UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃOEM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

Daniel Lupa Perez Gandarillas

AVALIAÇÃO DE SISTEMAS ESPUMADOS PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Rio de Janeiro 2017

DANIEL LUPA PEREZ GANDARILLAS

AVALIAÇÃO DE SISTEMAS ESPUMADOS PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Dissertação submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte para obtenção do grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof^a. Luciana Spinelli Ferreira Coorientadora: Prof^a Claudia Regina Elias Mansur

CIP - Catalogação na Publicação

G195a	Gandarillas, Daniel Lupa Perez AVALIAÇÃO DE SISTEMAS ESPUMADOS PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO / Daniel Lupa Perez Gandarillas Rio de Janeiro, 2017. 213 f.
	Orientadora: Luciana Spinelli Ferreira. Coorientadora: Cláudia Regina Elias Mansur. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2017.
	 microespuma. 2. estabilidade. 3. tensoativo. polímero. I. Ferreira, Luciana Spinelli , orient. II. Mansur, Cláudia Regina Elias, coorient. III. Título.

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

DANIEL LUPA PEREZ GANDARILLAS

Avaliação de sistemas espumados para recuperação avançada de petróleo

Dissertação submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

Prof Dr. Luciana Spinelli Ferreira Lucine

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ

Orientadora/Presidente da Banca Examinadora

1) 1 Prof® Dr. Ana Lúcia Nazareth da Sílva

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA/UFRJ)

Enelton Alues Constelli Prof Dr. Evelton Alves Casartelli

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Koppe de Frage Curri

Douto'r Assis Koppe da Fraga Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA/UFRJ)

Rio de Janeiro 2017

"A dor é inevitável o sofrimento é opcional" Harukį Masarukį

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela minha vida, proteção, força e por todas as pessoas boas que colocou na minha vida;

Ao meu pai José Raul, minha mãe Bertha e meu irmão Raul pelo amor incondicional e apoio na minha vida pessoal e acadêmica;

Às prof. Luciana Spinelli e Claudia Mansur, pela confiança, conhecimentos fornecidos e paciência, nesses dois anos de mestrado

À todos os colaboradores do LMCP, pela ajuda na realização desta Dissertação;

Ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano por ter me recebido e fornecido conhecimento nesses dois últimos anos.

Aos amigos do dojo bujinkan da freguesia, amigos da escola de arqueiros Renato Emilio e amigos do centro excursionista brasileiro, pela troca de experiências que moldaram minha maneira de ser nesses 2 anos de mestrado.

À CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Nessa Dissertação foram desenvolvidas microespumas formuladas a partir de três tensoativos não-iônicos, à base de poli(óxido de etileno), com diferentes números de unidades oxietilênicas e cadeias hidrocarbônicas e dois copolímeros. Os copolímeros usados foram poli(acrilamida-co-ácido acrílico), também chamado nesse trabalho como poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PAA) e poli(acrilamidaco-2-acrilamido-2-metil propano sulfonato) (AM-AMPS), também chamado nesse trabalho como AN130, solubilizada em fase aguosa. As fases aguosas utilizadas foram, primeiramente, água destilada e, depois, uma salmoura composta por tipos e concentrações de sais inorgânicos específicos, a fim de simular a água presente em reservatórios de petróleo. As formulações foram preparadas variando-se os tipos e concentrações de copolímero e de tensoativo não-iônico, além dos dois tipos de fase aquosa, sendo caracterizadas por meio de medidas de tensão superficial e reologia. As microespumas foram preparadas por alto cisalhamento destas formulações, em agitador Hamilton Beach, sendo obtidas espumas de coloração branca. Foram determinados o teor de gás, o diâmetro de bolha e o tempo de meia-vida das microespumas obtidas, bem como foram realizados ensaios reológicos. Em água salina, as formulações apresentaram estabilidades e viscosidades muito baixas. Em água destilada, as formulações mais estáveis e mais viscosas foram aquelas que apresentaram maiores concentrações de copolímero. Para realizar os ensaios de eficiência em meio poroso, visando a recuperação de petróleo, foram selecionadas uma solução do tensoativo à base de álcool laurílico etoxilado, contendo 7 unidades de óxido de etileno, e do copolímero AN130, em concentrações específicas, e a microespuma obtida a partir desta solução, em água destilada. A solução de polímero e tensoativo e a microespuma deslocaram petróleo somente sob alta pressão (maiores que 100 psi) quando injetados. Entretanto, o fluido espumado deslocou maior quantidade de óleo, demandou pressões menores para escoar no meio poroso e mostrou-se estável durante a injeção e quando submetido a pressão.

Palavras-chave: microespuma, estabilidade, tensoativo, polímero

ABSTRACT

In this dissertation, it was developed microfoams formulated from three non-ionic polyethoxylaed tensoactives, with different number of oxyehtylene units and chains and two copolymers. The copolymers used were hydrocarbon poly(acrylamide-co-acrylic acid) also called in this work as partially hydrolyzed polyacrylamide(PAA) and poly(acrylamide-co-2-acrylamido-2-methyl propane sulfonate)(AM-AMPS), also called in this work as AN130, solubilized in aqueous phase. The aqueous phases used were, primarily, distilled water and, after, one brine made by specific concentrations and types of inorganic salts, to simulate water present in oil reservoirs. The formulations were prepared varying types and concentrations of copolymer and non-ionic tensoactive, besides the two types of aqueous phase, been characterized by surface tension ad rheology. The microfoams were prepared by high shear of these formulations, in Hamilton Beach stirrer, been getted foams of white colour. It was determined gas content, bubble diameter and half-life time of microfoams obtained, as well, it was done rheological tests. In distilled water, the most stable and most viscous formulations were the ones which showed bigger copolymer concentrations, while in brine, the stabilities and viscosities were very smaller. To do the efficiency tests in porous media, achieving the oil recovery, it was chosen a solution of tensoactive based on laurilic ethoxylated alcohol with 7 units of oxytethylene, and of copolymer AN130, in specific concentrations, and the microfoam obtained through this solution in distilled water. The solution of polymer and tensoative and the microfoam displaced oil only under high pressure (higher than 100psi) when injected. However, the foamed fluid displaced higher quantity of oil, demanded lower pressure to flow in porous media showed to be stable during the injection and when subject to pressure.

keyword: microfoam, stability, tensoactive, polymer

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Métodos empregados na recuperação de petróleo	21
Figura 2 - Esquema de uma região da espuma	24
Figura 3 - Esquema de uma bolha de <i>aphrons</i> coloidais gasosos (CGA)	26
Figura 4 - Representação esquemática do processo de adsorção de partículas	
por CGA	30
Figura 5 – Comparação da recuperação de óleo por SAG, WAG, injeção de gás	e de
água de	33
Figura 6 – Resultado da recuperação de óleo por diferentes fluidos	34
Figura 7 – Força exercida sob óleo pelas microbolhas	36
Figura 8 – Foto de um ensaio da medição de tensão superficial por ascenção	
capilar	47
Figura 9- Spindles S25 E S18	48
Figura 10 – Sistema montado para injeção de fluido em meio poroso	53
Figura 11 – Espectro de RMN- ¹ H da solução do polímero PAA em água	
deuterada	56
Figura 12 – Espectro de RMN- ¹ H da solução do polímero AN130 em água	
deuterada	58
Figura 13- Comportamento reológico de soluções de PAA em solução salina	
(0,1M)	60
Figura 14- Comportamento reológico de soluções de AN130 em solução salina	
(0,1M)	60
Figura 15 – Determinação de viscosidade intrínseca do polímero PAA	61
Figura 16 – Determinação de viscosidade intrínseca do polímero AN130	62
Figura 17 – Espectro de RMN- ¹ H da solução de tensoativo L70 em água	
deuterada	63
Figura 18 – Espectro de RMN- ¹ H da solução de tensoativo L90 em água	
deuterada	64
Figura 19 – Espectro de RMN- ¹ H da solução de tensoativo CE200 água	
deuterada	64

Figura 20 – Tensão superficial em função do logaritmo neperiano da concentração de L70, em (a) água destilada (b) água salina, contendo ou não 4000 ppm de PAA ou AN130 69

Figura 21 – Tensão superficial em função do logaritmo neperiano da concentração de L90, em água salina, contendo ou não 4000 ppm de PAA ou AN130 70 Figura 22 – Tensão superficial em função do logaritmo neperiano da concentração de CE200, em água salina, contendo ou não 4000 ppm de PAA ou AN130 71 Figura 23 – Comportamento reológico dos sistemas PAA na concentração de 1000 ppm e L70, nas concentrações de 500 e 40000 ppm, em água destilada 74 Figura 24 – Comportamento reológico dos sistemas PAA na concentração de 2000 ppm e L70, nas concentrações de 500 e 40000 ppm, em água destilada 74 Figura 25 – Comportamento reológico dos sistemas PAA na concentração de 4000 ppm e L70, nas concentrações de 500 e 40000 ppm, em água destilada 75 Figura 26 – Comportamento reológico dos sistemas AN130 na concentração de 1000 ppm e L70, nas concentrações de 500 e 40000 ppm, em água destilada 75 Figura 27 – Comportamento reológico dos sistemas AN130 na concentração de 2000 ppm e L70, nas concentrações de 500 e 40000 ppm, em água destilada 76 Figura 28 – Comportamento reológico dos sistemas AN130 na concentração de 4000 ppm e L70, nas concentrações de 500 e 40000 ppm, em água destilada 76 Figura 29 – Comportamento reológico dos sistemas PAA na concentração de 4000 ppm e L70, L90 e CE200 na concentração de 2000 ppm, em água salina 78 Figura 30 – Comportamento reológico dos sistemas PAA na concentração de 4000 ppm e L70, L90 e CE200 na concentração de 10000 ppm, em água salina 79 Figura 31 – Comportamento reológico dos sistemas PAA na concentração de 4000 ppm e L70, L90 e CE200 na concentração de 40000 ppm, em água salina 79 Figura 32 – Comportamento reológico dos sistemas AN130 na concentração de 4000 ppm e L70, L90 e CE200 na concentração de 2000 ppm, em água salina 80 Figura 33 – Comportamento reológico dos sistemas AN130 na concentração de 4000 ppm e L70, L90 e CE200 na concentração de 10000 ppm, em água salina 80 Figura 34 – Comportamento reológico dos sistemas AN130 na concentração de 4000 ppm e L70, L90 e CE200 na concentração de 40000 ppm, em água salina 81

