).

$$\text{Eficiência (\%)} = (1 - CJ/CB)*100 \qquad \text{Equação 3}$$

Dessa forma, se a eficiência for positiva significa que CJ<CB, ou seja, os produtos desestabilizaram mais as emulsões, atuando como um floculante. Caso contrário, estabilizaram mais a emulsão O/A preparada.

Também foi realizado um teste em duplicata somente com a emulsão O/A para avaliação de sua estabilidade durante o tempo. Para isto, a água oleosa passou pelo mesmo processo de agitação rápida, lenta e repouso do Jar test que foi descrito. Porém, antes de iniciar a agitação rápida, bem como após em intervalos de 5 minutos foram retiradas alíquotas de 10 mL para avaliar a concentração da emulsão ao longo do tempo de teste.

5.8. JAR TESTS COM AR DISSOLVIDO

Para realizar uma simulação mais próxima com o flotador e avaliar a influência das bolhas de ar presentes no meio, foram feitos Jar tests injetando água com ar dissolvido nas jarras. O tanque pressurizador foi desenvolvido em outro trabalho previamente (SANTOS, 2015).

5.8.1. Pressurização da água

Inicialmente, 3 L de água deionizada e destilada foram inseridos no vaso pressurizador. Então, o ar comprimido foi inserido até a pressão de 120 psi. A válvula de ar foi fechada e o vaso foi agitado manualmente e vigorosamente por 1 minuto. A agitação foi dada como eficiente se após esta agitação for observada uma

queda de pressão de 10 psi. A válvula de ar então foi reaberta para estabilização da pressão a 120 psi.

No caso da utilização da pressão a 60 psi, após o processo descrito acima, a válvula de ar foi fechada e a válvula de escape foi aberta até a pressão cair a 60 psi. A válvula de ar foi ajustada para nova pressão e aberta para manutenção da pressão durante a liberação de água no sistema.

5.8.2. Determinação da pressão de pressurização da água

Para determinar a pressão de pressurização (60 ou 120 psi) da água foram feitos Jar tests com o ar dissolvido utilizando 100 ppm de SDBS e 50 ppm de SDBS com 6,5 ppm de PDADMAC com massa molar entre 400 e 500 mil, que desestabilizaram a emulsão nos Jar tests, porém não alcançaram 100% de eficiência. Baseado nos resultados de eficiência, foi definida a pressão para os testes seguintes.

Para realizar estes testes, os tempos de agitação lenta e de repouso foram modificados. O tempo de agitação rápida e os intervalos para adição dos produtos se mantiveram iguais aos citados no item 5.6, para Jar tests. Após, foram feitos apenas 5 minutos de agitação lenta a 20 rpm e 5 minutos de repouso. Depois deste tempo, 200 mL de água pressurizada foram inseridos com uma mangueira no fundo da jarra e passados 7 minutos em repouso, 20 mL de amostra foram recolhidos.

Para comparar a influência da água pressurizada nos flocos formados com DSS, também foi realizado o teste com 100 ppm de DSS na pressão escolhida (60 psi).

5.8.3. Avaliação de sistemas promissores com polímeros de EOR

Como os resultados do item 5.7.2 não foram promissores, foi escolhido apenas um sistema (com 75 ppm de DSS e 6,5 de TMOA) com 1000 ppm de poli(AM-AMPS) degradado ou não para avaliar se as bolhas poderiam tornar o floculante mais eficiente. A metodologia foi a mesma que a do item anterior com a pressão de 60 psi.

5.9. COMPATIBILIDADE ENTRE OS MATERIAIS

Os testes de compatibilidade foram realizados por turbidimetria e por determinação do potencial zeta das misturas entre surfactantes, floculantes e polímeros de EOR e ainda destes compostos com água salina. As metodologias estão descritas abaixo.

5.9.1. Compatibilidade dos materiais por turbidimetria

Para avaliar se há precipitação (compatibilidade) ao se misturar as diferentes soluções usadas nesta Tese, 50 mL de uma das soluções foram mantidos em agitação mecânica com auxílio de um agitador magnético e placa de agitação enquanto a outra solução foi inserida com uma seringa de 50 uL. Os sistemas foram agitados por no mínimo 5 minutos. Os seguintes casos foram estudados:

i) Solução salina ou água desmineralizada com soluções de floculantes catiônicos, surfactantes ou HPAM (apenas em água desmineralizada);

ii) Solução de surfactante (em água desmineralizada) com floculante;

iii) 100 ppm de HPAM (em água desmineralizada) com floculante ou surfactante;

iv) 100 ppm de HPAM (em água desmineralizada) com 50 ppm de SDBS com BDFA e PDADMAC.

As concentrações de floculantes estudadas foram 2,5; 5; 7,5; 10; 50; 100 e 150 ppm, as de surfactantes foram 25, 50, 75 e 100 e as de HPAM foram 10, 50, 100, 200, 400, 500 e 1000 ppm.

A turbidez das misturas resultantes foi avaliada por meio do Turbidímetro (2100N-IS. Hach).

5.9.2. Compatibilidade dos materiais por potencial zeta

Para realizar os testes de compatibilidade por potencial zeta, o mesmo procedimento de mistura do item 5.8.1 foi adotado. Porém os seguintes casos foram estudados:

i) Solução em água destilada e deionizada (todos os casos) com soluções de floculantes catiônicos, surfactantes ou poli(AM-AMPS);

ii) Solução de surfactante com floculante;

iii) 100 ppm de poli(AM-AMPS) com floculante ou surfactante;

iv) 100 ppm de poli(AM-AMPS) com 50 ppm de surfactante com floculante.

As concentrações de floculantes estudadas foram 2,5; 5; 10; 50; 100 e 150 ppm sem polímero de EOR e 6,5; 10; 15; 50; 100 e 150 ppm com poli(AM-AMPS), as de surfactantes foram 25, 50, 75 e 100 e a de poli(AM-AMPS) foi de 100 ppm. As análises foram feitas a 25 °C e em triplicata.

5.10. TESTES DE FLOTAÇÃO COM EMULSÃO O/A USANDO ÓLEO MODELO

Estes testes foram realizados para avaliar se uma uma emulsão O/A com diferentes propriedades de fase oleosa pode ter resultado similar à emulsão O/A produzida com petróleo.

5.10.1. Preparo da emulsão O/A

Para preparar a emulsão O/A, 500 µL de fase oleosa foram inseridos em 1 L de água salina aquecida a 30°C, próximo a haste do Ultraturrax com auxílio de uma seringa de 100 µL. A rotação do UltraTurrax foi mantida durante 8,5 minutos a 6000 rpm e por mais 1,5 minuto a 9000 rpm.

5.10.2. Escolha da fase oleosa pela estabilidade avaliada por Turbiscan

Duas emulsões O/A foram preparadas conforme o item 5.9.1, uma com fase oleosa com 50%tolueno/50%hexadecano (50T/50H) e outra com 70%tolueno/ 30%hexadecano (70T/70H). Para avaliar a estabilidade da emulsão, logo após o preparo da emulsão, 20 mL de cada emulsão foram postos no tubo de Turbiscan (Figura 27), que foi inserido no equipamento. As análises de perfil vertical de turbedimetria foram realizadas com intervalos de 2 minutos durante 20 minutos a 30°C usando o equipamento TurbiscanMA 2000 (Formulaction Inc.).

A avaliação da estabilidade foi analisada pelas retas do índice de estabilidade do Turbiscan (TSI) relativas ao fundo do tubo (0-1mm) e ao meio do tubo (15-20mm), sendo que 20 mL de emulsão alcança uma altura de 40 mm do tubo.

Figura 27. Tubo de Turbiscan

TSI é um índice que leva em consideração a média de retrodifusão da análise de cada tempo (x_i), a média de todos os valores de x_i (x_{BS}) e o número de análises (n) segundo a Equação 4 (KANG et al., 2011). Desta forma, quanto menor o valor de TSI, maior a estabilidade.

$$\mathrm{TSI} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - x_{BS})^2}{n-1}}$$

Equação 4

5.10.3. Determinação do tamanho de gota da emulsão O/A

Após o preparo e retirada de 20 mL da emulsão O/A para o teste do item 5.9.2, a emulsão O/A restante foi avaliada usando o equipamento Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd. - França) para determinação do diâmetro das gotas em função do volume total.

5.10.4. Obtenção da curva de correlação entre concentração e turbidez

Para poder avaliar a estabilidade da emulsão em relação à concentração de óleo presente, foi construída uma curva correlacionando a concentração da emulsão O/A com a turbidez obtida pelo Turbidímetro à temperatura ambiente (25°C). Para isto, após a emulsão ser produzida, diluições com água salina foram feitas em balões volumétricos a fim de obter diferentes concentrações de óleo em água (250; 100; 50;

10; 5; 2,5 ppm). As emulsões também foram agitadas manualmente antes das análises.

5.10.5. Testes de flotação

Para realizar os ensaios de flotação, 500 mL de emulsão O/A foram acrescentados em cada jarra do equipamento Flotatest e agitados por 2 minutos a 200 rpm, após a retirada de 25 mL e espera de 5 minutos em repouso, 300 mL de pagua pressurizada com ar a 4 bar foram inseridos. Após 10 minutos, outra amostra de 25 mL foi retirada para determinação da concentração por turbidimetria. A metodologia da retirada de amostra é descrita no item 5.9.5.1. Nos resultados de flotação, a porcentagem de óleo residual é em relação ao teor de óleo ao final do teste comparado com o teor de óleo logo após 2 minutos de agitação rápida.

Para realizar os testes com surfactantes (DSS e SDBS), a agitação rápida foi paralisada após 1 minuto para adição dos produtos, após a agitação rápida continuou e o procedimento foi idêntico.

5.10.5.1. Determinação do volume descartado antes da retirada da amostra

Foram avaliadas duas formas para extração da amostra ao final do teste. A primeira forma foi a retirada de 25 mL da emulsão O/A e a segunda foi retirar 25 mL da emulsão O/A após descartar 100 mL da emulsão O/A. Para comparar os resultados foram medidas a concentração de óleo por turbidimetria e a distribuição do tamanho de gotas por Masterziser, logo após a análise no turbidímetro.

6. RESULTADOS

6.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

6.1.1. Determinação das massas molares dos polímeros

A determinação das massas molares dos polímeros é muito importante, uma vez que esta propriedade está relacionada à viscosidade no meio e a resistência ao cisalhamento, à salinidade e à temperatura (AFOLABIM, 2015), fatores importantes na escolha dos polímeros de EOR. Em relação aos floculantes, a massa molar pode afetar a eficiência e o mecanismo do processo (NORELL, JOHANSSON, PERSSON, 1999; NEGRO *et al*., 2005).

O método por reologia foi escolhido para a determinação da massa molar viscosimétrica média dos polímeros de EOR por não possuir limite de faixa de valores (MICHEL, 2015) e por ser uma técnica simples e disponível em muitos centros de pesquisa, tornando fácil a comparação e discussão dos resultados. Também, devido às altas massas molares dos polímeros de EOR utilizados nesta Tese, não foi possível a determinação dessas massas por SEC, tendo em vista que o conjunto de colunas disponíveis não serem adequadas para a realização destas análises,

A Figura 28 e 29 mostram os resultados fornecidos pelo reômetro para os polímeros poli(AM-AMPS) e HPAM respectivamente, ou seja, a variação da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento da amostra. Em baixas taxas de cisalhamento é possível observar um decréscimo da viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Já entre 300 a 400 s^{-1}, a viscosidade praticamente não é alterada. Este comportamento reológico é típico de sistemas pseudoplásticos.

As Figuras 30 e 31 mostram os gráficos obtidos no cálculo da viscosidade intríseca dos diferentes sistemas poliméricos. Os coeficientes de correlação obtidos foram maiores do que 0,88.

Na Tabela 8 encontram-se os valores de viscosidade intríseca e de massas molares viscosimétricas médias calculados e aquelas fornecidas pelo fabricante (massa molar ponderal média).

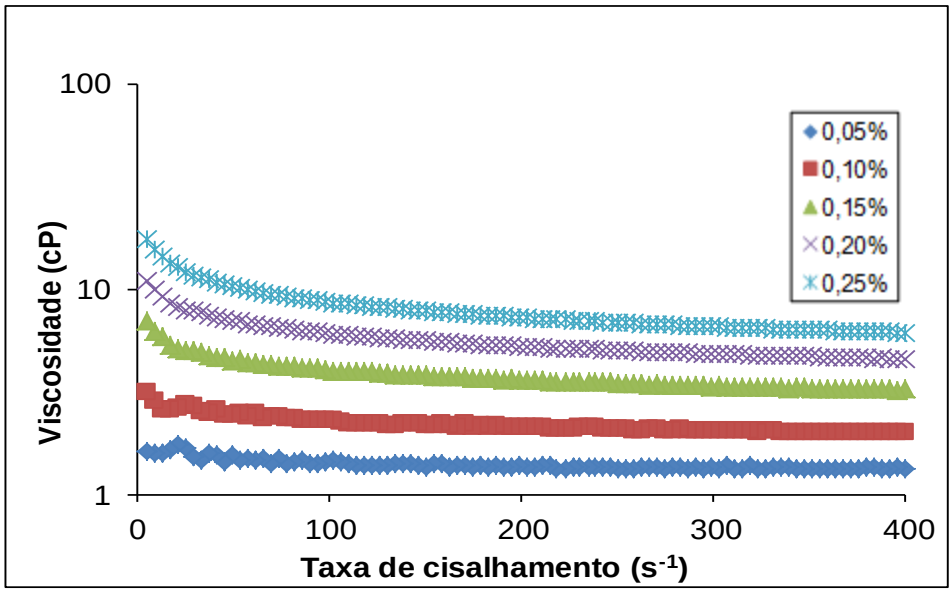


Figura 28. Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra de poli(AM-AMPS). Curvas ascendente e descendente.

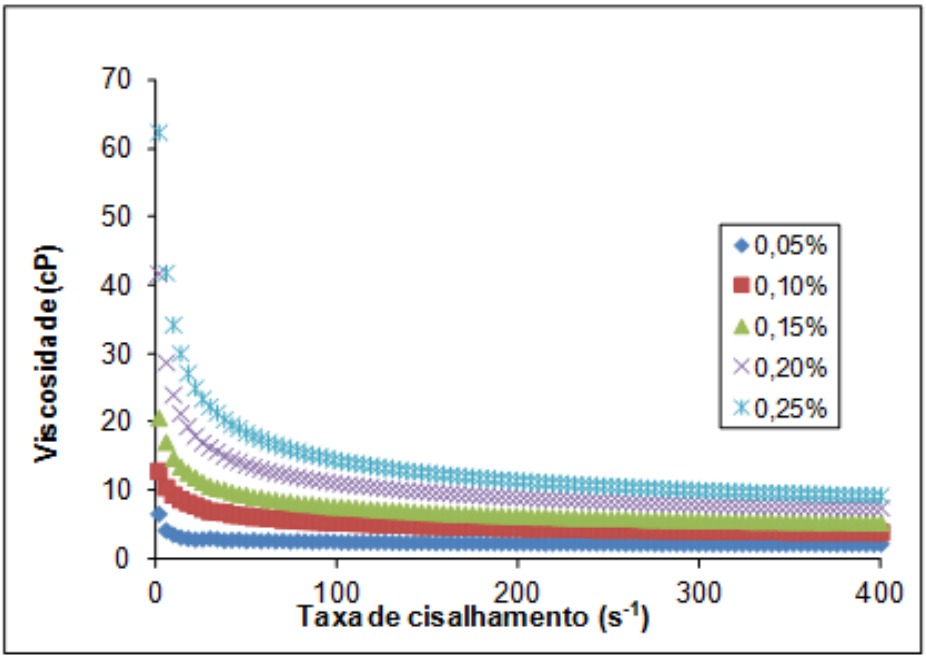


Figura 29.Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra da HPAM. Curva ascendente e descendente.

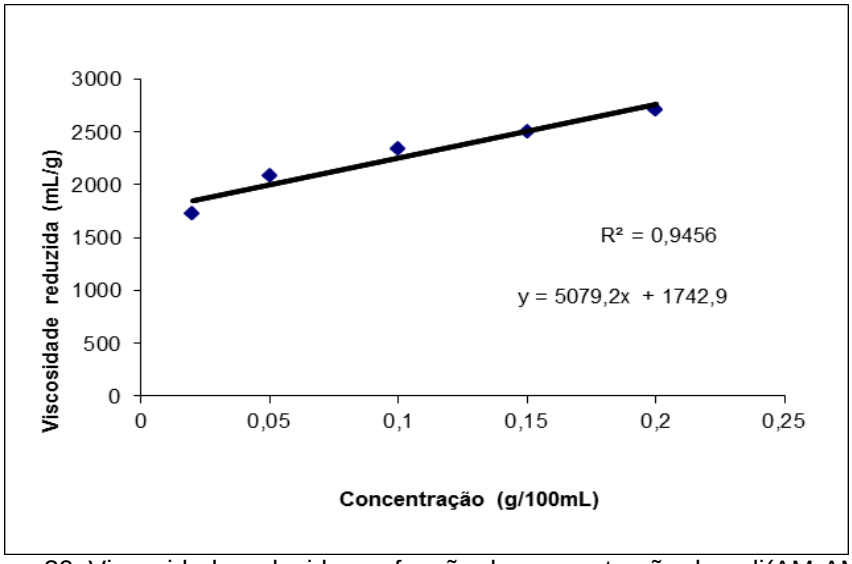


Figura 30. Viscosidade reduzida em função da concentração de poli(AM-AMPS)

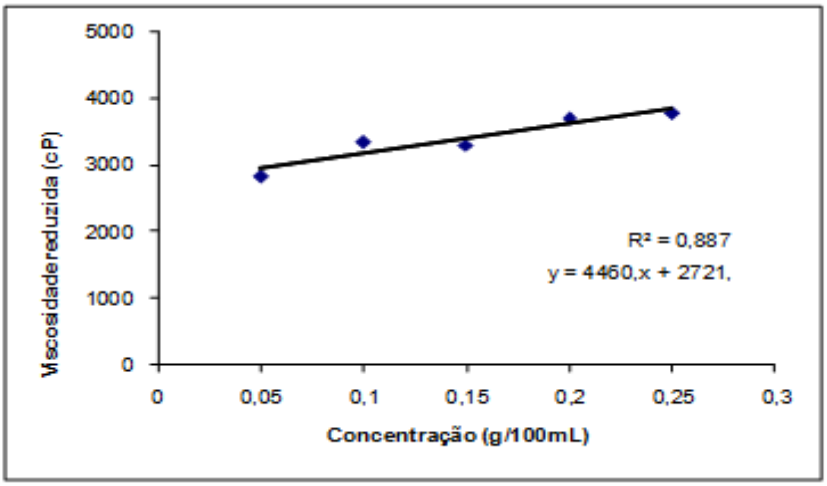


Figura 31. Viscosidade reduzida em função da concentração de HPAM

Tabela 7. Valores de viscosidade intrínseca e de massa molar média ($\bar{M}$) obtidos para as amostras de poliacrilamida

Copolímeros	**[η] (mL/g)**	**($\bar{M}_v$) (Da)** [(a)]	**($\bar{M}_w$) (Da)** [(b)]
Poli(AM-AMPS)	1742,0	10×10^6	8 a 15×10^6
HPAM	2721,0	18×10^6	17 a 22×10^6

(a) Valores de massas molares viscosimétricas médias obtidas a partir dos valores de viscosidade intrínseca
(b) Valores de massas molares ponderais médias fornecidas pelo fabricante.

Apesar dos parâmetros da equação de Mark-Houwink-Sakurada terem sido aproximados para os copolímeros, as massas molares calculadas permaneceram nas faixas fornecidas pelo fabricante.

As massas molares do copolímero PAM-co-DADMAC foram determinadas por SEC. A massa molar numérica média foi de 1,2 milhões g/mol e a polidispersão foi 1,35. As massas molares dos polímeros PDADMAC não foram confirmadas por reologia nem por SEC, pois não há parâmetros da equação de Mark-Houwink-Sakurada para esses polímeros nestas faixas (<100.000 g/mol até 500.000 g/mol) de massa molar e as colunas utilizadas da SEC não foram adequadas para as análises destes polímeros.

6.1.2. Caracterização da estrutura química dos polímeros por espectrometria de ressonância magnética nuclear

As análises de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN – ^{13}C) foram feitas para as amostras de poli(AM-AMPS) e HPAM, com o intuito de calcular a porcentagem de cada mero presente nas cadeias dos copolímeros. As Figuras 32 e 33 mostram os espectros dos dois polímeros, respectivamente. A Tabela 9 mostra os deslocamentos químicos e as atribuições de cada pico que foram utilizados para os cálculos da composição dos copolímeros, de acordo com a literatura (CANDAU, ZEKHNINI, HEATLEY, 1986; TRAVAS-SEJDIC, EASTEAL, 2000; BRANHAM, SNOWDEN, MCCORMICK, 1996).

Tabela 8. Assinalamento e grupamentos para ^{13}C RMN (CANDAU, ZEKHNINI, HEATLEY, 1986; TRAVAS-SEJDIC, EASTEAL, 2000; BRANHAM, SNOWDEN, MCCORMICK, 1996)

Assinalamento, ppm	Grupamento
^{13}C-NMR	
29.2	$—CH_3$ (AMPS)
32.98–38.7	$—CH_2—$ (AM + AMPS)
44.4–46.12	—CH— (AM + AMPS)
55.1	$—\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}—$ (AMPS)
60.1–60.6	$—CH_2—SO_3^-$ (AMPS)
178.5–178.6	C=O (AMPS)
182.2	C=O (AMn)
185.8	C=O (AA)

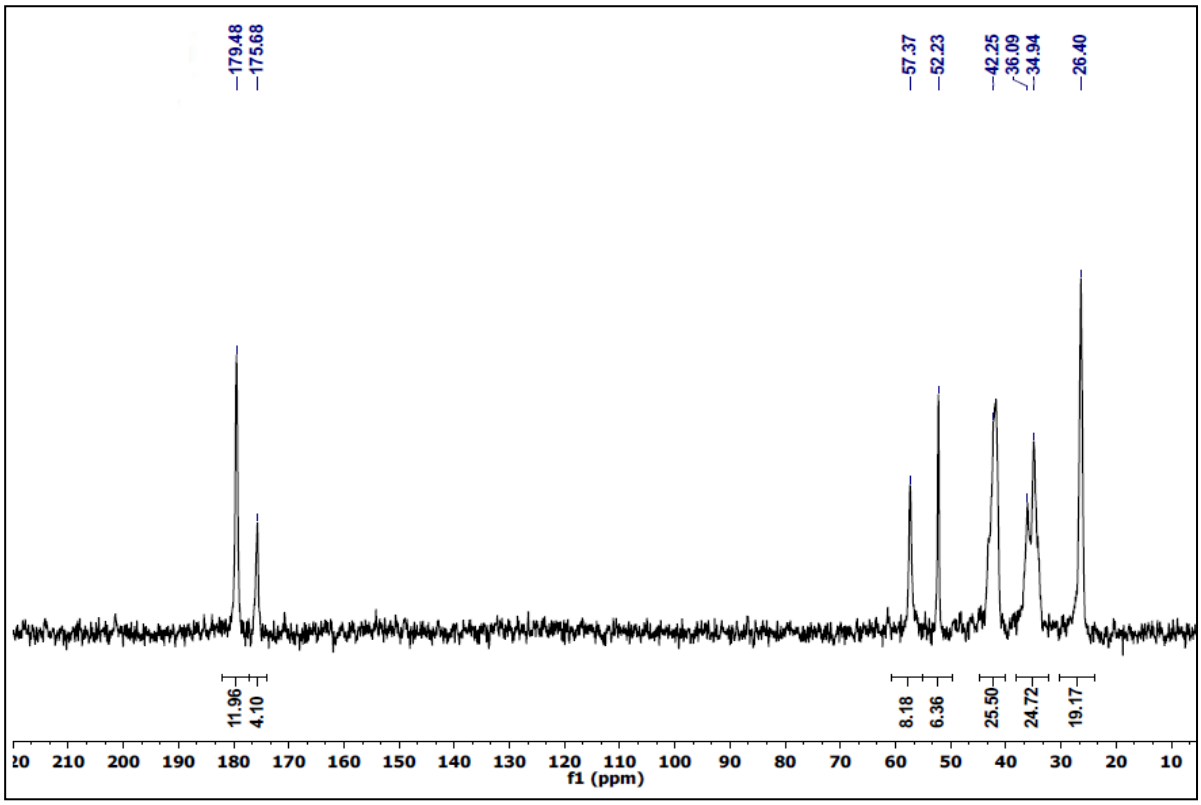


Figura 32. Espectro de RMN ^{13}C do poli(AM-AMPS)

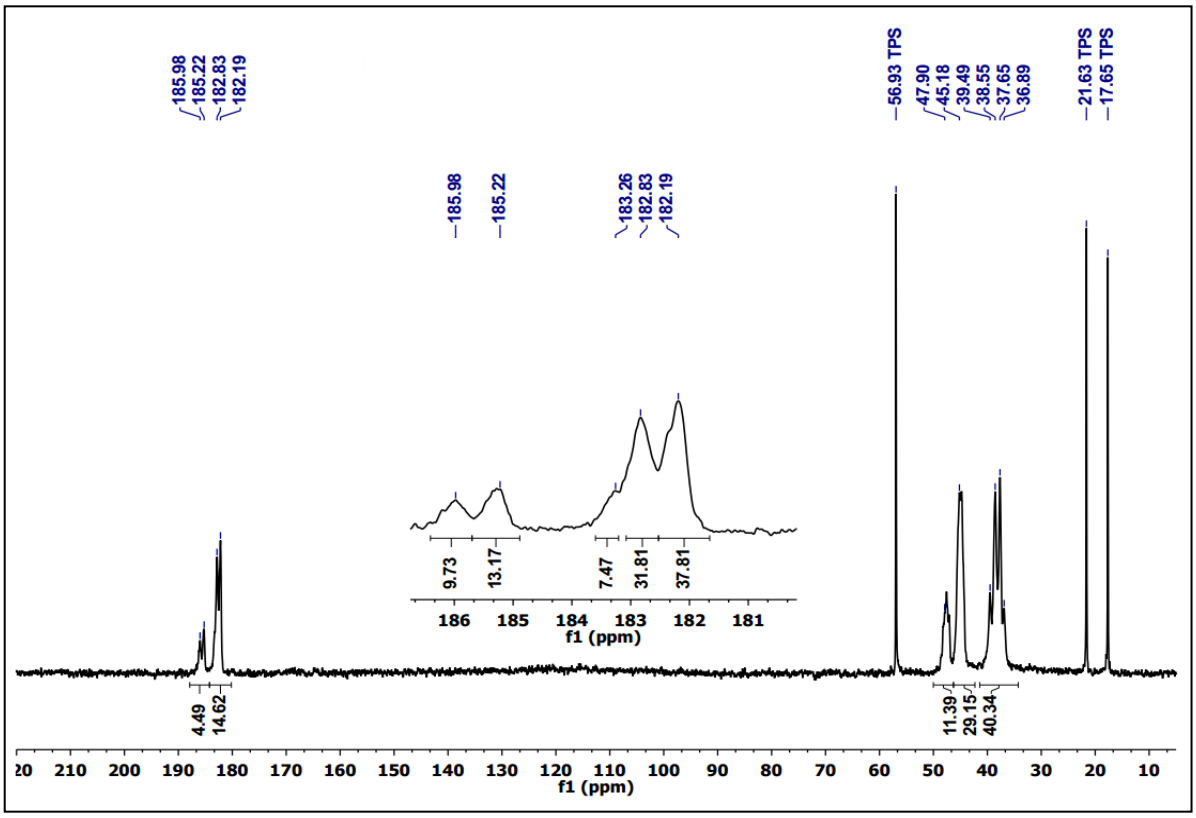


Figura 33. Espectro de RMN ^{13}C da HPAM

Para calcular as porcentagens dos grupamentos de cada polímero foram utilizadas as integrações dos picos 178, 182 e 185 ppm, correspondentes respectivamente às carbonilas dos grupamentos 2-metil propano sulfonato, acrilamida e ácido crílico. Foi calculado um teor de 25% de AMPS e 75% de AM para o poli(AM-AMPS) e um teor de 23% de AA e 77% de AM para HPAM. Os valores estão próximos aos fornecidos pelo fabricante (30 % de AMPS e 30% de AA, respectivamente) e dentro do erro relativo a técnica, que é de 4-6%.

Já os floculantes catiônicos poliméricos tiveram suas estruturas confirmadas por ressonância magnética nuclear de hidrogênio. Na Figura 34 encontram as possíveis moléculas que podem ser encontradas nas soluções de PAM - co- DADMAC, ou seja, o próprio polímero e seus monômeros. Nesta Figura (31) estão assinalados os hidrogênios que podem aparecer no espectro de ^{1}H RMN (ABDOLLAHI, 2013), eles estão representados no espectro de ^{1}H RMN referentes ao copolímero (PAM - co- DADMAC), apresentado na Figura 35. Como pode ser observado na Figura 35, o espectro contém assinalamentos correspondentes aos monômeros dos polímeros, sendo assim ele não está totalmente purificado.

Observando as Figuras 34 e 35 e comparando com os espectros dos polímeros de PDDADMAC $\bar{M}_w$ < 100.000, $\bar{M}_w$ 200.000 – 350.000 e $\bar{M}_w$ 400.000 – 500.000 (Figuras 36, 37 e 38, respectivamente), nota-se que se trata do PDADMAC e que este não contém impurezas significativas.

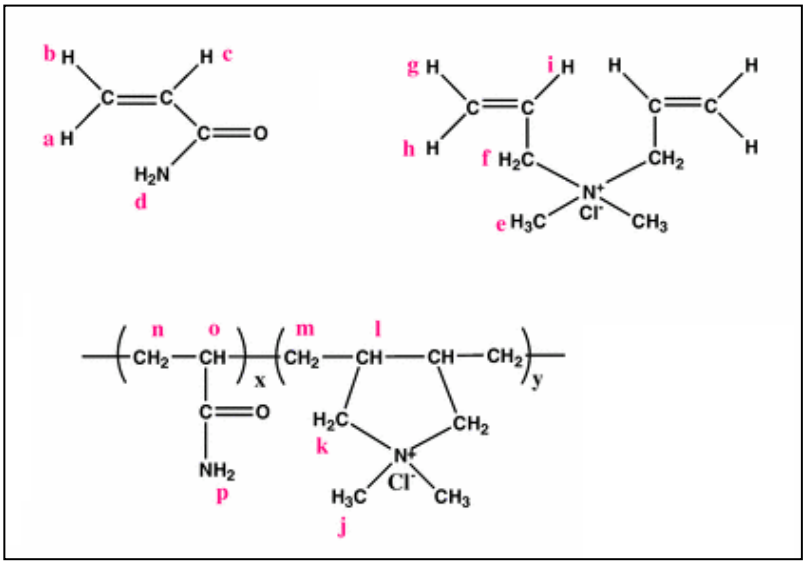


Figura 34. Moléculas que podem ser encontradas na solução de PAM - co- DADMAC (ABDOLLAHI, 2013)

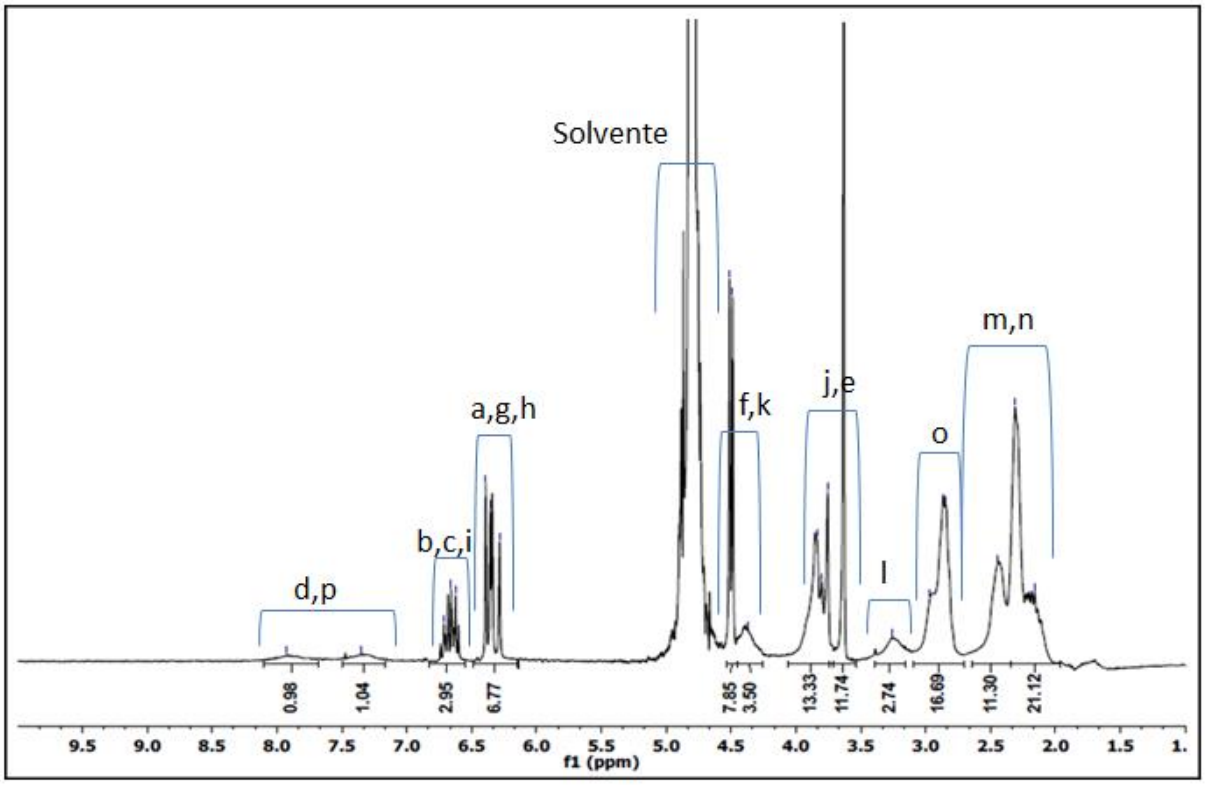


Figura 35. Espectro de RMN ¹H da PAM-co-DADMAC

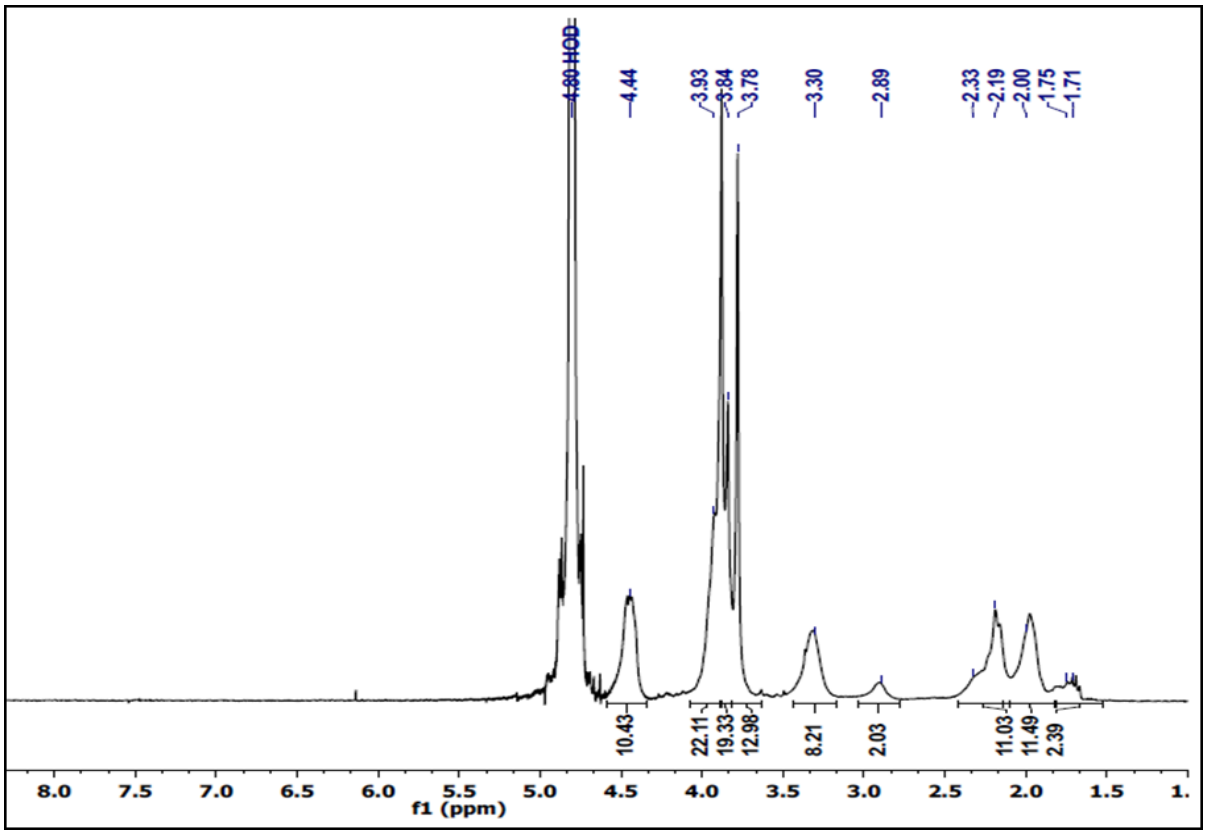


Figura 36. Espectro de RMN ¹H da PDADMAC $\overline{M}$w < 100.000

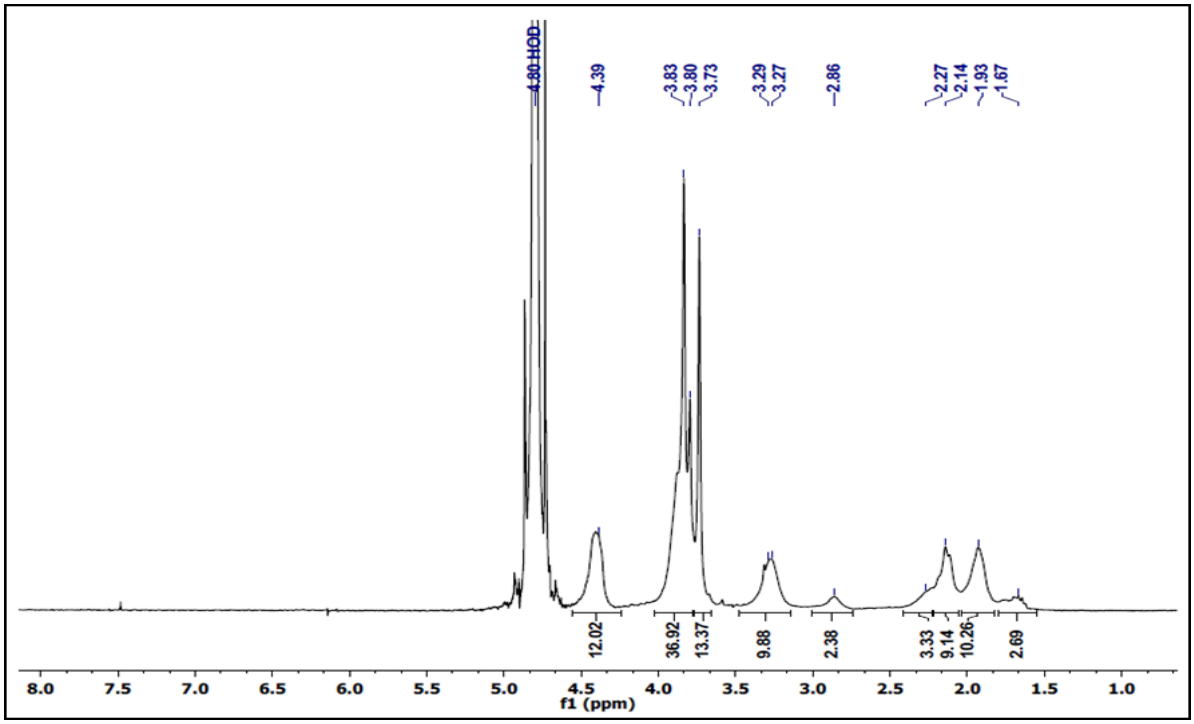


Figura 37. Espectro de RMN ¹H da PDADMAC $\overline{M}$w 200.000 – 350.000

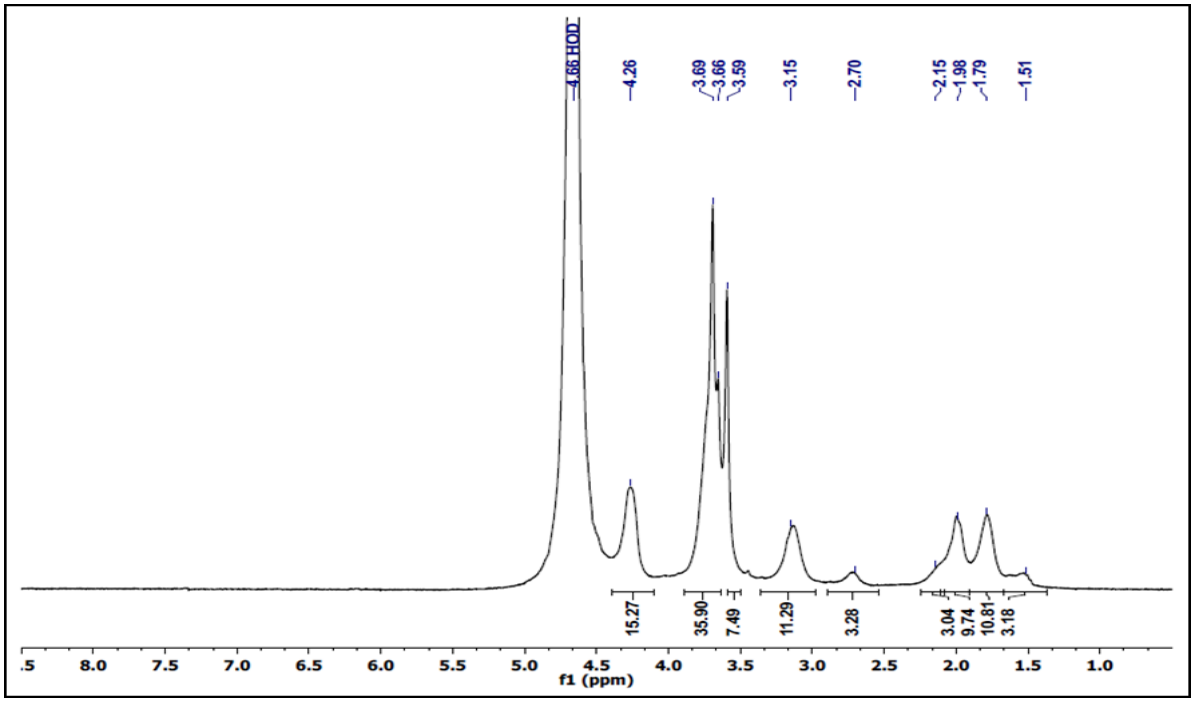


Figura 38. Espectro de RMN ¹H da PDADMAC $\overline{M}$w 400.000 – 500.000

6.1.3. Caracterização da estrutura dos floculantes não poliméricos por FTIR/ATR

Com o intuito de identificar os principais grupamentos das amostras não poliméricas, ou seja, os floculantes DMFA e TMOA e os surfactantes não iônicos SDBS e DSS, foram feitas análises de FTIR/ATR. Não foi necessário nenhum tratamento para sua realização, pois as amostras estavam em estado de pó ou gel.

Nas Figuras 39 e 40 encontram-se os espectros identificados do BDFA e do TMOA, respectivamente. No espectro do TMOA existe um pico localizado em 912 cm^{-1}, este pico não foi identificado em muitos trabalhos, porém aparece nos espectros de TMOA publicados (TAFFAREL, RUBIO, 2010). Esta banda não pode ser correlacionada ao grupamento =C-H relacionado à matéria prima do TMOA (SMITH, BORLAND, SAUER, 1989), pois o espectro não apresenta o pico entre 1600 e 1680 característicos do grupamento C=C (STUART, 2004). Porém, Schumaker e Garland (1970) identificaram este pico para amostras de NH_4Br, sendo assim, este pico deve estar relacionado à ligação N-Br.