Figura 35 – Comportamento reológico dos sistemas PAA na concentração de 4000 ppm e L70 na concentração de 40000 ppm, em água destilada 82 Figura 36– Comportamento reológico dos sistemas PAA na concentração de 4000 ppm e L70 na concentração de 40000 ppm, em água salina 82 Figura 37 – Microscopia de microespumas usando PAA(4000ppm) e L70(40000ppm) em água destilada no primeiro minuto 84 Figura 38 – Microscopia de microespumas usando PAA(4000ppm) e L70(40000ppm) em água destilada após 10 minutos 85 Figura 39 – Microscopia de microespumas usando PAA(4000ppm) e L70(40000ppm) em água destilada após 20 minutos 86 Figura 40 – Microscopia de microespumas usando PAA(4000ppm) e L70(40000ppm) em água destilada no primeiro minuto 87 Figura 41 – Microscopia de microespumas usando PAA(4000ppm) e L70(40000ppm) 89 em água salina após 10 minutos Figura 42 – Microscopia de microespumas usando PAA(4000ppm) e L70(40000ppm) em água salina após 20 minutos 90 Figura 43 – Análise da estabilidade das microespumas em proveta 96 Figura 44 – Análise da estabilidade das microespumas copolímeros com L70 na 97 concentração de 500 ppm em água destilada Figura 45 – Análise da estabilidade das microespumas usando copolímeros com L70 na concentração de 40000 ppm em água destilada 98 Figura 46 - Estabilidade de microespumas usando PAA na concentração de 4000 ppm e tensoativos na concentração de 2000 ppm em água salina 99 Figura 47 - Estabilidade de microespumas usando PAA na concentração de 4000 ppm e tensoativos na concentração de 10000 ppm em água salina 100 Figura 48 - Estabilidade de microespumas usando PAA na concentração de 4000 ppm e tensoativos na concentração de 40000 ppm em água salina 100 Figura 49 - Estabilidade de microespumas usando AN130 na concentração de 4000 ppm e tensoativos na concentração de 2000 ppm em água salina 101 Figura 50 - Estabilidade de microespumas usando AN130 na concentração de 4000 ppm e tensoativos na concentração de 10000 ppm em água salina 101

Figura 51 - Estabilidade de microespumas usando AN130 na concentração de 4000 ppm e tensoativos na concentração de 40000 ppm em água salina 102 Figura 52 – Comportamento reológico das microespumas usando PAA na concentração de 1000ppm e L70 na concentração de 500 e 40000 ppm 104 Figura 53 – Comportamento reológico das microespumas usando PAA na concentração de 2000ppm e L70 na concentração de 500 e 40000 ppm 105 Figura 54 – Comportamento reológico das microespumas usando PAA na concentração de 4000ppm e L70 na concentração de 500 e 40000 ppm 105 Figura 55 – Comportamento reológico das microespumas usando AN130 na concentração de 1000ppm e L70 na concentração de 500 e 40000 ppm 106 Figura 56 – Comportamento reológico das microespumas usando AN130 na 106 concentração de 2000ppm e L70 na concentração de 500 e 40000 ppm Figura 57 – Comportamento reológico das microespumas usando AN130 na concentração de 4000ppm e L70 na concentração de 500 e 40000 ppm 107 Figura 58 – Comportamento reológico das microespumas usando PAA na concentração de 4000 ppm e L70, L90 e CE200 na concentração de 2000 ppm, em 109 água salina Figura 59 – Comportamento reológico das microespumas usando PAA na concentração de 4000 ppm e L70, L90 e CE200 na concentração de 10000 ppm, em água salina 109 Figura 60 – Comportamento reológico das microespumas usando PAA na concentração de 4000 ppm e L70, L90 e CE200 na concentração de 40000 ppm, em água salina 110 Figura 61 – Comportamento reológico das microespumas usando AN130 na concentração de 4000 ppm e L70, L90 e CE200 na concentração de 2000 ppm, em água salina 110 Figura 62 – Comportamento reológico das microespumas usando AN130 na concentração de 4000 ppm e L70, L90 e CE200 na concentração de 10000 ppm, em água salina 111

Figura 63 – Comportamento reológico das microespumas usando AN130 na	
concentração de 4000 ppm e L70, L90 e CE200 na concentração de 40000 ppm, e	em
água salina 1	11
Figura 64 – Diferença de pressão na entrada e saída dos <i>plugs</i> ao longo do tempo),
escoando água salina 1	14
Figura 65 – Diferença de pressão na entrada e saída dos <i>plug</i> 1 com a injeção de	
fluido microespumado 1 ⁻	16
Figura 66 – Diferença de pressão na entrada e saída dos <i>plug</i> 2 com a injeção de	
solução de polímero e tensoativo (sistema de mesma composição do fluido	
espumado 11	16
Figura 67 – óleo coletado no <i>plug</i> 1.após injeção de água salina e	
microespuma 11	17

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Métodos empregados na recuperação avançada	39
Tabela 2 - Recuperação de óleos de meios porosos por injeção de água, seguid	la de
injeção de solução polimérica, seguida de injeção de espuma	49
Tabela 3 - Concentrações das formulações tensoativo-polímero em água	
destilada	50
Tabela 4 - Concentrações das formulações tensoativo-polímero em água salina	
19 (concentração fixa de polímero de 4000 ppm)	57
Tabela 5 - Teores dos grupamentos acrilamida e acrilato no polímero PAA	59
Tabela 6 - Teores dos grupamentos acrilamida e AMPS no polímero AN130	62
Tabela 7 - Viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica média dos polín	neros
PAA e AN130	66
Tabela 8 - Cálculo do número de carbonos da cadeia hidrocarbônica para cada	
tensoativo a partir do RMN de H ¹	66
Tabela 9 - Tabela de densidades de água destilada contendo L70	67
Tabela 10 - Tabela de densidades de água salina contendo L70	67
Tabela 11 - Tabela de densidades de água salina contendo L90	68
Tabela 12 - Tabela de densidades água destilada contendo CE200	68
Tabela 13 - Faixa de viscosidades das soluções de polímero e tensoativo (cp)	78
Tabela 14 - Compilação de resultados obtidos através das imagens de microsco	opia
para os sistemas espumados preparados com água destilada	91
Tabela 15 - Compilação de resultados obtidos através das imagens de microsco	opia
para os sistemas espumados preparados com água salina	93
Tabela 16 - Volume e teor de gás das microespumas contendo PAA e AN130 er	m
água destilada	94
Tabela 17 - Volume e teor de gás das microespumas contendo PAA e AN130 er	m
água salina	94
Tabela 18 - Tempo de meia-vida de microespumas usando água destilada	98
Tabela 19 - Tempo de meia-vida de microespumas (em minutos) usando	
água salina	102
Tabela 20 - Faixa de viscosidades das microespumas em água destilada (cp)	107

Tabela 21 - Características das microepsumas para injeção em meio poroso	113
Tabela 22 - Valores de massa e volume de água presentes nos <i>plugs</i>	115
Tabela 23 - Valores de massa e volume de óleo presentes nos <i>plugs</i>	115
Tabela 24 - Características dos <i>plugs</i> e quantidades de óleo recuperada	118

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	REVISÃO BIBLIOGÁFICA	21
3.1	MÉTODOS EMPREGADOS NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA	21
3.2	ESPUMAS	23
3.3	MICROESPUMAS	25
3.4	ESPUMAS APLICADAS NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA	
DE PET	RÓLEO	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	PRODUTOS QUÍMICOS	39
4.2	EQUIPAMENTOS	40
4.3	METODOLOGIAS	41
4.3.1	Seleção do tipo e concentração de copolímero e tensoativo	41
4.3.2	Caracterização química dos copolímeros e dos tensoativos	42
4.3.2.1	Ressonância magnética nuclear	42
4.3.2.2	Análises viscosimétricas para a determinação de massa molar dos	
copolím	eros à base de poliacrilamida	42
4.3.3	Caracterização das soluções poliméricas e de tensoativos	45
4.3.3.1	Preparo de soluções de tensoativos e polímeros	45
4.3.3.2	Avaliação da atividade superficial das formulações	46
4.3.3.3	Avaliação reológica das soluções de polímero e tensoativo	48
4.3.4	Obtenção das microespumas	49
4.3.5	Caracterização das microespumas	50
4.3.5.1	Caracterização microscópica das microespumas	50
4.3.5.2	Determinação do teor de gás nas microespumas	51
4.3.5.3	Estabilidade das microespumas com o tempo	52
4.3.5.4	Comportamento reológico das microespumas	52
4.3.6	Avaliação de microespuma em meio poroso	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55

5.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS COPOLÍMEROS	56
5.1.1	Ressonância magnética nuclear de H ¹ para os polímeros	56
5.1.1.1	Poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PAA)	56
5.1.1.2	Copolímero de poli(acrilamida-co-2-acrilamido-2-metil propano sulfonato	
(AM-AN	1PS)	58
5.1.2	Determinação de massa molar viscosimétrica média dos polímeros	59
5.2	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS TENSOATIVOS	62
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES POLÍMERICAS E DE	
TENSC	ATIVOS	66
5.3.1	Avaliação da atividade das soluções de tensoativos, com e sem a	
presen	ça de copolímero	67
5.3.2	Avaliação do comportamento reológico dos sistemas polímeros-	
tensoa	tivos	73
5.3.2.1	Avaliação do comportamento reológico dos sistemas em água destilada	73
5.3.2.2	Avaliação do comportamento reológico dos sistemas em água salina	78
5.4	OBTENÇÃO DAS MICROESPUMAS	83
5.5	MICROSCOPIA DAS MICROESPUMAS	83
5.6	AVALIAÇÃO DO TEOR DE GÁS NAS MICROESPUMAS	94
5.7	AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS MICROESPUMAS	96
5.7.1	Estabilidade em água destilada	97
5.7.2	Estabilidade em salina	99
5.8	COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS MICROESPUMAS	104
5.8.1	Avaliação do comportamento reológico das microespumas em água	l
destila	da	104
5.8.2	Avaliação do comportamento reológico das microespumas em água	l
salina		108
5.9	AVALIAÇÃO PRELIMINAR DAS MICROESPUMAS EM MEIO POROSO	112
6	CONCLUSÕES	119
7	SUGESTÕES	121
	REFERÊNCIAS	122
	ANEXO A – MICROSCOPIA DAS MICROESPUMAS	130

1 INTRODUÇÃO

O aumento excessivo da demanda energética e o consumo dos derivados de petróleo como a gasolina, óleo diesel, óleo combustível, querosene, GLP (gás liquefeito de petróleo) e outros produtos, geraram a necessidade de se obter maiores quantidades do óleo e, assim, é necessário o desenvolvimento de mecanismos capazes de esgotar a quantidade de hidrocarbonetos presentes nas rochas reservatório.