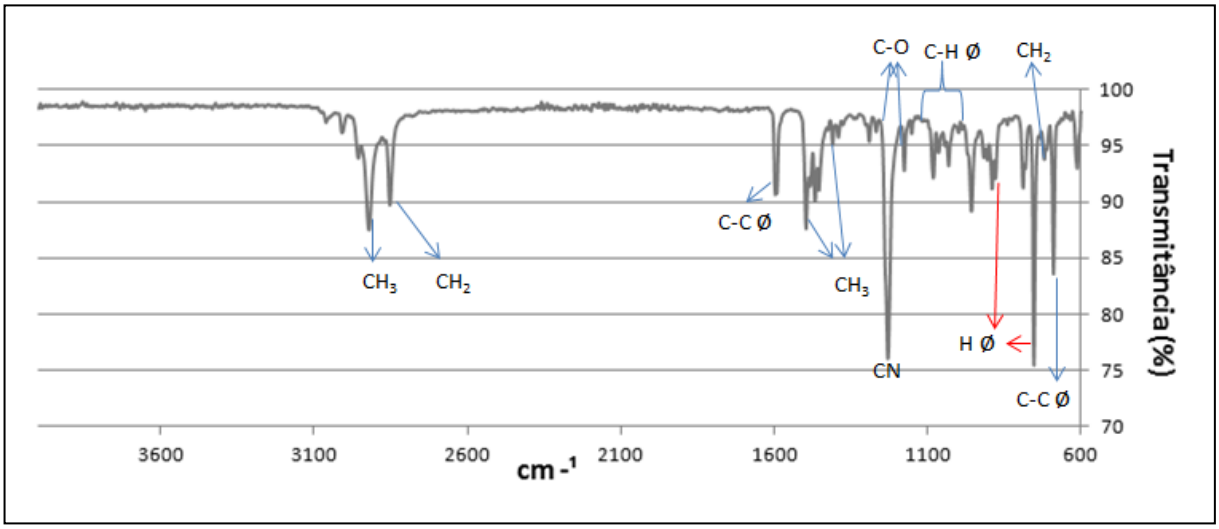


Figura 39. Espectro de FTIR do BDFA

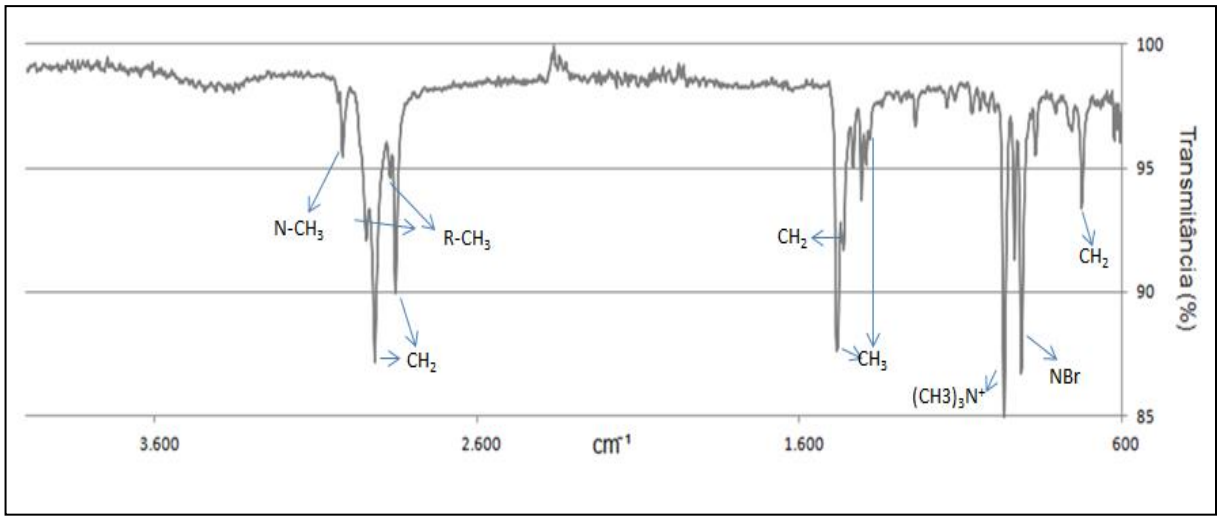


Figura 40. Espectro de FTIR do TMOA

Nas Figuras 41 e 42 encontram-se os espectros do SDBS e DSS, respectivamente e na Tabela 10 estão as bandas e seus respectivos grupamentos.

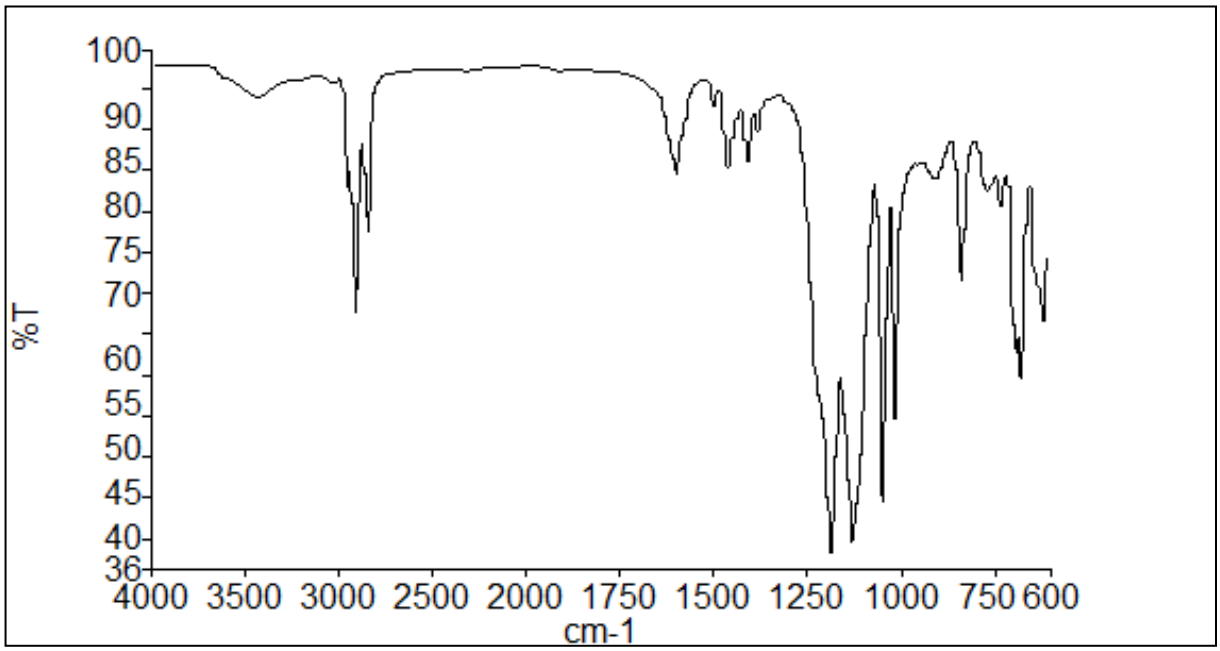


Figura 41. Espectro de FTIR do SDBS

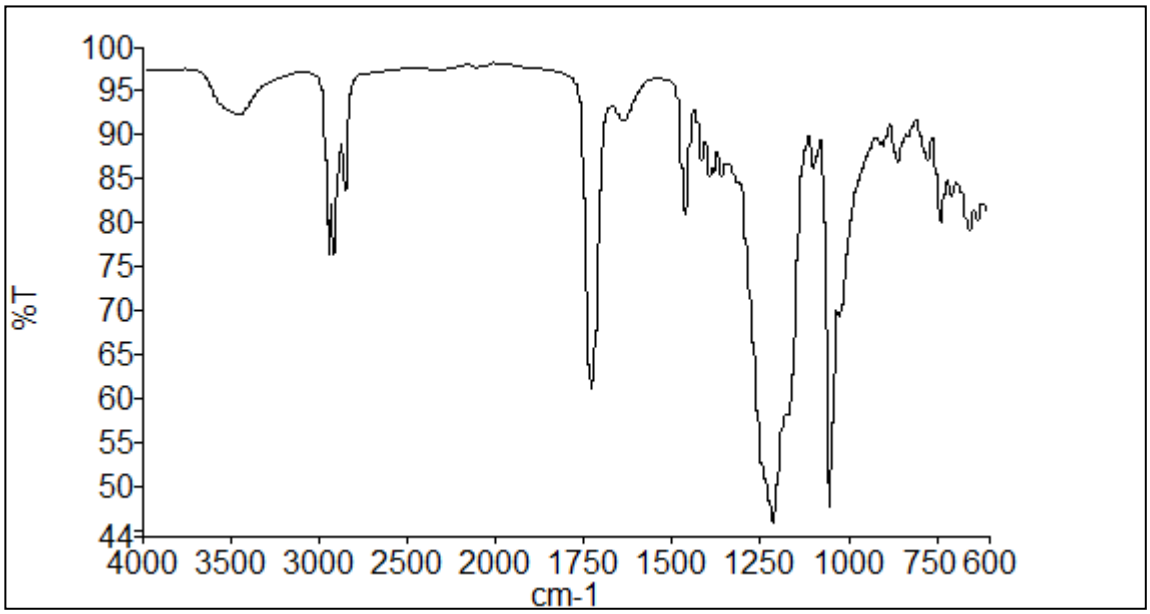


Figura 42. Espectro de FTIR do DSS

Tabela 9. Bandas e grupamentos correspondentes do SDBS e DSS por FTIR (POTAPOVA *et al*., 2014; MORAN *et al*., 1995)

Banda	Grupamento
SDBS	
2926 e 2854	CH_2
2957 e 2870	CH_3
1600, 1495 e 1409	C=C (do benzeno)
1470-1460 e 1378	CH_2 e CH_3
1230-1120 e 1038	SO_3 (ligado ao benzeno)
1177, 1117 e 1010	CH (do benzeno)
DSS	
626, 653 e 705	C=O e OC=O
733, 773, 1340-1395, 1416, 1465	CH_2
857 e 894	C-C
983 e 1020	C-O
1050, 1180-1280	SO_3
1150-1170	C-C(O)-O
1723, 1735 e 3446	C=O
2861, 2874, 2934 e 2962	CH_2 e CH_3

6.2. CARACTERIZAÇÃO DA EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA E CRITÉRIOS PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO NA EMULSÃO

6.2.1. Critérios para determinação da concentração de óleo da emulsão O/A

Para determinar a concentração da emulsão O/A dois parâmetros foram definidos: o solvente para realizar a extração e o comprimento de onda para realizar as leituras de concentração.

Inicialmente foram testados dois solventes para realizar a extração: o tolueno por ser um solvente que solubiliza o petróleo e suas frações pesadas e o hexano que é um sovente orgânico menos tóxico que o tolueno e também pode solubilizar petróleos dependendo de sua composição. A Figura 43 mostra a fotos da fase oleosa após a extração de óleo da água e separação de fases. Foi observado que ocorre a precipitação de compostos pesados do petróleo quando a extração foi realizada com hexano e por isto o tolueno foi escolhido para ser o solvente para realizar as extrações.

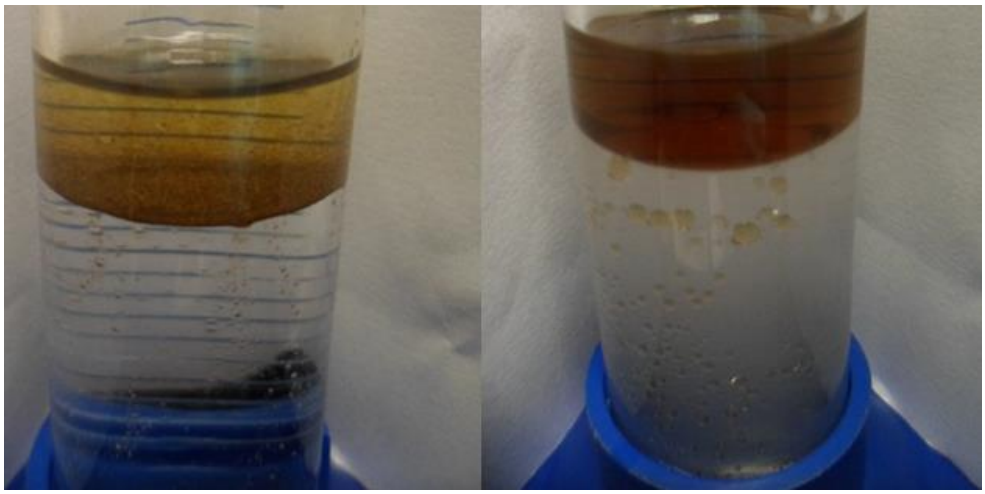


Figura 43. Extração de óleo com n-hexano (esquerda) e com tolueno (direita)

Definido o solvente, foram feitas soluções com diferentes concentrações de petróleo em tolueno e construídas curvas que correlacionam concentração e absorvância em diferentes comprimentos de onda utilizando um espectrofotômetro de ultravioleta (Figura 44). E foi observado que com 400 nm foi encontrado o maior coeficiente de correlação (R^2) e por isto este comprimento de onda foi escolhido para fazer a curva padrão (Figura 45).

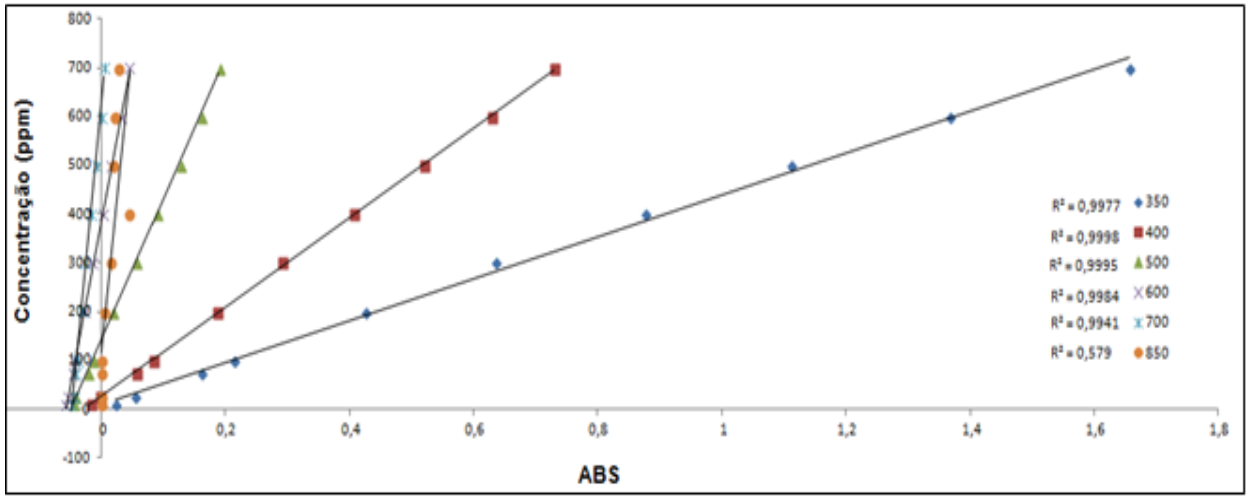


Figura 44. Curva padrão de petróleo em tolueno em diferentes comprimentos de onda

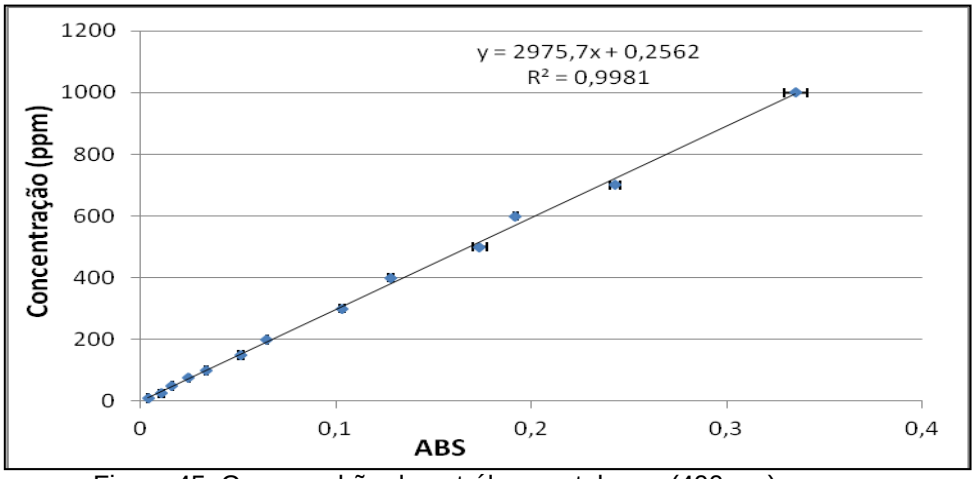


Figura 45. Curva padrão de petróleo em tolueno (400 nm)

6.2.2. Caracterização e estabilidade da emulsão O/A

Duas propriedades são muito importantes na emulsão O/A: o teor de óleo incorporado e o tamanho das gotas de óleo. Quanto ao teor de óleo é importante que não seja muito alto a ponto de causar uma rápida separação de fases do sistema. Por outro lado, não pode ser muito baixo, pois os floculantes podem se apresentar ineficazes e as diferenças de eficiência entre as concentrações e diversos floculantes podem ficar imperceptíveis.

Quanto ao tamanho das gotas dispersas, se forem muito pequenas, a emulsão torna-se muito estável e os floculantes podem ficar menos eficazes. Se estiverem muito grandes, podem causar também uma rápida separação das fases. Na literatura, existem diferentes tamanhos observados para as gotas das emulsões O/A, próprias para este estudo; alguns autores indicam que são menores do que 30 µm

(SYLVESTER, BYESEDA,1980); outros autores afirmam que as emulsões provindas de poços com injeção de água possuem gotas de tamanho de cerca de 34,5 µm (SANTANDER, RODRIGUES, RUBIO, 2011). Em relação ao tratamento da emulsão O/A, outro autor indicou que o diâmetro de corte do flotador com gás induzido e injeção de floculantes é de 3-5 µm (FRANKIEWICZE, 2001); já outro autor indicou que um flotador com gás dissolvido remove gotas entre 10 a 20 µm (STEWART, ARNOLD, 2011). Como o foco desta Tese são os experimentos usando a técnica de Jar test, foi selecionada a faixa de tamanho de gotas maiores do que os apresentados em flotadores e com média de tamanho semelhante que ocorre nos poços com injeção de água.

Para obter uma emulsão O/A dentro dos parâmetros desejados, a mistura óleo/água foi agitada por 30 segundos, à 4.000 rpm. A distribuição do tamanho de gotas pode ser observada na Figura 46. Foi considerada adequada esta faixa de distribuição de tamanho de gotas, com tamanhos médios de 26 µm. Trabalhos recentes que estudam a estabilidade ou tratamento da água produzida utilizaram uma emulsão O/A com distribuição de tamanho de gotas ou médias similares (REBELLO, SILVA, FONSECA, 2016; WESCHENFELDER, BORGE, CAMPOS, 2015; LIU *et al*., 2013).

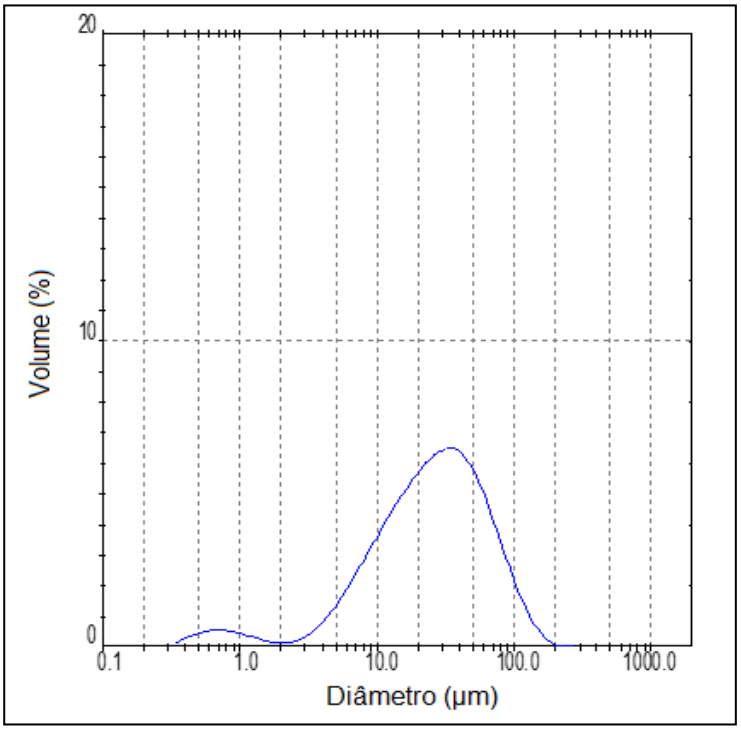


Figura 46. Distribuição do tamanho de gotas da água produzida

Para avaliar a estabilidade da emulsão ao longo do tempo foi desenvolvida uma metodologia de coleta de amostras em diferentes tempos do teste. Além de poder estudar a estabilidade, saber como a concentração de óleo varia ao longo do tempo durante a separação óleo/água é de fundamental importância já que esta informação é útil para determinar o tempo de residência da corrente nos equipamentos, para projeto de novos equipamentos e para determinação de um produto eficiente. A Figura 47 mostra a concentração de óleo ao longo do tempo na água oleosa.

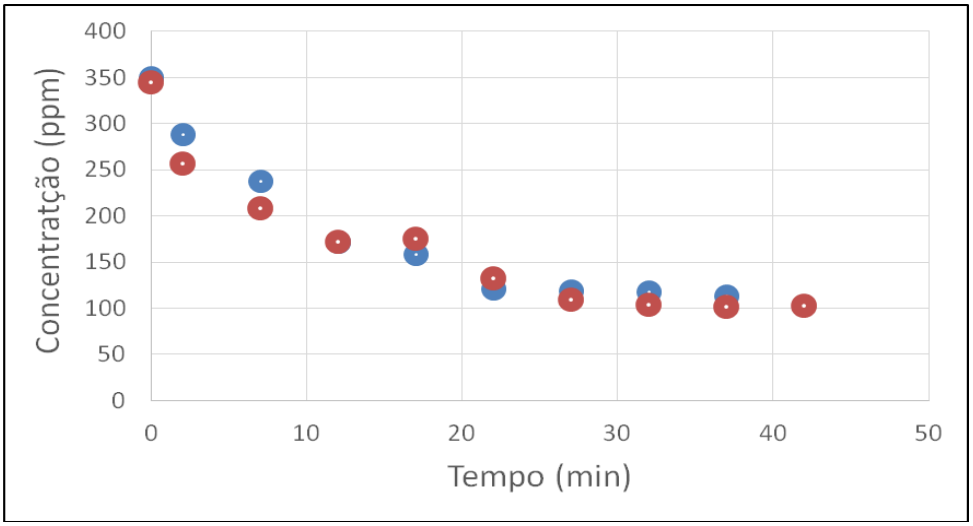


Figura 47. Avaliação da estabilidade da água oleosa ao longo do tempo em duplicata

É possível observar na Figura 47 que a duplicata da medida teve um comportamento muito similar. Inicialmente, a concentração de óleo disperso foi de 350 ppm e foi caindo gradativamente os 27 minutos, quando passou a ficar praticamente constante (em torno de 100 ppm). Essa queda da concentração ao longo do tempo deve-se principalmente à rápida ascensão das gotas maiores, principalmente maiores do que 30 µm. Pois, considerando que a viscosidade relativa do óleo em relação à água é 0,9303, conforme relatório fornecido pela Petrobras, e usando a Equação de Stokes, essas gotas maiores após 25 minutos sobem aproximadamente 5,8 cm, o que ultrapassa a altura da torneira por onde são retiradas as amostras.

6.3. METODOLOGIA DE DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS DE EOR

Do início da injeção de polímeros até o flotador para o tratamento de água oleosa, os polímeros podem ser degradados de diversas formas como degradação biológica, bombas, linhas de fluxo, bobinas, válvulas e permeando o meio rochoso (ZAITOUN *et al*., 2012). Essa degradação, que pode causar uma redução da viscosidade inicial maior do que 65% em alguns campos (WANG *et al*., 2006), varia em relação a

diversos parâmetros, por exemplo, a degradação pode ser maior para polímeros de mais alta massa molar e flexibilidade na cadeia e em soluções de maior concentração e salinidade (NOIK *et al*., 1995, MONSOUR *et al*., 2014, ZAITOUN *et al*., 2012).

A intensidade do cisalhamento varia em diferentes partes do caminho percorrido pelos polímeros. Em linhas convencionais, o cisalhamento é na faixa de 100-500 s^{-1}, para poços verticais está entre 5.000-15.000 s^{-1}, já para válvulas choke e válvulas sob altas diferenças de pressão, o cisalhamento pode variar entre 50.000-100.000 s^{-1} (AL HASHMI *et al*., 2013).

Nesta Tese, os polímeros HPAM e poli(AM-AMPS) foram cisalhados utilizando um Ultra Turrax a 10.000 rpm por 15 minutos, mas amostras foram retiradas de 5 em 5 minutos para acompanhar a degradação ocorrida. A Figura 48 mostra a redução da viscosidade das soluções de 2000 ppm de HPAM e poli(AM-AMPS) em relação ao tempo de cisalhamento no Ultra Turrax e as Figuras A1 e A2 (Anexo A) mostram os gráficos de viscosidade absoluta em função da taxa de cisalhamento da HPAM e do poli(AM-AMPS) em diferentes concentrações, respectivamente. As viscosidades foram selecionadas na taxa de 350 s^{-1}, na qual o comportamento reológico dos sistemas analisados foi newtoniano.

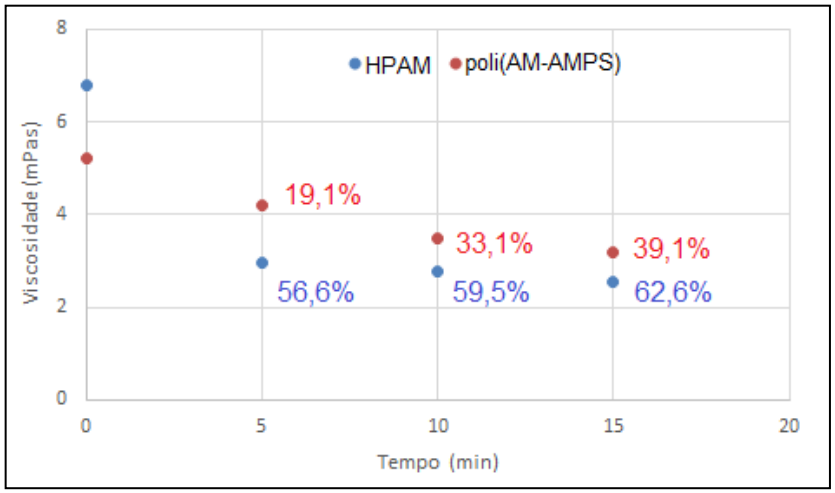


Figura 48. Influência do tempo de cisalhamento (10.000 rpm) na viscosidade da solução 2000 ppm de HPAM e POLI(AM-AMPS), obtidos no reômetro à taxa à 351 s^{-1} .

Os valores em porcentagem indicam a redução da viscosidade em relação à viscosidade da solução original, ou seja, sem ser degradada. Pela Figura 48

observa-se que inicialmente, antes de iniciar a degradação, a viscosidade do HPAM ($\bar{M}$v 18 x10^6 Da) é maior do que a do poli(AM-AMPS) ($\bar{M}$v 10 x10^6 Da). Porém, logo após os primeiros 5 minutos de degradação essa situação se inverte e as soluções degradadas de poli(AM-AMPS) passam a ter maior viscosidade do que as soluções degradadas de HPAM.

Nos primeiros 5 minutos de degradação, a viscosidade do HPAM reduziu cerca de 57%, bem maior em relação à redução observada para o copolímero poli(AM-AMPS) (19,1%), evidenciando a maior resistência à degradação do poli(AM-AMPS). Isto está de acordo com a literatura (RASHIDI, 2010) que indica que polímeros de maior massa molar e maior flexibilidade tendem a sofrer maior degradação.

Porém, após os primeiros 5 minutos, a degradação do HPAM parece ter estabilizado, tendo diferença na viscosidade de apenas 3% entre os tempos seguintes enquanto que o poli(AM-AMPS) parece ter alcançado esta estabilização após os 10 minutos.

Apesar da menor redução da viscosidade do poli(AM-AMPS) C3 (poli(AM-AMPS) após 15 minutos de cisalhamento), ao final do cisalhamento os polímeros degradados possuem viscosidades mais próximas do que os respectivos polímeros sem degradação.

As viscosidades intrínsecas foram calculadas para cada copolímero em cada tempo de degradação e as Figuras A3 e A4 (Anexo A) mostram os gráficos da viscosidade reduzida pela concentração do poli(AM-AMPS) e da HPAM, respectivamente. Pode-se observar pelas Tabelas 11 e 12 que a redução na viscosidade intrínseca em relação à inicial, de acordo com o tempo, é similar à redução da viscosidade da solução (Figura 48). Porém, ambas Tabelas indicam que a viscosidade intrínseca com 15 minutos de cisalhamento é maior do que a viscosidade intrínseca com 10 minutos de cisalhamento. Como o coeficiente de correlação das retas que correlacionam a concentração com a viscosidade reduzida (reta utilizada para calcular a viscosidade intrínseca) para o tempo de 15 minutos é menor em relação às outras retas dos tempos anteriores, esse valor pode ser devido a um erro de diluição.

Tabela 10. Valores da viscosidade intrínseca, da redução relativa da viscosidade intrínseca e do coeficiente de correlação do poli(AM-AMPS) em diferentes tempos de cisalhamento

Tempo (min)	Viscosidade intríseca (mL/g)	Redução (%) (a)	R^2 (b)
0	1313		0,9614
5	1005	23	0,9995
10	850	35	0,9894
15	900	31	0,914

(a) Valores de redução da viscosidade intrínseca em relação ao tempo zero.
(b) Coeficiente de correlação das retas que correlacionam a concentração com a viscosidade reduzida

Tabela 11. Valores da viscosidade intrínseca, da redução relativa da viscosidade intrínseca e do coeficiente de correlação do HPAM em diferentes tempos de cisalhamento

Tempo (min)	Viscosidade intríseca (mL/g)	Redução (%)(a)	R^2 (b)
0	1660		0,9573
5	683	59	0,8968
10	518	69	0,8435
15	563	66	0,9581

(a) Valores de redução da viscosidade intrínseca em relação ao tempo zero.
(b) Coeficiente de correlação das retas que correlacionam a concentração com a viscosidade reduzida

Para saber qual o impacto na viscosidade dos polímeros degradados ou não em diferentes concentrações na água salina, foram feitas análises reológicas (os gráficos de viscosidade absoluta em função da taxa de cisalhamento encontram-se na Figura A5 - Anexo) para fins de comparação (Figura 49). Neste gráfico, foi chamada de C3 a amostra degradada no tempo de 15 minutos.

É possível perceber, observando a Figura 49, que a HPAM, que possui maior massa molar ($18x10^{-6}$), apresentou maior viscosidade desde a concentração de 100 ppm, seguido do copolímero poli(AM-AMPS), que somente apresentou viscosidade maior do que as soluções dos polímeros degradados a partir da concentração de 200 ppm. Desta forma, é possível perceber que mesmo a HPAM sendo mais sensível à salinidade do meio, este fator não foi o suficiente para tornar a viscosidade da HPAM menor do que a do poli (AM-AMPS). Já os polímeros degradados não seguem a mesma tendência que os polímeros não cisalhados. Até 200 ppm, eles apresentam

praticamente a mesma viscosidade e, em concentrações maiores, o copolímero poli(AM-AMPS) C3 apresentou maior viscosidade que a HPAM degradada, sendo a diferença mais significativa na concentração de 1000 ppm. Essa inversão era esperada, uma vez que, depois do cisalhamento, o poli(AM-AMPS) apresentou maior viscosidade intríseca do que a HPAM, ou seja, sofreu menor degradação.

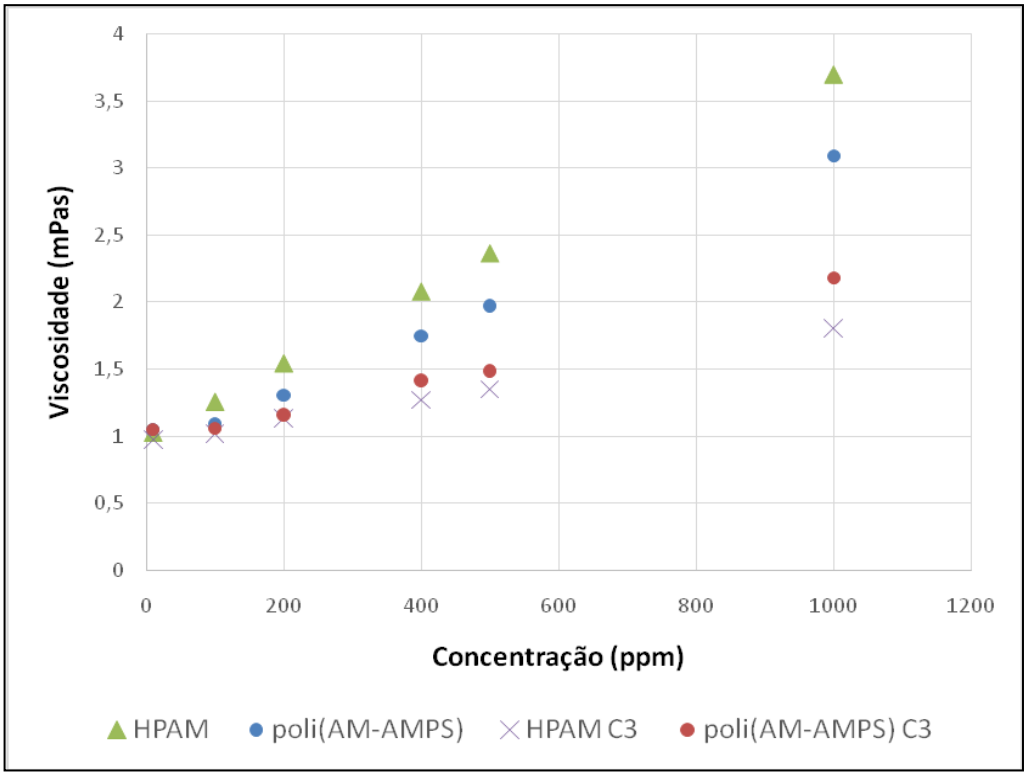


Figura 49. Viscosidade da solução polimérica em diferentes concentrações. C3 indica a amostra degradada no tempo de 15 minutos

6.4. JAR TESTS

Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados de Jar test com polímeros de EOR, surfactantes aniônicos e floculantes catiônicos isoladamente e em conjunto.

6.4.1. Jar tests com floculantes catiônicos

A Figura 50 mostra os resultados da eficiência dos produtos catiônicos selecionados para a floculação das gotas de óleo dispersas. Para fins de comparação, um

floculante comercial foi também utilizado nestes testes, o qual foi denominado como FC.

Como pode ser observado, somente o floculante comercial (FC) obteve, em todas as concentrações, eficiência positiva, ou seja, apresentou uma concentração de óleo residual menor do que o teste em branco ao final do Jar test. O único polímero que teve eficiência positiva foi o PDADMAC, com massa molar menor do que cem mil, e mesmo assim somente nas concentrações de 6,5, 12, 100 e 150 ppm. O DBFA teve eficiência positiva com 12 e 15 ppm e o TMOA com 9, 15, 50 e 150 ppm.

Apesar de a eficiência do FC ter sido menor do que 60%, isso não significa necessariamente que ele não seria eficiente se utilizado em um flotador industrial nas condições ideais. As bolhas de ar de um flotador usado no tratamento de água oleosa poderiam diminuir a densidade dos flocos formados, aumentando suas velocidades de ascensão, alcançando desta forma a concentração de óleo ideal para descarte no mar, segundo as normas brasileiras (menor do que 29 ppm) (BRASIL, 2007). Porém, uma eficiência de aproximadamente 50% não foi considerada boa para esta Tese, mesmo se tratando de um floculante comercial.

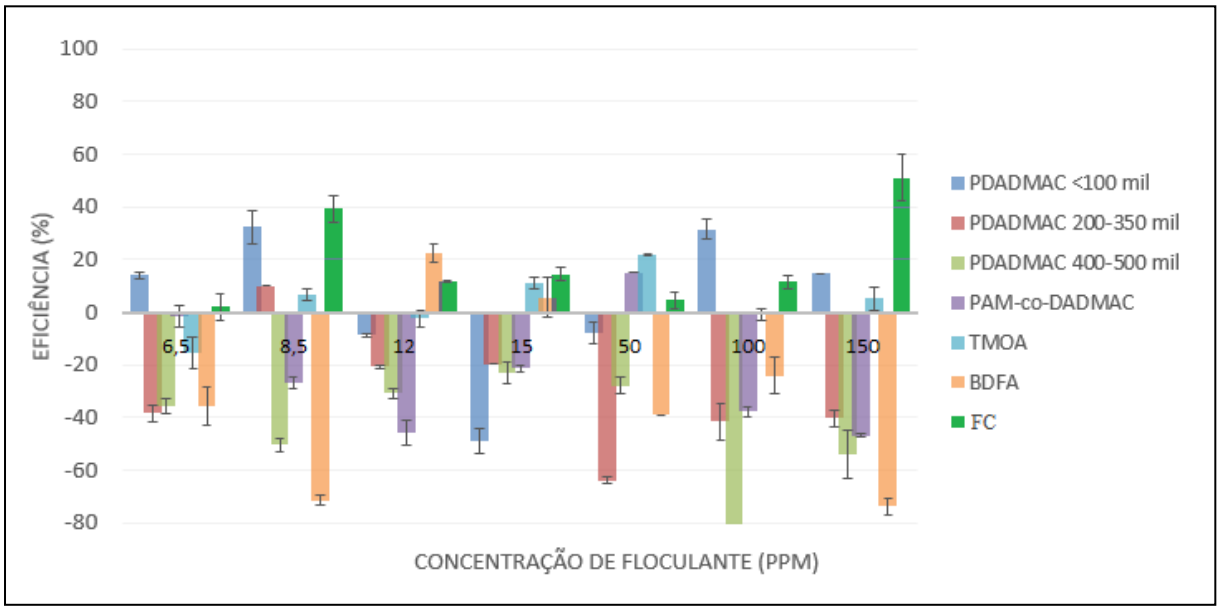


Figura 50. Eficiência dos floculantes catiônicos na água oleosa

É de conhecimento geral que petróleos e as águas produzidas (Tabela 3 – item 4.3.1.1) possuem características diferentes, mesmo sendo extraídos do mesmo campo, mas em diferentes poços. Estas diferenças podem fazer com que um

floculante, que é eficaz em uma estação de tratamento, não tenha boa *performance* em outra estação. Algumas vezes um ajuste na concentração do produto pode resolver esta diferença, outras vezes é necessário modificá-lo. Somente este fato já poderia explicar o porquê destes floculantes não terem tido a eficiência esperada.

Uma eficiência positiva era esperada, uma vez que a maioria das emulsões óleo em água possuem gotas de óleo carregadas negativamente (ZHAO *et al*., 2002). Desta forma, floculantes catiônicos podem atuar pelo mecanisco de neutralização e também por formação de pontes, caso sejam poliméricos.

Zhao e colaboradores (2002) já haviam reportado a eficiência do PDADMAC (Figura B1) na remoção de óleo de uma água (pH de 7,6) provinda de uma refinaria (Jinan) utilizando Jar tests. Eles observaram que até 15 mg/L de PDADMAC há um rápido decréscimo do teor de óleo e depois um leve aumento da concentração de óleo, com maiores concentrações de polímero (até 30 mg/L). A explicação reportada para o aumento da concentração de óleo foi a reestabilização das gotas de óleo devido à alta carga catiônica do PDADMAC (ZHAO *et al*., 2002).

Zhao e colacoradores (2002) também testaram (Figura B2) o copolímero PAM-co-DADMAC ([η]=5,08 dL/g), 50% de AM). Foi reportado que o menor teor de óleo na ótima dosagem de PAM-co-DADMAC, comparado ao teor de óleo do PDADMAC, pode estar relacionado à maior massa molar do PAM-co-DADMAC e a não observação do aumento da concentração de óleo com o aumento da concentração de PAM-co-DADMAC pode estar relacionado com a menor caticionicidade dele.

Outra possível justificativa para não obtenção da eficiência esperada pode ser a quantidade de floculante catiônico (FCat) adicionada. É possível que as dosagens ideais dos FCats sejam menores do que as testadas. Ainda, a alta salinidade da emulsão sintética, maior que 30.000 mg/L (ZANDONADE, SANJOMBI, 2015), pode contribuir para redução da quantidade necessária de Fcat, já que os sais podem reduzir a dupla camada difusa de Gouy-Chapman e de Stern, diminuindo as forças repulsivas (PINOTTI, BEVILACQUA, ZARITZKY, 2001).

No trabalho de Venkataraman e colaboradores (2013), por exemplo, eles observaram o aumento do potencial zeta de -52,53 mV para -3,88 mV, devido à adição de 0,6 M de NaCl em uma emulsão óleo em água. Já em outro trabalho, o potencial zeta passou de -40 mV para -15 mV, mudando a concentração de cloreto

de cálcio de $1x10^{-5}$ mol/L para $1x10^{-3}$ mol/L (ELWORTHY, FLORENCE, ROGERS, 1971). O potencial zeta pode até mudar de negativo para positivo, dependendo do tipo e teor de sais (RIOS, PAZOS, COCA, 1998). Apesar destas informações, não é possível prever a quantidade necessária para um bom desempenho baseado em trabalhos anteriores. Existem pesquisadores que testam floculantes a partir de 1 ppm (MOUSA, HADI, 2016); outros iniciam o estudo da dosagem com concentração maior que 100 ppm, mesmo sendo o floculante um polímero (PDADMAC, Mw 150.000 g/mol) (KARHU, LEIVISKA, TANSKANEN, 2014).

Adicionando uma quantidade maior do que a necessária para causar a desestabilização via mecanismo *patch,* os floculantes podem causar a resstabilização por carregar positivamente as gotículas de óleo, como já foi mencionado, e ainda podem causar estabilização devido à saturação da superfície e impedimento estérico (SHARMA, DHULDHOYA, MERCHANT, 2006).

Por fim, é possível que as gotículas de óleo dispersas na emulsão possuam uma baixa densidade de cargas negativas em sua superfície, uma vez que não foi possível analisar o potencial zeta da água produzida sintética.

6.4.2. Jar tests com surfactantes aniônicos

Surfactantes são muitas vezes empregados para atribuir estabilidade às emulsões. Isto possibilita, por exemplo, uma maior facilidade no transporte de óleos pesados (LIYANA *et al*., 2014). Utilizados para aumentar a recuperação de petróleo, surfactantes aniônicos também são apontados como um empecilho no tratamento de água produzida (DENG *et al*., 2002b).

Em contrapartida, existem aplicações que adicionam surfactante aniônico para aumentar a eficiência de coagulantes e polímeros catiônicos (DANNER, 1992; DIXON, HA, 1994).

Nesta Tese são apresentados os resultados da influência do SDBS e do DSS (Figura 51), surfactantes aniônicos, aplicados em diferentes concentrações (Figura 52). Na Figura 52, pode ser observado que na concentração de 25 ppm, ambos surfactantes tiveram o efeito esperado, ou seja, estabilizaram a emulsão. A partir de 50 ppm de surfactante o efeito foi o inverso, ou seja, eles favoreceram a quebra da emulsão. O DSS apresentou eficiência de quebra de 100% com 50 ppm e maior que

95% com 75 ppm, ou seja, alcançando concentrações menores do que as necessárias para descarte da água no mar (29 ppm). A eficiência de quebra diminuiu para cerca de 87% com 100 ppm de DSS.

Já para o tensoativo SDBS foi observada uma crescente eficiência de quebra da emulsão a partir de 50 ppm até 100 ppm. Porém, não chegou a alcançar 80% de eficiência.

Existem pelo menos 4 motivos pelos quais os surfactantes são capazes de estabilizar emulsões: (1) a parte apolar da cadeia pode adsorver nas superfícies das gotas de óleo e a parte polar fica voltada para o meio aquoso, provocando um efeito estérico que dificulta o choque entre as gotas de óleo; (2) a adsorção desses surfactantes aniônicos nas gotas de óleo diminui o potencial zeta delas, aumentando a repulsão eletrostática; (3) a tensão interfacial entre a água e o óleo é reduzida e (4) aumento da elasticidade interfacial (DENG *et al*., 2002ab).