Neste contexto, se faz necessário descrever os métodos de recuperação de petróleo que estão sendo aplicados, bem como o desenvolvimento de novos métodos, que permitam produzir mais petróleo, possibilitando a produção economicamente viável dos campos de baixa eficiência e a extensão da sua vida útil.

O método de recuperação do óleo por meio da energia primária é chamado de recuperação convencional (recuperação primária) e os métodos que utilizam a injeção de um ou mais fluidos são chamados métodos especiais de recuperação (recuperação secundária e recuperação avançada, também chamada de EOR, ou recuperação melhorada de óleo, também chamada de IOR) (THOMAS *et al.*, 2004).

Na recuperação primária, o petróleo é produzido por meio da pressão já existente no reservatório, que faz com que o óleo escoe através dos poros das rochas reservatório. Na recuperação secundária, a produção ocorre através da aplicação de pressão no reservatório, por injeção de fluidos, que também gera o escoamento de óleo (SCHRAMM, 2005). Com o uso da recuperação primária alcança-se somente cerca de 20 a 40% do potencial da reserva e, mesmo utilizando um método de recuperação secundária, ainda existirá cerca de 50 a 55 % de petróleo para ser extraído (TUNIO *et al.*, 2011; ZERÓN, 2012).

A injeção de fluidos na recuperação secundária é um processo físico, não havendo qualquer interação de natureza química. Geralmente, os fluidos injetados são a água ou o gás natural. A água é usada preferencialmente ao gás natural, pois resulta em um processo de recuperação de menor custo. Nem todo o óleo residente

nos poros da rocha é expulso, mesmo na porção do reservatório invadida pelo fluido injetado. Ainda há permanência de uma fração significativa de óleo residual, devido ao fenômeno de capilaridade. Essas experiências serviram de base para os diferentes processos atuais que utilizam fluidos deslocantes (AUSTAD; MILTER, 2000).

Os fluidos deslocantes podem ser miscíveis ou imiscíveis. A injeção de fluidos miscíveis é melhor que a injeção de fluidos imiscíveis com relação à eficiência de deslocamento, visto que geram uma única fase entre os fluidos. No entanto, apresenta a desvantagem de requerer altas pressões e altas temperaturas para aumentar a miscibilidade com o óleo (PERGORARO, 2012).

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. A eficiência de varrido exprime a extensão do reservatório que foi alcançada pelo fluido injetado. A eficiência de deslocamento representa o percentual do volume de óleo existente inicialmente no interior dos poros desta região que foi expulso pelo fluido injetado (THOMAS *et al*, 2004).

Dentre estes métodos encontra-se o método químico e que é apontado como um dos métodos mais bem sucedidos para melhorar a recuperação de reservatórios empobrecidos e com baixa pressão, o qual consiste na injeção de água contendo aditivos químicos ou de fluidos espumados (AUSTAD; MILTER, 2000).

As espumas, quando criadas ou aplicadas em meios porosos de reservatório de petróleo, atuam no deslocamento de óleo de forma diferente da injeção de tensoativo, devido à presença de fase gasosa. Três possibilidades de mecanismo de ação podem ser observados com o uso de espumas em reservatórios de petróleo: (i) como fluido deslocante de elevada viscosidade; (ii) pelo bloqueio de zonas de alta permeabilidade, divergindo o fluido principal injetado para regiões de menor permeabilidade; e (iii) pela redução das forças capilares via redução de tensão superficial devido à presença de tensoativos nas microespumas(FARAJZADEH et al, 2012). As espumas podem atuar na recuperação avançada de petróleo de outras maneiras, seja pela solubilização em óleo na fase gasosa dispersa através da aplicação de pressão, ou pela emulsificação do óleo na fase aquosa através da adição de tensoativos (TALEBIAN et al, 2014).

As espumas podem ser convencionais, ou microespumas estruturadas chamadas também de Colloidal Gas Aphrons ou CGA, que diferem das espumas convencionais, pois possuem elevada área interfacial, escoam de maneira similar a agua, são resistentes à compressão. As microespumas já são aplicáveis em processos biológicos ou bioquímicos, tratamento de efluentes, separação de partículas e como fluidos de perfuração (WATERS; MOLAEI, 2015).. Existem poucos relatos do CGA na recuperação avançada de petróleo na literatura como o de Telmadarreie e colaboradores (2016), por isso estudos mais aprofundados, variando composição e métodos de preparo é bastante indicado.

2 OBJETIVOS

O principal objetivo desta Dissertação é a obtenção e avaliação de microespumas compostas por copolímeros à base de poliacrilamida e por tensoativos não-iônicos à base de poli(óxido de etileno), quanto à potencial aplicação na recuperação avançada de petróleo.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que os objetivos principais fossem alcançados, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Obtenção de microespumas estáveis, variando-se o tipo e concentração de copolímero e tensoativo não-iônico e tipo de fase aquosa;
- Caracterização das microespumas obtidas quanto ao teor de gás, o diâmetro de bolha, bem como a viscosidade desses sistemas a fim de correlacionar suas características com o tipo de copolímero e tensoativo utilizado;

 Avaliação preliminar da capacidade das microespumas em escoar no meio poroso e aumentar a recuperação de petróleo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DESCRIÇÃO GERAL DOS MÉTODOS EMPREGADOS NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

A recuperação avançada de petróleo (EOR) pode ser alcançada por diferentes métodos especiais, como mostrado na Figura 1. O método térmico, por exemplo, consiste em aumentar a temperatura do óleo para aumentar sua mobilidade, sendo interessante para reservatórios pequenos e estreitos devido à perda de calor (TANG *et al*, 2013).



Figura 1. Métodos de recuperação de petróleo

Fonte: Adaptado de Romero-Zéron (2012)

Pesquisadores apontam que os métodos químicos são mais bem-sucedidos para melhorar a recuperação de reservatórios empobrecidos e com baixa pressão (AUSTAD, MILTER, 2000). Práticas em campo mostram que esses métodos podem aumentar cerca de 5 a 30% a recuperação de petróleo (HENTHORNE; HARTMAN; HAYDEN, 2011). Dentre os métodos químicos estão a injeção de compostos químicos como os polímeros, surfactantes e/ou álcalis e a combinação destes aditivos em um mesmo fluido e, também, a injeção de sistemas espumados.

A injeção de soluções aquosas de surfactantes pode reduzir a tensão interfacial água-óleo a valores mais baixos, favorecendo a emulsificação do óleo e a redução das forças capilares que atuam sobre o óleo e consequentemente aumentando a eficiência de seu deslocamento. Além disso, ela também ocorre pela geração de surfactantes aniônicos *in situ* por meio da adição de substâncias alcalinas (álcalis), tais como o carbonato de sódio. Polímeros são adicionados ao fluido de injeção para aumentar sua viscosidade, favorecendo o processo de varredura no meio poroso (SCHRAMM, 2005).

A finalidade da adição do polímero é de promover a semelhança entre a mobilidade do óleo e a mobilidade da solução polimérica, diminuindo assim os caminhos preferenciais pelo bloqueio de canais de maior permeabilidade e, como resultado, aumentando a eficiência do varrido, e como consequência o fator de recuperação do óleo. De forma simplificada, a solução polimérica melhora a recuperação do óleo, pois aumenta a viscosidade da água, decrescendo sua mobilidade e entrando em contato com um maior volume do reservatório (SAMANTA *et al*, 2013).

A adição dos compostos químicos de forma isolada não acarreta no aumento das eficiências de deslocamento e de varrido simultaneamente, ou seja, a primeira delas é melhorada com a injeção de solução de surfactante, mas a eficiência de varrido é melhorada apenas com adição do polímero. Ou seja, fluidos combinados, como o sistema álcali/polímero/surfactante (ASP) favorece um aumento da recuperação de petróleo (SCHRAMM, 2005).

Na recuperação avançada, a injeção de fluidos gasosos gera maior eficiência de deslocamento, porém não apresenta boa eficiência de varredura. (FARAJZADEH e*t al*, 2012; EASTOE; PEACH, 2014). Por outro lado, as espumas, que são dispersões de grandes volumes de gás em pequenos volumes de líquido na presença de agentes espumantes e energia mecânica, despertam interesse em

EOR, porque resistem ao escoamento quando presentes em um meio poroso (FARAJZADEH *et al.*, 2012).

Se espumas tiverem viscosidade maior do que a do óleo, elas se acumularão preferencialmente nas regiões mais varridas e de maior permeabilidade do meio poroso, por isso, quando outros fluidos deslocantes forem injetados, serão forçados a escoarem nas regiões não-varridas (FINK, 2012).

Para entender a ação dos fluidos espumados sobre o aumento da eficiência de recuperação de petróleo, alguns aspectos relevantes sobre esses sistemas devem ser considerados. Tanto espumas como microespumas vem sendo estudadas e a seguir estão relatadas características intrínsecas desses sistemas.