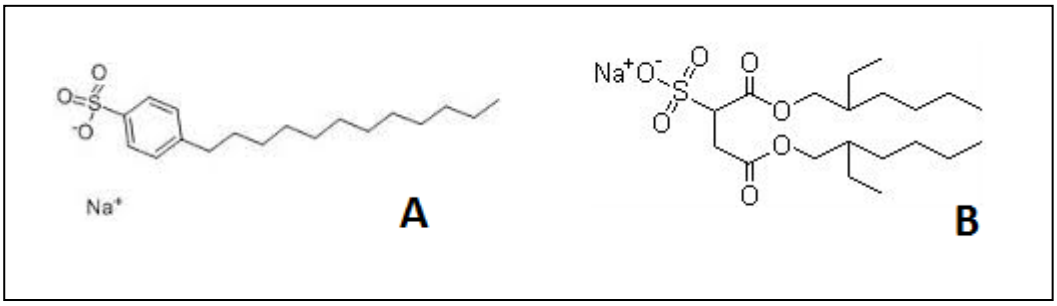


Figura 51. Estrutura do SDBS (A) e do DSS (B)

Quando os surfactantes são adicionados no meio, eles tendem a migrar preferencialmente para interface óleo/água, ainda mais na presença de sais, que podem aumentar a atividade superficial dos surfactantes (TICHELKAMP *et al*., 2015), levando à estabilização da emulsão, porém sempre há um equilíbrio entre os surfactantes dispersos no meio e os adsorvidos. Até o ponto em que há uma saturação da superfície das gotas de óleo e a concentração de surfactantes livres começa a aumentar consideravelmente.

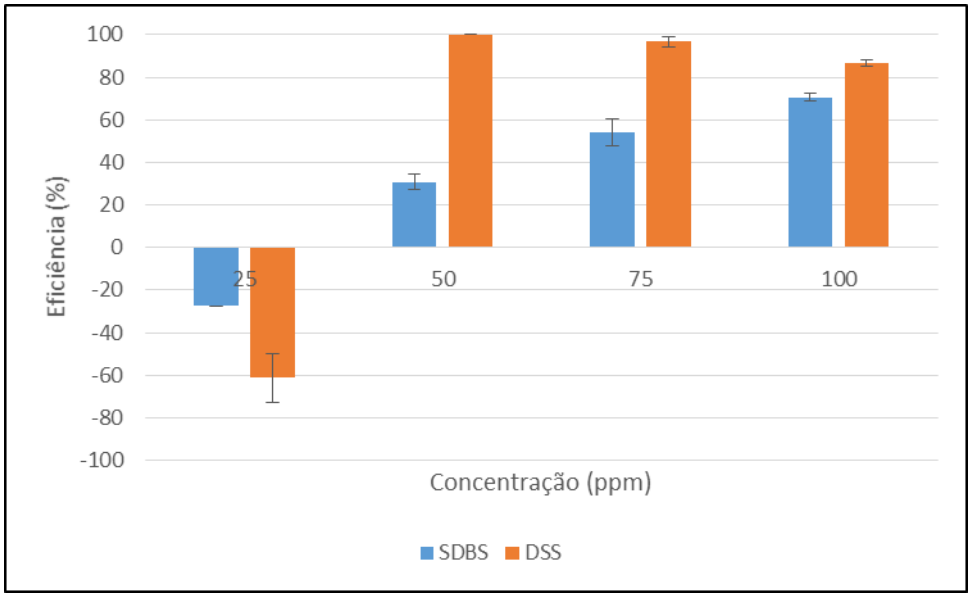


Figura 52. Efeito do surfactante aniônico na emulsão O/A

Eles passam a estar livres na emulsão para interagir com eles mesmos, pois apesar de em água eles terem uma concentração micelar crítica (CMC) maior que 500 ppm (WANG, 2007; IVANOVIĆ, KUBIČEK, 2014), com o aumento da concentração de sais, a CMC tende a zero. Este comportamento é indicado no estudo de Chatterjee e colaboradores (2001) para diferentes surfactantes com o aumento da concentração de cloreto de sódio (Figura B3) e o estudo de Dey e colaboradores (2010) (Figura B4).

Desta forma, os surfactantes que não estão adsorvidos nas gotas de óleo devem causar a desestabilização da emulsão em forma, a pricípio, de micela. Esta desestabilização da emulsão por excesso de surfactante já foi reportada na literatura desde 1952. Apesar disso, somente trabalhos posteriores iniciaram uma discussão mais profunda. Em 1976, Vrij propôs um modelo para sistemas coloidais com polímeros que geravam uma força de depleção. Neste modelo, as gotas de óleo se comportam como esferas rígidas, que ao se aproximarem, impedem que partículas menores fiquem entre elas. Assim, a pressão osmótica (dada como gás ideal) causada pelas partículas menores provoca então a aproximação das partículas maiores. Alguns autores, inclusive Bibette, Roux e Pouligny (1992), indicaram que esse modelo também é apropriado com emulsões e micelas de surfactantes (Figura 53).

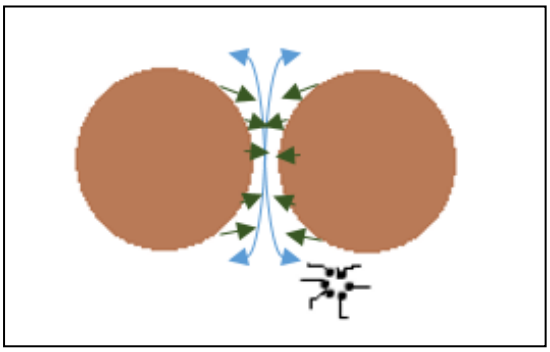


Figura 53. Esquema representando a atração entre gotas de óleo causada pela força de depleção devido a ausência de micelas do espaço entre as gotas conforme o modelo de Vrij (1976) e adaptado posteriormente para sistemas com micelas

Está claro, até mesmo pelos resultados desta Tese, que não somente a concentração do surfactante influencia na eficiência da floculação. Vrij (1976) propôs para o valor potencial de contato (u), que está relacionado com a eficiência de separação, a Equação 5.

$$u(r) = -\frac{4\pi}{3} n_m kT\sigma^3 \left(1 - \frac{3}{4}\frac{r}{\sigma} + \frac{1}{16}\left(\frac{r}{\sigma}\right)^3\right)$$

Equação 5

Em que n_m é a concentração micelar, **K** é uma constante, **T** é a temperatura, **r** é a distância de separação das gotas a partir do centro delas e **σ** é a média aritimética entre o diâmetro das micelas e das gotas. Como o diâmetro da gota é muito maior do que o da micela, Bibette, Roux e Pouligny (1992) adaptaram a fórmula para a Equação 6.

$$u(\sigma) = -\frac{3}{2} kT\Phi_m \frac{\sigma'}{\sigma_m}$$

Equação 6

Na Equação 6, **σ'** representa o diâmetro da gota, σ_m é o diâmetro da micela e Φ_m é a fração volumétrica de micelas. Esta equação é simples e não considera casos comuns como micelas que não possuem forma esférica, como acontece com o SDBS e o DSS dependendo da salinidade, temperatura e concentração (CHENG, GULARI, 1982; DEY *et al*., 2010).

No caso do SDBS, Cheng e Gulari (1982) indicaram que em alta concentração de cloreto de sódio esses surfactantes se aglomeram em forma cilíndrica (Figura 54), cujo comprimento aumenta 1,5 ångström para cada molécula de SDBS adicionada à micela, como mostra a Figura B5.

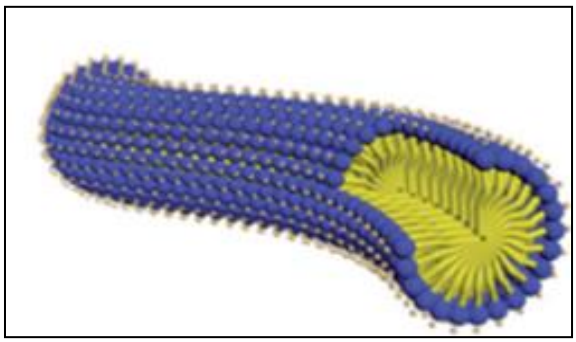


Figura 54. Exemplo de estrutura de micela em forma cilíndrica (LU, WANG, HUANG, 2014)

Segundo os cálculos de Cheng e Gulari (1982), em um meio com 0,3 molar de cloreto de sódio e 0,01 mol/L de SDBS, o número de agregação é 683, o que significa um comprimento maior que 80 nm.

Já o DSS, devido à dupla cadeia apolar, possui tendência a formar vesículas (Figura 55) (RENONCOURT *et al*., 2007). Tanto a concentração crítica de vesícula, quanto sua forma dependem de vários fatores, como a natureza e concentração de sais, surfactante, o cisalhamento do meio e até o tempo (BERGENHOLTZ, WAGNER, 1996; ZHAI *et al*., 2005). Dependendo do meio e da formação, as vesículas de DSS podem chegar a medir 10 µm (KUBATA, REHAGE, 2011). As formas diferentes desses surfactantes no meio podem explicar as diferenças das eficiências como floculantes (Figura 52) na emulsão óleo em água.

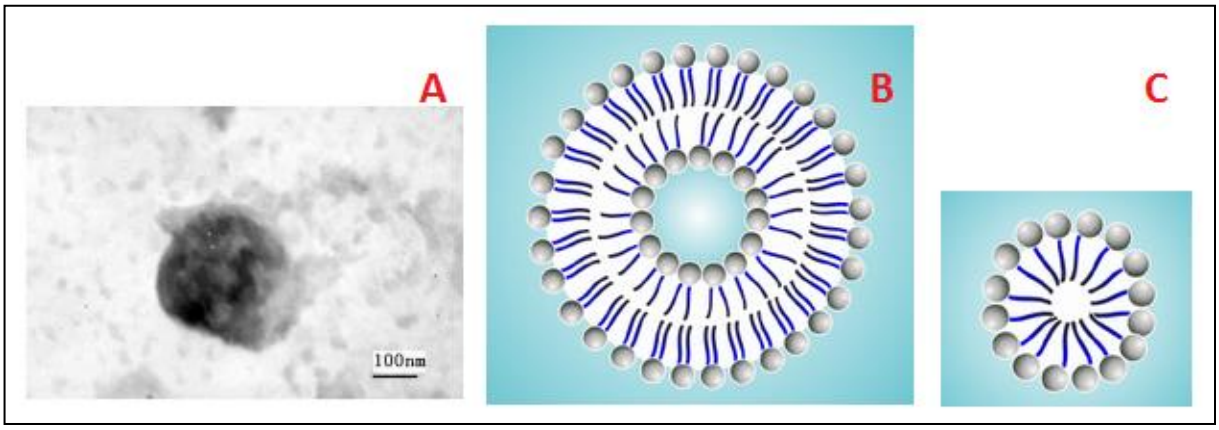


Figura 55. Vesícula esférica de DSS (0,01M) em solução de cloreto de sódio (0,32 M) (A), modelo de vesícula esférica (B) e de micela (C) (ZHAI *et al*., 2005; ZHAO, LAPPALAINEN, 2012)

O comportamento desses surfactantes aniônicos faz retornar à discussão dos surfactantes catiônicos, uma vez que a alta salinidade também faz a CMC deles

reduzir e eles podem formar micela em meio salino (LIU, WARR, 2012; THORSTEINSSON *et al*., 2005), porém não foram eficientes como floculantes, mesmo em concentrações similares a dos surfactantes aniônicos. Dessa forma, não demonstraram eficiência pelo mecanismo de depleção. Isto pode estar relacionado à ausência de contra-íons divalentes.

Íons multivalentes são mais eficientes para blindar a repulsão entre os grupos polares das cabeças dos surfactantes (LIU, WARR, 2012), e quanto mais blindados, maior a chance de mudança para estruturas que suportam maior número de agregação, como estruturas do tipo elíptico achatado e cilíndrico (DEY *et al*., 2010). Porém, esta emuslão foi sintetizada apenas com sais de cloreto, ou seja, contra-íons monovalentes para surfactantes catiônicos. Além disso, Liu e Warr (2012) mostraram que, mesmo com adição de alguns contra-íons divalentes (1M), micelas de alquiltrimetil amônio não mudaram sua forma esférica. E como as micelas de BDFA possuem forma e tamanho similar às micelas de brometo de dodecil trimetil amônio (KHATUA, GUPTA, DEY, 2006) é provável que o comportamento seja similar em meio salino. Assim, TMOA e BDFA devem manter a forma de micela esférica na emulsão, o que leva a concluir que micelas de tamanhos maiores, como no caso do SDBS, e vesículas, como no caso de DSS, podem causar maior floculação do que as micelas esféricas. Ou devido as estruturas de DSS e SDBS serem grandes, podem estar atuando por um outro mecanismo diferente ou que apenas atue de forma sinérgica com o mecanismo de depleção, como a possibilidade de gotículas de óleo poderem ser transportadas por essas estruturas maiores, aumentando ainda mais seus volumes e favorecendo a ascenção de pequenas gotas de óleo (Figura 56).

Apesar de explicado o efeito de floculante dos surfactantes, ainda não está claro como o efeito de depleção diminui depois de uma certa concentração, no caso do DSS (Figura 52). Talvez, com o aumento da concentração, as vesículas estejam em demasiada concentração e de tamanhos maiores, de tal forma que a repulsão entre elas e as gotículas carregadas dificulte o efeito.

Figura 56. Esquema de uma emulsão óleo em água com as superfícies de gota de óleo saturadas com surfactantes e formação de vesícula preenchida com gotículas de óleo.

6.4.3. Jar tests com surfactantes aniônicos e floculantes catiônicos

Com o intuito de verificar se existe uma melhora no desempenho dos floculantes catiônicos, em conjunto com os surfactantes aniônicos, foram escolhidas as 3 concentrações de surfactantes que tiveram efeito floculante para o SDBS (50, 75 e 100 ppm), já que a eficiência foi crescente em relação à concentração. Já para o DSS foram escolhidas as concentrações de 50 e 75 ppm, pois a de 25 ppm teve efeito estabilizante e 100 ppm teve uma eficiência levemente menor que a concentração de 75 ppm.

Quanto à concentração dos floculantes, foram escolhidas 6,5 e 15 ppm; a primeira concentração por ser a menor estudada nesta Tese e 15 ppm para avaliar se o aumento da concentração de floculantes poderia alterar os resultados.

Com 6,5 ppm de floculantes catiônicos com SDBS nenhum sistema conseguiu alcançar 100% de eficiência (Figura 57). De forma geral, os floculantes catiônicos poliméricos apresentaram melhor eficiência que os não poliméricos. Com concentração de 6 ppm de FCat, a melhor concentração de SDBS foi de 75 e 50 ppm para os floculantes polméricos e não poliméricos, respectivamente.

Naturalmente é esperado que as moléculas simples e as poliméricas atuem de formas diferentes. Provavelmente, as moléculas simples atuaram neutralizando as

cargas dos surfactantes aniônicos, formando flocos pelo mecanismo *patch*. Dessa forma, com apenas 50 ppm de SDBS, as eficiências aumentaram em relação à eficiência do SDBS agindo sozinho (Figura 52), pois deve haver uma melhor razão molécula catiônica/SDBS mais eficiente com 50 ppm de SDBS do que com maiores concentrações do surfactante aniônico. Aumentando a quantidade de SDBS, aumentou a carga negativa na superfície das gotas de óleo, e 6,5 ppm de carga catiônica não conseguiu neutralizar e, ainda, pode ter ocorrido a aglomeração das micelas, diminuindo o efeito de depleção e, consequentemente, acarretando em menores eficiências do que 75 e 100 ppm de SDBS atuando isoladamente.

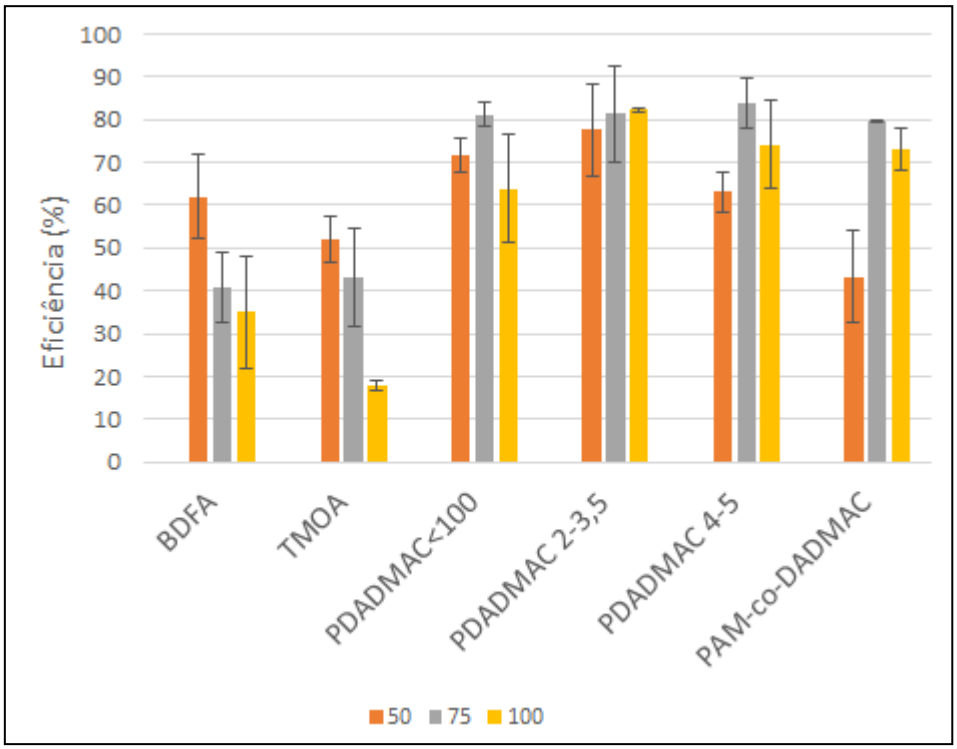


Figura 57. Eficiência de moléculas catiônicas (6,5 ppm) na presença de diferentes concentrações de SDBS

No caso dos polímeros, além de poderem atuar por neutralização de cargas, gotas de óleo podem ser aderidas ao longo de suas moléculas e formar flocos mais eficientemente, gerando eficiências maiores do que os surfactantes agindo isoladamente.

Os resultados para uma quantidade maior de surfactante (15 ppm) encontram-se na Figura 58. Nota-se que os polímeros PDADMAC apresentaram eficiências maiores do que 95%, o que significa concentração de óleo menor que 20 ppm, em conjunto com 75 e 100 ppm de SDBS. Estes resultados indicam que existe uma proporção ótima entre a concentração de SDBS e polímero catiônico à base de PDADMAC.

Quanto às moléculas simples, pode-se perceber que há uma inversão, e com 100 ppm de SDBS passou ter a maior eficiência. Provavelmente, porque com concentrações menores de SDBS a quantidade de floculante foi maior que a necessária para neutralizar e começou a causar repulsão novamente.

Na Figura 59 estão expostos os resultados dos floculantes catiônicos (6,5 e 15 ppm) na presença de 50 e 75 ppm de DSS. Os resultados são bastante diferentes dos obtidos com SDBS, pois enquanto que os melhores resultados com SDBS foram com os polímeros, usando o DSS os melhores resultados foram com o TMOA (Figura 60a), que foi o único que alcançou eficiência de separação óleo/água de 100%. O BDFA (Figura 60b), que apresenta uma estrutura similar ao TMOA, foi pelo menos 40% pior em relação ao TMOA. Já o PDADMAC, com massa molar entre 200.000 e 350.000 g/mol, também conseguiu (com 6 ppm na presença de 75 ppm de DSS) uma eficiência capaz de deixar a emulsão com menos de 29 ppm de óleo ao final do teste. Porém, o mesmo polímero com outras concentrações de produto e com diferentes faixas de massa molar, teve no máximo cerca de 70% de eficiência.

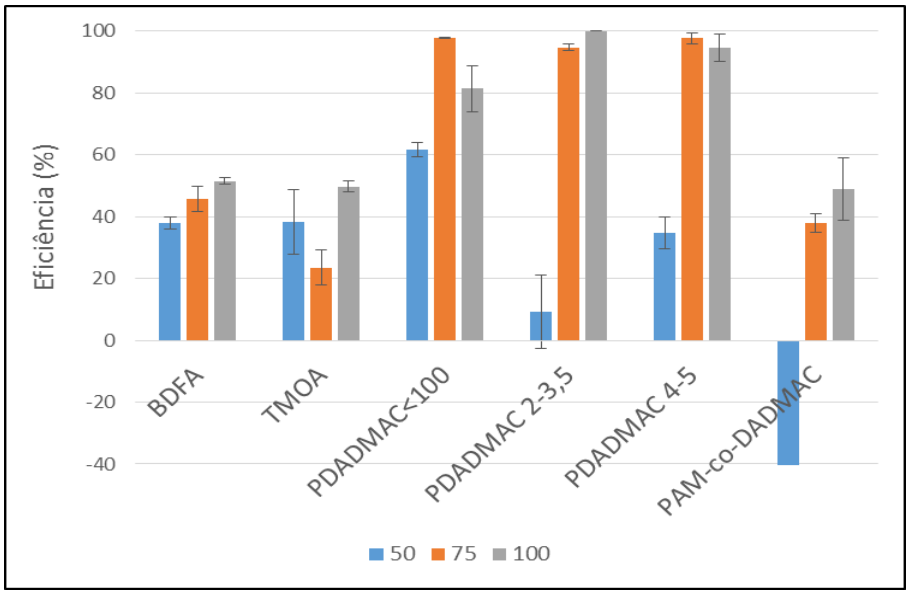


Figura 58. Eficiência de moléculas catiônicas (15 ppm) na presença de diferentes concentrações de SDBS

Já eram esperadas diferenças nos resultados do DSS e SDBS com os floculantes catiônicos, uma vez que eles possuem formas distintas no meio. A menor eficiência

com os polímeros pode ser somente uma questão de concentração. Talvez a melhor razão de concentração de polímero à base de PDADMAC/DSS seja maior ou menor que as testadas. Porém, em relação às moléculas simples, outros mecanismos, além da neutralização de cargas, podem estar ocorrendo. Quando floculantes catiônicos são adicionados a sistemas contendo vesículas com surfactantes aniônicos, eles podem ser dissolvidos ou vesículas cataniônicas podem ser formadas (LOPEZ *et al*., 1998; CHEN *et al*., 2004).

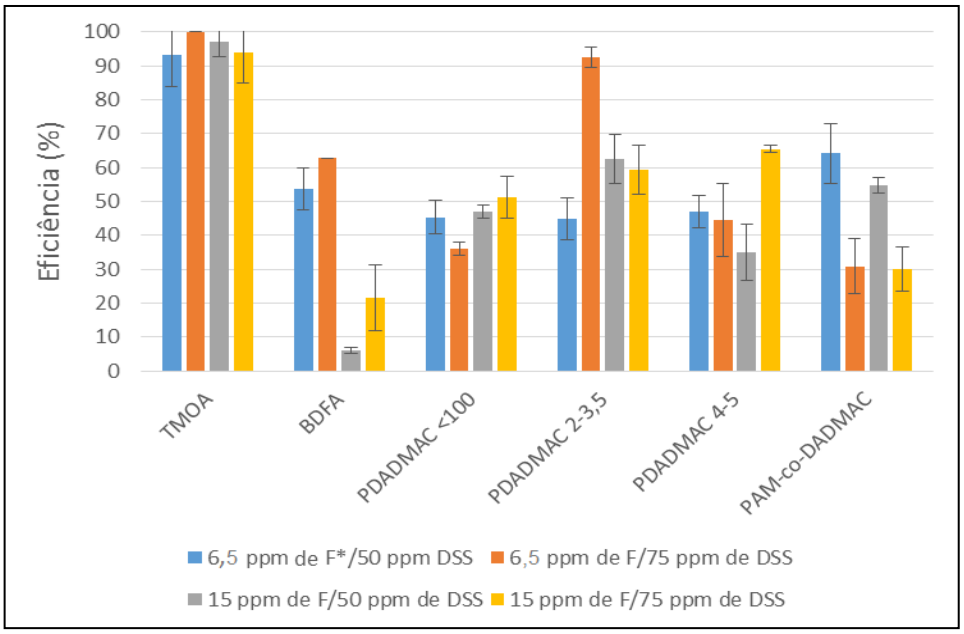


Figura 59. Eficiência de moléculas catiônicas (F*)(6,5 e15 ppm) na presença de 50 e 75 ppm de DSS

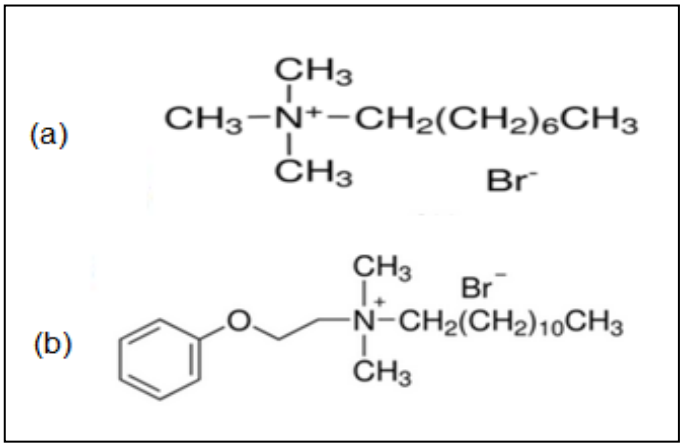


Figura 60. TMOA (a) e BDFA (b)

No caso do BDFA, com 6,5 ppm, poderia estar agindo por neutralização de cargas e interagindo com as vesículas, mas não ao ponto de dispersá-las. Porém, com o aumento da concentração (15 ppm) poderia causar o colapso das vesículas, diminuindo a eficiência da força de depleção (Figura 61). Já o TMOA, pode estar atuando por neutralização de cargas nas gotas de óleo, mas formando vesículas maiores ou com diferentes formatos, como acontece na mistura de DSS com tri- (N-dodecil-dimetil-hidroxi-propilamônio), que chega a formar estruturas tubulares maiores que 10 µm (CHEN *et al*., 2004).

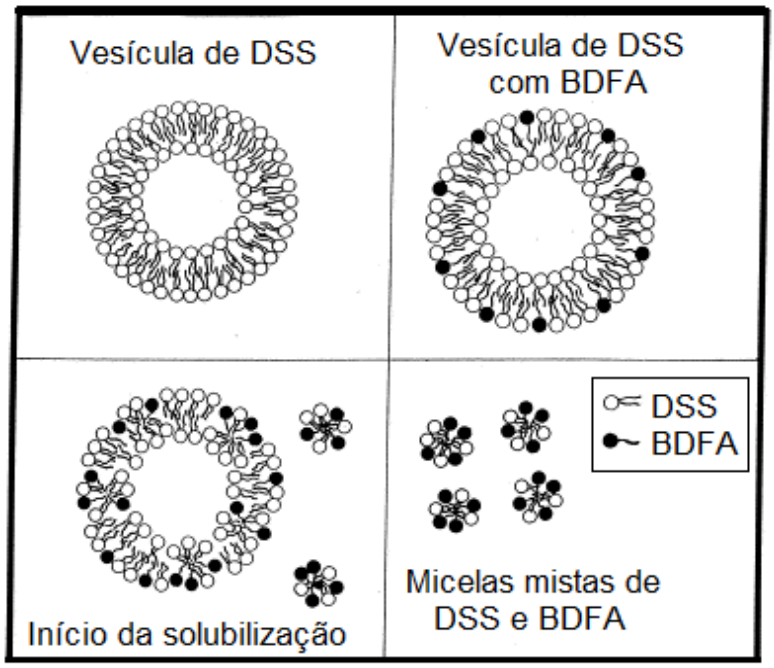


Figura 61. Esquema da solubilização das vesículas de DSS (LOPEZ et al., 1998) - modificado

6.4.3.1. Fotos dos Jar tests

Com o intuito de mostrar que mesmo visualmente é possível identificar diferenças entre os produtos, mesmo aqueles em que há apenas variação de massa molar, foram feitas fotografias ao final dos Jar tests. A Figura 62 mostra o final de um teste sem qualquer adição de produto, apenas contendo água oleosa nos jarros. Já a Figura 63, mostra fotos ao final dos Jar Tests com 50 ppm de SDBS com 6,5 ou 15 ppm de floculantes catiônicos.

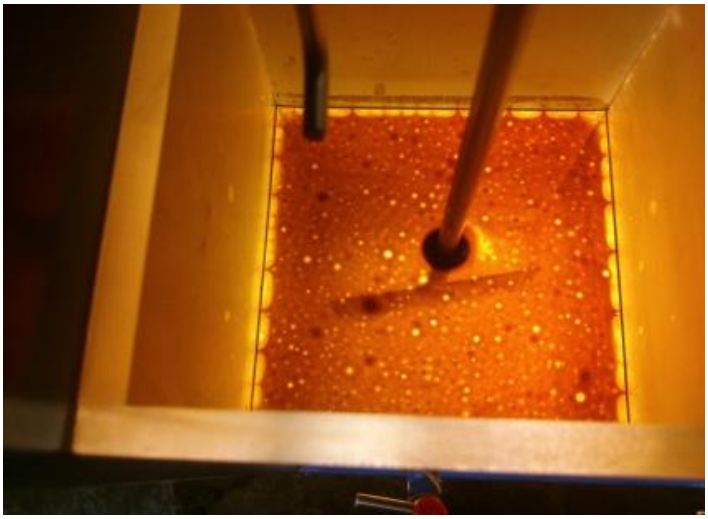


Figura 62. Foto ao final do Jar test contento somente a água oleosa

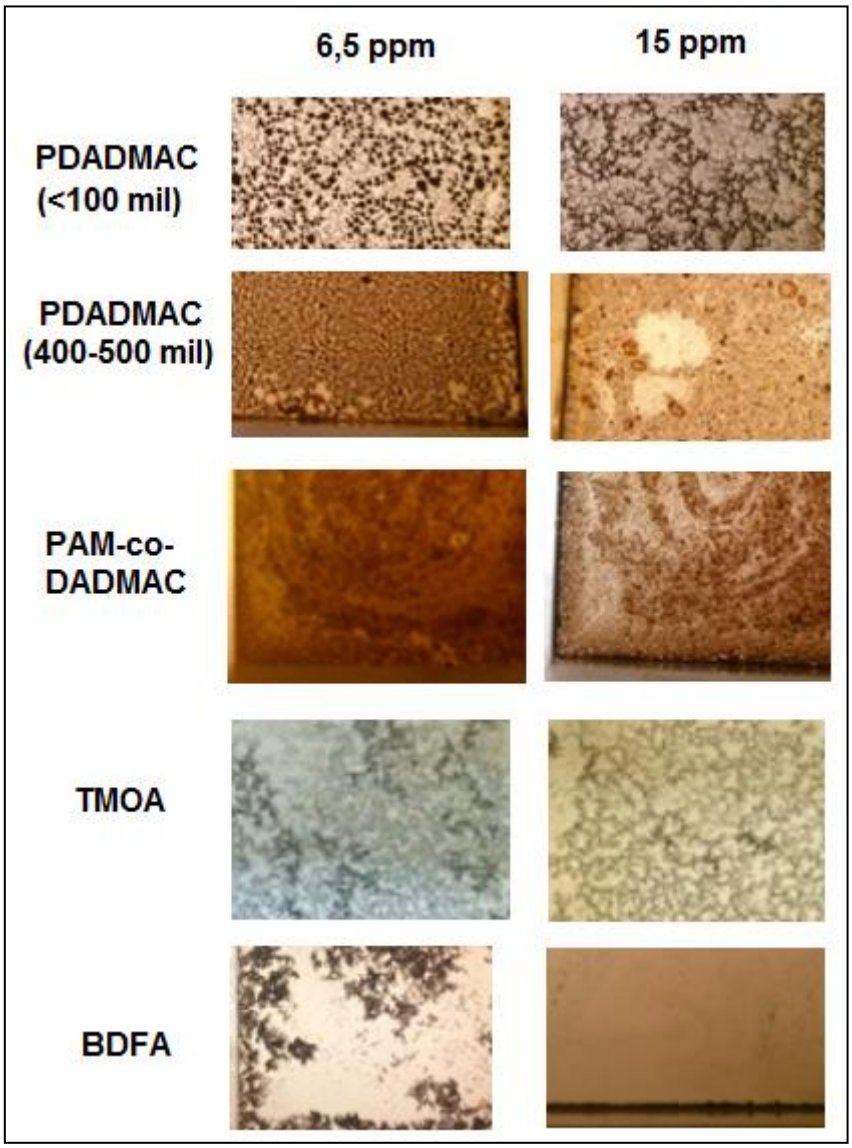


Figura 63. Fotos ao final dos Jar Tests com 50 ppm de SDBS com 6,5 ou 15 ppm de floculantes catiônicos

É possível notar que a adição do surfactante aniônico com cada floculante catiônico modificou a forma como o óleo permaneceu na superfície. Enquanto que sem a adição de produtos o óleo parece formar uma superfície contínua, como acontece quando se mistura óleo de cozinha e água, ao se adicionar os outros produtos são formados flocos de diferentes formas e tamanhos para cada floculante e concentração.

Nota-se que há bastante diferença entre a superfície formada em presença do PDADMAC de menor massa molar com aquela observada em presença deste polímero de maior massa molar. Com o PDADMAC de maior massa molar, os flocos parecem mais uniformes, enquanto que com o PDADMAC de menor massa molar, os flocos menores parecem fazer ligação entre os flocos maiores. Já os flocos formados em presença do PAM-co-DADMAC parecem diferentes de todos os outros, talvez porque o mecanismo também envolva formação de pontes. Já os flocos observados em presença de TMOA são mais parecidos com os de PDADMAC de menor massa molar, na concentração de 15 ppm.

Já os flocos formados em presença de BDFA parecem ser mais condensados na concentração de 6,5 ppm, sem os flocos de ligação, como os com TMOA. E aumentendo a concentração de BDFA, os flocos parecem ser mais finos e em menor quantidade, com tendência a se aglomerar na parede.

Através dessas fotos, é possível dizer que existem diferenças na interação do sistema (água oleosa com SDBS) e os floculantes. A diferença na estrutura pode levar à formação de flocos mais ou menos compactos; a diferença nas massas molares pode causar diferença no mecanismo de floculação ou no potencial zeta, que pode significar maior repulsão entre os flocos ou apenas menor atração. São diversas variáveis que são refletidas em poucas imagens.

6.4.4. Jar tests em presença dos polímeros de EOR

Antes de testar os floculantes na presença dos polímeros de EOR é necessário investigar os efeitos destes, primeiro para fins comparativos e também para observar as diferenças causadas pelas estruturas e concentrações dos polímeros. Na literatura existem estudos similares, por exemplo, Deng e colaboradores (2002b)

estudaram o efeito da HPAM em um meio contendo álkali e surfactante e observaram que a HPAM possui um efeito floculante em concentrações menores que 1000 ppm e dificulta a separação óleo-água em concentrações maiores. O efeito da HPAM na emulsão desta Tese foi similar, como pode ser visto na Figura 64.

A Figura 64 mostra que até a concentração de 100 ppm, a HPAM teve efeito de floculante, ou seja, sua presença favoreu a desestabilização da emulsão O/A em relação ao teste em branco. A partir da concentração de 200 ppm, a HPAM dificultou a ascensão das gotas de óleo, aumentando a concentração de óleo em cerca de 80% nas concentrações de 500 e 1000 ppm, em relação ao branco. O que pode explicar essa diferença de comportamento é o aumento da viscosidade, 1,52 cP na concentração de 200 ppm de HPAM, um pouco maior que a viscosidade com 100 ppm de HPAM (1,25 cP) (Figura 49), uma possível saturação da superfície das gotículas de óleo pelos polímeros, acarretando em um impedimento estérico e as interações polímero-polímero com formação de redes, que podem diminuir a eficiência da formação de flocos.

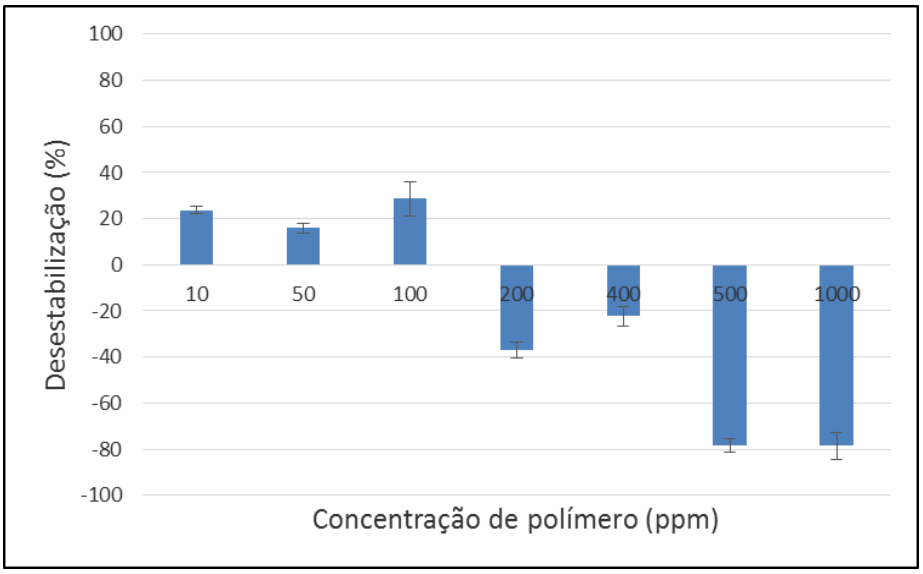


Figura 64.Efeito do HPAM na emulsão óleo em água

Já o poli(AM-AMPS) praticamente não atuou como floculante (Figura 65). Isto pode estar relacionado com a maior rigidez da molécula, como sugerido nos testes de reologia (item 6.3) devido ao maior grupamento na cadeia lateral do copolímero, que pode dificultar a formação das pontes e, consequentemente, dificultando o crescimento dos flocos. Além disso, ele possui menor massa molar que a HPAM, o

que também o desfavorece em relação à formação de pontes, mas não impediria de fazê-lo, já que possui massa molar maior que 1 milhão (SHARMA, DHULDHOYA, MERCHANT, 2006).

Também, foi observado que em altas concentrações de polímero, mesmo após a extração com tolueno, ainda existiam gotas de óleo na fase aquosa. Como é descrito na literatura, resinas poliméricas são amplamente estudadas para serem utilizadas no tratamento de água oleosa. Diversas são as estruturas utilizadas, como resinas à base de ésteres acrílicos (MEANS, BRADEN, 1992), resinas fenólicas (GALLUP, 1997), resinas à base de poli(vinilpiridina) (DARLINGTON, YUCHS, 1999) e à base de divinilbenzeno e metacrilato de metila (QUEIROS *et al*., 2006).

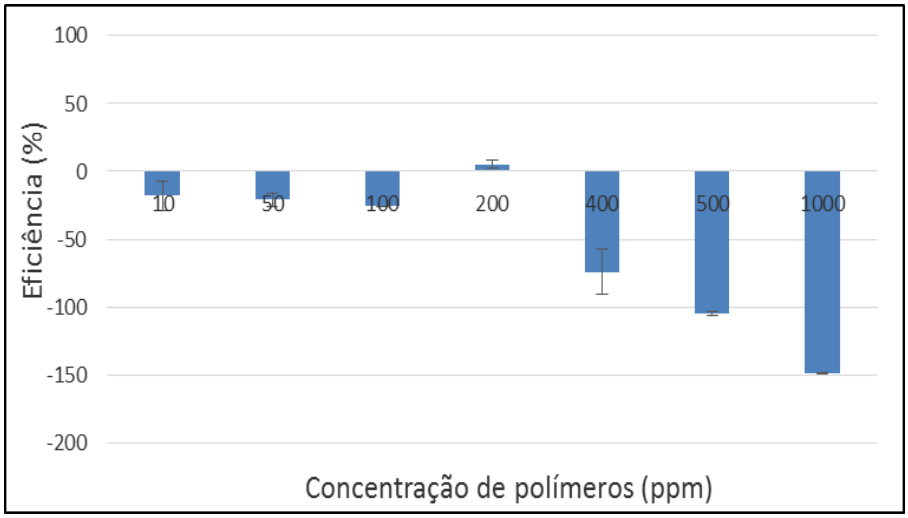


Figura 65. Efeito do poli(AM-AMPS) na emulsão óleo em água

Estes polímeros, também com características aniônicas, foram bem-sucedidos na extração de óleo, podendo ser recuperadas, por exemplo, a coluna de resina à base de divinilbenzeno e metacrilato de metila com uma mistura de hexano e etanol (QUEIROS *et al*., 2006). Assim, da mesma forma que o petróleo é adsorvido pelos polímeros nas colunas com resinas, o óleo deve estar sendo adsorvido pelos polímeros de EOR e o tolueno não está sendo capaz de extrair totalmente o petróleo da água. Sendo assim, esses resultados refletem apenas em parte o quanto o polímero de EOR dificultou a ascensão das gotas de óleo. E como a HPAM possui grupamentos capazes de fazer uma ligação mais forte (ligações hidrogênio) com as gotículas de óleo do que os grupamentos do poli(AM-AMPS), é possível que reste mais óleo no meio aquoso após a extração quando em meio com HPAM do que com

poli(AM-AMPS). Desta forma, não é possível comparar quantitativamente os valores de eficiência encontrados para as concentrações maiores de polímeros (500 e 1000 ppm).

Uma vez que estes polímeros podem ser degradados conforme já foi discutido, a avaliação destes polímeros degradados na água oleosa torna-se também necessária. As Figuras 66 e 67 mostram a influência do poli(AM-AMPS) C3 e da HPAM C3, respectivamente, na emulsão óleo em água.

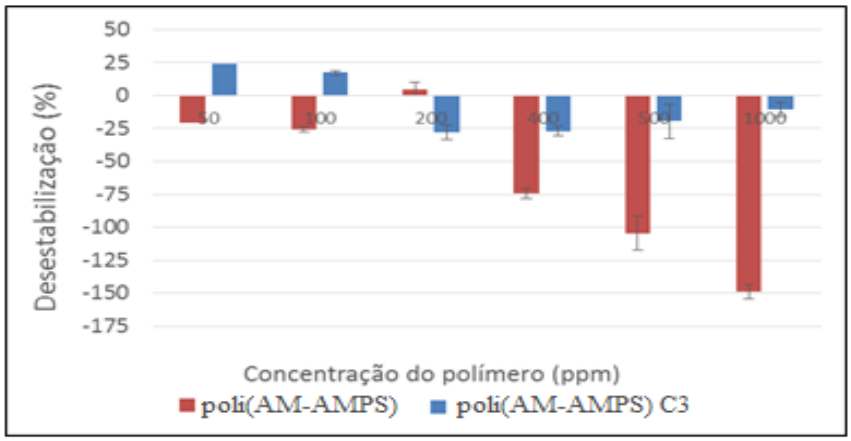


Figura 66. Efeito do poli(AM-AMPS) e do poli(AM-AMPS) C3 na emulsão óleo em água

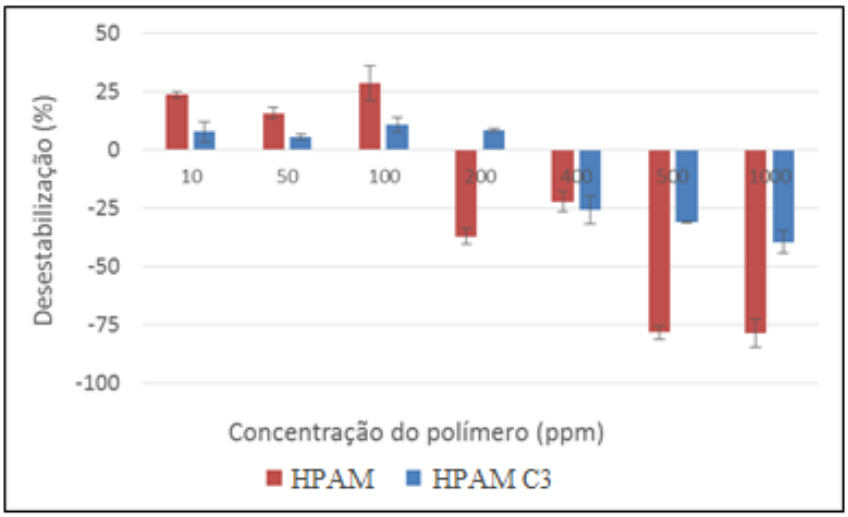


Figura 67. Efeito da HPAM e da HPAM C3 na emulsão óleo em água

É possível observar nas Figuras 66 e 67 que a degradação do polímero modificou a intensidade e/ou a forma de atuação do polímero em relação ao não degradado.

Em altas concentrações, a degradação do polímero teve o efeito esperado, prejudicando menos a ascensão das gotas de óleo. Isto era esperado, pois com a

degradação do polímero há uma redução na viscosidade da emulsão O/A, indicada como um dos fatores que prejudica a floculação.

Observando a Figura 67, em menores concentrações, o polímero degradado teve um efeito mais fraco como floculante que o polímero não degradado. Isto pode ser explicado pela maior facilidade que o polímero de maior massa molar possui de agir pelo mecanismo de formação de pontes, de forma geral. Já o comportamento para a concentração de 200 ppm foi diferente entre o polímero degradado e não degradado para HPAM. Isto pode ser explicado devido à viscosidade: a água salina contendo o polímero degradado, na concentração de 200 ppm, possui uma viscosidade menor do que a água salina contendo 100 ppm de HPAM não degradada, que nesta concentração atuou como floculante.

No entanto, o comportamento observado pelo poli(AM-AMPS) C3 foi o oposto ao do poli(AM-AMPS) em baixas concentrações (50, 100 e 200 ppm) (Figura 66). A degradação diminuiu a massa molar, mas não o suficiente para torná-la menor que 1 milhão e, desta forma, o polímero ainda estaria na faixa em que é possível fazer pontes. Por outro lado, a menor massa molar pode ter dado maior flexibilidade à cadeia polimérica, favorecendo a interação com as gotas de óleo. Neste caso, a viscosidade não é um fator importante já que a viscosidade até 100 ppm praticamente é a mesma entre o poli(AM-AMPS) e o poli(AM-AMPS) C3.

6.4.5. Jar tests com polímeros de EOR e surfactantes

Foi observado que os surfactantes tiveram melhor desempenho como floculantes que as moléculas catiônicas. Por isso, foi iniciado os testes de polímeros de EOR em presença destas moléculas.

Nas Figuras 68 e 69 são mostradas as eficiências dos surfactantes SDBS e DSS em conjunto com 1000 ppm de HPAM degradado ou não, respectivamente. E nas Figuras 70 e 71 são mostrados os efeito na emulsão O/A do SDBS e DSS, em diferentes concentrações, na presença de 1000 ppm de poli(AM-AMPS). As concentrações de DSS escolhidas foram somente 50 e 75 ppm, já que com 25 ppm a emulsão ficou mais estabilizada e com 100 ppm foi menos eficiente que com 75 ppm.

É possível perceber que, independente da concentração do surfactante ou de o polímero estar degradado ou não, as eficiências de separação de óleo da água foram negativas. Porém, o efeito de estabilidade proporcionado pela HPAM é pelo menos 50% maior quando ele não está degradado (Figuras 68 e 69). A diferença de efeito entre o poli(AM-AMPS) sem cisalhamento ou degradado não foi tão pronunciado quanto o apresentado pela HPAM, mas um comportamento similar também foi visto, ou seja, na maioria dos casos a estabilidade da emulsão O/A foi maior na presença do polímero não cisalhado (Figuras 70 e 71). A principal diferença entre a solução polimérica degradada ou não é a viscosidade, que chegou a reduzir cerca de 63% e 39% da viscosidade da solução salina após 15 minutos de cisalhamento para a HPAM e o poli(AM-AMPS), respectivamente (Figura 49).

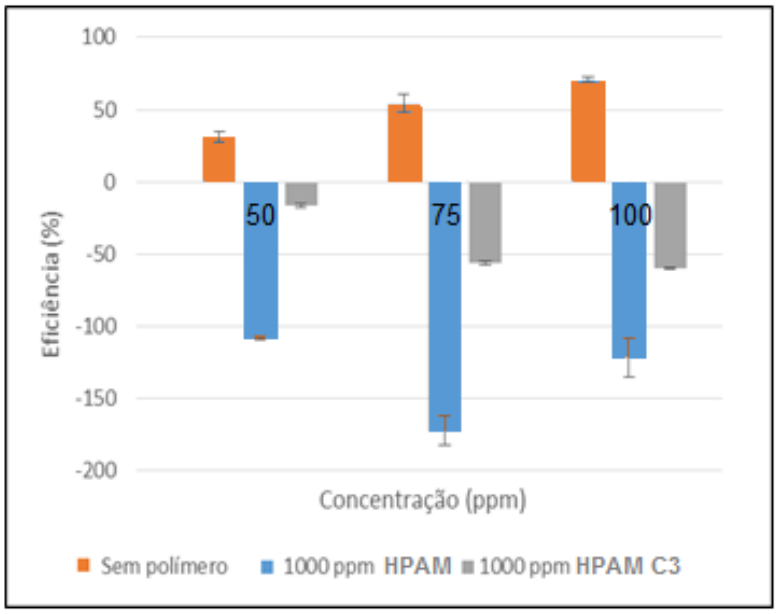


Figura 68. Influência do SDBS em conjunto com 1000 ppm de HPAM degradado ou não

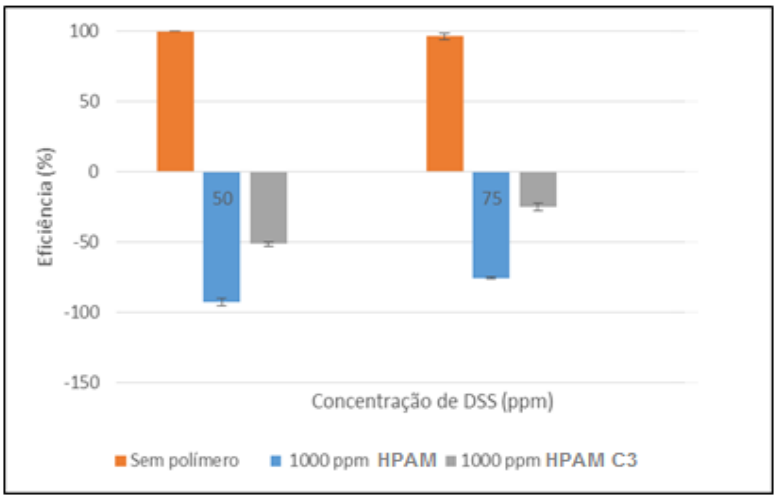


Figura 69. Influência do DSS em conjunto com 1000 ppm de HPAM degradado ou não

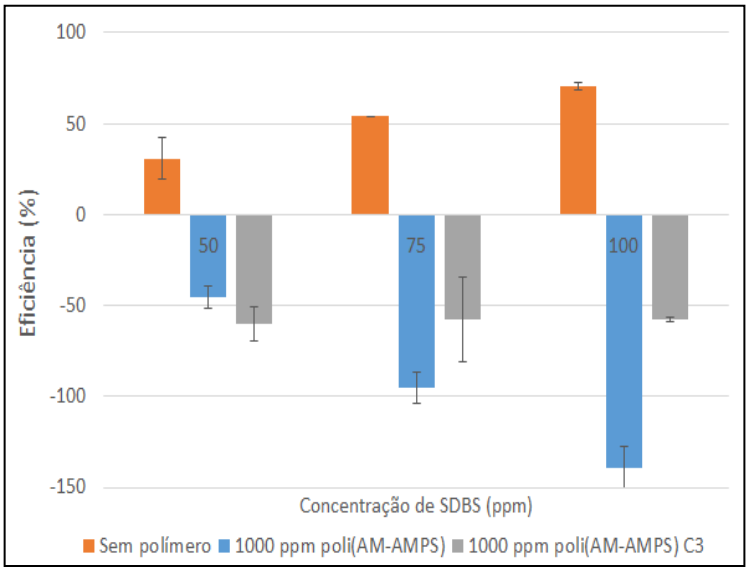


Figura 70. Influência do SDBS em conjunto com 1000 ppm de poli(AM-AMPS) degradado ou não

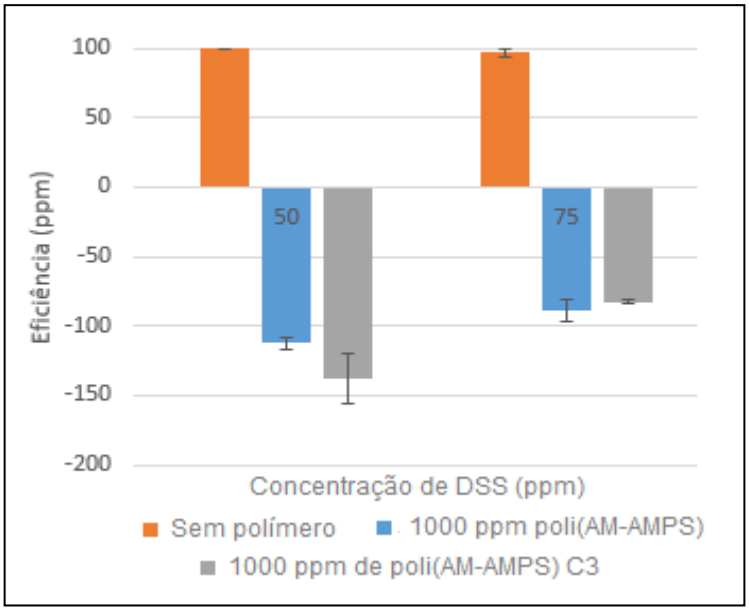


Figura 71. Influência do DSS em conjunto com 1000 ppm de poli(AM-AMPS) degradado ou não

Interações entre polímeros e surfactantes têm sido estudadas há décadas por estarem em formulações de produtos alimentares, farmacêuticos, de tintura e de produtos pessoais (PACIOS, LINDMAN, THURESSON, 2008; PÉRON *et al*., 2007).

Em 1967, Jones estudando as interações entre dodecil sulfato de sódio (SDS) e poli(óxido de etileno) (PEO) determinou duas concentrações críticas. Dai e Tam (2005a) explicaram graficamente este conceito (Figura 72).

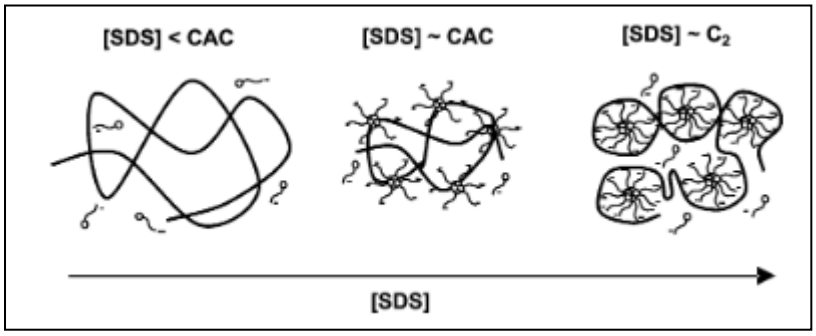


Figura 72. Possível mecanismo de interação entre SDS e PEO em solução aquosa (DAI, TAM, 2005a) – (modificado)

Observando a Figura 72, percebe-se que são 3 casos. O primeiro consiste no caso em que o surfactante está abaixo da concentração de agregação crítica (CAC), assim tanto os surfactantes quanto os polímeros encontram-se livres e isolados. Aumentando-se a concentração do surfactante, este passa a ser adsorvido pelo polímero (após a CAC), caracterizando o 2° caso. A partir da CAC, os surfactantes começam a ocupar os sítios dos polímeros. Aumentando ainda mais a concentração de surfactates, há um rearranjo no complexo surfactante-polímero, até que os sítios de interação se esgotam, chegando a concentração de saturação (C_2), que pode ser estimada pela soma da concentração requerida para alcançar a concentração micelar crítica (CMC) mais a concentração necessária para saturar os sítios dos polímeros. Após a C_2, exitem complexos surfactantes-polímeros e micelas de surfactantes livres (JONES, 1967; DAI, TAM; 2005a).

Silva (2013) e Dai e Tam (2005a) estudaram a interação entre PEO (35.000 g/mol e 200.000 g/mol) com SDS por espalhamento de luz dinâmico. Porém Silva (2013) não conseguiu identificar a C2 para o PEO de 35.000 g/mol e correlacionou este fato com o menor tamanho da cadeia. Assim, o polímero com menor cadeia pode ter um menor rearranjo entre as moléculas, de forma que isso também possa explicar a maior diferença no impacto entre o polímero degradado ou não. Mesmo que o PEO tenha características diferentes da HPAM, é possível que haja um mecanismo similar.

É provável que as gotículas de óleo estejam dentro das micelas de surfactantes, mesmo que eles tenham sido adicionados após a emulsão já estar em contato com o polímero de EOR. Isto porque Péron e colaboradores (2007), ao realizarem análises de Gibbs na interface ar/água, mostraram que os surfactantes retiram praticamente

todo o polímero (independente da massa molar) da interface, mesmo abaixo do CAC. Além disso, a maior força iônica contribui tanto para maior adsorção quanto para deslocamento de polímero da interface (PÉRON *et al*., 2007). Outro estudo que aponta para esta hipótese é o de Nambam e Philip (2012). Através de medidas de potencial zeta, eles confirmaram a preferência dos surfactantes na interface óleo/água em relação ao polímero (NAMBAM, PHILIP, 2012). Talvez por este motivo não se veja precipitados causados pela interação sal-surfactante.

Além disso, Nambam e Philip (2012) propuseram um esquema para demonstrar como os surfactantes com os polímeros poderiam atuar em conjunto com gotas de óleo na água (Figura 73).

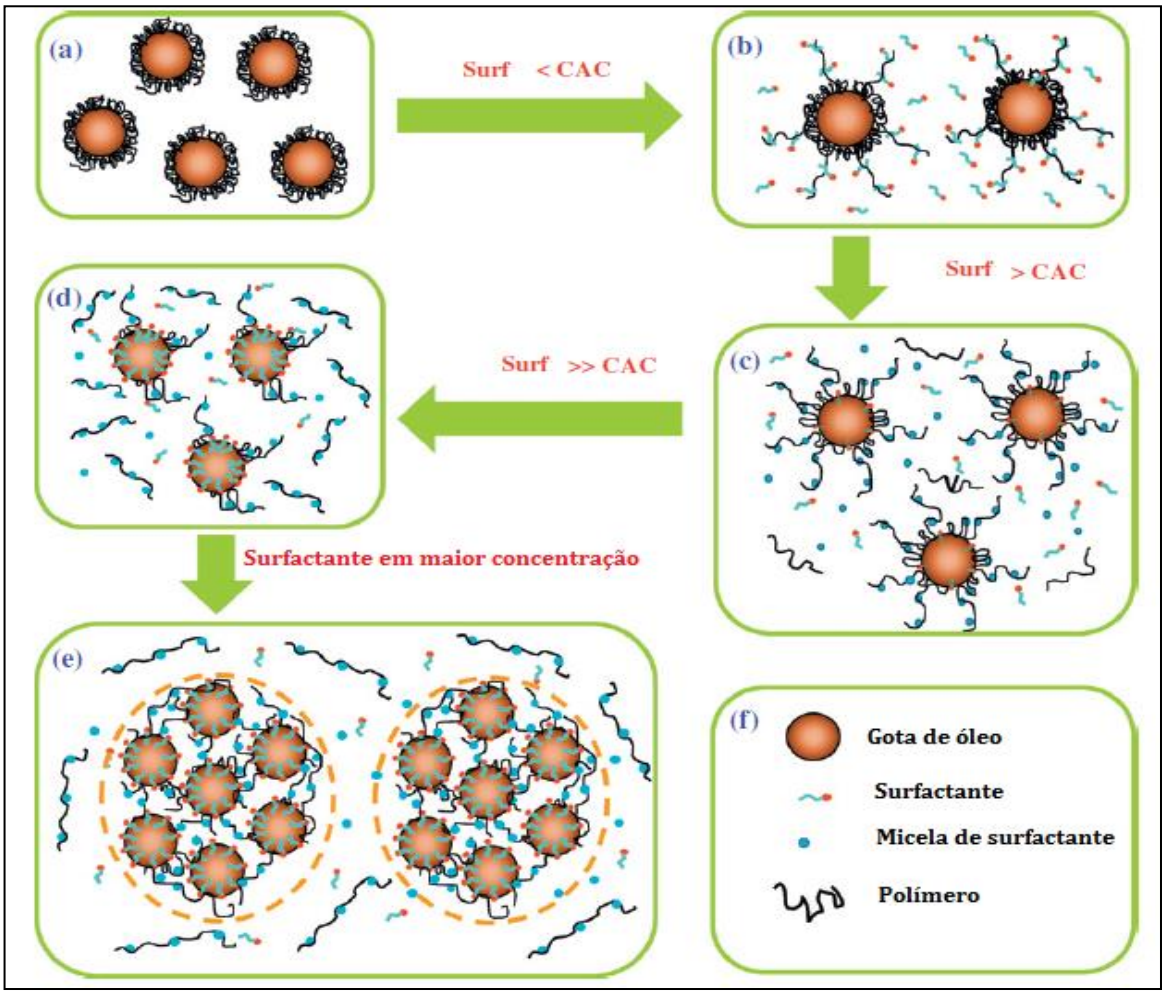


Figura 73. Representação esquemática do complexo formado entre polímeros e surfactantes na presença de emulsão: (a) polímeros cobrindo as gotas de óleo, (b) concentração de surfactante abaixo da CAC começa a alongar as cadeias dos polímeros devido a interação, (c) concentração de surfactante maior que a CAC, as micelas formam complexos com os polímeros, enquanto os surfactantes livres interagem com as gotas de óleo, (d) aumentando mais a concentração de surfactantes, esses adsorvem preferencialmente na interface das gotas de óleo, deslocando os polímeros, (e) em alta concentração de surfactante, o complexo surfactante-polímero captura muitas gotas de óleo formando grandes flocos (NAMBAM, PHILIP, 2012)

Diferente do que estes autores previram, o sistema polímero - surfactante estudado nesta Tese não causou a floculação. Isto pode ter ocorrido devido à viscosidade do sistema em presena do polímero de EOR estar dificultando a floculação, já que a HPAM tem massa molar (18.000.000 g/mol) muito maior do que o polímero estudado pelos autores (40.000 a 155.000 g/mol). A maior massa molar também deve requisitar mais surfactante para atingir a CAC, não sendo 100 ppm suficientes para ultrapassar este limite ou alcançar uma concentração consideravelmente maior que CAC para formar os complexos. Neste último caso, não é aconselhável o aumento da concentração do surfactante, uma vez que isto proporciona a formação de espuma que dificulta a extração do óleo da água.

Devido às diferenças nas estruturas poliméricas, o modelo de Nambam e Philip (2012) (Figura 73) não se adequam ao estudado nesta Tese. Por isto, um diferente modelo de atuação é proposto conforme mostrado na Figura 74.

Em baixa concentração de polímero de EOR, este atua como um fraco floculante via mecanismo por formação de pontes (Figura 74a). Porém, em altas concentrações (maior que 100 ppm) este efeito não é mais observado, ao contrário, observa-se uma maior estabilidade da emulsão. Neste caso, existe uma maior concentração de polímeros que, além de aumentar a viscosidade do meio, forma uma rede de polímeros em solução. Nesta rede de polímeros devem constar gotas de óleo floculadas (com polímero adsorvido em toda superfície), gotas adsorvidas ao polímero, porém não tendo sua superfície totalmente ocupada e ainda gotas que ainda se encontram livres na solução (Figura 74b). Adicionando surfactante iônico no meio, estes tendem a ocupar a superfície livre das gotas de óleo (Figura 74c). Mesmo interagindo com as gotas de óleo, os surfactantes ainda podem interagir com os polímeros. Adicionando ainda mais surfactantes, estes então começam a migrar para superfícies de gotas de óleo (Figura 74d) já ocupadas, deslocando os polímeros da interface como sugerido por Péron e colaboradores (2007). Porém, como ainda há interação surfactante-polímero, as gotas de óleo continuam presas nesta rede polimérica (estando estabilizadas).

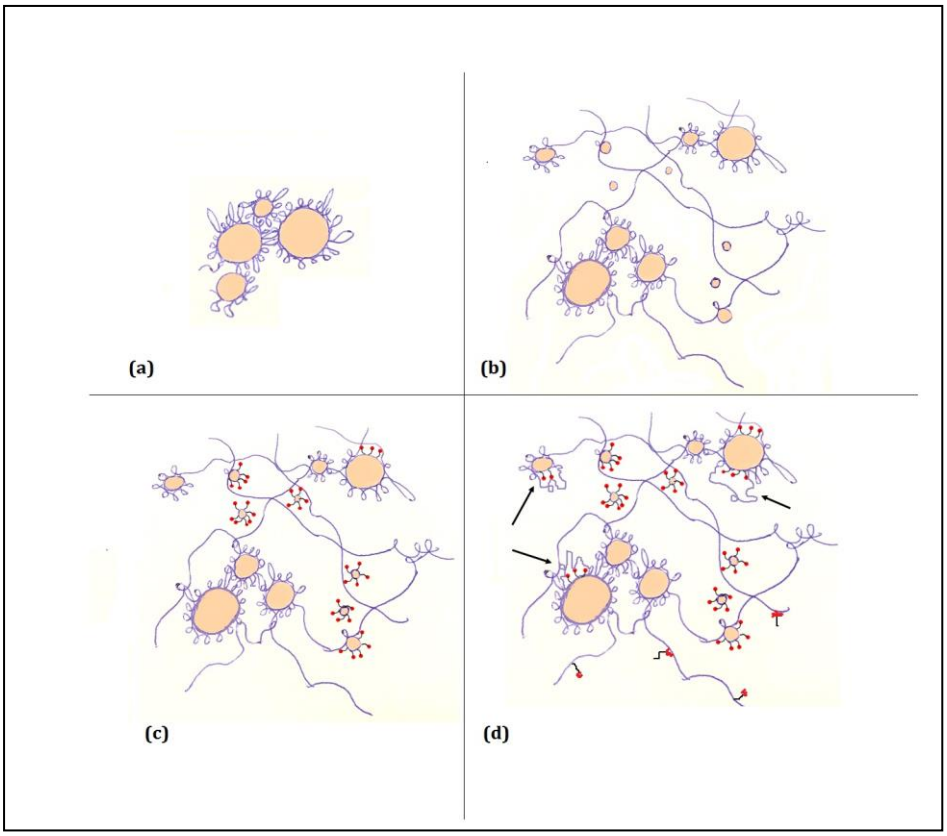


Figura 74. Esquema de interação óleo-polímero-surfactante: (a) emulsão com baixa concentração de HPAM; (b) emulsão com alta concentração de HPAM; (c) Emulsão com alta concentração de HPAM e baixa concentração de surfactante; (d) Emulsão com alta concentração de HPAM e mais alta concentração de surfactante

6.4.6. Jar tests com polímeros de EOR, floculantes e surfactantes

Para realizar o teste de polímeros de EOR com os floculantes catiônicos selecionamos os 3 PDADMAC e o TMOA, pois foram os que deram melhores resultados com SDBS e DSS, respectivamente.

Apesar de não terem tido bom desempenho na emulsão O/A, os floculantes poderiam atuar de forma mais eficientemente com os polímeros de EOR por um efeito sinérgico, como observado. Outra possibilidade seria não ter qualquer efeito como observado para os surfactantes aniônicos, ou ainda causar a precipitação do polímero de EOR, gerando borras, principalmente na haste da pá do equipamento de Jar test, como mostra a Figura 75.

As Figuras 76 e 77 mostram os resultados de eficiência dos floculantes catiônicos em presença de 1000 ppm de poli(AM-AMPS) antes e após a degradação sofrida por suas cadeias (C3), respectivamente.

Figura 75. Borra agarrada a haste de agitação do equipamento de *Jar test*

Na Figura 76 é possível observar que o TMOA e o PDADMAC, com massa molar entre 400.00-500.000, apresentaram eficiências negativas em todas as concentrações avaliadas. Já os polímeros PDADMAC, com massas molares menor que 100.000 e entre 200.000 e 350.000, apresentaram eficiências positivas nas concentraçõesde 15 e 100 ppm. Ainda, não foi observado formação de borra em nenhum dos testes realizados. Pelos resultados dos testes é possível indicar que o PDADMAC, em determinadas concentrações e faixas de massas molares, pode atuar de forma sinérgica com o polímero de EOR, aumentando a eficiência de remoção de óleo, comparando com a eficiência dessas moléculas isoladamente.

Ao contrário do esperado, com excessão do PDADMAC com massa molar entre 200.000 e 350.000 na concentração de 100 ppm, todos outros sistemas apresentam eficiência negativa com poli(AM-AMPS) degradado (Figura 77). Porém, a diminuição da viscosidade, favoreceu o sistema com TMOA, que apresentou eficiências menos negativas. Já para os polímeros à base de PDADMAC este fator não foi suficiente para melhorar a eficiência na floculação das gotas de óleo dispersas. Provavelmente, a diminuição das cadeias do polímero aniônico causou uma diminuição da eficiência na formação de flocos. Para os PDADMACs de menores massas molares é possível verificar uma tendência de melhora na eficiência com o aumento da concentração, porém com o aumento da concentração de PDADMAC,

ao realizar a agitação para extração de óleo, forma-se uma espuma que dificulta ou inviabiliza a extração de óleo.

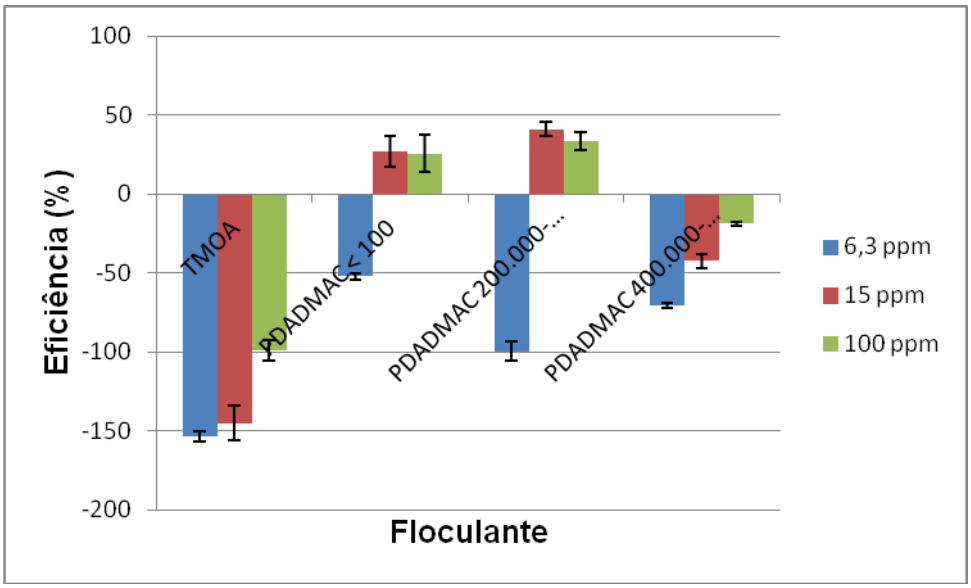


Figura 76. Eficiência de diferentes floculantes na emulsão O/A na presença de 1000 ppm de poli(AM-AMPS)

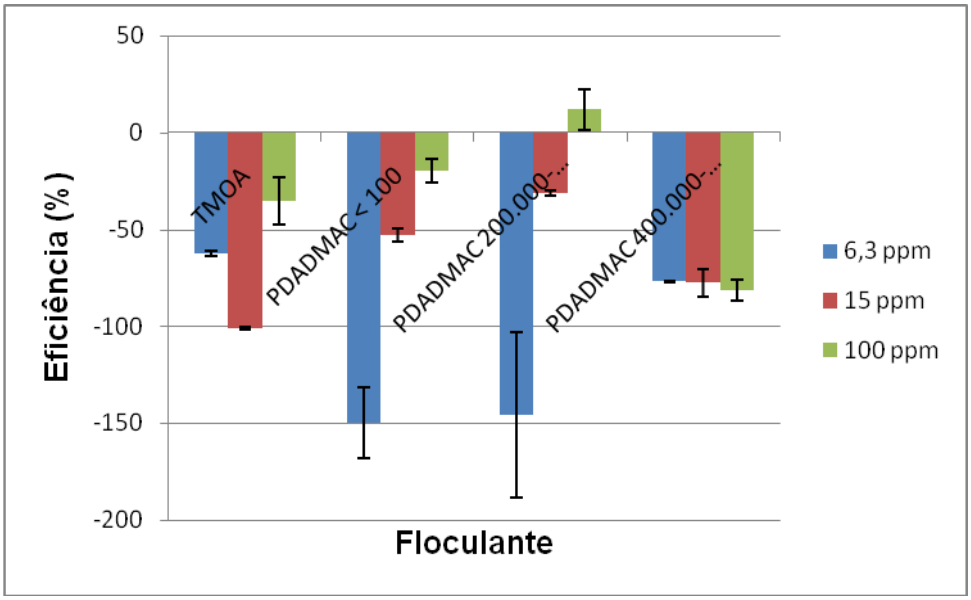


Figura 77. Eficiência de diferentes floculantes na emulsão O/A na presença de 1000 ppm de poli(AM-AMPS) degradado

Os resultados dos testes com 6,5 ppm de PDADMAC com 50 ppm de SDBS e 1000 ppm de poli(AM-AMPS) degradado ou não encontram-se mostrados na Figura 78. É possível perceber que para o polímero não degradado, a adição do surfactante

praticamente não afetou os resultados. Porém, para o polímero degradado, a adição de SDBS tornou a eficiência menos negativa. Mais uma vez mostrando que as interações entre as partículas com o polímero degradado ou não são diferentes. É provável que, estando os polímeros degradados, as interações com os surfactantes aniônicos e gotículas de óleo antes da adição dos floculantes catiônicos sejam menos efetiva, deixando livres mais gotículas de óleo para formação de flocos.

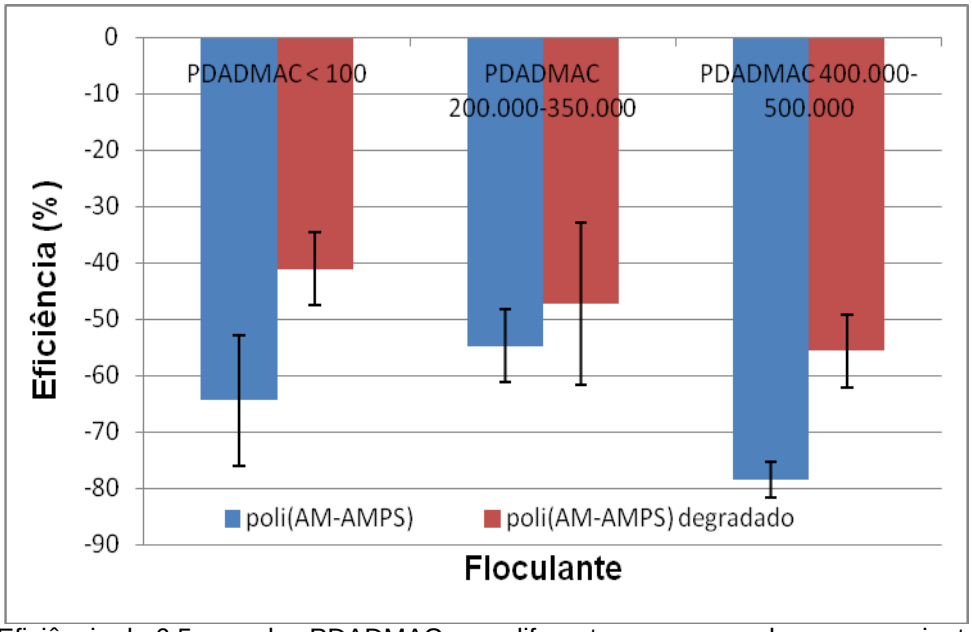


Figura 78. Eficiência de 6,5 ppm dos PDADMAC com diferentes massas molares em conjunto com 50 ppm de SDBS na emulsão em presença de 1000 ppm de poli(AM-AMPS) degradado ou não

Os resultados dos testes com 6,5 ppm de TMOA com 75 ppm de DSS e 1000 ppm de poli(AM-AMPS) degradado ou não encontram-se mostrados na Figura 79. A adição de 1000 ppm de polímero de EOR tornou a eficiência de 100% do sistema de 6,5 ppm de TMOA com 75 ppm de DSS em negativa. É possível perceber, ao contrário do que inicialmente esperava-se, que o poli(AM-AMPS) degradado tornou a eficiência mais negativa do que o polímero antes da degradação sofrida. Como comentado anteriormente, é possível que algumas moléculas de poli(AM-AMPS) estejam interagindo para formar flocos maiores, enquanto que com o degradado isto não ocorre. Ou apenas ficam retidas mais gotas de óleo no sistema com o poli(AM-AMPS) sem cisalhar após a extração. Apesar de ter uma eficiência negativa, é possível ver claramente na Figura 80 que há a formação de flocos, mas nem todos conseguem emergir.

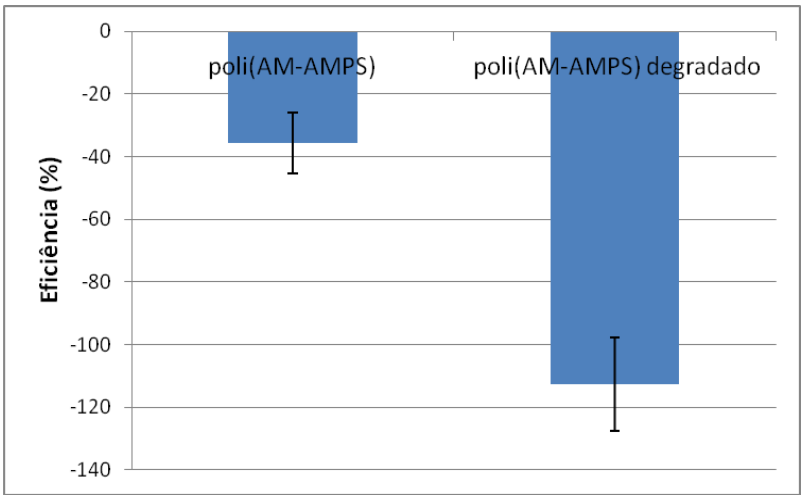


Figura 79. Eficiência de 6,5 ppm de TMOA em conjunto com 75 ppm de DSS na emulsão em presença de 1000 ppm de poli(AM-AMPS) degradado ou não

Figura 80. Foto da jarra com 6,3 ppm de TMOA em conjunto com 75 ppm de DSS na emulsão em presença de 1000 ppm de poli(AM-AMPS)

6.5. JAR TESTS COM AR DISSOLVIDO

Para verificar se a adição de uma corrente com ar dissolvido pode promover a ascensão dos flocos formados de alguns sistemas realizados em Jar test, foram feitos testes com um sistema previamente desenvolvido com a adição de água com ar dissolvido (SANTOS, 2016).

Em um sistema com água e ar, à medida que a pressão aumenta formam-se bolhas espontaneamente para minimizar a mudança de energia livre (EDZWALD, 1995). O tamanho do núcleo da bolha é proporcional à tensão superficial e a mudança de pressão (EDZWALD, 1995). Pode ser visto na Figura B6 que o tamanho do núcleo

não varia muito após 5 bar, o que leva a alguns autores sugerirem que a pressão ideal está entre 4 a 6 bar (EDZWALD, 1995, EDZWALD,2010).

Santos (2016) realizou diversos testes para averiguar a quantidade de ar dissolvido em diferentes pressões e vazões. Na vazão de 3 L/min foram incorporados 164 e 82 mL de ar/ L de água nas pressões de 120 e 60 psi, respectivamente. O que o levou a escolher a pressão de 120 psi para realizar os Jar tests de seu trabalho.

Baseado nos resultados de Santos (2016) e na consideração que é recomendado uma pressão de 40 a 60 psi para sistemas de flotação com ar dissolvido (WANG *et al*., 2010), foram feitos testes com 120 e 60 psi. A Figura 81 mostra os resultados de dois sistemas que apresentaram eficiências maiores que 60%, porém menores que 100%, pois caso houvesse repetição do resultado (100%), não seria possível indicar se houve melhora no tratamento da água oleosa.

É possível notar na Figura 81 que independente da pressão, a eficiência diminui, tornando-se inclusive negativa no caso do sistema com 50 ppm de SDBS e 6,5 ppm de PDADMAC com massa molar entre 400.000 e 500.000 g/mol. Porém, as eficiências foram menores com pressão de 120 psi, provavelmente devido ao maior turbilhonamento gerado no meio, que causa maior quebra dos flocos, motivo pelo qual as eficiências foram piores.

Para avaliar se os flocos com SDBS são tão afetados quanto os formados com DSS, também foi realizado o teste com 100 ppm de DSS e água pressurizada a 60 psi, que causa menor turbilhonamento. A Figura 82 mostra que a eficiência de floculação continua maior quando utilizando DSS, porém a eficiência com DSS é mais prejudicada com a turbulência do que a eficiência com SDBS em relação aos Jar tests. Isto pode indicar que os flocos gerados com DSS são mais frágeis do que os formados com SDBS.

Apesar dos resultados preliminares, foi testado, utilizando a pressão de 60 psi, o sistema com 75 ppm de DSS com 6,5 de TMOA em presença de 1000 ppm de poli(AM-AMPS). Este sistema foi escolhido, pois foi possível notar, apesar de não ter boa eficiência, que foram gerados flocos (Figura 80) e em presença de polímero de EOR, o meio possui maior viscosidade o que deve reduzir o turbilhonamento e a princípio quebraria menos os flocos. No entanto, não foi o que ocorreu (Figura 83). Após a injeção da água pressurizada, os flocos foram quebrados, e os pedaços

foram novamente dispersos no meio, tendo o sistema uma média de eficiência negativa de -58,5% (±0,2%). Assim, conclui-se que este sistema de flotação não foi adequado para estes flocos. Talvez um sistema com que cause um fluxo unidirecional possa ser mais eficiente.

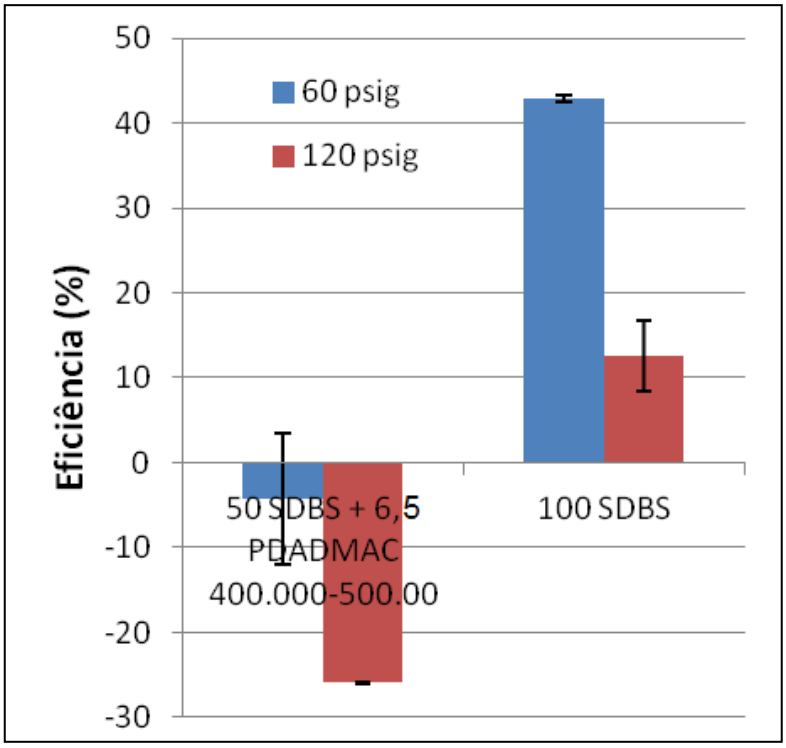


Figura 81. Comparação dos Jar tests com ar dissolvido em diferentes pressões (60 e 120 psi)

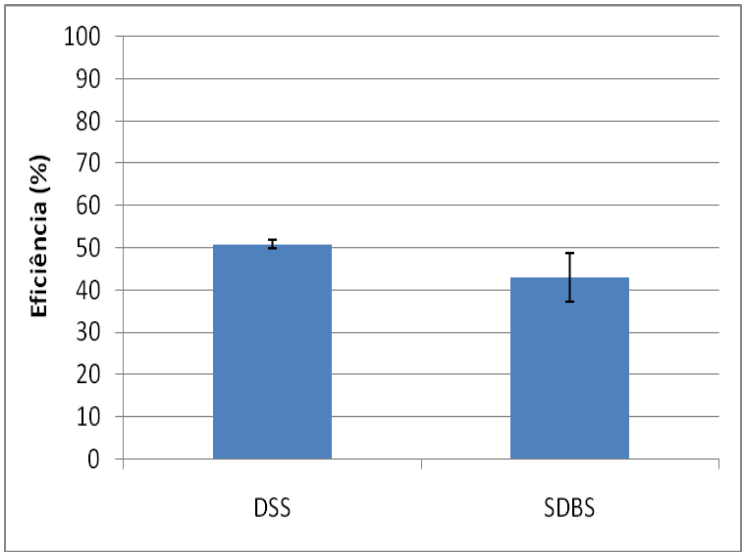


Figura 82. Eficiência de 100 ppm de DSS e SDBS nos Jar tests com adição de água pressurizada a 60 psi

Figura 83. Foto das jarras com 6,5 ppm de TMOA em conjunto com 75 ppm de DSS na emulsão em presença de 1000 ppm de poli(AM-AMPS) após inserir a água pressurizada (A) e antes (B)

6.6. TESTES DE COMPATIBILIDADE

6.6.1. Testes de compatibilidade por turbidimetria

Para realizar os testes de compatibilidade foi utilizado um turbidímetro. A turbedimetria é uma técnica bastante utilizada para análise de compatibilidade de susbtâncias, inclusive na área farmacêutica (GHAZI, HAMADA, NICOLAU, 2016), que exige bastante acurácia.

Nesta Tese, esta técnica foi utilizada para realizar testes de compatibilidade dos componentes utilizados em água salina (a mesma dos Jar tests e testes de flotação) e em água desmineralizada para comparação. Os resultados dos floculantes catiônicos encontram-se mostrados na Figura 84. É possível perceber que a inclinação dos pontos mudou para todos os floculantes avaliados. Porém, isto não está relacionado com a concentração micelar crítica dos componentes, pois o BDFA e o TMOA possuem CMC maior que 700 ppm (ZIELIŃSKI *et al*., 1989; KHATUA, GUPTA, DEY, 2006). Esta mudança de inclinação pode estar relacionada a uma maior interação entre as partículas com o aumento da concentração.

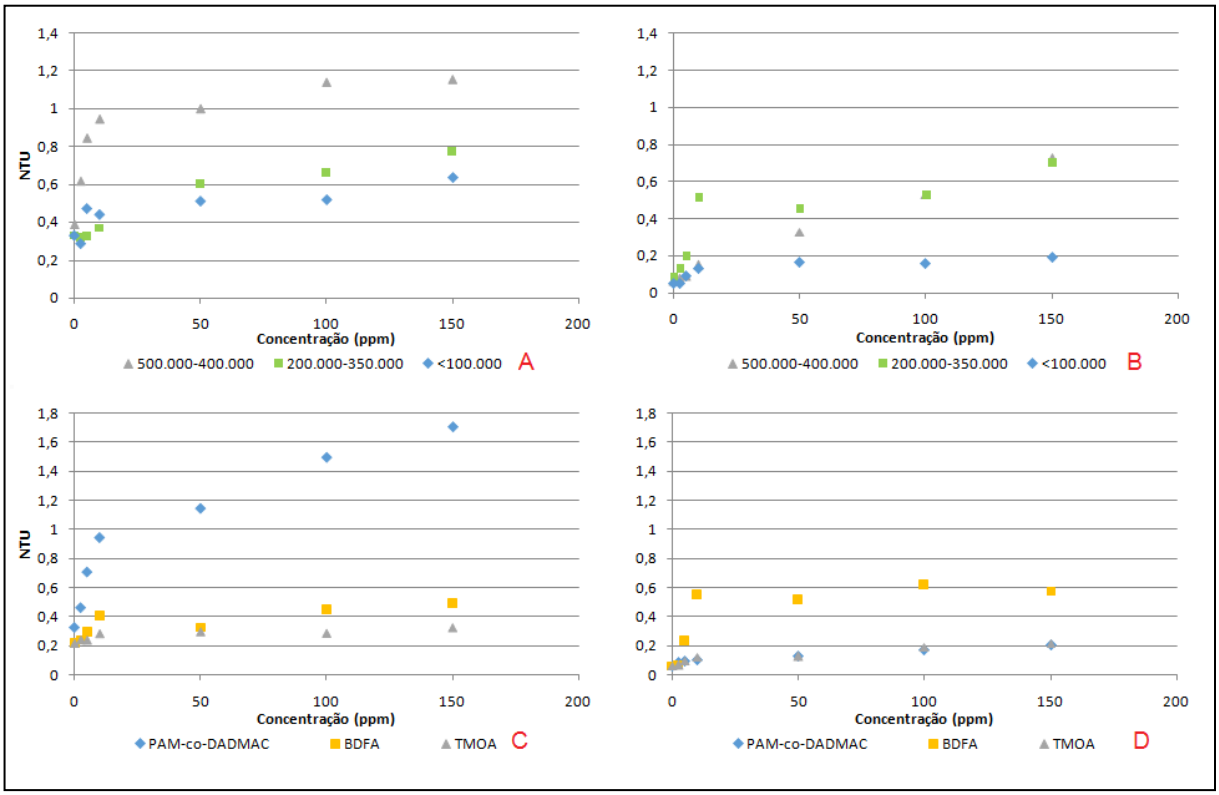


Figura 84. Turbidimetria dos floculantes catiônicos em água salina (A e C) e em água desmineralizada (B e D)

Comparando a turbidez entre as águas (Figura 84), percebe-se que a água salina possui valor mais alto que a água desmineralizada, ou seja, os sais já são capazes de aumentar a turbidez. Então, para comparar os resultados dos produtos entre água salina e água desmineralizada é levado em consideração a diferença entre o valor de turbidez do meio com e sem o floculante. Desta forma é notório perceber que os polímeros foram muito mais afetados pela salinidade do que o BDFA e TMOA, que praticamente não foram afetados. Provavelmente, os polímeros foram mais afetados devido à blindagem de suas cargas pelos íons cloreto, assim os raios de giro dos polímeros se modificam, afetando a turbidez. A massa molar também parece ser um fator importante na interação com os sais, uma vez que o polímero mais afetado foi o PAM-co-DADMAC seguido do PDADMAC de maior massa molar.