3.2 ESPUMAS

A espuma é um sistema no qual uma fase gasosa encapsulada por filmes líquidos encontra-se dispersa como bolhas em uma fase líquida. Nessas dispersões, as interfaces são formadas entre a fase contínua e dispersa, e nas interfaces, as moléculas experimentam diferentes forças de atração daquelas presentes no interior das fases, o que leva a existência de forças de contração sobre essas moléculas em direção ao interior das fases, conhecidas como tensão superficial. Na interface gás-líquido, a tensão superficial gera uma diferença de pressão, conhecida como pressão capilar, e uma concavidade em direção à fase gasosa que apresenta maior pressão, que estão relacionadas através da equação de Laplace (SCHRAMM, 2005).

As espumas contêm bolhas (Figura 2) separadas umas das outras por filmes da fase líquida. O contato entre três ou mais filmes faz com que sejam desenvolvidas regiões de menores pressões conhecidas como bordas de platô. Por causa dessa diferença de pressão e do efeito gravitacional, o líquido presente nos filmes lamelares fluem em direção às bordas de platô no processo conhecido como drenagem, causando o afinamento dos filmes e depois o colapso da espuma (SCHRAMM, 2005).



Figura 2. Esquema de uma região da espuma

Fonte: adaptado de Schramm (2005)

Apesar de serem sistemas termodinamicamente instáveis, as espumas podem apresentar elevada persistência, devido à presença de surfactantes que as estabilizam devido a um aumento da viscosidade e da elasticidade dos filmes líquidos, que impedem o seu fluxo e afinamento. Ainda, geram uma força conhecida como pressão de dissociação que é constituída por forças eletrostáticas, estéricas e dispersivas existentes nos filmes, impedindo a coalescência das bolhas (SCHRAMM, 2005).

A adição de pequenas quantidades de polímeros em espumas gera fluidos conhecidos como PEF (polymer enhanced foam). Com essa adição, a capacidade dos surfactantes em reduzir a tensão superficial é alterada, enquanto a resistência desses fluidos ao escoamento é aumentada devido ao aumento da viscosidade da fase líquida, retardando o processo de drenagem e aumentando sua estabilidade. (FINK, 2012; AZDARPOUR *et al*, 2013).

A estabilidade é reduzida na presença de óleo por causa da atividade superficial deles, que resulta na perda de surfactantes para a fase oleosa ou para a interface água-óleo ou na adsorção competitiva do óleo na interface água-gás. Durante a desestabilização, o óleo penetra na interface água-gas na forma de gotas ou se espalha sobre ela. (FARAJZADEH *et al*, 2012; SIMJOO *et al*, 2013).

Naturalmente, espumas são formadas em líquidos não-aquosos na recuperação primária de petróleo, e a pressão já existente nos reservatórios é a responsável pelo seu escoamento desde os reservatórios até os poços. Durante o escoamento do

petróleo desde o reservatório até os poços produtores, a pressão do óleo diminui até os gases dissolvidos serem liberados, o que causa a formação de óleos espumosos. (BLAZKEZ *et al*, 2014)

3.3 MICROESPUMAS

Microespumas são diferentes das espumas convencionais, pois o tamanho das bolhas é menor e por que possuem uma região entre as fases contínua e dispersa na forma de concha (*shell*). A existência dessa região dificulta a difusão de gás para fora da bolha e têm elevada elasticidade, por isso absorve muita energia antes das bolhas sofrerem colapso. Essa concha pode ser constituída por moléculas de polímeros que interagem entre si por ligações cruzadas como ligações dissulfeto, tornando a concha mais rígida, ou por surfactantes iônicos que podem interagir eletrostaticamente com polieletrólitos da concha aumentando sua estabilidade (PRAJAPATI; AGRAWAL, 2012).

Microbolhas são partículas esféricas que se mantêm separadas umas das outras e suspensas em um meio líquido por longos períodos de tempo. Uma maneira para gera-las é a cavitação, na qual gases são dissolvidos em líquidos pelo aumento de pressão e liberados através da perda de carga do fluido no escoamento em equipamentos como bocais. Microbolhas também são geradas através de ondas ultrasônicas que geram oscilações no fluido contendo gás que vibra intensamente até ocorrer sua ruptura em partículas menores. Outra maneira é através da divisão de gás sob baixa pressão em microbolhas por meio de agitação mecânica ou redução de área de escoamento (PRAJAPATI; AGRAWAL, 2012).

Em dispersões como espumas e emulsões, para reduzirmos o tamanho e aumentarmos o número de partículas no sistema, é necessário adicionar energia ao sistema. Se adicionarmos surfactantes às soluções, as tensões nas interfaces são reduzidas, e a energia necessária para aumentar a área superficial ou interfacial torna-se menor. Para o preparo dessas dispersões, é necessário que as partículas se deformem antes de se juntarem. Altas deformações ocorrem em condições de alto cisalhamento, e o número de Weber (We) expressa essa relação entre as forças de inércias da fase contínua que causam essas deformações e as tensões nas interfaces ou superfícies que dificultam o aumento da área delas, onde μ é a viscosidade da fase continua, γ é o cisalhamento, d é o diâmetro da bolha e σ é a tensão superficial. Quando esse número alcança um valor crítico, ocorre a redução do tamanho das partículas (SCHRAMM, 2005).

$$We = \frac{\mu \gamma d}{\sigma}$$
 (Equação 1)

Por vezes, sistemas microespumados também são conhecidos como *aphrons* coloidais gasosos (CGA) (Figura 3). Esses sistemas foram descritos por Sebba (2000 apud SCHRAMM, 2005; JAUREGI, P.; MITCHELL, G.; VARLEY, J, 2000) e seu preparo específico se dá pela dispersão de gás em soluções de surfactantes sob altas taxas de cisalhamento, que promove a geração de bolhas muito pequenas com diâmetros entre 50 e 300 µm cercadas por uma bicamada molecular adicional de surfactantes e, por isso, ela retarda a coalescência entre as bolhas, o que garante maior estabilidade que as espumas convencionais (SCHRAMM, 2005).





Fonte: adaptado de Spinelli e colaboradores (2006)

Essas dispersões podem ser estabilizadas por surfactantes como os nãoiônicos fluorados quando a fase contínua é oleosa, ou os iônicos, quando a fase contínua é aquosa. Além disso, se a fase contínua for aquosa, polímeros como goma xantana e amido podem ser incorporados a ela, atrasando a difusão de moléculas de água para fora dos filmes que separam as bolhas de gás, estabilizando os *aphrons* (SPINELLI *et al*, 2006).

A estabilidade de dispersões CGA depende do tamanho da região entre as camadas de surfactantes e possui elevada viscosidade desde que tenha comprimento entre 4 e 10 µm. Além disso, forças estéricas contribuem para estabilidade quando elas são formadas por surfactantes não-iônicos e forças eletroestáticas na presença de surfactantes iônicos, e sua estabilidade se torna máxima quando a concentração de surfactante encontra-se acima da concentração micelar crítica (CMC), onde são formados agregados de surfactantes denominados micelas. Além dessa boa estabilidade, essas dispersões são de fácil preparação e fluem de maneira similar a água e, por isso, são aplicadas em processos que envolvem transferência de massa como flotação e aeração. Normalmente, a quantidade da fase gasosa incorporada ultrapassa 65% do volume, que corresponde ao das dispersões CGA que se apresentam como bolhas de formato esférico. (WATERS; MOLAEI, 2015).

Com relação à estrutura dessas dispersões, a hipótese de Sebba é confirmada através de modelos teóricos que estimam a espessura da camada de surfactantes através da transferência de massa de oxigênio da fase gasosa para a líquida durante a aeração de fermentadores, ou através da velocidade de drenagem da película líquida, que é calculada através da velocidade de subida da interface que separa a dispersão da fase separada. Na aeração, os diâmetros das bolhas podem ser calculados através da potência introduzida e do número de Weber crítico para a ruptura das bolhas em partículas menores (JAUREGI; MITCHELL; VARLEY, 2000).

Com relação à taxa de absorção de gás, Deng e colaboradores. (2004) consideraram, em seus estudos, que a taxa de absorção de oxigênio em um sistema CGA é controlada por processos difusivos da interface gás-líquido até o interior da fase aquosa. A agregação de surfactantes na interface água-gás dificultou o transporte de oxigênio através dela. Porém, microbolhas foram formadas o que aumentou a área interfacial para a transferência de oxigênio. Com o aumento da

agitação, a taxa de absorção foi aumentada, devido à geração de microbolhas estáveis e a renovação de área interfacial gás-líquido mais rápida. O aumento da temperatura também aumentou a taxa, pois acelerou a difusão molecular de oxigênio até a interface, porém em temperaturas elevadas a taxa diminuiu devido à redução da solubilidade de oxigênio em água.

Maryam e Mohammad (2008) prepararam dispersões CGA submetendo soluções de dodecil sulfato de sódio (SDS) e soluções de brometo de tetradecil tetraetil amônio (TTAB) a velocidades de rotação de 7000 rpm. As maiores estabilidades dessas dispersões foram obtidas para valores ótimos de concentração de surfactante próximo à CMC. Foram medidas as condutividades elétricas das soluções ao longo do tempo, e foi verificado que a condutividade das dispersões variaram de 4 formas diferentes. Assim, foi afirmado que a drenagem da película líquida era constituída por 4 etapas, o que incluía a mudança do formato esférico das bolhas nas microespumas para o formato poliédrico.

Arabloo e colaboradores (2015) estudaram a estabilidade de *aphrons* CGA, preparando as microespumas a partir de soluções de um polímero natural (goma xantana) e do tensoativo aniônico SDS submetendo-as a velocidade de rotação de 8000 rpm. O processo de drenagem do filme líquido foi verificado em um cilindro graduado, onde a fase líquida se separou da dispersão e ocorreu a formação de uma interface líquido-microespuma, localizada a uma altura que se elevou ao longo do tempo. Aumentando a concentração de SDS, foi verificada pouca influência na velocidade da drenagem. Entretanto, aumentando a concentração de goma xantana, a altura da interface subiu de modo mais lento, devido ao aumento de viscosidade causado pela presença do polímero, o que reduziu o fluxo de líquido das regiões da película líquida para as bordas de platô.