A Figura 85 apresenta os resultados dos surfactantes aniônicos e da HPAM em água desmineralizada. Apesar de não ter sido avaliado a turbidimetria da HPAM e do poli(AMPS) em água salina, não foi vericado visualmente qualquer precipitação até 2000 ppm de polímero utilizando a metodologia de solubilização desta Tese.

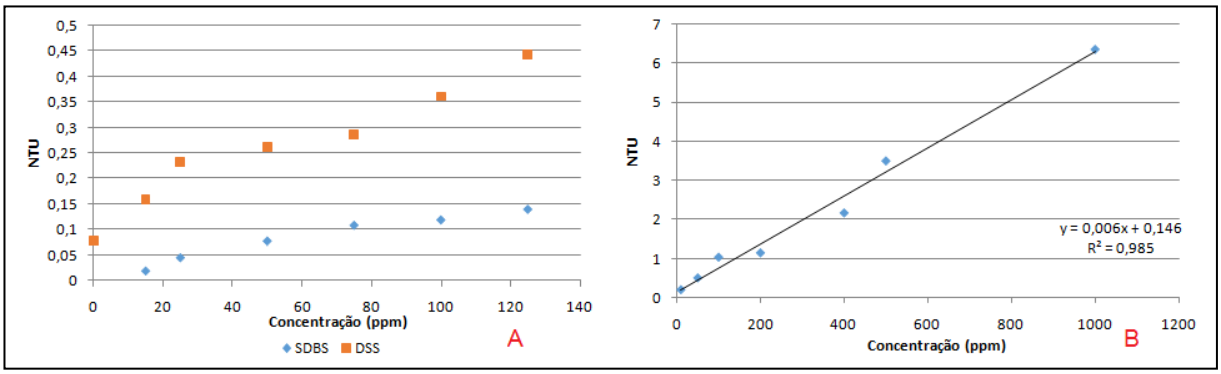


Figura 85. Turbidimetria dos surfactantes aniônicos (A) e da HPAM (B) em água desmineralizada

Os resultados dos surfactantes aniônicos em água salina não foram apresentados porque, mesmo com a adição de 1 ppm, houve precipitação de sólidos brancos, indicando a incompatibilidade. Porém, não foi observada nenhuma formação de sólidos durantes os Jar tests com os surfactantes aniônicos. Talvez, porque os cátions divalentes já estivessem na interface óleo-água, solvatando as cargas aniônicas. Já em água desmineralizada, a maior turbidez do DSS em relação ao SDBS pode estar relacionada com sua maior massa molar.

Já em relação a HPAM é possível perceber que também existe uma variação na inclinação, como para todas as susbstâncias avaliadas, porém existe uma boa linearidade entre a turbidez e a concentração, sendo a turbidez semelhante a dos polímeros catiônicos de maior massa molar, nas mesmas concentrações.

Para evitar a interferência da influência dos sais, as análises de compatibilidade entre as substâncias foram feitas em água desmineralizada. A Figura 86 mostra os resultados dos PDADMAC com diferentes massas molares em presença de 50 ppm dos surfactantes aniônicos. Nota-se inicialmente que a Turbidez está muito maior do que a turbidez dos componentes avaliados isoladamente (Figuras 84 e 85), isto porque houve grande aumento da turbidez, perceptível visualmente (Figura 87), indicando a formação de complexos de maiores tamanhos. Também é possível reparar que a turbidez do PDADMAC com massa molar menor que 100.000 com SDBS é bem maior do que com DSS, provavelmente porque as estruturas formadas são diferentes.

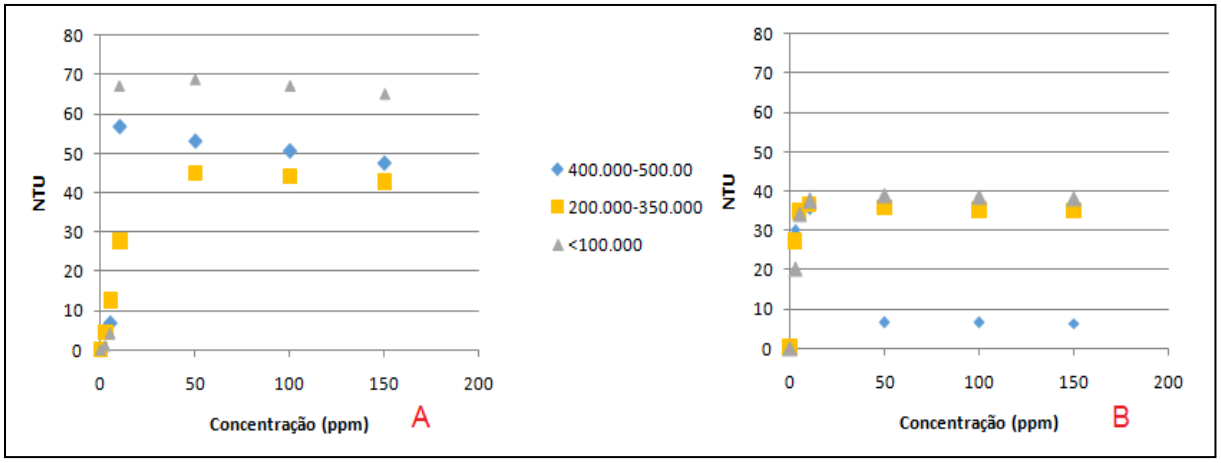


Figura 86. Turbidimetria do PDADMAC com diferentes massas molares com 50 ppm de SDBS (A) e DSS (B)

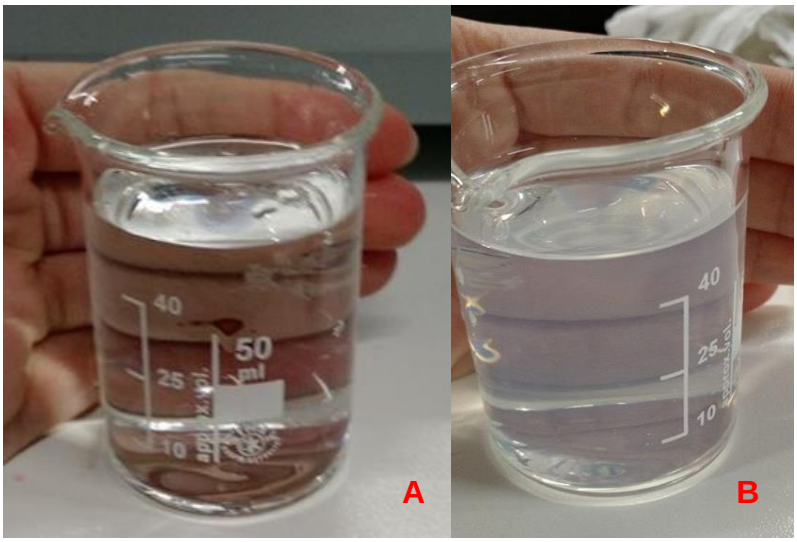


Figura 87. Bécher com solução sem modificação de cor (A) e com modificação de turbidez (B)

É importante ressaltar que além da mudança de turbidez, foi observada precipitação a olho nú no sistema com PDADMAC de massa molar entre 500.000-400.000 e entre 200.000 e 350.000 com SDBS e apenas no sistema com PDADMAC de massa molar entre 500.000-400.000 com DSS. É possível que a precipitação retire do sistema de solução os complexos que causem a mudança de cor do meio e por isso o sistema de PDADMAC de menor massa molar com SDBS tenha maior turbidez do que em relação aos outros PDADMACs. Estas diferenças observadas pela turbidimetria indicam que há diferenças nas estruturas formadas entre os PDADMACS e os diferentes surfactantes aniônicos, o que deve impactar na eficiência de separação óleo-água, como foi observado nas Figuras 57, 58 e 59.

A Figura 88 mostra os resultados de compatibilidade entre os surfactantes aniônicos e o restante dos floculantes catiônicos. O BDFA que também apresentou formação de precipitados a olho nu e possui a mesma ordem de grandeza de turbidez que os PDADMACs com os surfactantes aniônicos. É possível que essa grande variação da turbidez (que causa uma mudança de cor) observada com os PDADMACs e BDFA seja promovida por minúsculos precipitados que ao serem dispersos pela agitação ficam impercepitíveis a visão. Também houve precipitação no sistema de surfactante aniônico com o PAM-co-DADMAC, porém não foi acompanhado de mudança de cor do meio, indicando uma diferente interação deles em comparação com os PDADMACs, provavelmente devido a parte de acrilamida. Já com o TMOA não foi observada precipitação, nem mudança de cor do meio; a estrutura formada entre este floculante e os surfactantes aniônicos deve ser diferenciada dentre as demais, o que pode explicar a maior eficiência do DSS com o TMOA.

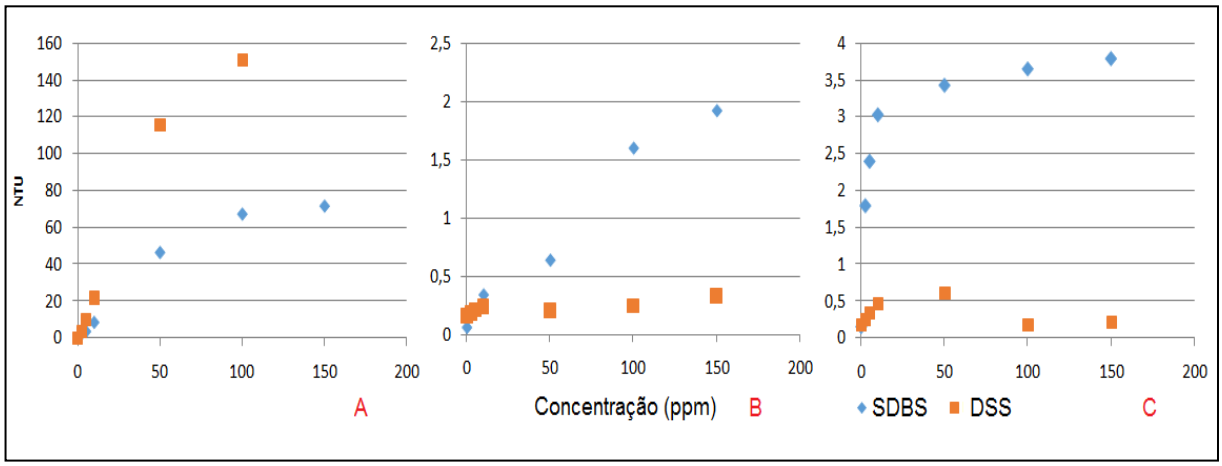


Figura 88. Turbidimetria de 50 ppm de surfactantes aniônicos com BDFA (A), TMOA (B) e PAM-co-DADMAC (C)

Na Figura 89 encontram-se os resultados de compatibilidade entre 100 ppm de HPAM com os floculantes e surfactantes. Nestes sistemas só não houve precipitação por observação visual com os surfactantes aniônicos e com o PAM-co-DADMAC, que possui parte de sua estrutura sem cargas catiônicas. Mesmo com precipitados, também houve mudança de coloração do meio nos sistemas com PDADMAC e BDFA, da mesma forma que ocorreu nos sistemas destes floculantes com os tensoativos aniônicos. Porém, o PAM-co-DADMAC obteve uma maior turbidez do que com os tensoativos aniônicos, indicando a formação de complexos maiores. E um comportamento peculiar foi observado no sistema com 100 ppm de

HPAM e BDFA. Com a adição de 2,5 ppm de BDFA ocorreu a precipitação observada visualmente, depois de adicionar mais floculante, aos 15 ppm de Fcat houve a mudança de coloração do meio, também caracterizado pelo maior aumento na turbidez, porém ainda com os precipitados no meio. Na maior concentração de BDFA, 150 ppm, não era mais possível enxergar precipitados no meio. Este comportamento de precipitação e ressolubilização entre polímero aniônico e tensoativo catiônico já foi observado anteriormente por Dai e Tam (2005b). E eles propuseram que, em baixas concentrações, há a precipitação devido às interações eletrostáticas, mas o aumento da concentração do tensoativo catiônico colabora para as interações hidrofóbicas entre os aditivos, o que leva a ressolubilização do polímero (Figura 90).

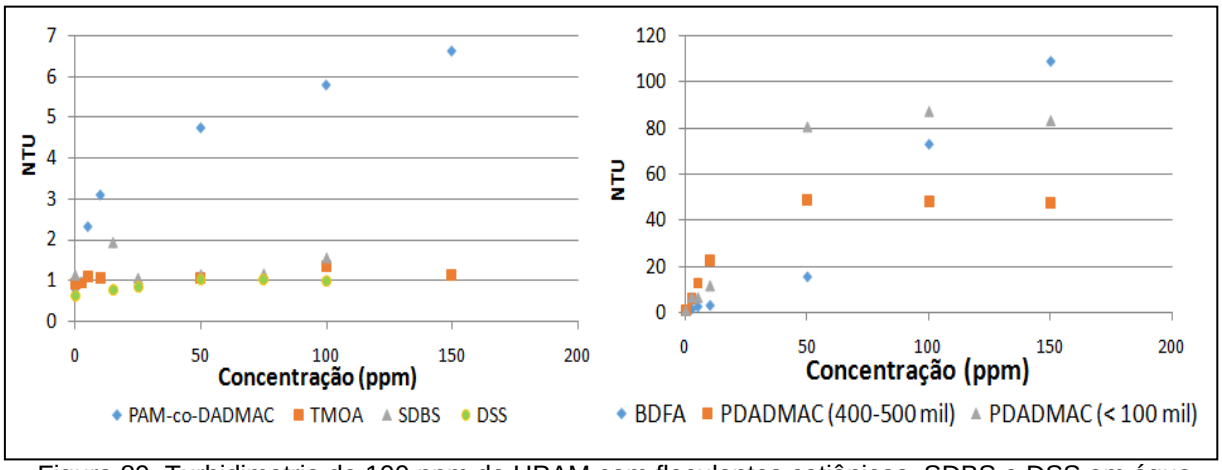


Figura 89. Turbidimetria de 100 ppm de HPAM com floculantes catiônicos, SDBS e DSS em água desmineralizada

Por fim, apenas para avaliar se há diferença no tamanho ou forma dos agregados, avaliados indiretamente pela turbidez, foram escolhidos 3 sistemas para avaliação do polímero de EOR (HPAM), do surfactante aniônico (SDBS) e do floculante catiônico (BDFA e PDADMAC com a maior e menor faixa de massa molar) em conjunto. A partir dos resultados mostrados na Figura 91 é possível afirmar que o sistema mais complexo causou um aumento da turbidez, talvez proporcionado pela maior quantidade de precipitados. E para os polímeros PDADMAC é possível observar que há um máximo na turbidez, onde a partir deste ponto há um decréscimo da turbidez, proporcionado pelo aumento da precipitação ou por um rearranjo das moléculas.

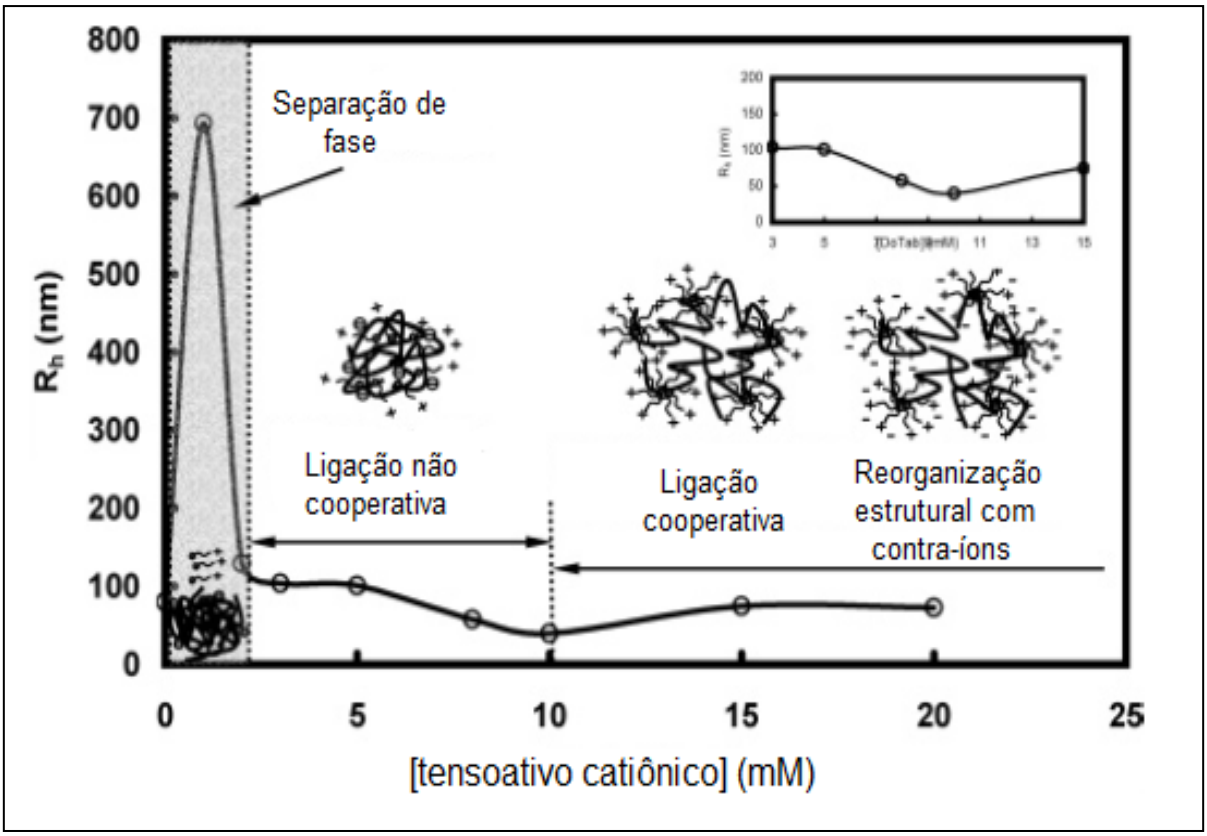


Figura 90. Relação entre raio hidrodinâmico e concentração de tensoativo catiônico com 0,1% p/V de polímero aniônico (DAÍ, TAM, 2005b)

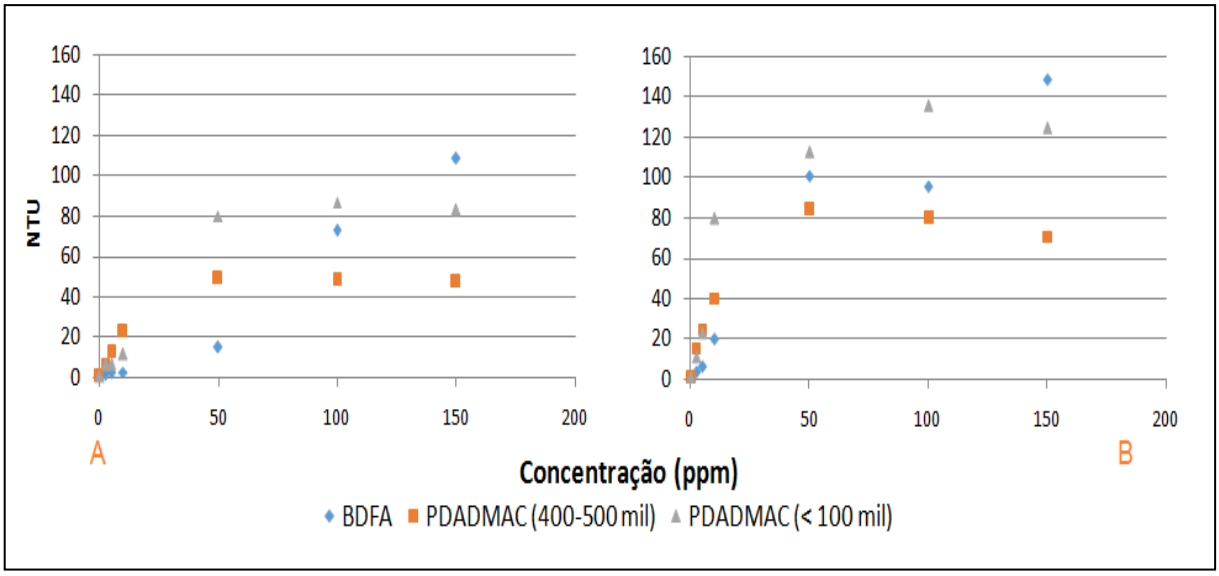


Figura 91. Turbedimetria de 100 ppm de HPAM com floculantes catiônicos na ausência (A) e na presença de 50 ppm de SDBS

6.6.2. Testes de compatibilidade por potencial zeta

O potencial zeta é um parâmetro que está intimamente relacionado com a estabilidade das emulsões. Em geral, quando as partículas de uma emulsão possuem potencial zeta igual a zero, elas tendem a se agregar, pois não existe qualquer carga que exerça repulsão entre elas.

Este estudo de potencial zeta é apenas comparativo, para avaliar quais são os floculantes e surfactantes na presença ou ausência de poli(AM-AMPS) que modificam mais eficazmente o potencial zeta, pois esses testes são feitos em água deionizada e sem a presença das gotículas de óleo. A ausência do sal foi necessária, pois ele impedia a leitura do equipamento e a ausência das gotículas de petróleo é devido à impossibilidade de efetuar uma boa limpeza das células sem estragá-las, uma vez que para retirar o petróleo é necessário um solvente orgânico e isto danifica as células de plástico. É importante saber que devesse ter certa cautela ao dizer “potencial zeta do polímero”, já que a definição de potencial zeta é a diferença de potencial elétrico liquido entre a superfície da partícula dispersa e o meio (DYBAISKI, 1976) e o polímero não possui a superfície definida. Porém, muitos pesquisadores utilizam este termo (potencial zeta) para o fenômeno de mobilidade do polímero no meio, quando se aplica um campo elétrico.

Neste estudo foram excluídas as análises cujo programa apontou qualquer tipo de erro, como aparecimento de bolhas, baixa ou alta concentração, alta dispersão etc. Isto incluiu todas as análises com produtos avaliados isoladamente nas concentrações testadas (até 150 ppm).

Na Figura 92 são mostrados os resultados de potencial zeta dos PDADMACs em diferentes concentrações, com 50 ppm de DSS. É possível reparar que com apenas 2,5 ppm, a maioria das partículas encontram-se com potencial zeta igual a zero, independente da massa molar, indicando que é possível que quantidades até menores que esta possam ter melhor eficiência de separação óleo/água em conjunto com DSS.

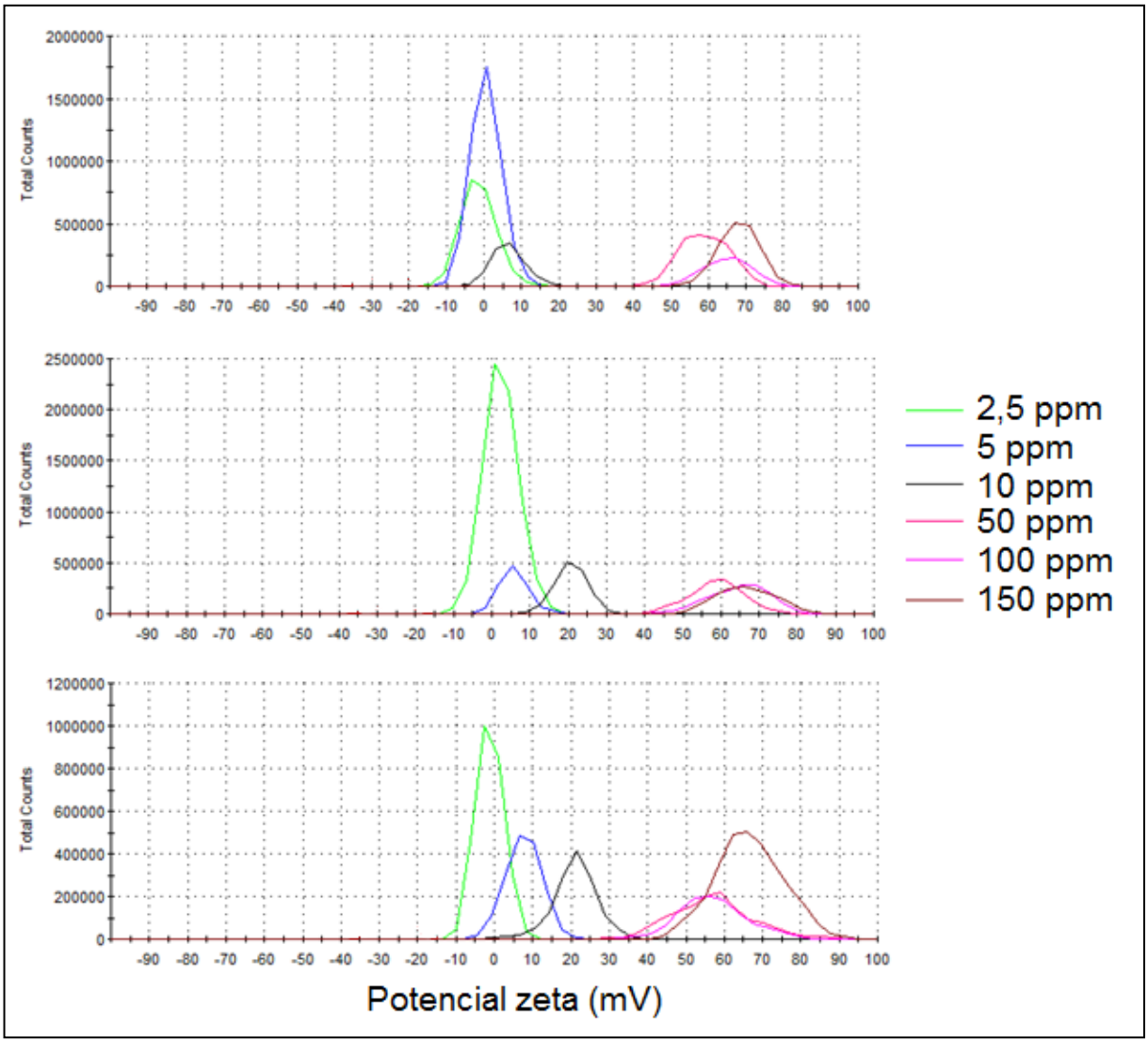


Figura 92. Potencial zeta de 50 ppm de DSS com diferentes concentrações de PDADMAC com massa molar menor que 100.000 (superior), entre 200.000 e 350.000 (meio) e entre 400.000 e 500.000 (inferior)

A progressão para um potencial zeta mais positivo mostrou-se dependente da massa molar. Quanto maior a massa molar, mais cargas na cadeia e menor quantidade de polímero foi necessária para o distanciamento do pontencial zeta próximo de zero. Como as massas molares desses polímeros são menores que um milhão, o mecanismo principal deve ser o por neutralização de cargas, e como é possível reparar, tanto pelos Jar tests (Figura 59Figura 59), como pelos testes com potencial zeta, pequenas variações nesse parâmetro poderiam afetar o desempenho.

A Figura 93 mostra os resultados de 50 ppm de DSS com os outros floculantes catiônicos. É possível perceber que essas três moléculas (BDFA, TMOA e PAM-co-DADMAC) possuem comportamentos diferentes que os dos PDADMACs. O BDFA

em baixas concentrações não modifica o potencial zeta significativamente (Figura 93A), porém 50 partir de 50 ppm, o potencial zeta de todas as partículas já são positivas. Não está claro se o potencial zeta tornou-se positivo com menor concentração de BDFA do que de DSS, uma vez que não foram feitas concentrações entre 10 e 50 ppm. Então houve a precipitação de todo DSS antes que o potencial zeta ficasse positivo ou a partir de alguma concentração intermediária entre 10 e 50 ppm, o potencial zeta começou a aumentar até que permaneceu praticamente constante, mesmo com a adição de mais 50 ppm de BDFA.

Já em presença do TMOA, não houve variação do potencial zeta das partículas, mesmo com a adição de 150 ppm (Figura 93B). Indicando que a interação com as moléculas de DSS é diferente d as interações que ocorrem entre os outros floculantes catiônicos e o DSS.

Em presença do PAM-co-DADMAC, que possui uma massa molar muito maior (na faixa de 10^6 g/mol) que a dos outros floculantes, o potencial zeta de todas as partículas foi positivo com apenas 2,5 ppm e não foi modificado com concentrações mais altas (Figura 93C).

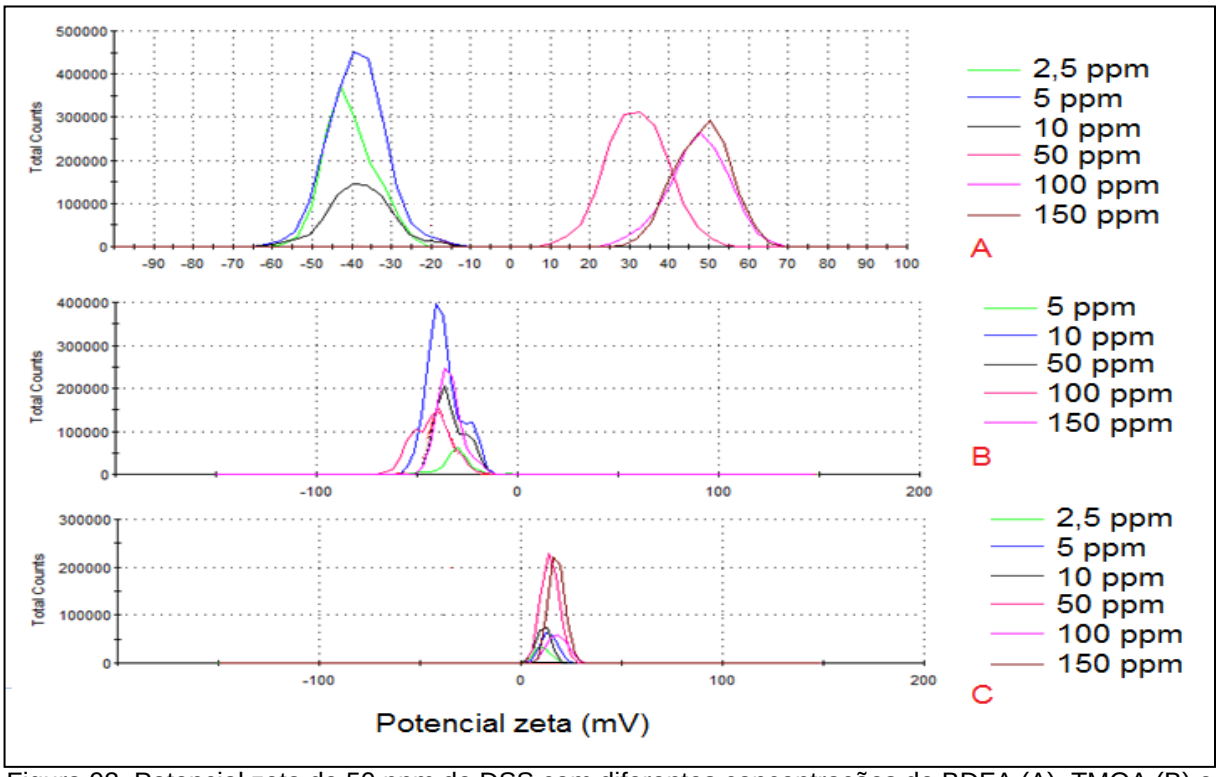


Figura 93. Potencial zeta de 50 ppm de DSS com diferentes concentrações de BDFA (A), TMOA (B) e PAM-co-DADMAC (C)

A Figura 94 mostra os resultados de potencial zeta dos PDADMACs em diferentes concentrações, com 50 ppm de SDBS. E é possível reparar que é necessária uma maior quantidade de polímero para tornar o potencial zeta maior que zero em relação aos resultados com DSS (Figura 93). O que pode ter relação com os melhores resultados do SDBS com esses polímeros nas concentrações testadas nos ensaios em Jar test do que com DSS.

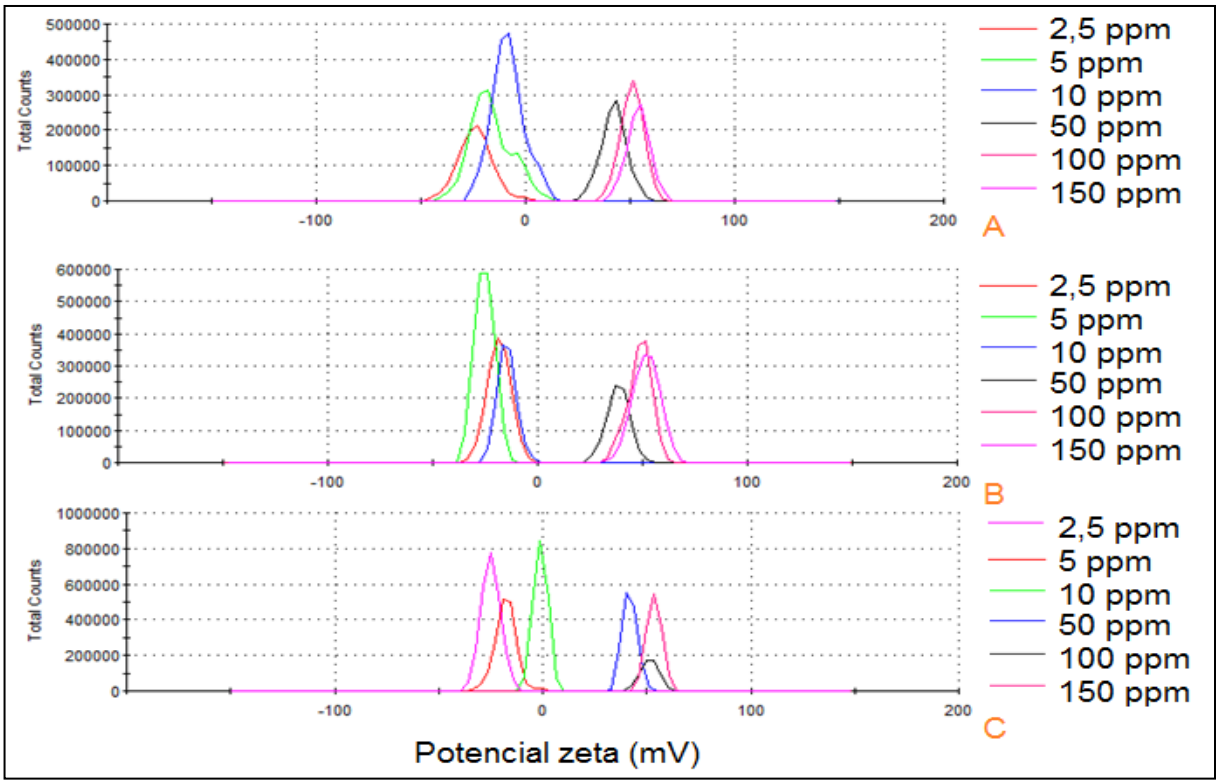


Figura 94. Potencial zeta de 50 ppm de SDBS com diferentes concentrações de PDADMAC com massa molar menor que 100.000 (A), entre 200.000 e 350.000 (B) e entre 400.000 e 500.000 (C)

A Figura 95 mostra os resultados de 50 ppm de SDBS com os outros floculantes catiônicos. Nota-se que o BDFA (Figura 95A), na concentração de 5 ppm, já é capaz de tornar o potencial zeta de parte das partículas igual a zero, ou seja, provavelmente a interação com SDBS ocorreu de forma diferente daquela observada em presença do DSS, pois com DSS inicialmente não há modificação do potencial zeta (Figura 93).

Já o TMOA também pouco modificou o potencial com SDBS (Figura 95B). Porém, é possível perceber que há uma pequena variação. Para o copolímero PAM-co-DADMAC (Figura 95C), em 2,5 ppm, com 50 ppm de SDBS, ainda podem ser observadas algumas partículas negativas, quantidade que diminui com o aumento

da concentração do polímero, até alcançar um máximo, igual ao observado com DSS (Figura 95C), indicando um comportamento similar independente do surfactante aniônico.

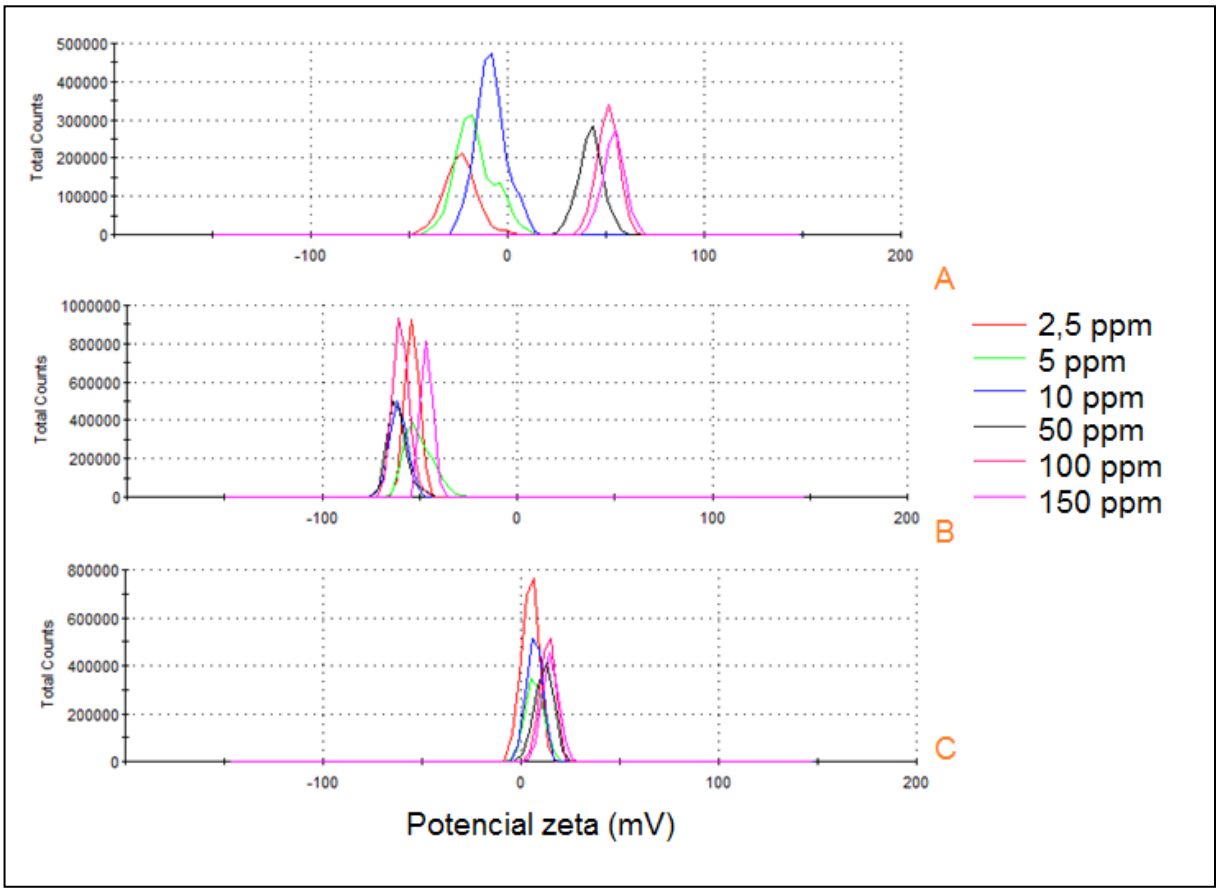


Figura 95. Potencial zeta de 50 ppm de SDBS com diferentes concentrações de BDFA (A), TMOA (B) e PAM-co-DADMAC (C)

As Figuras 99 e 100 mostram o potencial zeta de 100 ppm de poli(AM-AMPS) com diferentes concentrações de SDBS (Figura 96A) e DSS (Figura 96B) e diferentes concentrações de PDADMAC e PAM-co-DADMAC na ausência ou em presença dos surfactantes aniônicos (Figura 97), respectivamente.

O potencial zeta do poli(AM-AMPS) foi afetado pelos surfactantes aniônicos, principalmente pelo SDBS, porém tornando-o menos negativo (observar Figura 96). Isto deve ocorrer por 3 motivos: os surfactantes, ao se adsorverem nas cadeias de polímeros, aumentam a repulsão entre as cadeias, tornando o novelo aleatório maior, o que por sua vez diminui sua modibilidade; pode estar ocorrendo um processo de micelização do polímero em conjunto com o surfactante, em que com o rearranjo reduz a carga superficial total; e a adição dos surfactantes comprime a dupla camada elétrica das partículas. A proposta de micelização do polímero com

potencial zeta negativo com surfactante aniônico já foi proposto anteriormente (DAI, TAM, 2005b).

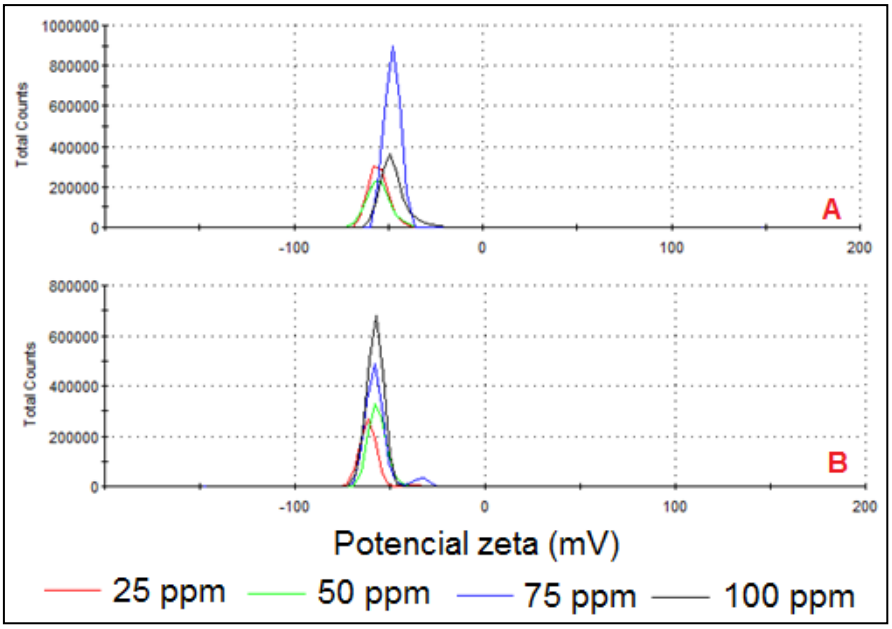


Figura 96. Potencial zeta de 100 ppm de poli(AM-AMPS) com diferentes concentrações de SDBS (A), DSS (B)

Na Figura 97 pode ser visto o comportamento de dois polímeros de estruturas diferentes, o PAM-co-DADMAC e o PDADMAC com massa molar menor que cem mil, que foi escolhido para representar os PDADMACs, já que o comportamento entre eles é similar. Nota-se na Figura 97 que o comportamento dos dois polímeros (PDADMAC e PAM-co-DADMAC) é diferente. Enquanto que com o PDADMAC na concentração de 50 ppm ou maior consegue tornar o potencial zeta positivo, o PAM-co-DADMAC torna o potencial zeta menos negativo apenas na ausência de surfactante aniônico. Por isto, na preseça de poli(AM-AMPS), o PAM-co-DADMAC deve ser um dos floculantes menos eficiente, pois além de não modificar significativamente o potencial zeta, ainda possui uma parte não iônica com grande potencial de interação com o poli(AM-AMPS), que pode dificultar a ascensão de flocos que podem ser formados.

O PDADMAC em baixas concentrações, na ausência de surfactante negativo, não modificou o potencial zeta, provavelmente devido à precipitação de parte das moléculas (Figura 98). Porém, com 50 ppm de PDADMAC, todas as partículas já possuem potencial zeta positivo. Já em presença de SDBS e DSS as partículas ainda são todas negativas nesta concentração, apenas a partir de 100 ppm elas estão totalmente positivas. Porém, nota-se que com DSS e 50 ppm de polímero, as

partículas estão menos negativas que com 50 ppm de SDBS. Desta forma, pode-se concluir que o SDBS oferece maior resistência à mudança de potencial zeta que o DSS, assim como ocorre na ausência de poli(AM-AMPS) (Figuras 92 e 94).

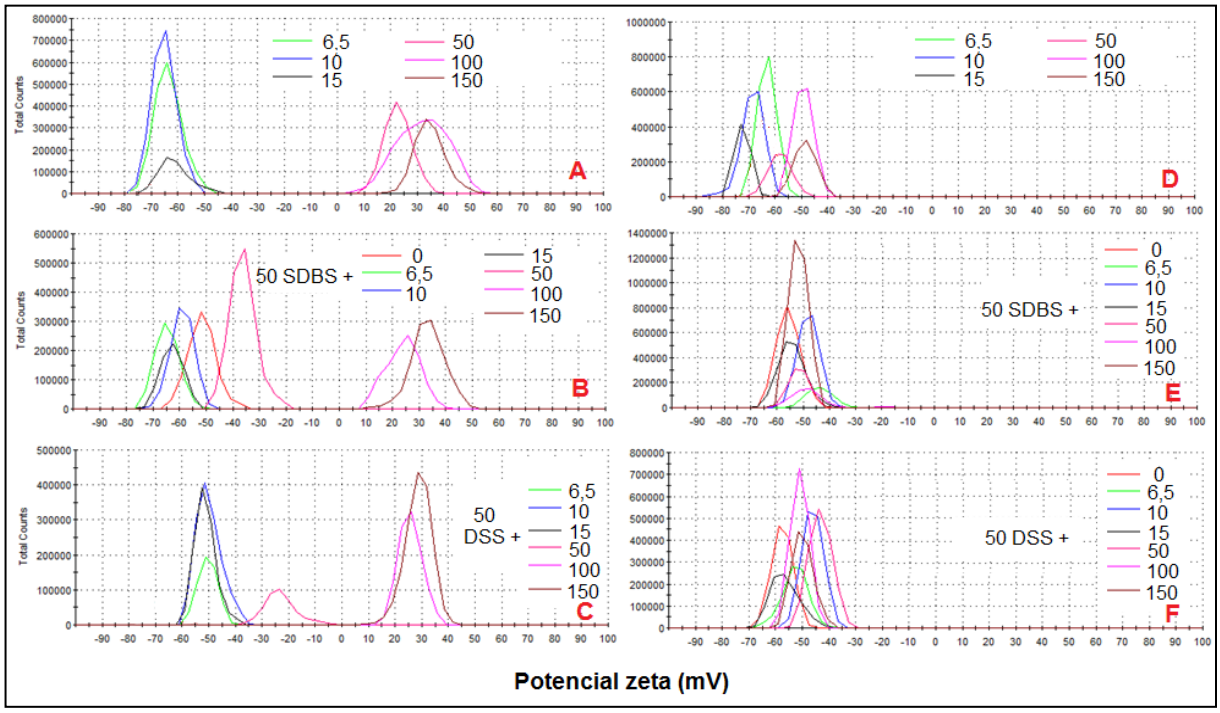


Figura 97. Potencial zeta de 100 ppm de poli(AM-AMPS) com diferentes concentrações (ppm) de PDADMAC (< 100.000) (A, B e C) e PAM-co-DADMAC (D,E,F) na ausência e com surfactantes aniônicos

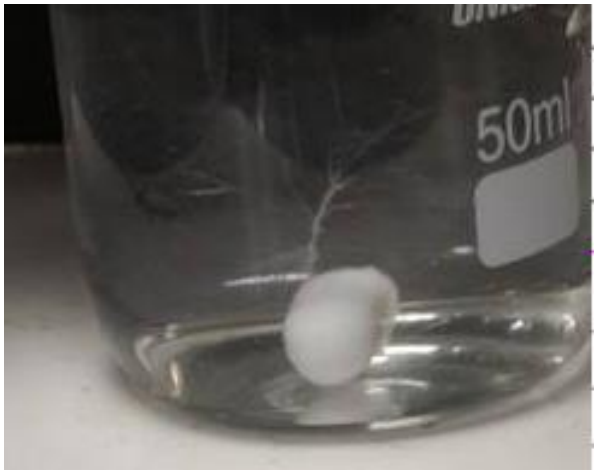


Figura 98. Foto da precipitação de poli(AM-AMPS) com PDADMAC

E por fim, a Figura 99 mostra o potencial zeta de 100 ppm de poli(AM-AMPS) com BDFA e TMOA em diferentes concentrações na ausência e na presença de SDBS ou DSS. Nota-se que o potencial zeta com BDFA e TMOA torna-se

progressivamente menos negativo na ausência de surfactante aniônico. Já na presença de SDBS e DSS, incialmente com a adição de BDFA, o potencial zeta torna-se mais negativo, para então a partir de 50 ppm começar a tornar o potencial zeta menos negativo.

Isto deve acontecer pela interação do BDFA com algumas cargas negativas do conjunto surfactante-polímero, causando uma interação não cooperativa (Figura 90), tornando o raio hidrodinâmico menor, aumentando sua mobilidade e tornando o potencial zeta mais negativo. Porém, aumentando mais a concentração (Figura 100), deve haver um rearranjo das moléculas, deixando as cargas positivas mais expostas e um aumento do raio hidrodinâmico com uma ligação cooperativa, começando o potencial zeta a ficar menos negativo. Já com TMOA, o comportamento é similiar com a interação somente com os surfactantes, sem o poli(AM-AMPS) (Figuras 93 e 95), ou seja, não há mudança significativa do potencial zeta, é possível então que a interação do TMOA ocorra com o surfactante aniônico e não com o poli(AM-AMPS).

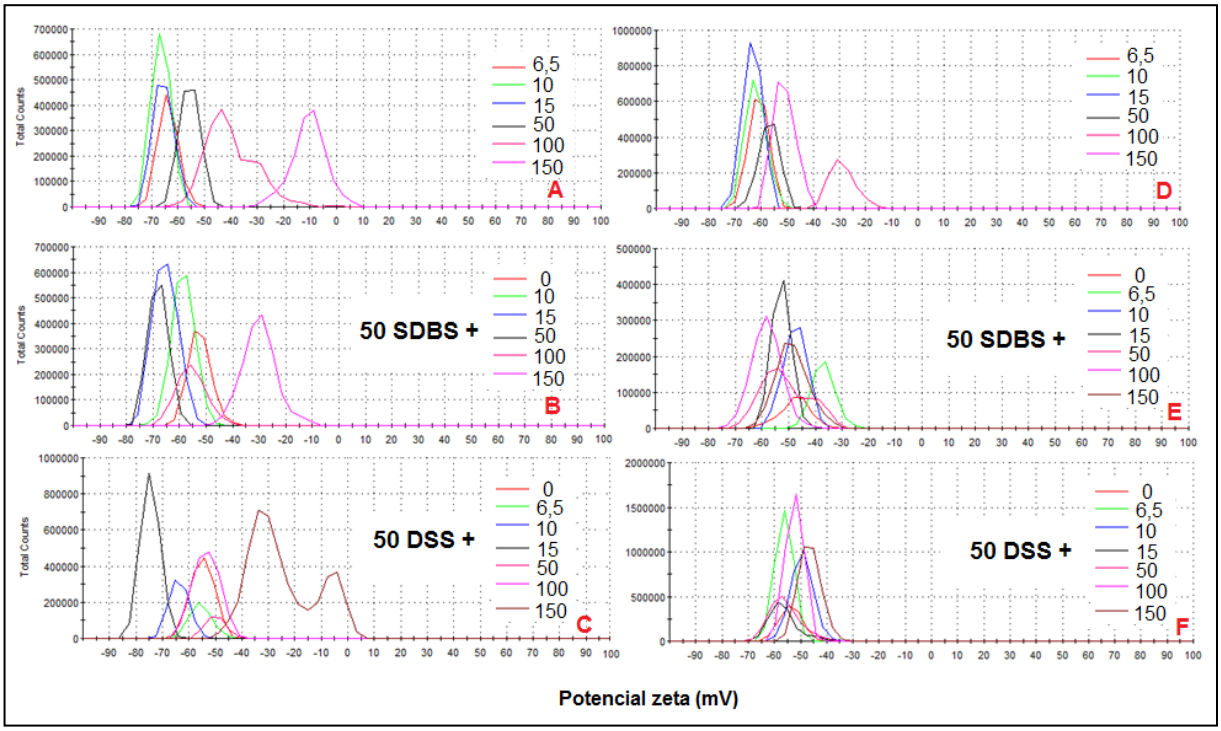


Figura 99. Potencial zeta de 100 ppm de poli(AM-AMPS) com diferentes concentrações (ppm) de BDFA (A, B e C) e TMOA (D,E,F) na ausência e com surfactantes aniônicos

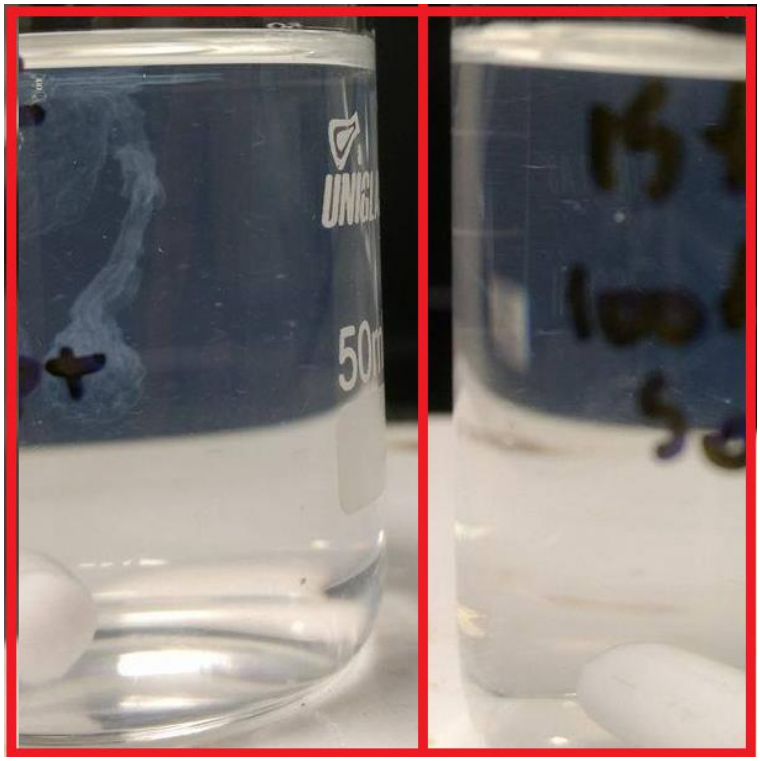


Figura 100. Foto da adição de BDFA ao sistema com 100 ppm de poli(AM-AMPS) e 50 ppm de SDBS antes (A) e após a agitação (B)

6.7. TESTES DE FLOTAÇÃO

Os testes de flotação foram realizados no Laboratório de engenharia de ciências biológicas e de procedimentos (LISBP/INSA-Toulouse). Devido a inviabilidade de transportar o petróleo do Brasil para França, para compor a fase oleosa da emulsão O/A foram escolhidos dois hidrocarbonetos, o hexadecano e o tolueno, para representar, respectivamente, os saturados e aromáticos do petróleo. Duas concentrações foram testadas 50T/50H e 70T/30H. Apesar da grande diferença no teor de tolueno, ambas concentrações representam petróleo parafínico seguindo a classificação de Tissot e Welte (1978), a mais aceita na literatura (Farah, 2013). Nesta classe estão inclusos os petróleos com densidade menor que 0,85 e teor de resinas e asfaltenos menor que 10% (Tissot, WELTE, 1978). Esse tipo de petróleo é encontrado no norte da África, Estados Unidos, Líbia, Indonésia central, Europa central e alguns óleos brasileiros como o baiano, Golfinho e alguns nordestinos (Farah, 2013).

A concentração escolhida foi aquela que proporcionou maior estabilidade da emulsão, segundo o índice de estabilidade do Turbiscan (TSI) do fundo (0-1 mm) (Figura 101) e do meio (15-20mm) do tubo do turbidímetro (Figura 102).

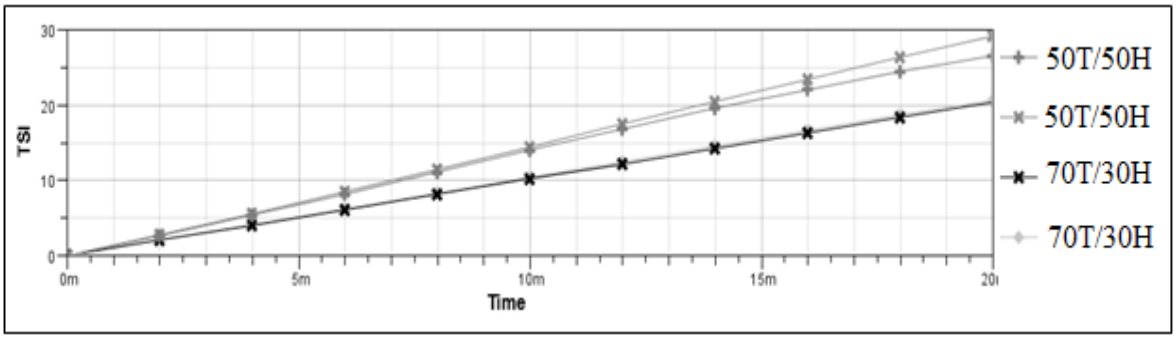


Figura 101. TSI do fundo do tubo (0-1 mm) para as emulsões O/A com 50T/50H e 70T/30H na fase oleosa em duplicata

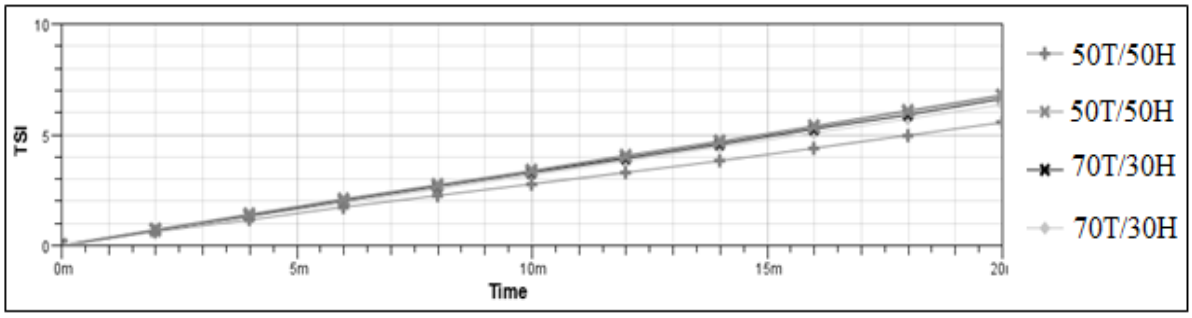


Figura 102. TSI do meio do tubo (15-20 mm) para as emulsões O/A com 50T/50H e 70T/30H na fase oleosa em duplicata

É possível perceber os valores de TSI para o fundo são bem maiores que os valores para o meio do tubo, indicando que a desestabilização no fundo do frasco de análise é maior. Além disso, praticamente não há diferença nos valores de TSI entre as amulsões O/A avaliadas no meio do tubo, somente no fundo. Isto indica que não há diferença significativa na coagulação das gotas de óleo ao variar o teor de tolueno. Existe apenas uma diferença na velocidade de ascensão das gotas devido à diferença de viscosidade.

A Figura 103 correlaciona o tamanho de gota com o teor de hexadecano e velocidade de ascensão das gotas. Para exemplificar, gotas de 20 µm com 50% e 30 % de hexadecano, depois de 10 minutos, percorrem 30 mm e 26 mm, respectivamente. Como no fundo apenas existe um fluxo de saída de gotas, o TSI se torna mais alto, pois a variação de retrodispersão é maior. Devido esta diferença, foi escolhida a emulsão com 70T/30H na fase oleosa para continuar os estudos.

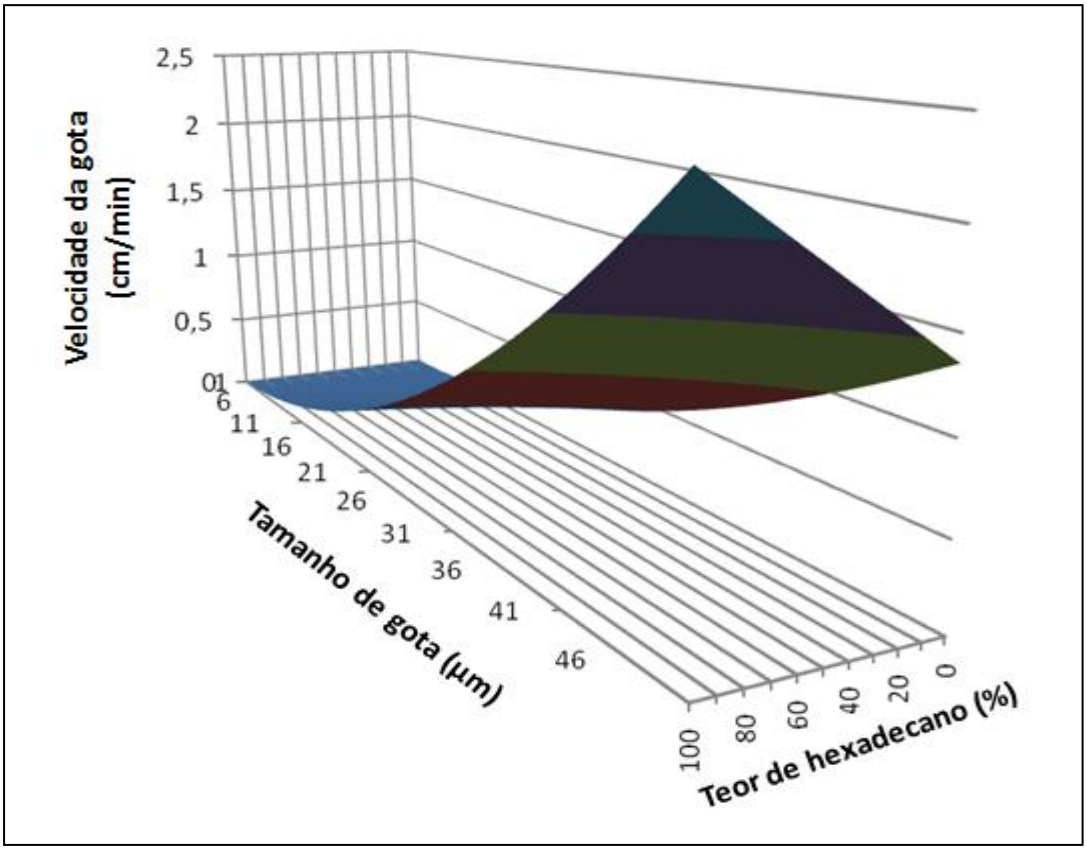


Figura 103. Correlação entre velocidade das gotas, teor de hexadecano e tamanho das gotas

Escolhida a fase oleosa, a equação de correlação da turbidez com a concentração de óleo na emulsão O/A foi determinada (Figura 104) e a curva apresentou coeficiente de correlação maior que 0,99, indicando boa linearidade.

Após esta etapa, foram feitas análises para determinação da metodologia de extração da amostra no final dos testes de flotação. Este teste foi realizado, pois como existe a ascenção das gotas de óleo e como a extração da amostra é feita do fundo da jarra e não de uma certa altura acima do fundo da jarra como nos Jar tests, é possível que mesmo sem a adição de qualquer produto já houvesse uma considerável diminuição na concentração de óleo e, por isto, foi avaliada a concentração e distribuição de tamanho de gotas (Figura 105) de uma amostra da emulsão O/A após descatar ou não 100 mL de água oleosa ao final dos testes.

É possível perceber que o intervalo de tamanho de partículas não varia em relação ao início da análise e depois sem descartar a emulsão O/A (Figura 105), ela é apenas deslocada para tamanho de gotas maiores. Já a distribuição de gotas de óleo da emulsão O/A recolhida após descartar 100 mL de emulsão O/A apresenta

gotas com maiores diâmetros, indicando que há coalescência das gotas. Já a diferença de concentração de óleo não foi muito grande, as porcentagens de óleo residual foi de 51 e 57% para as amostras retiradas sem e com descarte de emulsão O/A, respectivamente. A concentração de óleo relativa a 57% de óleo residual é de aproximadamente 183 ppm, próxima da concentração ao final dos Jar tests. Como é possível que com maiores concentrações de óleo haja maiores variações na concentração com a adição de produtos, foi escolhida a metodologia com o descarte de 100 mL de emulsão antes de recolher a amostra ao final de teste de flotação.

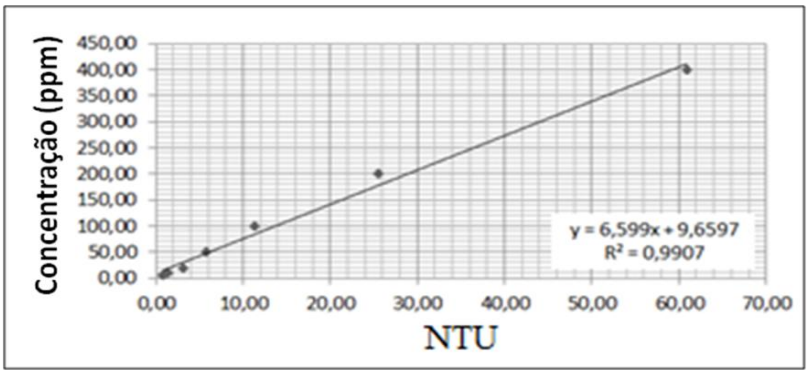


Figura 104. Curva de correlação entre a turbidez e concentração de óleo na emulsão O/A (AGUIAR et al., 2016)

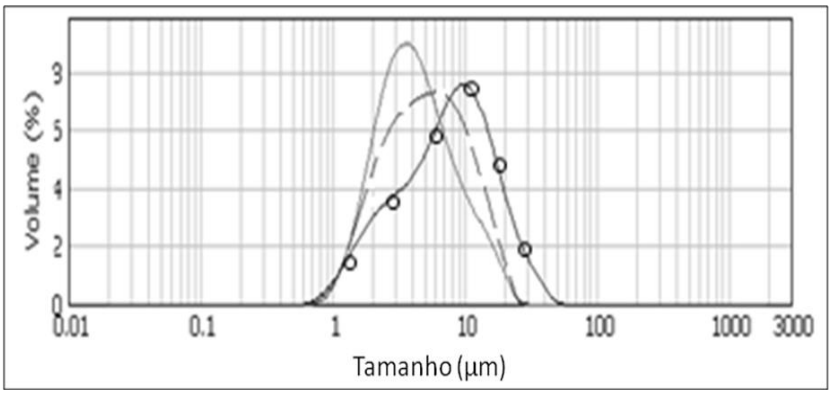


Figura 105. Distribuição do tamanho das gotas de óleo da emulsão da amostra recolhida após 2 minutos de agitação rápida (linha contínua), recolhida ao final do teste (linha pontilhada) e recolhida ao final do teste após descartar 100 mL de emulsão (linha com círculos) (AGUIAR et al., 2016)

Após os testes preliminares, foram realizados os testes com os surfactantes aniônicos DSS e SDBS (Figura 106). É possível observar que o comportamente da emulsão O/A em presença de SDBS é similar ao comportamento observado nos Jar tests, ou seja, em baixas concentrações ele aumentou a estabilidade e conforme sua concentração foi aumentada ele deixou de estabilizar a emulsão O/A (50 ppm),

causando sua desestabilização (75 e 100 ppm). Já o DSS também apresentou um efeito significativo na estabilização da emulsão O/A com 25 ppm, deixando a emulsão com mais de 90% de óleo residual ao final do teste. Desta forma, assim como ocorreu no Jar test, o DSS causou uma maior estabilização da emulsão O/A do que com SDBS com 25 ppm de concentração (Figura 52). Com o aumento da concentração (50 ppm), o DSS também diminuiu o efeito da estabilização, como ocorreu com SDBS. Porém, aumentando a concentração o DSS, não foi constatado o mesmo efeito que o observado anteriormente, ou seja, não ocorreu o aumento da separação O/A. Como já discutido no tópico 6.5, os flocos formados com DSS podem ser mais frágeis do que os formados com SDBS. Além disso, está claro que a desestabilização causada pelos surfactantes nesta emulsão O/A é menor do que aquela causada na emulsão O/A produzida contendo como fase oleosa o petróleo. Isto deve estar relacionado principalmente com o tamanho das gotículas de óleo na emulsão, que nestes testes de flotação são menores (0,7 a 10 µm) do que as gotículas presentes nos Jar tests (0,7 a 110 µm). Assim, as maiores gotas possuem maior velocidade de ascensão e a maior distribuição do tamanho de gotas também favorece o mecanismo de envelhecimento de Ostwald, em que as gotas maiores tendem a aumentar de volume devido à transferência de massa das gotas menores através da fase contínua (MCCLEMENTS, 2007).

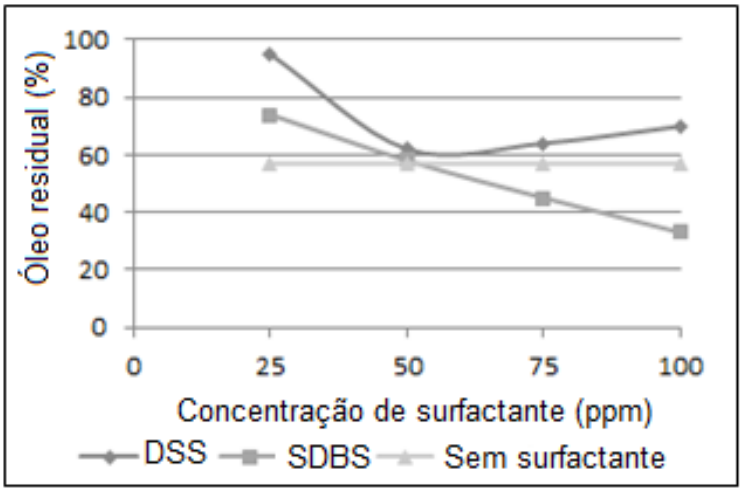


Figura 106. Influência da concentração de surfactante aniônico (DSS e SDBS) nos ensaios de flotação com emulsão O/A (AGUIAR et al., 2016)

CONCLUSÕES

As emulsões sintéticas óleo em água produzidas apresentaram comportamento ideal para verificação do aumento ou redução de estabilidade com adição de produtos.

O poli(AM-AMPS) apresentou maior resistência à degradação do que a HPAM, pois apresentou menor redução da viscosidade intrínseca após o cisalhamento com Ultraturrax.

O polímeros de EOR (poli(AM-AMPS) e HPAM) podem aumentar a floculação em baixas concentrações e dificultam a separação O/A em altas concentrações, a intensidade desses comportamentos dependem da massa molar, composição do polímero e concentração.

De modo geral, os floculantes catiônicos não tiveram a eficiência esperada quando testados isoladamente, obtendo baixa ou negativa eficiência. Isto pode estar relacionado principalmente com o teor de floculantes adicionados e com a alta salinidade do meio. Já os surfactantes aniônicos (SDBS e DSS) diminuíram a intabilidade da emulsão O/A em baixa concentração, mas aumentaram a floculação em concentrações maiores, chegando até a 100% de separação O/A. Este comportamento deve estar relacionado a força de depleção, que se mostrou dependente do tipo de surfactante e sua estrutura no meio.

Já em conjunto, os resultados demonstraram que o tipo de floculante (polimérico ou não) mais eficiente depende do surfactante utilizado e que existe uma razão de concentração ideal para cada para floculante/surfactante.

Em presença de 1000 ppm de polímeros poli(AM-AMPS) e HPAM, com exceção dos PDADMAC com os intervalos menores de massa molar, todas as combinações testadas apresentaram eficiências negativas. Esse efeito sinérgico entre o PDADMAC e o poli(AM-AMPS) demonstra que existe concentração, tipo e massa molar ideais para que ocorra a separação O/A.

Apesar da eficiência negativa observada na emulsão com poli(AM-AMPS) após adicionar o surfactante e floculante, foi possível visualizar que existe grande potencial de utilização, pois houve a formação de flocos e não depósitos orgânicos (borras).

Os resultados indicaram que os flocos com DSS são mais frágeis do que os flocos formados com SDBS, o que também foi observado nos testes de flotação. Os testes de flotação também indicaram que mesmo com uma fase oleosa diferente e com menor tamanho de gota e distribuição de tamanho de gota de óleo mais estreita, o efeito de depleção com surfactante aniônico pode ocorrer, porém com menor intensidade.

Os testes de compatibilidade por turbidimetria indicaram que os polímeros catiônicos de maior massa molar são mais afetados em presença de sais do que os de menor massa molar, ou do que os aditivos BDFA e TMOA. Mudanças na coloração das misturas e diferenças consideráveis na turbidez indicaram a formação de estruturas diferentes, dependendo do surfactante e floculante.

Os testes de compatibilidade por potencial zeta sem gotas de petróleo mostraram que a progressão para um potencial zeta mais positivo é mais rápida quanto maior é a massa molar de PDADMAC. Enquanto que TMOA praticamente não afetou o potencial zeta em todos os casos, o SDBS mostrou ter mais impacto para manutenção de um zeta potencial negativo com o aumento da concentração de floculantes do que o DSS.

O único floculante que tornou o potencial zeta positivo com poli(AM-AMPS) foi o PDADMAC. Tendo a adição de surfactante aniônico tornado necessário um teor maior de floculante para atingir um potencial zeta menos negativo em todos os casos.

Precipitações ocorreram nas misturas entre surfactantes aniônicos e água salina, na mistura de surfactantes aniônicos e floculantes, polímero de EOR e floculantes e na mistura entre floculantes, polímeros de EOR e surfactantes. Porém, precipitações ou borras não foram observadas durante os Jar tests.

SUGESTÕES

- Estudar o mecanismo da força de depleção em sistemas com micelas com formas diferentes da esférica e em sistemas com vesículas;

- Estudar as estruturas formadas entre os surfactantes, polímeros provindos de poços de EOR com floculantes;

- Estudar o efeito das bolhas nos sistemas estudado em um equipamento de flotação com fluxo de água pressurizada unidirecional;

- Estudar o efeito de combinação de floculantes para fortalecimento dos flocos.

- Estudar os mesmos sistemas em menores concentrações de polímeros de EOR, por exemplo 100 ppm.

- Estudar a compatibilidade dos floculantes e surfactantes com os polímeros degradados.

REFERÊNCIAS

AAS, E., BAUSSANT, T., BALK, L., LIEWENBORG, B., ANDERSEN, O. K. PAH metabolites in bile, cytochrome P4501A and DNA adducts as environmental risk parameters for chronic oil exposure: a laboratory experiment with Atlantic cod. **Aquatic Toxicology**, [S.l], v 51, n. 2, p. 241-258, 2000. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166445X00001089>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ABIDIN, A. Z., PUSPASARI, T., NUGROHO, W. A. Polymers for enhanced oil recovery technology. **Procedia Chemistry,** [S.l], v.4, p. 11-16, 2012. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876619612000034>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ABDOLLAHI, M., ZIAEE, F., ALAMDARI, P., KOOLIVAND, H. A comprehensive study on the kinetics of aqueous free-radical homo-and copolymerization of acrylamide and diallyldimethylammonium chloride by online 1H-NMR spectroscopy. **Journal of Polymer Research**, [S.l], v. 20, n. 10, p. 1-15, 2013. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10965-013-0239-9>. Acesso em : 02 fev. 2017.

AFOLABI, R. O. Poly (AM-co-N-DDAM): Investigating the Effects of Shear, Temperature and Salinity for Enhanced Oil Recovery Application. **Journal of Science and Engineering,** [S.l], v. 6, n. 2, p. 029-041, 2015. Disponível em: <www.oricpub.com/SE00600114-Proof.pdf>. Acesso em: 02 fev. 2017.

AGGOUR, Y. A. Thermal degradation of copolymers of 2-acrylamido-2-methylpropanesulphonic acid with acrylamide. **Polymer degradation and stability**, [S.l], v. 44, n.1, p. 71-73, 1994. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0141391094900345>. Acesso em: 02 fev. 2017.

AGUIAR, J. I. S. **Desenvolvimento de novas metodologias para análise de frações pesadas de petróleo.** 2013. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <http://minerva.ufrj.br/F/J1UVA4NM8GBKDPHIR314KL2BIM9QVIFUIY9KMTVN1CM52U2L75-25906?func=find-b&find_code=WRD&request=Desenvolvimento+de+novas+metodologias+para+an%C3%A1lise+de+fra%C3%A7%C3%B5es+pesadas+de+petr%C3%B3leo.+&local_base=UFR01&x=31&y=13>. Acesso em: 02 fev. 2017.

AGUIAR, J. I. S.; MANSUR, C. R. E. The influence of polymer flooding on produced oily water: a review. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, [S.I.], v. 10, n. 1, 2016. Disponível em: <portalabpg.org.br/bjpg/index.php/bjpg/article/download/464/260>. Acesso em: 02 fev. 2017.

AGUIAR J. I. S., MARQUES, A. M. T., MANSUR, C. R. E., GUIRAUD, P. Evaluation of the effect of anionic surfactants in oil in water emulsions separation by flotation**.** In. 7 th. INTERNATIONAL *CONFERENCE* ON *FLOTATION* FOR WATER AND WASTEWATER SYSTEMS. 2016, Toulouse, France. **Anais…** Toulouse: International Water Association (IWA), 2016, p.204-213.

AHAN, J. A. **Characterization of produced water from two offshore oil fields in qatar**. 2014. 169f. Tese (Mestrado em ciência de engenharia de meio ambiente) - Qatar University. Disponível em : <https://quspace.qu.edu.qa/bitstream/handle/10576/3287/Ahan,%20Jumana%20Ahmad.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em : 02 fev. 2017.

AL HASHMI, A. R., AL MAAMARI, R. S., AL SHABIBI, I. S., MANSOOR, A. M., ZAITOUN, A., AL SHARJI, H. H. Rheology and mechanical degradation of high-molecular-weight partially hydrolyzed polyacrylamide during flow through capillaries. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.I.], n. *105*, p. 100-106, maio. 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410513000752>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ALL C., 2003. **Handbook on coal bed methane produced water**: Manageçent and Beneficial use alternatives. Oklahoma: All Consulting, 2003. Disponível em: <https://www.sciencebase.gov/catalog/item/5140ac83e4b089809dbf5545>. Acesso em: 03 fev. 2017.

AL KALBANI, H., MANDHARI, M. S., AL-HADHRAMI, H., PHILIP, G., NESBIT, J., GIL, L., GAILLARD, AND N. Treating back produced polymer to enable use of conventional water treatment technologies. In: SPE EOR CONFERENCE AT OIL AND GAS WEST ASIA, 2014. Muscat, Oman. **Anais...** Muscat: Society of Petroleum Engineers,2014. Disponível em: < https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-169719-MS>. Acesso em: 03 fev. 2017.

AL MOMANI, F. A.; ÖRMECI, B. Measurement of polyacrylamide polymers in water and wastewater using an in-line UV–vis spectrophotometer. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.I.], v. 2, n. 2, p. 765-772, junho 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343714000426>. Acesso em: 03 fev. 2017.

ANP, Agência Nacional de petóleo, gás Natural e Biocombustível (ANP). **Relatório do Campo de Água Grande, Agência Nacional de petóleo, gás Natural e Biocombustível.**2016 Disponível em:< www.anp.gov.br/?dw=82265>. Acesso em: 13 out. 2016.

ARGILLIER, J.F.; *et al*. Influence of chemical eor on topside produced water management. In: SPE IMPROVED OIL RECOVERY SYMPOSIUM, abril, 2014. Tulsa, Oklahoma. **Anais...** Tulsa: Society of Petroleum Engineers,2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.2118/169067-ms>. Acesso em: 13 out. 2016.

ARHUOMA, M., YANG, D., DONG, M., LI, H., IDEM, R. Numerical simulation of displacement mechanisms for enhancing heavy oil recovery during alkaline flooding. **Energy & Fuels**, Washington, v. 23, n. 12, p. 5995-6002, outubro, 2009. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef900690y >. Acesso em: 13 out. 2016.

ARUKWE, A., KULLMAN, S. W., HINTON, D. E. Differential biomarker gene and protein expressions in nonylphenol and estradiol-17β treated juvenile rainbow trout (Oncorhynchus mykiss). **Comparative Biochemistry and Physiology Part C**: Toxicology & Pharmacology, [S.I.], v. 129, n. 1, p. 1-10, 2001. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1532045601001703 >. Acesso 13 out. 2016.

AUSTAD, T., MILTER, J. **Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**, Cambridge: Cambridge University Press, 2000, p. 203-249. DIsponível em: <files.instrument.com.cn/FilesCenter/20050913/20059139291412113.pdf>. Acesso em: 13 out. 2016.

AWANG, M, IDRIS, A. **Addivities derived from local sources for enchanced oil recovery (EOR) processes**. 2002. 187f. Projeto final (Faculdade de engenharia química e dos recursos naturais) Universiti Teknologi Malaysia, Johor, 2002. Disponível em: <core.ac.uk/download/pdf/11781934.pdf>. Acesso em: 13 out. 2016.

BAKKE, T., KLUNGSØYR, J., S. Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry. **Marine environmental research**, [S.I.], v. 92, p. 154-169, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141113613001621>. Acesso em: 03 fev. 2017.

BAO, M., CHEN, Q., LI, Y., JIANG, G. Biodegradation of partially hydrolyzed polyacrylamide by bacteria isolated from production water after polymer flooding in an oil field. **Journal of hazardous materials**, [S.I.], v. 184, n. 1, p.105-110, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141113613001621>. Acesso em: 03 fev. 2017.

BARBU, V., SLAYER, J. L., WYLDE, J. J. Polymeric and Alkali-Surfactant Polymer Enhanced Oil Recovery Chemical Treatment: Chemistry and Strategies Required After Breakthrough Into the Process. In: SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY. SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS, abril, 2013. The Woodlands, Texas. **Anais...** The Woodlands: Society of Petroleum Engineers, 2013. Disponível em: < https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-164078-MS>. Acesso em: 03 fev. 2017.

BARILLAS, J. L. M. **Estudo do processo de drenagem gravitacional de óleo com injeção contínua de vapor em poços horizontais**. 2005. 183f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio grande do Norte, 2005. Disponível em: <www.anp.gov.br/site/extras/prh/docs/ANP_10anos/PRH_14.pdf>. Acesso em: 03 fev. 2017.

BERNARD, F. P., CONNAN, J., MAGOT, M. Indigenous microorganisms in connate water of many oil fields: a new tool in exploration and production techniques. In SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION. Janeiro. 1992. Washington. **Anais...** Washington: Society of Petroleum Engineers, 1992. Disponível em :< https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-24811-MS>. Acesso em: 03 fev. 2017.

BERGENHOLTZ, J., WAGNER, N.J., Formation of AOT/brine multilamellar vesicles. **Langmuir,** Washington, v. 12, n. 13, p.3122-3126. 1996. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la950696n>. Acesso em: 02 fev. 2017.

BIBETTE, J.; ROUX, D.; POULIGNY, B. Creaming of emulsions: the role of depletion forces induced by surfactant**. Journal de Physique II**, [S.I.], v. 2, n. 3, p. 401-424, 1992. Disponível em: <jp2.journaldephysique.org/articles/jp2/abs/1992/03/jp2v2p401/jp2v2p401.html>. Acesso em: 02 fev. 2017.

BRANDRUP, J., IMMERGUT E. H. **Polymer Handbook**. New York: Ed. John Wiley, 1989. Disponível em: < nguyen.hong.hai.free.fr/EBOOKS/SCIENCE%20AND%20ENGINEERING/MECANIQUE/MATERIAUX/COMPOSITES/Polymer_Handbook/66286_fm.pdf>. Acesso em: 02 fev. 2017.

BRANHAM, K. D., SNOWDEN, H. S., MCCORMICK, C. L. Water-soluble copolymers. 64. Effects of pH and composition on associative properties of amphiphilic acrylamide/acrylic acid terpolymers. **Macromolecules**, [S.I.], v. 29, n.1, p. 254-262,1996. Disponível em: < http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma950794f>. Acesso em: 02 fev. 2017.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução nº 393**. Brasília, 2007. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=541>. Acesso em: 02 fev. 2017.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução nº 396**. Brasília, 2008. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>. Acesso em: 02 fev. 2017.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução nº 430**. Brasília, 2011. Disponível em: <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=17214>. Acesso em: 02 fev. 2017.

BRESSAN, L. W. **Recuperação avançada de petróleo**. 2008. Disponível em: <http://www.pucrs.br/cepac/download/EOR_lia.pdf>. Acesso em: 16 jun. 2016.

BROOKS, S.J., HARMAN, C., GRUNG, M., FARMEN, E., RUUS, A., VINGEN, S., GODAL, B.F., BARŠIENĖ, J., ANDREIKĖNAITĖ, L., SKARPHEĐINSDOTTIR, H. LIEWENBORG, B. Water column monitoring of the biological effects of produced water from the Ekofisk offshore oil installation from 2006 to 2009. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, [S.I.], v. 74, n. 7-9, p. 582-604, 2011. Disponível em:<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15287394.2011.550566>. Acesso em: 02 fev. 2017.

CAMPOS, A. L. O., RABELO, T., SANTOS, R., MELO, R. Produção mais limpa na indústria de petróleo: o caso da água produzida no campo de Carmópolis/SE. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Set. 2005, Campo Grande, Brasil. **Anais...** Campo Grande: ABES, 2005. Disponível em: < bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=REPIDISCA&lang=p&nextAction=lnk&exprSearch=38793&indexSearch=ID>. Acesso em: 02 fev. 2017.

CANDAU, F., ZEKHNINI, Z., HEATLEY, F. Carbon-13 NMR study of the sequence distribution of poly (acrylamide-co-sodium acrylates) prepared in inverse microemulsions. **Macromolecules**, [S.I.], v.*19*, n. 7, p. 1895-1902, 1986. Disponível em: < http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00161a019>. Acesso em: 02 fev. 2017.

CAO, X. C., GUO, H. Y., LI, Y. Y., CHEN, M. The impact of pH on HPAM removal from Daqing Oilfield produced water using clay and organoclay. In: **Advanced Materials Research**, [S.I.], p. 2210-2213, 2011. Disponível em: <www.scientific.net/AMR.239-242.2210>. Acesso em: 02 fev. 2017.

CHANG, H. L. Polymer flooding technology yesterday, today, and tomorrow. **Journal of Petroleum Technology**, [S.I.], n. 30, p. 1113-1128, 1978. Disponível em: <https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-7043-PA>. Acesso em: 02 fev. 2017.

CHATTERJEE, A., MOULIK, S. P., SANYAL, S. K., MISHRA, B. K., PURI, P. M. Thermodynamics of micelle formation of ionic surfactants: a critical assessment for sodium dodecyl sulfate, cetyl pyridinium chloride and dioctyl sulfosuccinate (Na salt) by microcalorimetric, conductometric, and tensiometric measurements. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.I.], v. 105, n. 51, p. 12823-12831, 2001. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0123029>. Acesso em: 02 fev. 2017.

CHENG, D. C. H., GULARI. E. Micellization and intermicellar interactions in aqueous sodium dodecyl benzene sulfonate solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.I.], v. 90, n. 2, p. 410-423, 1982. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979782903083>. Acesso em: 02 fev. 2017..