Arabloo e Shahri (2014) estudaram o comportamento reológico das dispersões CGA, utilizando como fluido-base uma mistura de polímeros naturais (goma xantana e amido) e de um surfactante glicosilado. O comportamento reológico das dispersões foi estudado através de um viscosímetro de Brookfield, onde foi verificado comportamento pseudoplástico dos fluidos CGA. Aumentando a concentração de ambos os polímeros, maiores tensões foram necessárias para iniciar o deslocamento do fluido, pois o efeito de entrelaçamento das cadeias poliméricas se tornou mais significativo. Com o aumento da concentração de saponina, ocorreu um grande aumento da viscosidade na região de baixo cisalhamento e no índice tixotrópico, porque gerou o aumento do número de moléculas de surfactantes, aumento do número de interações entre elas e as interações entre as microbolhas.

Mukhopadhyai e colaboradores (2015) utilizou uma amostra de solo de Selangor na Malasia para avaliar a remoção de arsênio adsorvido no solo utilizando dispersões CGA, soluções de surfactantes SDS e saponina. As dispersões removiam o contaminante adsorvendo na superfície do solo, fazendo com que o arsênio, que interagia com o ferro do solo, sofresse desorção e fosse solubilizado nas micelas do surfactante. A amostra de solo preencheu uma coluna de acrílico de modo que a porosidade do meio fosse 39%. Na coluna, a dispersão CGA foi injetada, e foi constatado que a pressão no meio poroso aumentou devido ao bloqueio de poros feito pelas microbolhas. Por causa dos efeitos de gravidade, as soluções removeram arsênio mais facilmente do que as dispersões devido ao ar apresentar a tendência de subir. Entretanto, quando a entrada é feita pelo fundo da coluna, a remoção é mais eficiente nos dois casos, principalmente como o uso da dispersão.

Amiri e Sadeghialiabadi (2015) estudaram a estabilidade de aphrons do tipo CGA usando um tensoativo não-iônico à base de nonil-fenol etoxilado submetido à agitação de 6500 rpm por um disco rotatório. Foi afirmado que bolhas menores eram mais estáveis, porque suas velocidades de ascensão eram menores durante o processo de cremagem que ocorria após a drenagem da fase líquida. Com o aumento do diâmetro do disco, concentração de surfactante ou tempo de agitação, bolhas menores e mais estáveis foram geradas.

Thompson ecolaboradores (2014) removeram particulas de monoetanolamina (MEA) em gás natural usando dispersões GCA. Foi afirmado que a remoção dessas partículas ocorreu devido à adsorção delas nas bolhas das dispersões CGA por atrações eletrostáticas, como representado na Figura 3. Em temperaturas maiores, a *probabilidade* da colisão entre as partículas de MEA e de CGA foi maior. Entretanto, isso causou a evaporação de MEA e afetou a estabilidade das dispersões CGA.



Figura 4. Representação esquemática do processo de adsorção de partículas por CGA

Fonte: adaptado de Thompson e colaboradores (2014)

Hashim e colaboradores (2011) estudaram a separação de contaminantes em solos por dispersões CGA. Neste trabalho concluiu-se que essas dispersões são capazes de remover partículas grandes por um grupo de pequenas bolhas que flotam. Além disso, as dispersões emulsificam o poluente do solo, e depois por causa da alta área superficial e do contato próximo com as microbolhas, removem o poluente através de interações eletrostáticas que contribuem para sua remoção se ele possuir uma carga oposta ao surfactante utilizado.

A estabilidade de *aphrons* do tipo CGA, usando soluções de SDS, foi estudada na presença de partículas de argila. Foi constatado que as partículas de argila reduziram a tensão superficial devido à adsorção de surfactantes que tornam as partículas mais hidrofóbicas. Porém, em concentrações mais altas, devido à formação de multicamadas, a hidrofobicidade diminuiu e a hidrofilicidade aumentou. Medindo a condutividade elétrica da fase líquida drenada, foi verificado que as partículas aumentaram a estabilidade dos *aphrons* (AMIRI; SADEGHIALIABADI, 2014).

3.4 APLICAÇÃO DE MICROESPUMAS NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Na recuperação avançada, a injeção de fluidos gasosos gera maior eficiência de deslocamento, porém não apresenta boa eficiência de varredura. Exemplos desses fluidos são ar, metano, nitrogênio e dióxido de carbono (FARAJZADEH *et al*, 2012). Um gas como o dióxido de carbono apresenta a vantagem de ser barato, reciclável, não-inflamável e ser capaz de atingir condições supercríticas, quando ele pode atuar como solvente, tornando dispensável o uso de líquidos. (EASTOE; PEACH, 2014).

Quando a injeção de gases é feita juntamente com a injeção de água, ocorre trapeamento parcial do gás pela água, reduzindo a mobilidade dele. Esse método combina a melhor eficiência de varrido da água, e melhor eficiência de deslocamento do gás (PERGORARO, 2012).

Segundo Talebian, Masoudi e Tan (2013), fatores como a heterogeneidade dos reservatórios geram uma baixa eficiência de varredura na recuperação de petróleo por injeção de gás. Espumas têm sua mobilidade reduzida devido aos gradientes de tensão superficial que retardam o fluxo da fase líquida e pela imobilização da fase gasosa pela líquida através de forças capilares que reduzem a permeabilidade relativa do gás. Farajzadeh e colaboradores (2012) relataram que a influência na eficiência de varredura ocorre através do aumento da viscosidade do fluido de injeção, redução das forças capilares atuantes sobre o óleo, bloqueando zonas de alta permeabilidade e direcionando o fluxo para as zonas de menor permeabilidade. Além disso, o gás da espuma mobiliza o óleo por dissolução, inchamento ou redução de viscosidade, pois está em maior contato com ele do que na injeção feita somente por gás.

Com relação a aplicação de espumas na recuperação avançada de petróleo, elas podem ser formadas *in-situ* através de efeitos de constricção do gás que aumentam sua velocidade e separam uma porção dele em forma de bolhas, ou elas podem ser formadas previamente e depois injetadas no meio poroso (AL-MOSSAWY *et al*, 2011).

Foi relatado também que o sucesso da recuperação avançada de petróleo é determinado pelo equilíbrio das fases de gás e óleo, mas é piorado pela sua dissolução em água que gera a perda do gás. Para melhorar a recuperação de óleo, a espuma deve emulsificar o óleo, e ele deve molhar a interface gás-água para manter contato e possibilitar a transferência de massa do gás para a fase oleosa, mas esse contato pode causar a desestabilização da espuma. Quando a espuma é desestabilizada, os surfactantes fazem o meio poroso ser molhado por água no lugar de óleo, que fica preso nas bordas de platô da espuma por forças capilares. Para o deslocamento do óleo, a tensão interfacial água-óleo deve ser reduzida para valores próximos de zero, o que é possível quando se formam microemulsões (TALEBIAN; MASOUDI; TAN, *2013*).

Farajzadeh, Adrianov e Zitha (2010) investigaram o mecanismo de atuação de espumas miscíveis e imiscíveis na recuperação avançada. A espuma foi gerada *insitu* em uma coluna com areia rica em quartzo saturada com um óleo de viscosidade de 1,35 cp e 0,76 g/cm³ de densidade a 25 °C, foi injetada previamente uma solução de sulfato de alfa olefina 0,5%(p/p) a uma vazão de 2 mL/min, e depois gás carbônico foi injetado na coluna e controlado por uma bomba ISCO para os experimentos de alta pressão e por uma válvula-agulha para os experimentos de baixa pressão. Foi admitido que a pressão mínima de miscibilidade estivesse entre 100 e 115 bar.

Como resultados obtidos nesse estudo estão:

- Enquanto a injeção de surfactante propicia uma redução da mobilidade do gás carbônico e o bloqueio de zonas de maior permeabilidade, o aumento de pressão de gás gera sua maior solubilização no óleo, reduzindo a viscosidade do próprio óleo, gerando maior produção dele.
- Para experimentos de menor pressão, a presença do óleo não permite a geração de espumas em meios porosos.

Salehi e colaboradores (2013) utilizaram uma solução de SDS e nitrogênio gasoso para deslocar óleo (BANGESTAN OIL) saturado em uma coluna com partículas de sílica de tamanho entre 80 e 250 □m, através da injeção da solução do tensoativo seguida de injeção gasosa (SAG – Surfactant Alternating Gas) para formar espuma in-situ. No experimento, uma bomba de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi usada para o deslocamento de fluidos na coluna. Ele comparou sua pesquisa com outros métodos de recuperação: injeção aquosa, injeção gasosa e injeção de aquosa seguida de injeção gasosa (WAG- Water Alternating Gas) (Figura 5). Foi relatado que as piores eficiência foram as da injeção gasosa, que se deve à imiscibilidade de N₂ e à baixa eficiência de varredura, e da injeção aquosa que possui baixa razão de mobilidade, mas possui baixa eficiência microscópica. Na injeção WAG, ocorreu redução da razão de mobilidade devido a injeção de água, mas também um melhor deslocamento microscópico devido à fase gasosa. Na injeção SAG, a melhor eficiência de recuperação foi obtida com a razão volumétrica solução/gás de 1:1 quando a razão foi aumentada de 1:3 para 3:1.



Figura 5. Comparação da recuperação de óleo por SAG, WAG, injeção de gás e de água

Fonte: adaptado de Salehi e colaboradores (2013)

Polímeros como a poliacrilamida parcialmente hidrolisada são adicionados em espumas para formar fluidos PEF, que possuem maior estabilidade do que espumas convencionais. Diferente das soluções de surfactantes que alteram a molhabilidade das rochas-reservatório no processo conhecido como embebição, espumas convencionais e fluidos PEF aceleram o processo de molhabilidade da rocha pela fase aquosa através de um alto gradiente de pressão durante a injeção que força as bolhas e a solução de surfactante a penetrarem na superfície da rocha. Esse processo é conhecido como embebição forçada (TELMADARREIE; TRIVEDI, *2015*).