CHEN, W. J., ZHAI, L. M., LI, G. Z., LI, B. Q., XU, J. Spontaneous vesicle formation and vesicle–tubular microstructure transition in aqueous solution of a poly-tailed cationic and anionic surfactants mixture. **Journal of colloid and interface science,** [S.I.], v. 278, n. 2, p. 447-452, 2004. Disponível em:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704004990>. Acesso em: 02 fev. 2017.

COOKE, C. E., WILLIAMS, R. E., KOLODZIE, P. A. Oil recovery by alkaline waterflooding. **Journal of Petroleum Technology**, [S.I.], n. 26, 1365-1374, 1974. Disponível em :<https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-4739-PA>. Acesso em: 02 fev. 2017.

CORREIA, D. Z. **Estudo de misturas poliméricas para recuperação de petróleo**.2006. 201f.Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.2006.

CURBELO, F. D. D. **Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos**. 2006. 190f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2006. Disponível em:< https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwidt7S74_PRAhUFSiYKHXomAZwQFggtMAE&url=http%3A%2F%

2Fnupeg.ufrn.br%2Fdocumentos_finais%2Fteses_de_doutorado%2Fteses%2Ffabiola.pdf&usg=AFQjCNEj4F9iCBIr2Qs15zK2qmKizFk9zQ&bvm=bv.146094739,d.eWE>. Acesso em: 02 fev. 2017.

DA ROSA, J. J. **Tratamento de efluentes oleosos por floculação pneumática em linha e separação por flotação-Processo FF**. 2002. 145f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2002. Disponível em:< http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/3190>. Acesso em: 02 fev. 2017.

DA ROSA, J. J., Rubio, J. The FF (flocculation–flotation) process. **Minerals Engineering**, [S.I.], v. *18*, n. 7, p. 701-707, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687504002729>. Acesso em: 02 fev. 2017.

DAHLE, H., GARSHOL, F., MADSEN, M., BIRKELAND, N. K. Microbial community structure analysis of produced water from a high-temperature North Sea oil field. **Antonie van Leeuwenhoek**, [S.I.], v. 93, n. 1-2, p. 37-49, 2008. Disponível em: < http://link.springer.com/article/10.1007/s10482-007-9177-z>. Acesso em: 02 fev. 2017.

DAI, S., TAM, K. C. Laser light scattering and isothermal titration calorimetric studies of poly (ethylene oxide) aqueous solution in presence of sodium dodecyl sulfate**. Journal of colloid and interface science,** [S.I.], n. 292, n. 1, p. 79-85, 2005a. *Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705006296>. Acesso em:* 03 fev. 2017.

DAI, S., TAM, K. C. Microstructure of un-neutralized hydrophobically modified alkali-soluble emulsion latex in different surfactant solutions. **Langmuir**, Washington, n. 21, v. 16, p. 7136-7142, 2005b. Disponível em: <pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la050651e>. Acesso em: 02/02/2017.

DAIGLE, T. P. **Ultra Deep Water Discharge of Produced Water and/or Solids at the Seabed**. [S.I. :s.n.], 2012. Disponível em: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.259.7828&rep=rep1&type=pdf>. Acesso em: 02 fev. 2017.

DANNER, Bernard. **Compositions useful as flocculating agents comprising a hydrophilic cationic polymer and an anionic surfactant**. U.S. Patent n. 5,130,358, 14 jul. 1992. Disponível em: < https://www.google.com/patents/US5130358>. Acesso em: 02 fev. 2017.

DARLINGTON Jr, J. W., YUCHS, S. E. **Process for treating water for removal of oil and water-soluble petroleum oil components**. U.S. Patent No. *5,922,206*, 13 jul. 1999. Disponível em: <https://www.google.com/patents/US5922206>. Acessdo em: 03 fev. 2017.

DENG, S., BAI, R., CHEN, J. P., JIANG, Z., YU, G., ZHOU, F., CHEN, Z.Produced water from polymer flooding process in crude oil extraction: characterization and treatment by a novel crossflow oil–water separator. **Separation and Purification Technology**, [S.I.], v. 29, n. 3, p. 207-216, 2002a. Disponível em:<http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00082-5>. Acesso em: 02 fev. 2017.

DENG, S., BAI, R., CHEN, J. P., YU, G., JIANG, Z., ZHOU, F. Effects of alkaline/surfactant/polymer on stability of oil droplets in produced water from ASP flooding. **Colloids and Surfaces A:** Physicochemical and Engineering Aspects, [S.I.], v. *211*, n. 2, p. 275-284,2002b. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775702002819>. Acessso em: 02 fev. 2017.

DENG, S., YU, G., JIANG, Z., ZHANG, R., TING, Y. P. Destabilization of oil droplets in produced water from ASP flooding. **Colloids and Surfaces A:** Physicochemical and Engineering Aspects, [S.I.], v. *252*, n. 2, p.113-119, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775704006806>. Acesso em: 02 fev. 2017.

DEY, J., BHATTACHARJEE, J., HASSAN, P. A., ASWAL, V. K., DAS, S., ISMAIL, K. Micellar shape driven counterion binding. small-angle neutron scattering study of AOT micelle. **Langmuir**, Washington, v. 26, n. 20, p. 15802-15806, 2010. Disponível em: < http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la1027652>. Acesso em: 02 fev. 2017.

DI, W., MENG, X., ZHAO, F., ZHANG, R., YAN, C., WANG, Q., & LIANG, H. Emulsification and stabilization of ASP flooding produced liquid. In: SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY. Fev. 2001. Houston, EUA. **Anais…** Houston: Society of Petroleum Engineers, 2001. Disponível em:<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-65390-MS>. Acesso em: 02 fev. 2017.

DIXON, D. R.; HA, T. C. **Effluent treatment**. U.S. Patent n. 5,308,499, 3 maio 1994. Disponível em:< https://www.google.com/patents/US5308499>. Acesso em: 02 fev. 2017.

DONALDSON, E. C., CHILINGARIAN, G. V., YEN, T. F. **Enhanced oil recovery**, I: fundamentals and analyses. Amsterdam: Elsevier Science, Cap. 6 e 8. 1985. Disponível em: < https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=LZl9KMXIRkkC&oi=fnd&pg=PP2&dq=Enhanced+oil+recovery,+I:+fundamentals+and+analyses&ots=PV4cQGE5RX&sig=zP7yU92gJeOueUBjGzu6Vd8nMrU>. Acesso em: 02 fev. 2017.

DÓREA, H.S., BISPO, J.R., ARAGÃO, K.A., CUNHA, B.B., NAVICKIENE, S., ALVES, J.P., ROMÃO, L.P. AND GARCIA, C.A. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. **Microchemical Journal**, [S.I.], v. 85, n. 2, p. 234-238, 2007.

DOYI, I., ESSUMANG, D. K., DAMPARE, S., GLOVER, E. T. Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials (TENORM) in the Oil and Gas Industry: A Review. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology.** [S.I.], v. 238, p. 107-119, 2016. Disponível em: <http://link.springer.com/chapter/10.1007/398_2015_5005>. Acesso em: 02 fev. 2017.

DREWES, J. E., CATH, T. Y., XU, P., GRAYDON, J., VEIL, J., SNYDER, S. **An integrated framework for treatment and management of produced water.** [S.I, s.n.], p. 158, 2009. Disponível em: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwikj-fw6fPRAhXH7IMKHWrWDeEQFggiMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.rpsea.org%2Fmedia%2Ffiles%2Fproject%2F33e65b3c%2FEVNT-PR-07122-12_2009_Integrated_Framework_Treatment_Management_Produced_Water-Drewes-4-14-09.pdf&usg=AFQjCNH97E0k5Q9ZLhU1AUUf0GVEf5m1ag&bvm=bv.146094739,d.eWE> . Acesso em: 02 fev. 2017.

DUAN, M., MA, Y., FANG, S., SHI, P., ZHANG, J., JING, B. Treatment of wastewater produced from polymer flooding using polyoxyalkylated polyethyleneimine. **Separation and Purification Technology**, [S.I.], v. 133, p. 160-167, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.058>. Acesso em: 02/02/2017.

DUARTE, C. L., GERALDO, L. L., OSWALDO DE AQUINO, P., BORRELY, S. I., SATO, I. M., & DE OLIVEIRA SAMPA, M. H. Treatment of effluents from petroleum production by electron beam irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, [S.I.], v. 71, n. 1, p. 445-449, 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X04000933>. Acesso em: 02 fev. 2017.

DUPUIS, G., ROUSSEAU, D., TABARY, R., ARGILLIER, J. F., & GRASSL, B. Hydrophobically modified sulfonated polyacrylamides for IOR: correlations between associative behavior and injectivity in the diluted regime. **Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles**, [S.I.], v. *67*, n. 6, p. 903-919, 2012. Disponível em: <http://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/abs/2012/06/ogst110145/ogst110145.html>. Acesso em: 02 fev. 2017.

DYBAISKI, Jack N. **The Chemistry of Asphalt Emulsions**. In: PROC. OF TRANSPORTATION RESEARCH BOARD ANNUAL MEETING. [S.I., s.n.], 1976. Disponível em: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiIgLmG6_PRAhXo44MKHUREDvMQFggoMAE&url=http%3A%2F%2Fwww.e-asfalto.com%2Fingles%2Fakzo%2Ftechnical_paper%2FTRB1976_Asphalt_Emulsions.pdf&usg=AFQjCNFhT7Q-Z59LykzUZw8QtjLdXRj8_w&bvm=bv.146094739,d.eWE>. Acesso em: 02 fev. 2017.

EDZWALD, J. K. Principles and applications of dissolved air flotation. **Water Science and Technology**, [S.I.], v. 31, n. 3, p. 1-23, 1995. Disponível em:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0273122395002007>. Acesso em: 02 fev. 2017.

EDZWALD, J. K. Dissolved air flotation and me.**Water research**, [S.I.], v. 44, n. 7, p. 2077-2106, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135409008525>. Acesso em: 02 fev. 2017.

EKINS, P.; VANNER, R.; FIREBRACE, J. **Management of produced water on offshore oil installations: a comparative assessment using flow analysis**. [S.I.,s.n.], 2005. Disponìvel em: <http://www.offshorecenter.dk/log/bibliotek/management%20of%20produced%20water%20on%20offshore%20oil%20installations.PDF>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ELRAIES, K. A., TAN, I. M., AWANG, M., SAAID, I. The synthesis and performance of sodium methyl ester sulfonate for enhanced oil recovery. **Petroleum Science and Technology**, [S.I.], v. 28, p. 1799-1806, 2010. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10916460903226072>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ELWORTHY, P. H., FLORENCE, A. T., and ROGERS J. A. Stabilization of oil-in-water emulsions by nonionic detergents: V. the effect of salts on rates of coalescence in a chlorobenzene emulsion. **Journal of Colloid and Interface Science,** [S.I.], v. 35, n.1, p. 23-33, 1971. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979771901809>. Acesso em: 02 fev. 2017.

FAKHRU'L-RAZI, A., PENDASHTEH, A., ABDULLAH, L. C., BIAK, D. R. A., MADAENI, S. S., ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, [S.I.], v. 170, n. 2, p. 530-551, 2009. Disponìvel em : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940900778X>. Acesso em : 02 fev. 2017.

FANG, S., DUAN, M., XIA, Y., WANG, H., LI, L. Determination of partially hydrolyzed polyacrylamide in wastewater produced from polymer flooding by colloid titration. **Journal of Polymer Engineering**, [S.I.], v. 33, n. 4, p. 345-350, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1515/polyeng-2012-0179>. Acesso em: 02 fev. 2017.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados: definição, constitução, aplicação, especificações, características de qualidade**. [S.I], LTC, 2013. Disponível em: <https://www.amazon.com/Petr%C3%B3leo-Seus-Derivados-Portuguese-Brasil/dp/8521620527>. Acesso em: 02 fev. 2017.

FENG, R. S., GUO, Y. J., ZHANG, X. M., HU, J., LI, H. B. Alkali/surfactant/polymer flooding in the Daqing oilfield class II reservoirs using associating polymer. **Journal of Chemistry**. [S.I.], 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/275943>. Acesso em: 02 fev. 2017.

FLEER, G. J., KOOPAL, L. K., LYKLEMA, J. Polymer adsorption and its effect on the stability of hydrophobic colloids. **Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere,** [S.I.], v.*250*, n. 7, p. 689-702, 1972. Disponível em:<http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF01498559?LI=true>. Acesso em: 02 fev. 2017.

FRANKIEWICZ, T. Understanding the Fundamentals of Water Treatment, the Dirty Dozen-12 Common Causes of Poor Water Quality. In: 11th PRODUCED WATER SEMINAR, janeiro, 2001. Houston. Texas. **Anais…** Houston: Produced Water *Society, 2001.* Disponível em: <http://www.producedwatersociety.com/product/2001-seminar-papers/>. Acesso em: 02 fev. 2017.

GABARDO, I. T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataforças de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar**. 235f. 2007. Tese (Doutoradoem Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/17798/1/IreneTG.pdf>. Acesso em: 02 fev. 2017.

GALLUP, D. L. **U.S. Patent No. 5,614,100**. Washington, DC: U.S, 1997. Disponível em:< https://www.google.com/patents/US5614100 >. Acesso em: 03 fev. 2017.

GAO, B., JIA, Y., ZHANG, Y., LI, Q., YUE, Q. Performance of dithiocarbamate-type flocculant in treating simulated polymer flooding produced water. **Journal of Environmental Sciences**, [S.I.], v. 23, n. 1, p. 37-43, 2011.Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60370-1>. Acesso em: 03 fev. 2017.

GAO, B., SHARMA, M. A. New family of anionic surfactants for EOR applications. In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION**,** janeiro, 2012. San Antonio, Texas, EUA. **Anais…** Texas: Society of Petroleum Engineers, 2012. Disponível em: < https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-159700-MS>. Acesso em: 02 fev. 2017.

GELOT, A.; FRIESEN, W.; HAMZA, H. A. Emulsification of oil and water in the presence of finely divided solids and surface-active agents. **Colloids and surfaces**, [S.I.], v. 12, p. 271-303, 1984. Disponível em :<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0166662284801055>. Acesso em: 02 fev. 2017.

GHAZI, I., HAMADA, Y., NICOLAU, D. P. Physical compatibility of tedizolid phosphate with selected IV drugs during simulated Y-site administration. **American Journal of Health-System Pharmacy**, [S.I.], v. *73, n.* 21, p. 1769-1776, 2016. Disponível em: <http://web.b.ebscohost.com/abstract?direct=true&profile=ehost&scope=site&authtype=crawler&jrnl=10792082&AN=120180463&h=XKsFKYQX1B2%2bcGXLmB2cPy4hR0ui0pRBnanniS7UD1OTKSO8Q1CFxDuAOehVCekAOO6uJ4JPDoNvJjpFh9qpgA%3d%3d&crl=c&resultNs=AdminWebAuth&resultLocal=ErrCrlNotAuth&crlhashurl=login.aspx%3fdirect%3dtrue%26profile%3dehost%26scope%3dsite%26authtype%3dcrawler%26jrnl%3d10792082%26AN%3d120180463>. Acesso em: 02 fev. 2017.

GOMES, A. P. P. **Gestão ambiental da água produzida na indústria de petróleo: melhores práticas e experiências internacionais**. 2014. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <http://minerva.ufrj.br/F/JV34U3UGCGKKPT615GPQ5GA8NUMNLGDLXGE53TESPX8VAX1VTC-45837?func=short-rank&action=RANK&W01=Todos&W02=os&W03=Campos=&W04=Gest%C3%A3o&W05=ambiental> Acesso em: 02 fev. 2017.

GOU, S., LIU, M., YE, Z., ZHOU, L., JIANG, W., CAI, X., HE, Y. Modification of a nicotinic acid functionalized water-soluble acrylamide sulfonate copolymer for chemically enhanced oil recovery. **Journal of Applied Polymer Science**. [S.I.], v. 131, n. 8, 2014. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.40166/full>. Acesso em: 02 fev. 2017.

GRABOWSKI, A., NERCESSIAN, O., FAYOLLE, F., BLANCHET, D., JEANTHON, C. Microbial diversity in production waters of a low-temperature biodegraded oil reservoir. **FEMS Microbiology Ecology**, [S.I.], v. 54, n. 3, p. 427-443, 2005. Disponível em: <femsec.oxfordjournals.org/content/54/3/427.abstract>. Acesso em: 02 fev. 2017.

GRADZIELSKI, M. Effect of the cosurfactant structure on the bending elasticity in nonionic oil-in-water microemulsions**. Langmuir**, Washington, v. 14, p. 6037-6044, 1998. Disponível em: < http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la980074c>. Acesso em: 02 fev. 2017.

GUERRA, K.; DAHM, K.; DUNDORF, S. **Oil and gas produced water management and beneficial use in the Western United States**. [S.I.], US Department of the Interior, 2011. Disponível em: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiLw_np8fPRAhUEQCYKHRawB1sQFggiMAA&url=https%3A%2F%2Fwww.usbr.gov%2Fresearch%2FAWT%2Freportpdfs%2Freport157.pdf&usg=AFQjCNEP8mlkaAblGeXnokA3EjVDL9uIEA&bvm=bv.146094739,d.eWE>. Acesso em: 02 fev. 2017.

GUO, Y.J., LIU, J.X., ZHANG, X.M., FENG, R.S., LI, H.B., ZHANG, J., LV, X. LUO, P.Y. Solution property investigation of combination flooding systems consisting of gemini–non-ionic mixed surfactant and hydrophobically associating polyacrylamide for enhanced oil recovery. **Energy & Fuels**, Washington, v. *26*, n. 4, p. 2116-2123, 2012. Disponível em: < http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef202005p>. Acesso em: 02 fev. 2017.

GUOLIN, J.; XIAOYU, W.; CHUNJIE, H. The effect of oilfield polymer-flooding wastewater on anion-exchange membrane performance. **Desalination**, [S.I.], v. 220, n. 1, p. 386-393, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.03.010>. Acesso em: 02 fev. 2017.

HARRINGTON, A. E.; JACOB, J. T.; TUTEIN, T. R. **Demulsification using cationic starches of the quaternary ammonium type**. U.S. Patent n. 4,088,600, 9 maios 1978. Disponível em: < https://www.google.com/patents/US4088600>. Acesso em: 02 fev. 2017.

HASENWINKEL, J. **Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering**. New York: Marcel Dekker, 2004, p. 170-179. Disponível em : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.3109/9781420078039.038>. Acesso em: 02 fev. 2017.

HENTHORNE, L., HARTMAN, M., HAYDEN, A. Improving chemical EOR economics by optimizing water quality. In: SPE ENHANCED OIL RECOVERY CONFERENCE, janeiro, 2011. Lumpur, Malaysia. **Anais...** Lumpur: Society of Petroleum Engineers, 2011. Disponível em: < https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-144397-MS>. Acesso em: 02 fev. 2017.

HILL, A., CANDAU, F., SELB, J. Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: influence of the method of synthesis. **Macromolecules,** [S.I.], v. *26*, n. 17, p. 4521-4532, 1993. Disponível em: <cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=4881824>. Acesso em: 02 fev. 2017.

HIRASAKI, G. J., MILLER, C. A., RANEY, O. G., POINDEXTER, M. K., NGUYEN, D. T., HERA, J. Separation of Produced Emulsions from Surfactant Enhanced Oil Recovery Processes†. **Energy & Fuels**, Washington, v. *25,* n.2, p. 555-561, 2010. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef101087u>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ILER, R. K. Relation of particle size of colloidal silica to the amount of a cationic polymer required for flocculation and surface coverage. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.I.], v. *37*, n. 2, p. 364-373, 1971. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979771903043>. Acesso em: 02 fev. 2017.

INCARDONA, J. P.; COLLIER, T. K.; SCHOLZ, N. L. Defects in cardiac function precede morphological abnormalities in fish embryos exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons. **Toxicology and Applied Pharmacology**, [S.I.], v. 196, n. 2, p. 191-205, 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0041008X04000110>. Acesso em: 02 fev. 2017.

IVANOVIĆ, M., KUBIČEK R. The effects of surfactant structure in mixed surfactant solution at the precipitation of Ca (ii) ions. **Technologica Acta**, [S.I.], v. 7, n. 1, p. 61, 2014. Disponível em:< http://connection.ebscohost.com/c/articles/97321867/effects-surfactant-structure-mixed-surfactant-solution-precipitation-ca-ii-ions>. Acesso em: 02 fev. 2017.

JOHNSON, C. E. Status of caustic and emulsion methods. **Journal of Petroleum Technology**, [S.I.], v. 28, n. 1, p. 85-92, 1976. Disponível em: <https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-5561-PA>. Acesso em: 02/02/2017.

KANG, W., XU, B., WANG, Y., LI, Y., SHAN, X., AN, F., LIU, J.Stability mechanism of W/O crude oil emulsion stabilized by polymer and surfactant. **Colloids and Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, [S.I.], v. 384, n. 1, p. 555-560, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775711003335> Acesso em: 02 fev. 2017.

KARHU, M., LEIVISKÄ, T., TANSKANEN, J. Enhanced DAF in breaking up oil-in-water emulsions. **Separation and purification technology**, [S.I.], v. *122*, p. 231-241, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586613006515>. Acesso em: 02 fev. 2017.

KHATUA, D., GUPTA, A., DEY, J. Characterization of micelle formation of dodecyldimethyl-N-2-phenoxyethylammonium bromide in aqueous solution. **Journal of colloid and interface science**, [S.I.], v. *298, n.*1, p. 451-456, 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705012762>. Acesso em: 02 fev. 2017.

KIM, H. C. Microfiltration of humic-rich water coagulated with cationic polymer: The effects of particle characteristics on the membrane performance. **Journal of Membrane Science,** [S.I.], v. *475*, p. 349-356, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814008126>. Acesso em: 02 fev. 2017.

KUBATTA, E. A., REHAGE, H.. AOT-vesicles produced at the oil-water interface. **Tenside Surfactants Detergents**, [S.I.], v. 48, n. 3, p.221-227, 2011. Disponível em: <http://www.hanser-elibrary.com/doi/abs/10.3139/113.110125>. Acesso em: 02 fev. 2017.

LAI, N., DONG, W., YE, Z., DONG, J., QIN, X., CHEN, W., CHEN, K. A water-soluble acrylamide hydrophobically associating polymer: Synthesis, characterization, and properties as EOR chemical. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. 129, p. 1888-1896, 2012. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.38893/abstract>. Acesso em: 02 fev. 2017.

LEE, C. S., ROBINSON, J., CHONG, M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. **Process safety and Environmental protection**, [S.I.], v. *92*, n. 6, p. 489-508, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582014000561>. Acesso em: 02 fev. 2017.

LI, F., SUN, L., WANG, Y., WU, T., LI, Y. Effect of laponite particles on the emulsion stability of produced water from polymer flooding. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.I.], v. 124, p. 155-160, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2014.10.010>. Acesso em: 02 fev. 2017.

LIANCHENG, R., ZHENG, L., GONGXIANG, Z., SHIHUI, W. A comparative study of the flow field of high viscosity media in conventional/rotary hydrocyclones. **Petroleum Science**, [S.I.], v. 4, n. 1, p. 81-85, 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF03186579>. Acesso em: 02 fev. 2017.

LITTMANN, W. **Polymer flooding**. Amsterdam: Elsevier Science, 1988. PAGINA TOTAL, Cap. 4.

LIU, C.K. WARR, G.G., Resiliently spherical micelles of alkyltrimethylammonium surfactants with multivalent, hydrolyzable counterions. **Langmuir**, Washington, v. *28, n.* 30, p.11007-11016, 2012. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la301378j>. Acesso em: 02 fev. 2017.

LIU, X., WANG, Y., LU, Z., CHEN, Q., FENG, Y. Effect of inorganic salts on viscosifying behavior of a thermoassociative water-soluble terpolymer based on 2-acrylamido-methylpropane sulfonic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. *125*, n. 5, p. 4041-4048, 2012. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.36745/full>. Acesso em: 02 fev. 2017.

LIU, X., WANG, Y., LU, Z., CHEN, Q., FENG, Y. The stability and breakage of oil-in-water from polymer flooding produced water. **Petroleum Science and Technology**, [S.I.], v. 31, n. 20, p. 2082-2088, 2013. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10916466.2011.585356>. Acesso em: 02 fev. 2017.

LIU, S. **Alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery process.** 2008. 242 f. Tese (Doutorado em Filosofia) - Rice University. Houston, Texas. Disponível em: < https://scholarship.rice.edu/handle/1911/22224>. Acesso em: 02 fev. 2017.

LIU, S., ZHAO, X., DONG, X., DU, W., MIAO, B. Treatment of produced water from polymer flooding process using a new type of air sparged hydrocyclone. In: SPE ASIA PACIFIC HEALTH, SAFETY AND ENVIRONMENT CONFERENCE AND

EXHIBITION. 2005. Kuala Lumpur, Malaysia. **Anais...** Kuala: Society of Petroleum Engineers, 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.2118/95343-MS>. Acesso em: 02 fev. 2017.

LIU, Y., ZHANG, Y., YUAN, J. Influence of produced water with high salinity and corrosion inhibitors on the corrosion of water injection pipe in Tuha oil field. **Engineering Failure Analysis**, [S.I.], v. *45*, p. 225-233, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350630714001940>. Acesso em: 02 fev. 2017.

LIYANA, M. S., RIZAUDDIN, D., JOLIUS, G. Stabilization and characterization of heavy crude oil-in-water(o/w)emulsions. **International Journal of Research in Engineering and Technology**, [S.I.], v. 3, n. 2, p. 215 489-496, 2014 Disponível em: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwilr4eF_fPRAhXE2SYKHenTAuwQFggiMAA&url=http%3A%2F%2Fesatjournals.net%2Fijret%2F2014v03%2Fi02%2FIJRET20140302085.pdf&usg=AFQjCNEKb4pWaLdcR89l-Qvhew1RmGUzEw&bvm=bv.146094739,d.eWE>. Acesso em: 02 fev. 2017.

LÓPEZ, O., DE LA MAZA, A., CODERCH, L., LÓPEZ-IGLESIAS, C., WEHRLI, E., PARRA, J. L. Direct formation of mixed micelles in the solubilization of phospholipid liposomes by Triton X- 100. **FEBS Lett**., [S.I.], v. 426, p. 314-318, 1998. Disponível em: < http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1016/S0014-5793(98)00363-9/full>. Acesso em: 02 fev. 2017.

LU, H., WANG, L. HUANG, Z. Unusual pH-responsive fluid based on a simple tertiary amine surfactant: the formation of vesicles and wormlike micelles. **RSC Advances**, [S.I.], v. 4, n.93, p.51519-51527, 2014.Disponível em: <pubs.rsc.org/is/content/articlehtml/2014/ra/c4ra08004a>. Acesso em: 02 fev. 2017.

LU, M.; WEI, X. Treatment of oilfield wastewater containing polymer by the batch activated sludge reactor combined with a zerovalent iron/EDTA/air system. **Bioresource technology**, [S.I.], v. 102, n. 3, p. 2555-2562, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.103>. Acesso em: 02 fev. 2017.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366 p. Disponível em: <https://books.google.com/books/about/Caracteriza%C3%A7%C3%A3o_de_Pol%C3%ADmeros_Determina.html?id=yQ_ZS9kIpC0C>. Acesso em: 02 fev. 2017.

LUO, Y.L., YANG, Z.H., XU, Z.Y., ZHOU, L.J., ZENG, G.M., HUANG, J., XIAO, Y. WANG, L.K. Effect of trace amounts of polyacrylamide (PAM) on long-term performance of activated sludge. **Journal of hazardous materials**, [S.I.], v. 189, n. 1, p. 69-75, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389411001646>. Acesso em: 02 fev. 2017.

MA, B.; GAO, B.; YUE, Q. Study on emulsification stability of wastewater produced by polymer flooding. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.I.], v. 110, p. 27-31, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2013.08.044>. Acesso em: 02 fev. 2017.

MA, J., ZHENG, H., TAN, M., LIU, L., CHEN, W., GUAN, Q., ZHENG, X. Synthesis, characterization, and flocculation performance of anionic polyacrylamide P (AM-AA-AMPS). **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. *129*, n. 4, p. 1984-1991, 2013. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.38900/full>. Acesso em: 02 fev. 2017.

MAHESHWARI, Y. K. **A comparative simulation study of chemical EOR methodologies (alkaline, surfactant and/or polymer) applied to Norne field e-segment**. 2011. 125f. Tese (Doutorado) - Universidade Norueguesa de Ciência e Tecnologia, Trondheim. 2011. Disponível em: <www.ipt.ntnu.no/~norne/wiki/data/media/english/thesis/Maheshwari_Yugal%20Kishore_Thesis.pdf>. Acesso em: 02 fev. 2017.

MARINOVA, K. G., ALARGOVA, R. G., DENKOV, N. D., VELEV, O. D., PETSEV, D. N., IVANOV, I. B., BORWANKAR, R. P. Charging of oil-water interfaces due to spontaneous adsorption of hydroxyl ions. **Langmuir**, Washington, v. 12, n. 8, p. 2045-2051, 1996. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la950928i>. Acesso em: 02 fev. 2017.

MAUCERI, Frank A. **Process for resolving oil-in-water emulsions by the use of a cationic polymer and the water-soluble salt of an amphoteric metal**. U.S. Patent n. 4,026,794, 31 mai. 1977. Disponível em: <https://www.google.com/patents/US4026794>. Acesso em: 02 fev. 2017.

MANSOUR, A. M., AL-MAAMARI, R. S., AL-HASHMI, A. S., ZAITOUN, A., AL-SHARJI, H. In-situ rheology and mechanical degradation of EOR polyacrylamide solutions under moderate shear rates. **Journal of Petroleum Science and Engineering,** [S.I.], v. 115, p. 57-65, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410514000382>. Acesso em: 02 fev. 2017.

MCAULIFFE, C. Oil-in-water emulsions and their flow properties in porous media. **Journal of petroleum technology**, [S.I.], v. 25, p. 727-733, 1973. Disponível em: <https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-4369-PA>. Acesso em: 02 fev. 2017.

MCCLEMENTS, D. J. **Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability**. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [S.I.], v. 47, n. 7, p. 611-649, 2007. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408390701289292>. Acessado em: 10 fev. 2017.

MEANS, C. M., BRADEN, M. L. **Process for removing water-soluble organic compounds from produced water**. *U.S. Patent No. 5,104,545*. 14 abr. 1992. Disponível em: <https://www.google.com/patents/US5104545>. Acesso em: 03 fev. 2017.

MICHEL Ricardo Cunha; **Métodos Físicos Aplicados a Polímeros (MMP-712)**; Anotações de aula; Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjOktnHzNfSAhVLlFQKHUs9AqoQFgghMAE&url=http%3A%2F%2Fwww.ima.ufrj.br%2Fwp-content%2Fuploads%2F2014%2F09%2FM%25C3%2589TODOS-F%25C3%258DSICOS-APLICADOS-A-POL%25C3%258DMEROS.pdf&usg=AFQjCNHc4bUs7F3N0eRwABta8iU453hxZA&bvm=bv.149397726,d.eWE>. Acesso em: 03 fev. 2017.

MONDAL, S.; WICKRAMASINGHE, S. R. Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**, [S.I.], v. 322, n. 1, p. 162-170, 2008. Disponível em : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738808004729>. Acesso em : 02 fev. 2017.

MORAN, P. D., BOWMAKER, G. A., COONEY, R. P., BARTLETT, J. R., WOOLFREY, J. L. Vibrational spectra of metal salts of bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT). **Journal of Materials Chemistry**, [S.I.], v. *5, n.* 2, p. 295-302, 1995. Disponível em: <pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/1995/jm/jm9950500295>. Acesso em: 02 fev. 2017.

MOTTA, A. R. P. D., BORGES, C. P., KIPERSTOK, A., ESQUERRE, K. P., ARAUJO, P. M., & BRANCO, L. D. P. N. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [S.I.], v. 18, n. 1, p. 15-26, 2013. Disponível em: < www.scielo.br/pdf/esa/v18n1/a03v18n1>. Acesso em: 02 fev. 2017.

MOUSA, K. M., HADI, H. J. Coagulation/flocculation process for produced water treatment. **International Journal of Current Engineering and Technology**, [S.I.], v. 6, n. 2, 2016. Disponível em: < inpressco.com/wp-content/uploads/2016/04/Paper28551-555.pdf>. Acesso em: 02 fev. 2017.

NAJAMUDIN, K. E., HALIM, N. H., SALLEH, I. K., CHAI CHING HSIA, I., YUSOF, M. Y., SEDARALIT, M. F Chemical EOR Produced Water Management at Malay Basin Field. In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE-ASIA. Mar. 2014. Lumpur, Malaysia. **Anais...** Lumpur: OnePetro, 2014. Disponível em: < https://www.onepetro.org/conference-paper/OTC-24804-MS>. Acesso em: 02 fev. 2017.

NAMBAM, J. S., PHILIP, J. Competitive adsorption of polymer and surfactant at a liquid droplet interface and its effect on flocculation of emulsion. **Journal of colloid and interface science,** [S.I.], v. 366, n. 1, p. 88-95, 2012. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711011908>. Acesso em: 02 fev. 2017.

NASSER, M. S., JAMES, A. E. Effect of polyacrylamide polymers on floc size and rheological behaviour of kaolinite suspensions. **Colloids and Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, [S.I.], v. 301, n. 1, p. 311-322, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775706010041>. Acesso em: 02 fev. 2017.

NEFF, J., LEE, K., DEBLOIS, E. M. **Produced water**. 2011. New York: Springer. p. 3-54. Disponível em: <http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4614-0046-2_1>. Acesso em: 02 fev. 2017.

NEGRO, C., BLANCO, A., FUENTE, E., SÁNCHEZ, L. M., TIJERO, J. Influence of flocculant molecular weight and anionic charge on flocculation behaviour and on the manufacture of fibre cement composites by the Hatschek process. **Cement and concrete research**, [S.I.], v. 35, n. 11, p. 2095-2103, 2005. Disponível em : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884605000888>. Acesso em: 02 fev. 2017

NGUYEN, D. T., SADEGHI, N. Selection of the right demulsifier for chemical enhanced oil recovery. In: SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY. SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS. Abril, 2011. The Woodlands, Texas, USA. **Anais...** The Woodlands: Society of Petroleum Engineers, 2011.Disponível em: < https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-140860-MS>. Acesso em: 02 fev. 2017.

NGUYEN, D. T., SADEGHI, N., HOUSTON, C. W. Emulsion characteristics and novel demulsifiers for treating chemical eor induced emulsions. In: SPE ENHANCED OIL RECOVERY CONFERENCE. SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS. Julho. 2011. Lumpur, Malaysia. **Anais...** Lumpur: Society of Petroleum Engineers, 2011. Disponível em: < https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-143987-MS>. Acesso em: 02 fev. 2017.

NGUYEN, D.; SADEGHI, N.; HOUSTON, C.. Chemical interactions and demulsifier characteristics for enhanced oil recovery applications. **Energy & Fuels**, Washington, v. 26, n. 5, p. 2742-2750, 2012. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef201800b>. Acesso em: 02 fev. 2017.

NOIK, C., AUDIBERT, A., DELAPLACE, P. Injectivity of Sulfonated Polymers Under North Sea Field Conditions. In: SPE/DOE IMPROVED OIL RECOVERY SYMPOSIUM. SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS, 1994. Tulsa, Oklahome, EUA. **Anais...** Kuala: Society of Petroleum Engineers, 1994. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-27769-MS>. Acesso em: 02 fev. 2017.

NOIK, C. H. *et al*. Physico-chemical characteristics of polyacrylamide solutions after mechanical degradation through a porous medium. In: SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY. Fev. 1995. San Antonio, Texas, EUA. **Anais...** San Antonio: Society of Petroleum Engineers, 2005.Disponível em: < https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-28954-MS>. Acesso em: 02 fev. 2017.

NORELL, M., JOHANSSON, K., PERSSON, M. **Papermaking Chemistry** (Book 4), Finlândia: ed. Tappi Presscap, p. 43-81, 1999. Disponível em: <https://books.google.com/books/about/Papermaking_chemistry.html?id=hytwAAAAIAAJ>. Acesso em: 02 fev. 2017.

NUNES, G. C. **Apostila de processamento primário de petróleo**. [S.I., s.n], 2012.

OZGUN, H., ERSAHIN, M.E., ERDEM, S., ATAY, B., SAYILI, S., EREN, E., HOSHAN, P., ATAY, D., ALTINBAS, M., KINACI, C. KOYUNCU, I. Comparative Evaluation for Characterization of Produced Water Generated from Oil, Gas, and Oil–Gas Production Fields. **CLEAN–Soil, Air, Water**, [S.I.], v. 41, n. 12, p. 1175-1182, 2013. Disponível em : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/clen.201200204/full>. Acesso em : 02 fev. 2017.

PACIOS, I. E., LINDMAN, B., THURESSON, K. Polyelectrolyte–surfactant complexes with long-range order. **Journal of colloid and interface science,** [S.I.], v. *319,* n. 1, p. 330-337, 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979707016943>. Acesso em: 02 fev. 2017.

PARKER JR, W. O., LEZZI, A. Hydrolysis of sodium-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate copolymers at elevated temperature in aqueous solution via< sup> 13</sup> C NMR spectroscopy. **Polymer**, [S.I.], v. *34*, n. 23, p. 4913-4918, 1993. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386193900186>. Acesso em: 02 fev. 2017.

PÉRON, N., MÉSZÁROS, R., VARGA, I., GILÁNYI, T. Competitive adsorption of sodium dodecyl sulfate and polyethylene oxide at the air/water interface. **Journal of colloid and interface science**, [S.I.], v. *313,* n. 2, p. 389-397, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979707004730>. Acesso em: 02 fev. 2017.

PETTA, R. A., DA COSTA CAMPOS. T. F. ESTIMATIVA DA RADIOATIVIDADE REGIONAL NAS INSTALAÇÕES PETROLÍFERAS E INDUSTRIAIS DO CANTO DO AMARO (RN). **Revista de Geologia**, [S.I.], v. 26, n. 02, 2013. Disponível em: <http://200.129.29.202/index.php/geologia/article/view/1010>. Acesso em: 02 fev. 2017.

PINOTTI, A., BEVILACQUA, A. ZARITZKY, N. Comparison of the performance of chitosan and a cationic polyacrylamide as flocculants of emulsion systems. **Journal of Surfactants and Detergents**, [S.I.], v. *4, n. 1*, p.57-63, 2001. Disponível em: <www.springerlink.com/index/D1H51302P9M47501.pdf>. Acesso em: 02 fev. 2017.

POTAPOVA, E., JOLSTERÅ, R., HOLMGREN, A., GRAHN, M. The effect of inorganic ions on dodecylbenzenesulfonate adsorption onto hematite: an ATR-FTIR study. **Journal of Surfactants and Detergents**, [S.I.], v. *17,* n. *5*, p. 1027-1034, 2014. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11743-014-1576-3>. Acesso em: 02 fev. 2017.

QUEIROS, Y. G., CLARISSE, M. D., OLIVEIRA, R. S., REIS, B. D., LUCAS, E. F., LOUVISSE, A. M. Oily water treatment using polymeric material: use, saturation and regeneration. **Polímeros**, [S.I.], v. *16,* n. 3, p. 224-229, 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282006000300012&script=sci_arttext>. Acesso em: 02 fev. 2017.

RAMESH, M.; SIVAKUMAR, A. **Hydrophobically-modified demulsifiers for oil-in-water systems**. U.S. Patent n. 5,635,112, 3 jun. 1997.Disponível em: <https://www.google.com/patents/US5635112>. Acesso em: 02 fev. 2017.

RASHIDI, M. **Physico-chemistry characterization of sulfonated polyacrylamide polymers for use in polymer flooding**. 2010. 64f. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, The University of Bergen, Bergen, 2010. Disponível em: < http://bora.uib.no/handle/1956/3995>. Acesso em: 02 fev. 2017.

REBELLO, M. V. F., SILVA, M. A. T., FONSECA, M. J. C. **Avaliação do efeito de tensoativos no processo de tratamento da água produzida por membranas cerâmicas**. 2016. 70f. Projeto final de curso de Engenharia Química – Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: < repositorio.uff.br/jspui/bitstream/1/2155/1/tcc-Marcos-Mayara-Meliza.pdf>. Acesso em: 02 fev. 2017.

REN, L. C., MENG, J., LEI, Z. Z., WANG, J. H. Effect of viscosity on the separation ability of a hydrocyclone. In: **Applied Mechanics and Materials**, [S.I.], v. 233, p. 7-10, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.233.7>. Acesso em: 02 fev. 2017.

RENONCOURT, A., VLACHY, N., BAUDUIN, P., DRECHSLER, M., TOURAUD, D., VERBAVATZ, J.M., DUBOIS, M., KUNZ, W. NINHAM, B.W. Specific alkali cation effects in the transition from micelles to vesicles through salt addition. **Langmuir**, Washington, v. *23,* n. 5, p.2376-2381, 2007. Disponível em: < http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la062837z>. Acesso em: 02 fev. 2017.

RIBEIRO, V. S. **Caracterização de águas produzidas provenientes de campos petrolíferos onshore do estado de sergipe**. 89f. 2013. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2013. Disponível em: <https://bdtd.ufs.br/handle/tede/2436>. Acesso em: 02 fev. 2017.

RIOS, G., C. PAZOS, J. COCA. Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** [S.I.], v. 138, n. 2, p. 383-389, 1998. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775797000836>. Acesso em: 02 fev. 2017.

RODRIGUES, C. O. **Mecanismos de floculação com polímeros hidrossolúveis, geração de flocos aerados, floculação de núcleos de bolhas floculantes e aplicações na separação de partículas modelos por flotação.** 2010. 242f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010. Disponível em: < www.lume.ufrgs.br/handle/10183/28936>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ROSEN, M. J., KUNJAPPU, J. T**. Surfactants and interfacial phenomena**. New Jersey: John Wiley & Sons, Cap. 1. 2012. Disponível em: <https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=pdTsgREZp5QC&oi=fnd&pg=PA1&dq=Surfactants+and+interfacial+phenomena&ots=-69EYisQqL&sig=5vB2bhSPokspTwT-Vz7YEAlWDDQ>. Acesso em: 02 fev. 2017.

SAMANTA, A., OJHA, K., SARKAR, A., MANDAL, A. Mobility control and enhanced oil recovery using partially hydrolysed polyacrylamide (PHPA). **International Journal of Oil, Gas and Coal Technology**, [S.I.], v. 6, n. 3, p. 245-258, 2013.Disponível em: < http://www.inderscienceonline.com/doi/abs/10.1504/IJOGCT.2013.052236>. Acesso em: 02 fev. 2017.

SANDREA, I., and SANDREA, R. Global oil reserves-1: recovery factors leave vast target for EOR technologies. **Oil and Gas Journal**, [S.I.], n. 105, p. 44-51,2007. Disponível em: < www.ipc66.com/publications/Global_Oil__EOR_Challenge.pdf>. Acesso em: 02 fev. 2017.

SANTANDER, M., RODRIGUES, R. T., RUBIO, J. Modified jet flotation in oil (petroleum) emulsion/water separations." **Colloids and Surfaces A:** Physicochemical and Engineering Aspects, [S.I.], 375, no. 1 (2011): 237-244. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775710007582>. Acessado em: 02 fev. 2017.

SANTOS, A. S. **Avaliação da eficiência de polietilenoiminas no tratamento de água oleosa por meio de flotador por ar dissolvido**. 2015. Dissertação de Mestrado – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Disponível em: <WWW.minerva.ufrj.br>. Acesso em: 02 fev. 2017.

SATHTHASIVAM, J., LOGANATHAN, K., SARP, S. An overview of oil–water separation using gas flotation systems. **Chemosphere**, [S.I.], v. 144, p. 671-680, 2016. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653515300874>. Acesso em: 02 fev. 2017.

SCHUMAKER, N. E.; GARLAND, C. W. Infrared investigation of structural and ordering changes in ammonium chloride and bromide. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 53, n. 1, p. 392-407, 1970. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1673794>. Acesso em : 02 fev. 2017.

SHANG, L. P., DENG, H. Effect of Temperature and pH on the Fluorescence Characteristic of Oily Waste Water. **Spectroscopy and Spectral Analysis,** [S.I.], v. 31, n. 6, p. 1571-1573, 2011. Disponível em : <http://www.ingentaconnect.com/content/ssa/ssa/2011/00000031/00000006/art00031>. Acesso em: 02 fev. 2017.