Samuel (2012) estudou dispersões de CGA aplicados a EOR. Os *aphrons* foram gerados através da agitação de uma solução de 2 lb/bbl de goma xantana, 1 lb/bbl de dodecil benzeno sulfato de sódio e ar por um homogeneizador Polytron PT 6100, a 8000 rpm. O teste de injeção de fluidos foi realizado na células, representada na figura 6, preenchidas com pérolas de vidro com distribuição de tamanho entre 30 e 50 □m, sendo a porosidade do meio de 35% e a permeabilidade 0,15 D, que foram saturadas com óleo parafínico de 39^o API cicloparafinas. Cinco injeções foram realizadas: com *aphrons*, polímero, água, água seguida por *aphrons* e água seguida por polímero.

Para cada um dos fluido injetados na célula foram obtidos as seguintes porcentagens de recuperação de óleo, expresso no gráfico da Figura 7. E, segundo os autores, a recuperação do óleo usando somente *aphrons* foi próxima aos percentuais de recuperação de óleo usando fluidos contendo polímeros.



Figura 6. Resultado da recuperação de óleo por diferentes fluidos

Fonte: Adaptado de Samuel (2012)

No experimento de célula radial, a inundação feita pelo polímero gerou maior recuperação de óleo e maior perda de carga, porque foi a inundação onde o fluido possuía a maior viscosidade e exerceu maiores forças viscosas para mobilizar o óleo, enquanto a inundação com os fluidos CGA tiveram maior valor de *breakthrought,* que é o tempo para o fluido percorrer o meio poroso, devido ao efeito de bloqueio de poros

Em meios porosos não-consolidados, as espumas reduzem a permeabilidade de fluidos, por isso, torna-se necessário maiores pressões para a injeção no meio poroso. Formando espumas a partir da mistura de correntes de gás e correntes líquido com tensoativos, foi verificado que as espumas com maior teor de gás e maior estabilidade são capazes de reduzir mais a permeabilidade do meio poroso.(WANG; CHEN, 2016)

Liu e colaboradores (2017) constataram que ação das espumas pode ser diferente com o tipo de meio poroso. Nesse trabalho, ar pressurizado foi injetado em soluções contendo tensoativos alfa-oleofina-sulfonada(AOS) e cocoamidopropilbetaína(CAB) para gerar espumas, que foram injetadas sob pressão nos meios porosos. Foram utilizados meios fraturados e não fraturados, nos dois casos, a injeção de espumas apresentaram maiores perdas de carga do que a injeção de ar, o que significa que foram mais difíceis de serem injetadas no meio poroso.

Nos meios porosos sem fratura, a espuma apresentou dificuldade em migrar para o interior do meio poroso, apresentando altas perdas de carga. Nos meios porosos fraturados, as espumas foram injetadas mais facilmente por que foram capazes de bloquear o escoamento na fratura. Após o bloqueamento, a espuma migrou para as demais regiões porosas, mas sofreu desestabilização. Posteriormente, água foi injetada no meio poroso e capaz de deslocar mais óleo.

Outro meio de atuação foi constatado por Lu e colaboradores (2017). Foram geradas espumas usando um tensoativo aniônico e partículas hidrofóbicas com silica sob cisalhamento de 7000 rpm. Aumentando a concentração das nanopartículas, as bolhas da espuma apresentaram maior estabilidade e foram capazes de bloquearem canais de maior permeabilidade do meio poroso contendo

petróleo. Além disso, os filmes dessas bolhas apresentaram maior viscoelasticidade, e se tornaram capazes de produzir forças elásticas sob o óleo como representado na Figura 7, emulsificando ou movimentando a fase oleosa, por isso, a recuperação de petróleo aumentou.





Fonte: Adaptado de Lu e colaboradores (2017)

Outra ação das bolhas foi verificada por Telmaderreie e colaboradores (2016), eles produziram microbolhas usando goma xantana e nonil fenol etoxilado com gás carbônico sob cisalhamento. Com a aplicação de pressão, o volume ocupado pelas microbolhas no fluido foi reduzido. Aumentando a temperatura desses sistemas, foi verificado que as microbolhas podiam reduzir seu volume ainda mais, porque o volume ocupado pelo gás e a sua compressibilidade tornaram-se maiores.

Para a injeção dos fluidos sob pressão, a produção de óleo ocorreu a partir de um maior volume de fluido de injeção para a injeção de fluidos espumados. Entretanto, os fluidos espumados mostraram ser mais compressíveis, por isso, necessitaram menores pressões de injeção para saturar a maioria dos espaços vazios do meio poroso do que os fluidos base, o que quer dizer que injetividade das microespumas é melhor. Durante a injeção sob pressão, óleo emulsionado saiu do meio poroso com presença de microbolhas, o que comprova que as microespumas se mostraram mais estáveis nas condições de injeção. Através de visualização microscópica do meio, foi possível constatar que o fluido base escoou somente na fratura do meio poroso, enquanto as microespumas fluíram para a fratura e matriz. (TELMADERREIE et al, 2016)
A influência da composição do fluido-base sobre a injeção no meio poroso foi investigado por Shi e colaboradores (2015) que usaram um fluido base de goma xantana e sulfobetaina hidroxilada, submetido à agitação de 3500 rpm. Ao longo do tempo, o tamanho dos filmes líquidos e o número de bolhas reduziram, e o tamanho das microbolhas aumentou. Aumentando a concentração de tensoativo, o diâmetro das bolhas nas microespumas diminuiu e a adição de polímero impediu o aumento do volume ao longo do tempo. Com o aumento da temperatura, a estabilidade do sistema se mostrou pior, pois a difusão de gases se tornou maior facilitando a coalescência, e a viscosidade da fase líquida reduziu o que gerou um escoamento mais rápido para as bordas de platô, tornando o processo de drenagem mais rápido. Aumentando a concentração de tensoativo, ocorreu geração de um maior número de bolhas capazes de fluir e saturar os espaços vazios do meio poroso, mas que necessitou maior pressão. Aumentando a concentração de polímero, as microespumas se mostraram mais estáveis, mas se tornaram mais viscosas necessitando maior pressão de injeção (SHI *et al*, 2015)

Azdarpour e colaboradores (2013) estudaram a influência de óleos e polímeros sobre a estabilidade das espumas. As tensões superficiais das soluções de surfactantes foram medidas por um tensiômetro Kruss GmbH pelo método do anel, e elas reduziram com o aumento da concentração dos surfactantes. Por outro lado, foi observado um aumento com a adição de cloreto de sódio e poliacrilamida parcialmente hidrolisada. Foi verificado em um cilindro graduado, o tempo para que a espuma desestabilizasse, e foi constatado, que a adição de surfactantes e polímeros atrasaram o processo de drenagem, pois os polímeros aumentam a viscosidade da fase aquosa, tornando o processo de drenagem mais lento, enquanto a adição de óleos como os parafínicos e vaselina reduziram ela, pois retiraram surfactantes da interface e da fase aquosa. A adição de sal gerou a blindagem das cargas negativas dos surfactantes e de moléculas do polímero, o que reduziu a viscosidade da fase aquosa, facilitando o processo de drenagem.

Pei e colaboradores (2010) utilizaram fluidos PEF utilizando N₂ como fase gasosa, um surfactante sulfonado e poliacrilamida parcialmente hidrolisada de massa molar de 14 MDa para as inundações. Em tubos de acrílico, foi constatado

que a estabilidade das espumas aumentou e os seus tamanhos aumentaram, mas reduziram a partir de uma determinada concentração de surfactante, enquanto o aumento da concentração de do polímero causou um aumento do tamanho da espuma e depois causou sua redução, mas a estabilidade aumentou, enquanto a presença de bases reduziu a estabilidade da espuma. Na recuperação de óleo de meios porosos, as espumas com maiores razões volumétricas de gás possuíram maior número de bolhas capazes de reduzir o fluxo nas regiões de maior permeabilidade e melhorar a eficiência de varrido, mas razões volumétricas elevadas demais geraram o escapamento de gás de dentro da espuma e do meio poroso. Por causa da redução de permeabilidade do meio poroso por bolhas, fluidos PEF geraram melhor recuperação de óleo do que os fluidos ASP.

Haugen, Fern e Graue (2012) estudaram o fluxo de espumas em calcário proveniente de Garden City no Texas. Espumas foram usadas para deslocar o óleo usando uma solução de alfa oleofina sulfonada (com cadeia hidrocarbônica de 14 carbonos) e gás nitrogênio. Por causa do acumulo de bolhas de gás em poros, foi verificado o aumento da pressão do meio poroso, indicado por um transdutor de pressão. Não foi observada a geração de espuma nas inundações quando o meio poroso permaneceu totalmente molhado por óleo, por isso, a diferença de pressão não foi registrada no transdutor. Espumas geradas antes da injeção produziram mais óleo, pois geraram um aumento nas forças viscosas para mobilizar o óleo, o que não aconteceu para inundações com água, onde a queda de pressão não foi registrada, porque ocorreu apenas o fenômeno de embebição espontânea, onde as forças viscosas causadas pelo fluido de injeção não mobilizam o óleo.

Liu e colaboradores (2013) estudaram a geração de espuma após inundação feita por polímero usando poliacrilamida e um surfactante não-iônico. O aumento da concentração de surfactante e de polímero aumentaram a estabilidade e o tamanho das espumas, mas a concentração de surfactante usada nas inundações foi de 0,3% (m/m) porque gerou tensões interfaciais mínimas, necessário para formar microemulsões. A concentração de polímero não poderia ser tão grande porque fazia o tamanho da espuma diminuir quando sua concentração em água era grande Foram realizadas inundações em diferentes meios porosos preenchidos com óleo

cru de Daqing, na China, como mostrado na tabela 1. Primeiramente foi realizada uma inundação com água, depois com uma solução de poliacrilamida parcialmente hidrolisada de 16 MDa a 0,1% (m/m), depois foi realizada uma segunda inundação com espumas de razão volumétrica gás/líquido igual a 3, polímero na concentração de 0,2% (m/m) e surfactante a 0,3%(m/m). A inundação com o fluido espumado apresentou a vantagem de bloquear poros e emulsificar óleo, por isso, extraiu mais óleo dos meios porosos do que as inundações anteriores.

Tabela 1. Recuperação de óleo de meios porosos por injeção de água, seguida de injeção desolução polimérica, seguida de injeção de espuma

meio poroso	permeabilidade gasosa (µm²)	inundação por água(%)	inundação por solução de HPAM(%)	inundação por espuma(%)	recuperação total(%)
meio 1	0.886	50.6	9.6	9.6	69.8
meio 2	0.316	46.3	7.8	11.8	65.9
meio 3	0.714	43.8	13.1	8.9	65.8
meio 4	0.353	46.1	6.2	12.2	64.5

Fonte: Adaptado de Liu e colaboradores (2013)

4-MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo será destinado à descrição dos materiais, equipamentos e metodologias utilizadas durante toda a elaboração desta Dissertação.

4.1 PRODUTOS QUÍMICOS

Foram utilizados os seguintes produtos químicos nesta Dissertação:

- Agua destilada;
- Tensoativos não-iônicos à base de álcool laurílico etoxilado, contendo 7 e 9 unidades de óxido de etileno (dados fornecidos pelo fabricante), de nome comercial Alkonat L70 e Alkonat L90, respectivamente, proveniente da Oxiteno, usado como recebido;

- Tensoativo não-iônico à base de ácido ceto-estearílico etoxilado, contendo 20 unidades de óxido de etileno (dados fornecidos pelo fabricante), de nome comercial Ultrol CE200, proveniente da Oxiteno, usado como recebido;
- Poli(acrilamida-co-ácido acrílico), também chamado nesse trabalho como poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PAA), fornecido pela Empresa SNF, usado como recebido;
- Poli(acrilamida-co-2-acrilamido-2-metil propano sulfonato) (AM-AMPS), fornecido pela Empresa SNF, usado como recebido;
- Cloreto de sódio (NaCl), proveniente da Vetec Quimica, grau de pureza 99%, usado como recebido;
- Cloreto de potássio (KCI), proveniente da Vetec Quimica, grau de pureza 99%, usado como recebido;
- Cloreto de cálcio (CaCl₂), proveniente da Vetec Quimica, grau de pureza 99%, usado como recebido;
- Cloreto de magnésio hexahidratado (MgCl₂.6H₂O), proveniente da Vetec Quimica, grau de pureza 99%, usado como recebido;
- Arenito Berea, proveniente da Kocurek Industries Inc.
- Petróleo, °API 19, fornecido pelo Cenpes/Petrobras;

4.2. EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados nesta Dissertação, em sua maioria, localizados no Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria de Petróleo, estão descritos abaixo:

- Agitador Hamilton Beach
- Balança analítica de precisão BEL
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear, RMN, Varian, modelo Mercury 300;
- Microscópio óptico Carl Zeiss vert.A.1
- Paquímetro

- Reômetro Haake Mars III, usando o acessório cone-placa C60
- Viscosímetro Brookfield, modelo DV-II
- Bomba cromatográfica da marca Jasco
- Transdutores de pressão
- Garrafa de deslocamento

4.3 METODOLOGIAS

4.3.1 Seleção do tipo e concentração de copolímero e tensoativo não-iônico

Um dos objetivos desta Dissertação foi buscar uma formulação potencial que fosse aplicada na recuperação avançada de petróleo. As formulações testadas foram definidas variando-se o tipo e concentração de copolímero utilizado e o tipo de concentração de tensoativo não-iônico utilizado.

Os copolímeros testados foram: a poli(acrilamida-co-ácido acrílico), também chamada nesse trabalho como poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PAA), e a poli(acrilamida-co-2-acrilamido-2-metil propano sulfonato) (AM-AMPS) chamada nesse trabalho como AN130. Esses polímeros já foram usados por diferentes autores (LIU *et al*, 2013; TELMADERREIE, TRIVEDI, 2015) na produção de espumas (ou não) usadas na recuperação avançada de petróleo.

De acordo com (LIU *et al.*, 2013), o PAA foi utilizado numa faixa de concentração de 500 a 3500 ppm. Por outro lado, as concentrações de AN130 utilizadas no trabalho de (XU; SAEEDI; REZAEE, 2015) estavam compreendidas entre 500 e 3000 ppm. Para estudar a influência da concentração de polímeros nas formulações testadas nesta Dissertação, a faixa de concentrações de polímeros escolhida foi de 1000 a 4000 ppm, faixa essa similar à faixa de Liu e colaboradores (2013). Além disso, em concentrações maiores, a solubilização completa do polímero ocorreu em período muito longo (tempo maior que 3 dias).

Diferentes tipos de tensoativos vem sendo utilizados para produção de fluidos usados na recuperação avançadas de petróleo. Dentre eles estão os tensoativos iônicos, tais como SDS (dodecil-sulfato de sódio), SDBS (dodecil-benzeno-sulfonato de sódio) e CTAB (brometo de cetil-trimetil-amônio) e não iônicos, tais como do tipo nonilfenol etoxilado. Nesta Dissertação, os tensoativos escolhidos foram tensoativos não iônicos que apresentam em sua estrutura grupamentos oxietilênicos. Esses tensoativos são bastante estudados, pois a variação no número de unidades oxietilênicas e de tipo de estrutura confere a estes materiais diferentes propriedades. Sendo assim, foram testadas 3 tipos de estruturas distintas, que variam no número de unidades oxietilênicas e, também, no tipo de cadeia hidrocarbônica ligada a essas unidades. São eles: álcool laurílico etoxilado, contendo 7 unidades de óxido de etileno, de nome comercial Alkonat L70; álcool laurílico etoxilado, contendo 9 unidades de óxido de etileno, de nome comercial Alkonat L90, e o álcool cetoestearílico etoxilado, contendo 20 unidades de óxido de etileno, de nome comercial Ultrol CE200. Neste trabalho, esses tensoativos serão chamados de L70, L90 e CE200, respectivamente.

As concentrações dos tensoativos foram variadas de 500 a 40000 ppm. Essa faixa de concentração encontra-se acima da concentração micelar crítica (CMC) de todos os tensoativos utilizados (ROSEN, 2004). Essa faixa ampla está relacionada com a avaliação de concentrações baixas, ligeiramente acima das concentrações micelares críticas, que é condição para a estabilização das microbolhas, e concentrações elevadas, na qual um volume maior de espuma e menor tamanho de microbolhas são produzidos, principalmente quando são usados tensoativos não iônicos. (SCHRAMM, 2005)

4.3.2 Caracterização química dos copolímeros e dos tensoativos

Os copolímeros e tensoativos utilizados nessa Dissertação foram caracterizados por meio da técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-1H). Além disso, os copolímeros foram caracterizados, por meio da análise viscosimétrica, para determinação das massas molares viscosimétricas médias.

4.3.2.1. Ressonância magnética nuclear

Esta técnica se destaca como a mais importante na investigação estrutural de compostos químicos. Esta permite observar os deslocamentos em diferentes ambientes químicos, frente a um campo magnético intenso.

Para a realização destas análises, as amostras de tensoativos foram solubilizadas em água deuterada e analisadas através da localização e da multiplicidade dos picos existentes no espectro, para a confirmação da sua estrutura química. O espectro de RMN-1H da amostra foi obtido em espectrômetro Mercury 300, modelo com frequência de 300 MHz à temperatura de $30^{\circ}C \pm 0,1^{\circ}C$. O tubo utilizado foi o de 5 mm e a concentração da amostra foi de aproximadamente 0,1% m/v.

4.3.2.2. Análises viscosimétricas para a determinação de massa molar dos copolímeros à base de poliacrilamida

Para a realização dos ensaios de viscosidade para a determinação dos valores de massa molar das duas amostras de copolímero à base de poliacrilamida (PAA e AN130), estas foram solubilizadas em água salina, contendo cloreto de sódio (NaCl), na concentração de 1 M. As soluções-mãe dos copolímeros foram preparadas em balão volumétrico, na concentração de 0,25 % m/v, sendo deixadas em repouso por 24 horas, para a completa solubilização das amostras. Após este período, foram preparadas diluições, também em balões volumétricos, com auxílio de pipetas volumétricas, nas concentrações de 0,20; 015; 0,10 e 0,05 % m/v.

O reômetro permite medidas de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (*j*) e seu princípio básico consiste no cisalhamento de um fluido (entre dois cilindros concêntricos ou entre o cone e a placa), com a amostra entre eles, sendo que o acessório da cabeça gira a uma velocidade constante, enquanto o outro acessório se mantém estacionário. Os dados obtidos através do reômetro são a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento (j), que são transformados, por meio da Equação 1, em viscosidade absoluta.

$$\eta = \tau / (\dot{\gamma})$$
 (Equação 2)

Para fluidos newtonianos, a viscosidade (η), possui um valor constante, que independe da taxa de cisalhamento. A Equação 2 apresenta a relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, para estes fluidos, nos quais estão incluídos todos os gases e a maioria dos líquidos de baixas massas molares. Soluções poliméricas se comportam como fluidos newtonianos a baixas concentrações.

As viscosidades absolutas (η) das soluções salinas das amostras de poliacrilamidas foram medidas no intervalo de taxa de cisalhamento (\dot{j}) compreendido entre 1-400s⁻¹, a fim de determinar a região onde o comportamento é newtoniano. Os valores de viscosidade das soluções foram obtidos fazendo-se um ciclo de medidas: primeiro, foi feita uma varredura em função do aumento da taxa de cisalhamento, seguida de uma varredura em função da redução da taxa de cisalhamento. Esta última análise foi plotada em gráfico de viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

Estas análises foram realizadas com as amostras no intervalo de concentração compreendido entre 0,05 a 0,25 % m/v. Para a obtenção das curvas reológicas foi utilizado o acessório de cone-placa C60. Todas as análises foram realizadas na temperatura de 25°C.

Os cálculos de massa molar viscosimétrica média (\overline{M}_{v}) foram realizados utilizando-se as Equações 2 a 5 (LUCAS *et al.*, 2001). Para tanto, a taxa de cisalhamento selecionada para a obtenção dos valores de viscosidade da solução e do solvente foi de 150 s⁻¹.

Viscosidade relativa: $\eta_{rel} = \eta/\eta_s$	(Equação 3)
Viscosidade específica: $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = (\eta - \eta_s)/\eta_s$	(Equação 4)
Viscosidade reduzida: $\eta_{red} = \eta_{sp}/c$	(Equação 5)

Viscosidade intrínseca $[\eta] = \lim_{c \to 0} (\eta_{red})$ (Equação 6)

Onde, η = viscosidade da solução (cp); η_s = viscosidade do solvente (cp) e C = concentração da solução (%m/v).