SHARMA, B.R., DHULDHOYA, N.C. MERCHANT, U.C., Flocculants—an ecofriendly approach. **Journal of Polymers and the Environment**, [S.I.], v. *14,* n. 2, p.195-202 2006. Disponível em: < http://link.springer.com/article/10.1007/s10924-006-0011-x>. Acesso em: 02 fev. 2017.

SHECAIRA, F. S., BRANCO, C., DE SOUZA, A. L., PINTO, A. C. C., DE HOLLEBEN, C. R., JOHANN, P. R. IOR: The Brazilian Perspective. In: SPE/DOE IMPROVED OIL RECOVERY SYMPOSIUM. SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS, janeiro, 2002. Tulsa, Oklahome, EUA. **Anais...** Oklahome: Society of Petroleum Engineers, 2002. Disponível em: < https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-75170-MS>. Acesso em: 02 fev. 2017.

SHEHATA, A. M., EL-GHATTAS, A., KAMEL, M., ALY, A. M., HASSAN, A. Overview of polymer flooding (EOR) in North Africa fields-elements of designing a new polymer/surfactant flood offshore (case study). In: NORTH AFRICA TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, janeiro, 2012. Cairo, Egito. **Anais…** Cairo: Society of Petroleum Engineers, 2012. Disponível em: < https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-151952-MS>. Acesso em: 02 fev. 2017.

SHENG, J. **Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice**. Oxford: Gulf Professional Publishing, Cap. 7, 2010. Disponível em: <https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=etgfFzWrIosC&oi=fnd&pg=PP2&dq=Modern+chemical+enhanced+oil+recovery:+theory+and+practice&ots=GxX90e-kGi&sig=R5DFpdsrSh2mimEWuWhtvABu2CM>. Acesso em: 02 fev. 2017.

SMITH, K. R.; BORLAND, J. E.; SAUER, J. D. **Quaternary ammonium compounds**. U.S. Patent n. 4,874,784, 17 out. 1989. Disponível em : <https://www.google.com/patents/US4874784>. Acesso em : 02 fev. 2017.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**,[S.I.]: John Wiley&Sons, 2004. Disponível em: <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0470854286.html>. Acesso em: 02 fev. 2017.

SULAIMON, A. A., ARUMUGAM, S., ADEYEMI, B. J. Investigating the Influence of Water Cut on Naphthenate Precipitation in Oil Production Facilities. In: ICIPEG 2014. Singapore. **Anais...** Singapore: Springer, 2015. Disponível em : <http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-287-368-2_14>. Acesso em : 02 fev. 2017.

SHUTANG, G., QIANG, G. Recent progress and evaluation of ASP flooding for EOR in Daqing oil field. In: SPE EOR CONFERENCE AT OIL & GAS WEST ASIA. Muscat, Oman. 2010. **Anais...** Muscat: Society of Petroleum Engineers, 2010. Dispnível em: < https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-127714-MS>. Acesso em: 02 fev. 2017.

SILIPRANDI, F. **Fluid dynamics study for the application of a chemical EOR (enhanced oil recovery) process**. 2010. Projeto final. Facoltà di Ingegneria Industriale, Bologna. 2010. Disponível em: <www.politesi.polimi.it/handle/10589/9748>. Acesso em: 02 fev. 2017.

SILVA, K. J. B. **Estudo da interação do poli(óxido de etileno) com os surfactantes sds e sdbs**. 2013. 40f. Monografia (Engenharia Energética). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013. 179f. Disponível em:< www.lmffc.ufv.br/wp-content/uploads/Monografia-vers%C3%A3o-final-corrigida.pdf>. Acessado em: 03 fev. 2017.

SOUSA, K. S. M. G. **Estudo de sistemas: petróleo/água/tensoativo para aplicação na recuperação avançada de petróleo**. 2005. Projeto final. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005. Disponível em: <www.ufrn.br>. Acesso em: 03 fev. 2017.

STOKES, R. J., EVANS, D. F. **Fundamentals of interfacial engineering**. New York: Wiley-VCH, Cap. 7. 1996. Disponível em: <https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=QuEeGZpjc9kC&oi=fnd&pg=PR28&dq=Fundamentals+of+interfacial+engineering&ots=3AyPYDW4iP&sig=Jagsoa05g-UCqNpXFXVBopOkkGo>. Acesso em: 02 fev. 2017.

STEWART, M., ARNOLD, K. **Produced water treatment field manual**. [S.I.]: Gulf Professional Publishing, 2011. Disponível em: <https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=m904x1rn-6UC&oi=fnd&pg=PP1&dq=%22Produced+water+treatment+field+manual%22&ots=57tH4LzCE8&sig=hjZMazyf1BqzGl-otFMPXCQka5I>. Acesso em: 02 fev. 2017.

SUNDT, R. C., BJÖRKBLOM, C.. Effects of produced water on reproductive parameters in prespawning Atlantic cod (Gadus morhua). **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A,** [S.I.], v. 74, n. 7-9, p.543-554, 2011. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15287394.2011.550563>. Acesso em: 02 fev. 2017.

SYLVESTER, N. D., BYESEDA, J. J. Oil/water separation by induced-air flotation. **Society of Petroleum Engineers Journal,** [S.I.], v. *20,* n. 6, p. 579-590, 1980. Disponível em: < https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-7886-PA>. Acesso em: 02 fev. 2017.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. **Minerals Engineering**, [S.I.], v. 23, n. 10, p. 771-779, 2010. Disponível em : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687510001512>. Acesso em : 02 fev. 2017.

TANG, M., ZHANG, G., GE, J., JIANG, P., LIU, Q., PEI, H., CHEN, L. Investigation into the mechanisms of heavy oil recovery by novel alkaline flooding. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.I.], v. 421, p. 91-100, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775713000058>. Acesso em: 02 fev. 2017.

TICHELKAMP, T., TEIGEN, E., NOURANI, M., ØYE, G. Systematic study of the effect of electrolyte composition on interfacial tensions between surfactant solutions and crude oils. **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v. *132*, p. 244-249, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250915002936>. Acesso em: 03 fev. 2017.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. Disponível em: <http://www.saraiva.com.br/fundamentos-de-engenharia-de-petroleo-2-ed-2004-151779.html>. Acesso em: 03 fev. 2017.

THORSTEINSSON, M. V., RICHTER, J., LEE, A. L., DEPHILLIPS, P. 5-Dodecanoylaminofluorescein as a probe for the determination of critical micelle concentration of detergents using fluorescence anisotropy. **Analytical biochemistry**, [S.I.], v. *340,* n. 2, p.220-225, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003269705000187>. Acesso em: 02 fev. 2017.

TISSOT, B. P., WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence**.[S.I.]: Springer Science & Business Media, 2013. Disponível em: <https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=avLxCAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA3&dq=petroleum+formation+and+occurrene&ots=1I34kQiaYH&sig=BpACuMSqE0-QGGKhXQZYXWz3KGs#v=onepage&q=petroleum%20formation%20and%20occurrene&f=false>. Acessado em: 02 fev. 2017.

TONELI, J. T. C. L.; MURR, F. E. X.; PARK, K. J. Estudo da reologia de polissacarídeos utilizados na indústria de alimentos. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, [S.I.], v. 7, n. 2, p. 181-204, 2005. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Juliana_Toneli/publication/267790964_REVIEW_ESTUDO_DA_REOLOGIA_DE_POLISSACARIDEOS_UTILIZADOS_NA_INDUSTRIA_DE_ALIMENTOS/links/5714346308aeebe07c064078.pdf>. Acesso em: 02 fev. 2017.

TRAPNES, H. H. **Characterisation of gas-liquid interfaces related to offshore produced water treatment. The effect of pH, brine and crude oil composition**. 2013. 88f. Tese (Doutorado). – Departamento de Engenharia Química. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2013. Disponível em: <https://daim.idi.ntnu.no/masteroppgaver/008/8821/tittelside.pdf>. Acesso em: 02 fev. 2017.

TRAVAS-SEJDIC, J., EASTEAL, A. Study of free-radical copolymerization of acrylamide with 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulphonic acid. **Journal of applied polymer science**, [S.I.], v. 75, n. 5, p. 619-628, 2000. Disponível em: <onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-4628(20000131)75:5%3C619::AID-APP4%3E3.0.CO;2-E/full>. Acesso em: 02 fev. 2017.

TRIPATHY, TRIDIB; DE, B. RAJAN. Flocculation: a new way to treat the wastewater. **Journal of Physical Sciences**, [S.I.], v. 10, p. 93-127, 2006. Disponível em: <inet.vidyasagar.ac.in:8080/jspui/handle/123456789/713>. Acesso em: 02 fev. 2017.

USEPA United States Environmental Protection Agency. EPA **Office of Compliance Sector Notebook Project: Profile of the Oil and Gas Extraction Industry**. EPA/310-R-99-006, 2000. Disponível em: <https://www.yumpu.com/en/document/view/7024141/epa-office-of-compliance-sector-notebook-project-profile-of-the-oil->. Acesso em: 02 fev. 2017.

VENKATARAMAN, P., TANG, J., FRENKEL, E., MCPHERSON, G.L., HE, J., RAGHAVAN, S.R., KOLESNICHENKO, V., BOSE, A. JOHN, V.T. Attachment of a hydrophobically modified biopolymer at the oil–water interface in the treatment of oil spills. **ACS applied materials & interfaces**, [S.I.], v. *5,* n. 9, p. 3572-3580, 2013. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am303000v>. Acesso em: 02 fev. 2017.

VRIJ, A. Polymers at interfaces and the interactions in colloidal dispersions. **Pure and Applied Chemistry**, [S.I.], v. 48, n. 4, p. 471-483, 1976. Disponível em: <https://www.degruyter.com/view/j/pac.1976.48.issue-4/pac197648040471/pac197648040471.xml>. Acesso em: 02 fev. 2017.

WALSH, J., HENTHORNE, L. Challenges of Water Treating for Chemical Enhanced Oil Recovery. **Oil & Gas Facilities**, [S.I.], p. 9-14, 2012. Disponível em: <petrowatertech.com/wp-content/uploads/2015/08/2012-08-OGF-WTI-Walsh-Henthorne.pdf>. Acesso em: 02 fev. 2017.

WANG, S.C. **Nanocomposites of Single-walled Carbon Nanotubes**. [S.I.]: ProQuest, 2007. Disponível em: <https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=YEOU9CgxzmgC&oi=fnd&pg=PR4&dq=Nanocomposites+of+Single-walled+Carbon+Nanotubes&ots=wiqDfJ1q-C&sig=7wQi99Qw0-gV4nHQlSGrelLOyck>. Acesso em: 02 fev. 2017.

WANG, B., WU, T., LI, Y., SUN, D., YANG, M., GAO, Y., LU, F. LI, X. The effects of oil displacement agents on the stability of water produced from ASP (alkaline/surfactant/polymer) flooding. **Colloids and Surfaces A:** Physicochemical and Engineering Aspects, [S.I.], v. 379, n. 1, p. 121-126, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.11.064>. Acesso em: 02 fev. 2017.

WANG, D., HAN, P., SHAO, Z., HOU, W., SERIGHT, R. S. Sweep improvement options for the Daqing oil field. In: SPE/DOE SYMPOSIUM ON IMPROVED OIL RECOVERY, April, 2006. Tulsa, Oklahoma, USA. **Anais...** Tulsa: Society of Petroleum Engineers, 2006.Disponível em: <https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-99441-PA>. Acesso em: 02 fev. 2017.

WANG, G., YI, X., FENG, X., JING, B., OUYANG, J. Synthesis and study of a new copolymer for polymer flooding in high-temperature, high-salinity reservoirs. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, [S.I.], v. *48*, n. 2, p. 112-119, 2012. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10553-012-0346-z>. Acesso em: 02 fev. 2017.

WANG, L. K., SHAMMAS, N. K., SELKE, W. A., AULENBACH, D. B. **Flotation technology**. [S.I.]: Humana Press. v. 12, 2010. Disponível em: <http://link.springer.com/book/10.1007/978-1-60327-133-2>. Acesso em: 02 fev. 2017.

WESCHENFELDER, S. E.; BORGES, C. P.; CAMPOS, J. C. Oilfield produced water treatment by ceramic membranes: Bench and pilot scale evaluation. **Journal of Membrane Science**, [S.I.], v. 495, p. 242-251, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.028>. Acesso em: 02 fev. 2017.

WEVER, D. A. Z., PICCHIONI, F., BROEKHUIS, A. A. Polymers for enhanced oil recovery: a paradigm for structure–property relationship in aqueous solution. **Progress in Polymer Science**, [S.I.], v. 36,p. 1558-1628, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670011000682>. Acesso em: 02 fev. 2017.

XIE, X., HOGEN-ESCH, T. E. Copolymers of N, N-dimethylacrylamide and 2-(N-ethylperfluorooctanesulfonamido) ethyl acrylate in aqueous media and in bulk. Synthesis and properties. **Macromolecules**, [S.I.], v. *29*, n. 5, p. 1734-1745, 1996. Disponível em: < http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma950687l>. Acesso em: 02 fev. 2017.

YAN, N., MASLIYAH, J. H. Demulsification of solids-stabilized oil-in-water emulsions. **Colloids and Surfaces A:** Physicochemical and Engineering Aspects, [S.I.], v. 117, n. 1, p. 15-25, 1996. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0927775796036394>. Acesso em: 02 fev. 2017.

YAN, Y.; MASLIYAH, J. H. Solids-stabilized oil-in-water emulsions: scavenging of emulsion droplets by fresh oil addition. **Colloids and Surfaces A:** Physicochemical and Engineering Aspects, [S.I.], v. 75, p. 123-132, 1993. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092777579380423C>. Acesso em: 02 fev. 2017.

YE, Z., GOU, G., GOU, S., JIANG, W., LIU, T. Synthesis and characterization of a water-soluble sulfonates copolymer of acrylamide and N-allylbenzamide as enhanced oil recovery chemical. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. *128*, n. 3, p. 2003-2011, 2013.Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.38385/full>. Acesso em: 02 fev. 2017.

YEUNG, C. W., LAW, B. A., MILLIGAN, T. G., LEE, K., WHYTE, L. G., GREER, C. W. Analysis of bacterial diversity and metals in produced water, seawater and sediments from an offshore oil and gas production platform. **Marine pollution bulletin**, [S.I.], v. *62,* n. 10, p. 2095-2105, 2011. Disponível em : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X11004012>. Acesso em : 02 fev. 2017.

YONGRUI, P., ZHENG, Z., BAO, M., LI, Y., ZHOU, Y., SANG, G. TREATMENT of partially hydrolyzed polyacrylamide wastewater by combined Fenton oxidation and anaerobic biological processes. **Chemical Engineering Journal**, [S.I.], v. 273, p. 1-6, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.034>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ZAITOUN, A., MAKAKOU, P., BLIN, N., AL-MAAMARI, R. S., AL-HASHMI, A. A. R., ABDEL-GOAD, M. Shear stability of EOR polymers. **Spe Journal,** [S.I.], v. 17, n. 2, p. 335-339, 2012. Disponível em: < https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-141113-PA>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ZANDONADE, T. A. SANJOMBI, B. A. Gerenciamento de injeção de água: análise qualitativa a partir dos resultados da salinidade da água produzida e testes com traçadores. **Lajer-Latin American Journal of Energy Research***,* [S.I.], v. 2, n. 1, p.1-7, 2015. Disponível em: <https://www.periodicos.ufes.br/lajer/article/view/10074>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ZHAI, L., ZHAO, M., TAN, X., LI, T., WANG, D. Salinity Controlled Vesicle Formation and Growth in Aqueous Mixture of Aerosol OT/Triton X-100. **Journal of dispersion science and technology**, [S.I.], v. 26, n. 6, p.753-756, 2005. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/DIS-200063080>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ZHANG, L., GUO, F. Micro-mechanisms of residual oil mobilization by viscoelastic fluids. **Petroleum Science,** [S.I.], v. 5, p. 56-61,2008. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s12182-008-0009-1>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ZHANG, L., ZHUANG, J., LIU, H., LI, H. M., ZHAO, Z. Terpolymerization and performance of 2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid/itaconic acid/N-vinyl-2-pyrrolidone. **Journal of applied polymer science,** [S.I.], v. *117*, n. 5, p. 2951-2957, 2010. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.32222/full>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ZHANG, J., JING, B., TAN, G., ZHAI, L., FANG, S., MA, Y.Comparison of performances of different type of clarifiers for the treatment of oily wastewater produced from polymer flooding. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, [S.I.], 2015.Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.22216>. Acesso em 02 fev. 2017.

ZHANG, R., YE, Z., PENG, L., QIN, N., SHU, Z., LUO, P. The shearing effect on hydrophobically associative water-soluble polymer and partially hydrolyzed polyacrylamide passing through wellbore simulation device. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. 127, n. 1, p. 682-689, 2013.Disponível em: < http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.37853/full>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ZHAO, H., LAPPALAINEN, P. A simple guide to biochemical approaches for analyzing protein–lipid interactions. **Molecular biology of the cell**, [S.I.], v. *23*, n. 15, p. 2823-2830, 2012. Disponível em: <http://www.molbiolcell.org/content/23/15/2823.short>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ZHAO, X., LIU, L., WANG, Y., DAI, H., WANG, D., CAI, H. Influences of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) residue on the flocculation behavior of oily wastewater produced from polymer flooding. **Separation and Purification Technology**, [S.I.], v. 62, n. 1, p. 199-204, 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586608000300>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ZHAO, H. Z., LUAN, Z. K., GAO, B. Y., YUE, Q. Y. Synthesis and flocculation properties of poly (diallyldimethyl ammonium chloride–vinyl trimethoxysilane) and poly (diallyldimethyl ammonium chloride–acrylamide–vinyl trimethoxysilane). **Journal of applied polymer science**, [S.I.], v. *84*, n. 2, p.335-342, 2002. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.10339/full>. Acesso em: 02/02/2017.

ZHENG, F. F., QUIROGA, P., SAMS, G. Challenges in Processing Produced Emulsion from Chemical Enhanced Oil Recovery-Polymer Flood Using Polyacrylamide. In: SPE ENHANCED OIL RECOVERY CONFERENCE. SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS, Lumpu, Malaysia. Janeiro, 2011. **Anais...** Lumpu: Society of Petroleum Engineers, 2011. Disponíel em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-144322-MS>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ZHENG, J., CHEN, B., THANYAMANTA, W., HAWBOLDT, K., ZHANG, B., LIU, B. Offshore produced water management: A review of current practice and challenges in harsh/Arctic environments. **Marine pollution bulletin**, [S.I.], v. 104, n. 1, p. 7-19, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X16300042>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ZHONG, C., HUANG, R., ZHANG, X., DAI, H. Synthesis, characterization, and solution properties of an acrylamide-based terpolymer with butyl styrene. **Journal of applied polymer science**, [S.I.], v. *103*, n. 6, p. 4027-4038, 2007. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.25546/full>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ZHONG, C., LUO, P. Characterization, solution properties, and morphologies of a hydrophobically associating cationic terpolymer. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [S.I.], v. 45, n. 7, p. 826-839, 2007. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/polb.21097/full>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ZIELIŃSKI, R., IKEDA, S., NOMURA, H., KATO, S. Effect of temperature on micelle formation in aqueous solutions of alkyltrimethylammonium bromides. **Journal of colloid and interface science**, [S.I.], v. *129*, n. 1, p.175-184, 1989. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979789904281>. Acesso em: 02 fev. 2017.

ANEXO A: FIGURAS DA TESE

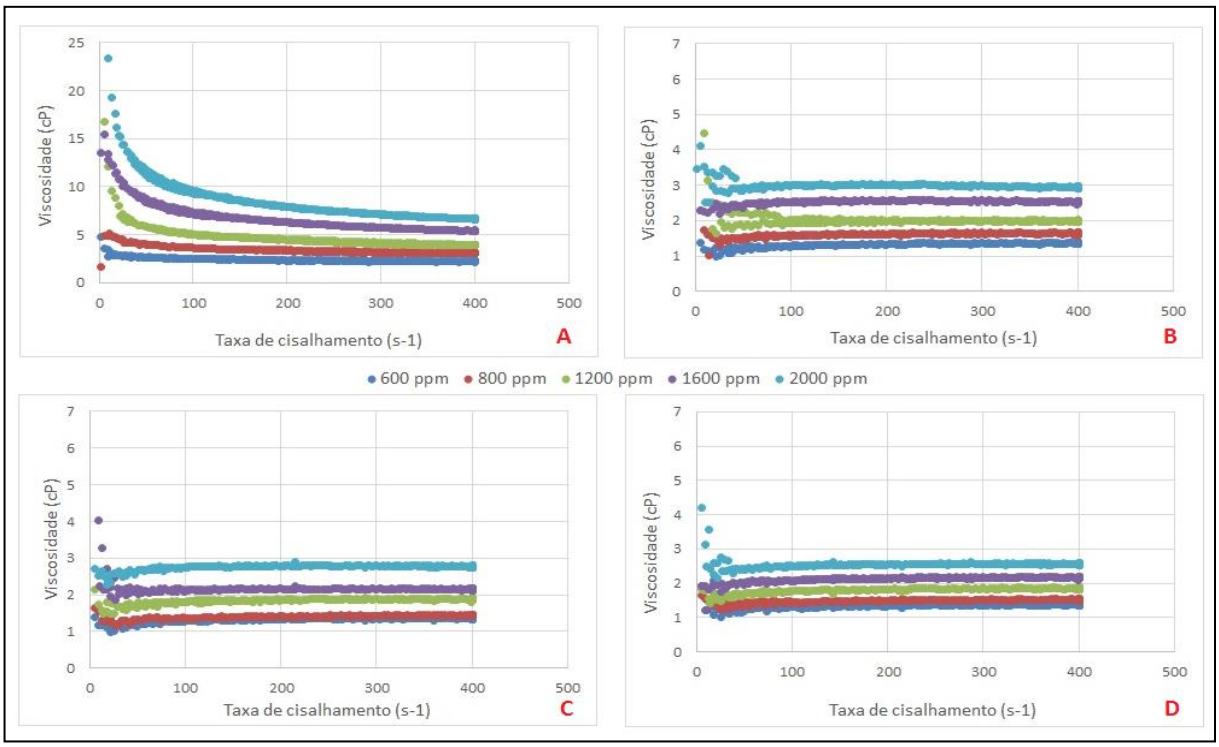


Figura A1. Viscosidade pela taxa de cisalhamento da HPAM não cisalhada (A) e cisalhada por 5 minutos (B), 10 minutos (C) e 15 minutos (D) em diferentes concentrações

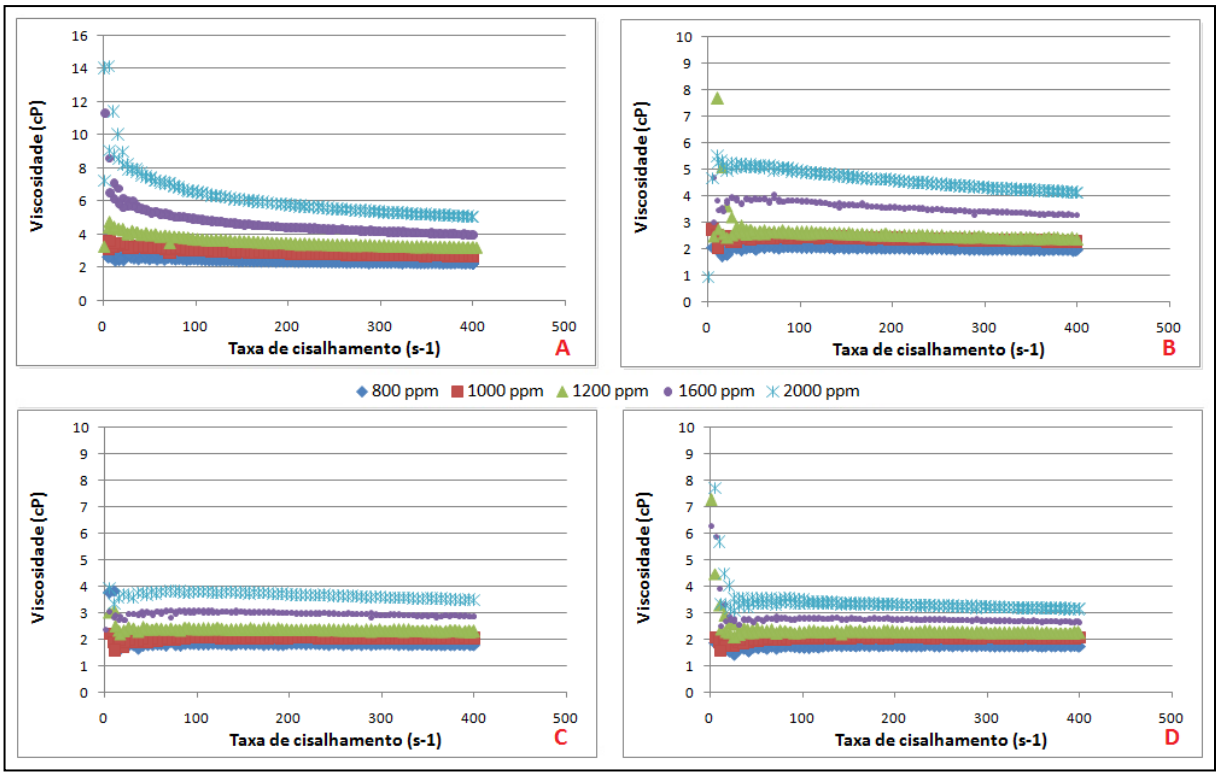


Figura A2. Viscosidade pela taxa de cisalhamento do poli(AM-AMPS) não cisalhado (A) e cisalhado por 5 minutos (B), 10 minutos (C) e 15 minutos (D) em diferentes concentrações

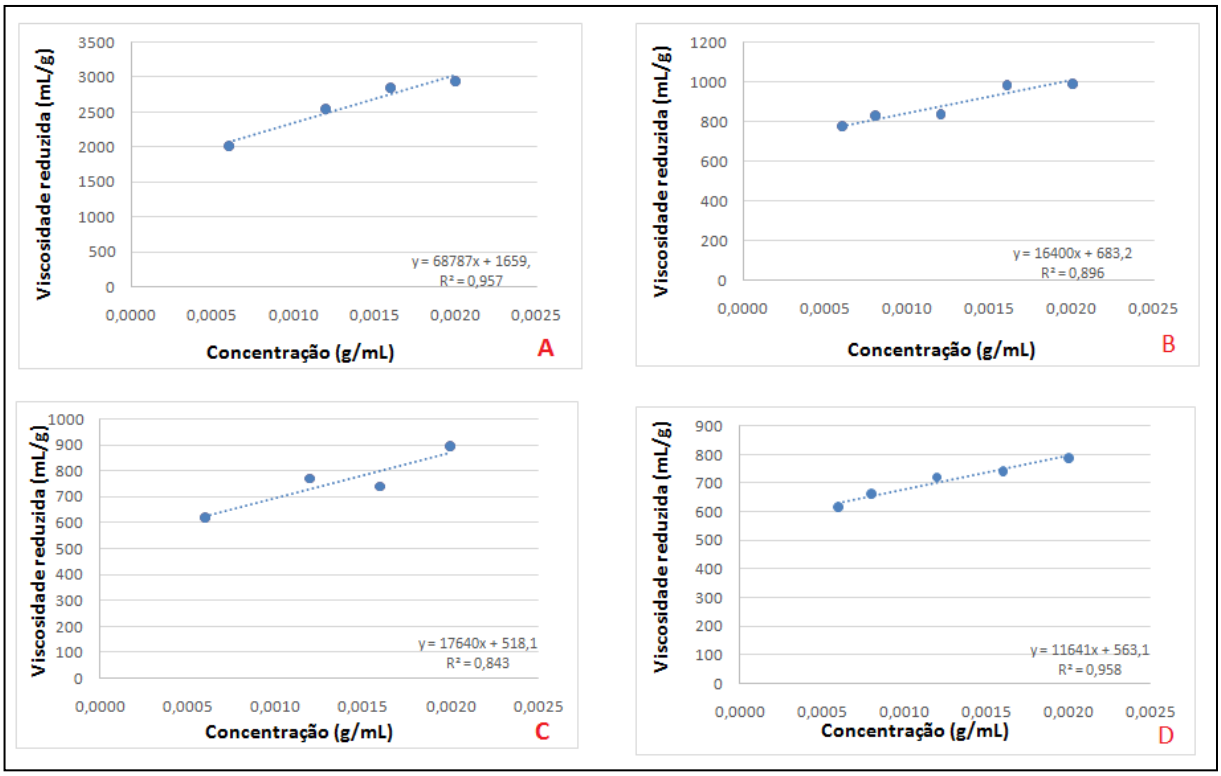


Figura A3. Viscosidade reduzida pela concentração para cálculo da viscosidade intríseca da HPAM em água salina sem cisalhar (A), depois de cisalhar 5 minutos (B), 10 minutos (C) e 15 minutos (D).

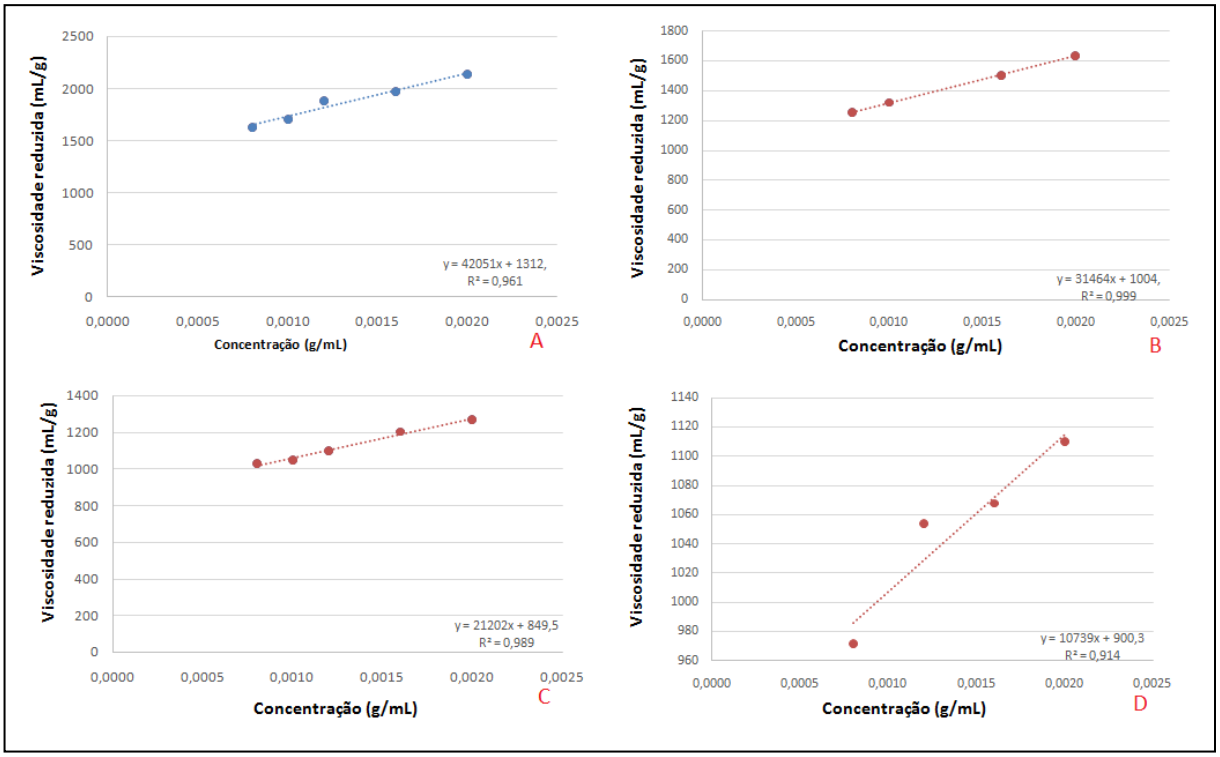


Figura A4. Viscosidade reduzida pela concentração para cálculo da viscosidade intríseca do poli(AM-AMPS) em água salina sem cisalhar (A), depois de cisalhar 5 minutos (B), 10 minutos (C) e 15 minutos (D).

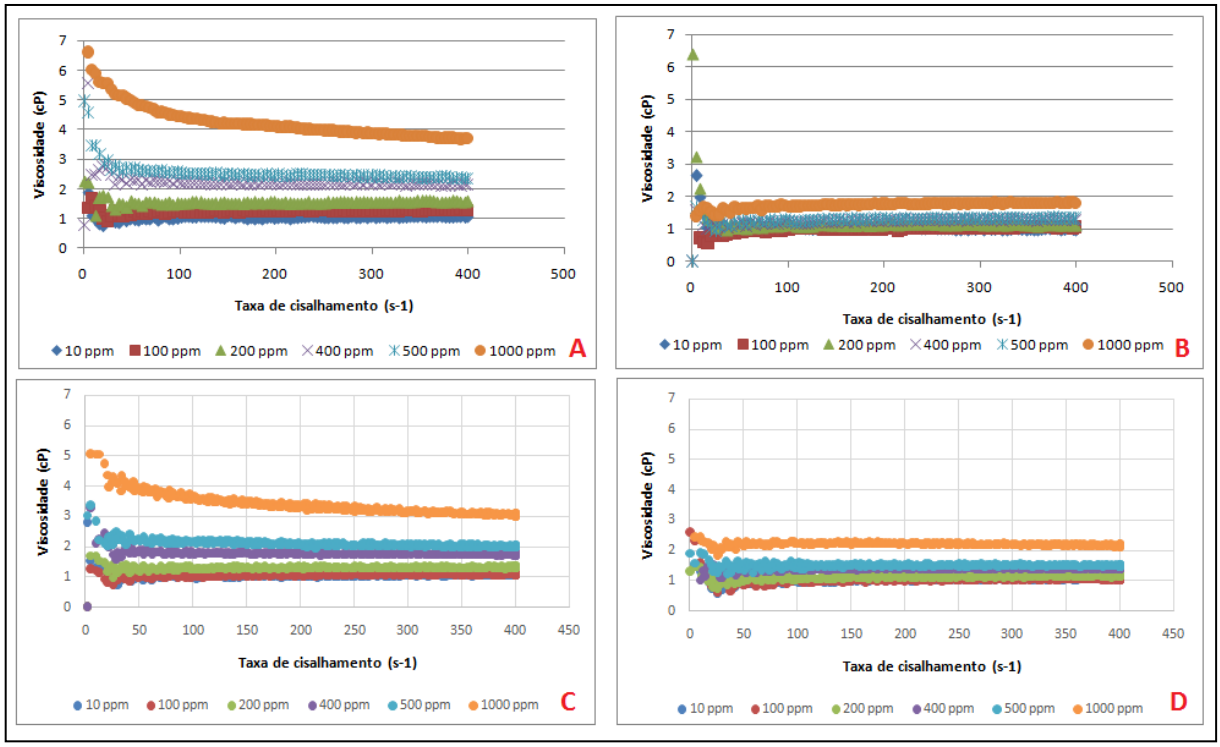


Figura A5. Viscosidade pela taxa de cisalhamento dos polímeros em diferentes concentrações. (A) HPAM, (B) HPAM C3 (C) poli(AM-AMPS) e (D) poli(AM-AMPS) C3.

ANEXO B: FIGURAS DA LITERATURA

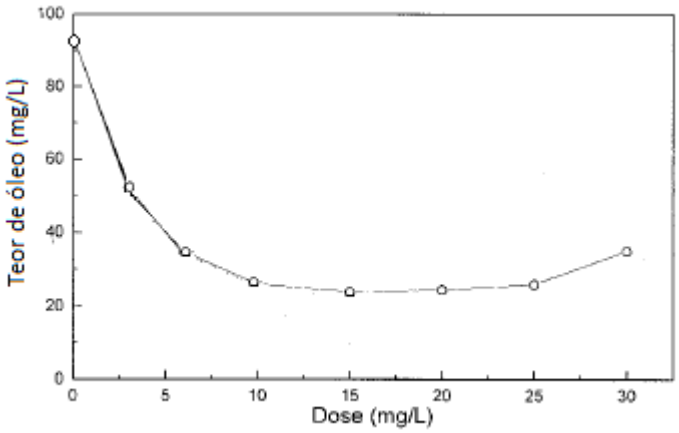


Figura B1. Remoção de óleo por PDADMAC [η] = 1,96 dL/g (ZHAO *et al*., 2002) – modificado

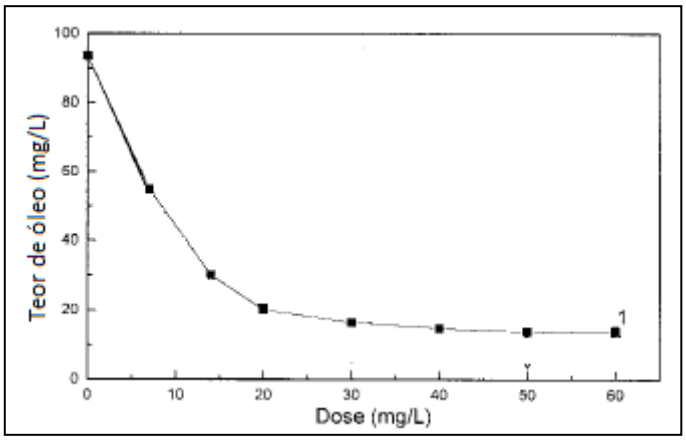


Figura B2. Remoção de óleo por PAM-co-DADMAC [η] = 5,08 dL/g (ZHAO *et al*., 2002) – modificado

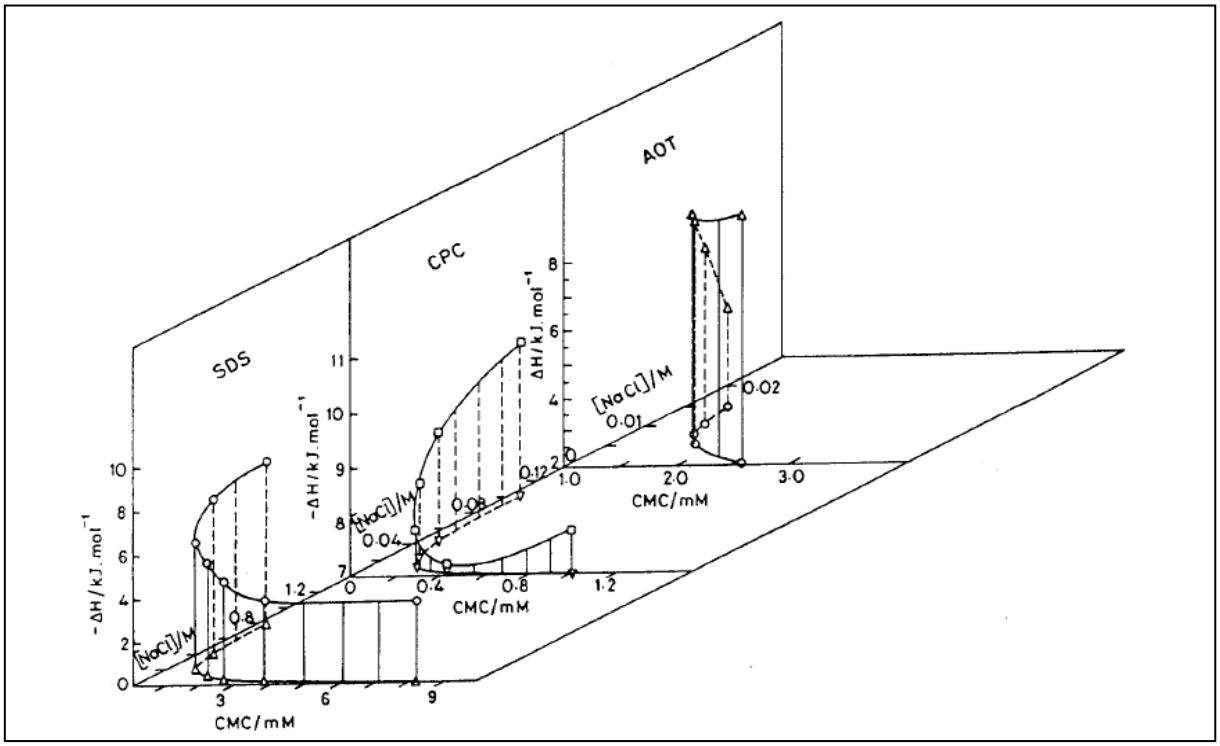


Figura B3. Relação entre CMC e concentração de cloreto de sódio e entre entalpia de micelização e concentração de cloreto de sódio do dodecil sulfato de sódio (SDS), cloreto de cetilpiridinio (CPC) e dioctil sulfosuccinato de sódio (AOT) (Chatterjee *et al*., 2001)

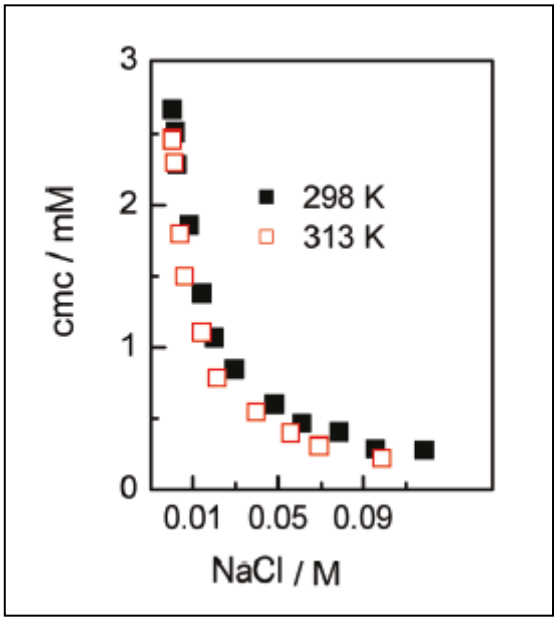


Figura 107B4. Relação entre CMC e concentração de cloreto de sódio em diferentes temperaturas (DEY *et al*., 2010) (modificado)

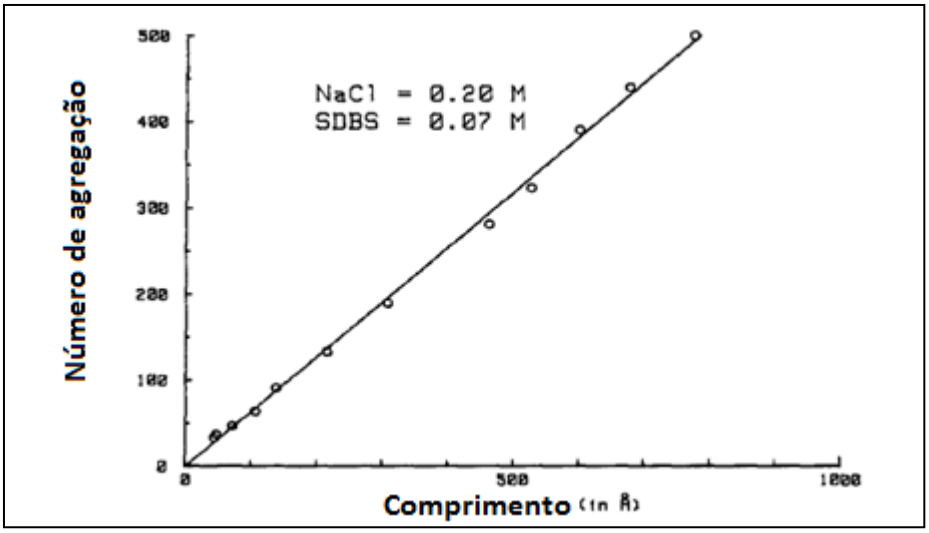


Figura B5. Número de agregação pelo comprimento de micela cilíndrica de SDBS (CHENG, GULARI, 1982)

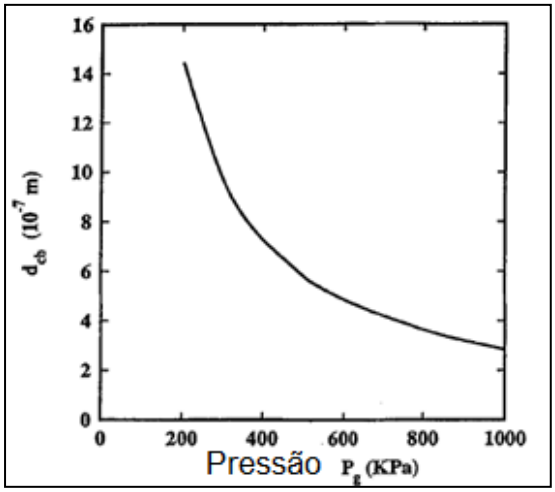


Figura B6. Diâmetro crítico dos núcleos das bolhas de ar em água a 20°C em função da pressão (EDZWALD, 1995)