A viscosidade intrínseca é relacionada ao volume hidrodinâmico de uma cadeia polimérica, a qual está relacionada empiricamente com a massa molar do polímero. A massa molar viscosimétrica média (\overline{M}_{v}) pode ser determinada utilizando a Equação de Mark-Houwink-Sakurada – Equação 6 (LUCAS *et al.*, 2001). As constantes K e a são específicas e obtidas na literatura (KURATA; TSUNASHIMA, 1999) para uma determinada condição de temperatura de análise de um par polímero-solvente.

$$[\eta] = \mathsf{K} \, (\overline{\boldsymbol{M}}_{\mathsf{v}})^{\mathsf{a}} \tag{Equação 7}$$

Os valores de <u>K</u> e <u>a</u> usados para o par poliacrilamida-solução salina de NaCl (1M), na temperatura de 25°C foi: $19,1x10^{-3}$ mL/g e 0,71, respectivamente. Estes valores foram encontrados na literatura para amostras de PAM de massa molar média compreendida entre 49 – 320 x 10⁴. (KURATA; TSUNASHIMA, 1999)

4.3.3 Caracterização das soluções poliméricas e de tensoativos

As soluções de tensoativos não-iônicos, contendo os copolímeros á base de poliacrilamida, foram avaliadas quanto à sua atividade interfacial, utilizando o método da ascensão capilar. As mesmas soluções foram caracterizadas quanto à sua reologia, utilizando-se o viscosímetro Brookfield.

4.3.3.1 Preparo de soluções de tensoativos e polímeros

As formulações foram preparadas em água destilada e, depois, para os sistemas mais estáveis e com melhores propriedades, em água salina. A salmoura usada foi composta de cloreto de sódio (28,00g/L), cloreto de cálcio (0,70g/L), cloreto de potássio (0,63g/L) e cloreto de magnésio hexahidratado (5,60g/L), simulando uma água de formação, encontrada em reservatórios de petróleo.

4.3.3.2 Avaliação da atividade superficial das formulações

A geração de partículas gasosas nas espumas depende da tensão superficial, pois esta força impede a ruptura de uma das fases em partículas menores. Por isso, é necessário conhecer o comportamento das soluções aquosas contendo tensoativo e polímero quanto à redução da tensão superficial.

A avaliação da atividade superficial dos tensoativos foi feita através do método da ascensão capilar. Nesse método, tubos de pequeno diâmetro são imersos parcialmente no fluido estudado. Por causa da afinidade do fluido com as paredes do tubo e da pressão capilar gerada na interface gás-líquido, o líquido ascende no tubo com menisco de concavidade voltada para a fase gasosa e certo ângulo de contato com as paredes do tubo. Esse método foi escolhido, pois a fase líquida é muito polar e presume-se que tem alta afinidade pelo tubo capilar de vidro. Nesse método, não existe perturbações na superfície que interfiram na determinação da tensão superficial. (SCHRAMM, 2005)

Por simplificação, quando o líquido apresenta alta afinidade pelas paredes do tubo, o líquido adere na sua superfície com ângulo de contato nulo. Nessa situação o raio da concavidade do menisco se iguala ao raio dos tubos, assim, calcula-se a tensão superficial usando o fator cos (θ) como sendo igual a 1 da Equação de Laplace, Equação 7 (SCHRAMM, 2005).

$$\sigma = 0.5. \rho. g. h. r \qquad (Equação 8)$$

Onde,σ é a tensão superficial(mN/m) e ρ é a densidade do fluido (Kg/m³) g é aceleração da gravidade (m/s²), h é a altura de líquido ascendida no tubo (mm) e r é o raio do capilar (mm).

Neste trabalho, tubos capilares da marca micronglass de 1,1mm de diâmetro foram fixados em suportes e depois submersos parcialmente em soluções contendo tensoativo com e sem os polímeros dentro de uma cubeta de vidro. Após a submersão, uma pequena parte da solução aquosa ascende no tubo até certa altura. A diferença de altura entre o nível de líquido na cubeta e o nível de líquido após a ascensão dentro do tubo foi medida com o auxílio de uma régua e um paquímetro manual. Para determinar a tensão superficial por este método é necessário conhecer a densidade das soluções aquosas. O sistema apresentado na Figura 8 mostra uma foto do aparato para determinação da tensão superficial pelo método da ascensão capilar.



Figura 8. Foto de um ensaio da medição de tensão superficial por ascensão capilar

Fonte: próprio autor

A avaliação da tensão superficial foi feita com soluções preparadas nas concentrações de 100; 200; 400; 800; 1500; 3000; 6000; 10000; 20000; 40000 e 80000 ppm de cada tensoativo. Para cada tensoativo, foram preparados 3 grupos, um sem polímero, e os outros dois contendo os copolímeros PAA e AN130 na concentração de 4000ppm. Todos esses sistemas foram preparados em água salina, mas somente o L70 também foi preparado em água destilada.

A determinação da densidade foi feita por meio da medida da massa de cada solução inserida em uma seringa, que foi preenchida até o volume de 10,0 mL.

4.3.3.3 Avaliação reológica das soluções de polímero e tensoativo

O comportamento reológico das soluções de polímero e tensoativo foi analisado no viscosímetro Brookfield DV-II. O viscosímetro Brookfield mede a força exercida do fluido sobre um sensor (*spindle*), que transmite o sinal para uma mola calibrada. A força de arraste viscosa é medida pela deflexão da mola, enquanto a deflexão da mola é medida por um transdutor rotacional. A viscosidade medida é dependente da forma, tamanho e velocidade rotacional do *spindlle*. (MANUAL BROOKFIELD, 2002)

O tipo de *spindle* usado depende da faixa de viscosidade de cada sistema. Para fluidos de menor viscosidade, foram utilizados 10 mL das soluções em um *spindle* S18 e para fluidos de maior viscosidade, foram utilizados 20 mL em um *spindle* S25. As soluções foram submetidas a cisalhamentos entre 0 e 200 rpm. A Figura 9 mostra os diferentes *spindles* utilizados.



Figura 9. Spindles S25 (ESQUERDA) e S18(DIREITA)

Fonte: próprio autor

Os sistemas polímeros-tensoativos avaliados quanto ao seu comportamento reológico foram as mesmas formulações preparadas para a produção de microespumas, conforme será descrito no item 4.3.4.

4.3.4 Obtenção das microespumas

Como mencionado na revisão bibliográfica, a aplicação de cisalhamento promove a deformação da fase gasosa, na qual as forças viscosas ou inércia são mais fortes que as forças de tensão superficial ou interfacial. Isso gera o rompimento da fase gasosa em bolhas de pequeno tamanho.

Considerando essa informação, o preparo das microespumas nessa Dissertação foi feito usando o agitador Hamilton Beach que promove um alto cisalhamento.

Foram preparadas 200 mL de soluções contendo tensoativo não-iônico e copolímero, seguindo as concentrações encontradas na Tabela 2, quando preparadas em água destilada, e na Tabela 3, quando preparadas em água salina. Para o preparo dessas soluções, a mistura tensoativo-polímero foi deixada em repouso por 3 dias para a dissolução completa do copolímero em água destilada ou em água salina. Após esse tempo, essas soluções foram submetidas a um cisalhamento de 11000 rpm em um agitador Hamilton Beach, por 10 minutos.

Polímero	Concentração de polímero(ppm)	Tensoativo	Concentração de tensoativo(ppm)
	1000		
PAA	2000		
	4000	170	500
	1000	LTU	
AN130	2000		
	4000		40000

Tabela 2. Concentrações de tensoativo e copolímero nas formulações preparadas em água destilada

Fonte: próprio autor

Polímeros	Tensoativos	concentração de tensoativo(ppm)	
		2000	
	L70	10000	
		40000	
		2000	
PAA	L90	10000	
		40000	
		2000	
	CE200	10000	
		40000	
		2000	
	L70	10000	
		40000	
		2000	
AN130	L90	10000	
		40000	
		2000	
	CE200	10000	
		40000	

 Tabela 3: Concentrações de tensoativo e copolímero nas formulações preparadas em água salina
 (concentração fixa de copolímero de 4000ppm)

Fonte: próprio autor

4.3.5 Caracterização das microespumas

As microespumas foram caracterizadas quanto ao seu comportamento reológico, quanto ao teor de gás presente em sua estrutura, a estabilidade com o tempo e tamanho e quantidade de bolhas.

4.3.5.1 Caracterização microscópica das microespumas

As caracterizações dos sistemas microespumados foram feitas usando as formulações das Tabelas 2 e 3, preparadas em água destilada e salina,

respectivamente. Uma pequena alíquota da microespuma foi colocada sobre uma placa de vidro e, após a formação de uma película fina, as microbolhas foram visualizadas através do microscópio óptico Carl Zeiss vert.A.1 As fotos foram tiradas em um espaço de 280 x 280 μ m, em uma área de 7,84 mm².

Para a determinação do tamanho médio de bolhas, a partir das fotos obtidas no microscópio óptico, foi usado o programa Axiovision SE64, vindo no próprio equipamento, que permite obter o tamanho de segmentos traçados entre dois pontos das fotos. Por isso, foram traçados segmentos entre dois pontos diametralmente opostos para a obtenção do diâmetro de cada uma das bolhas formadas. O programa fornece o tamanho e o número desses segmentos e, consequentemente, os diâmetros das bolhas e o número de bolhas é contabilizado pelo número de retas traçadas. Em água destilada, foram tiradas 3 fotos para cada amostra: uma no primeiro minuto e as outras duas após intervalos de 10 e 20 minutos. Enquanto, em água salina, foram tiradas fotos apenas no primeiro minuto.

4.3.5.2 Determinação do teor de gás nas microespumas

Para o cálculo do teor de gás (ϵ) presente nas microespumas, as mesmas foram transferidas para uma proveta de 2L para a medição do volume de espuma formado após o cisalhamento no agitador Hamilton Beach. Sabe-se que o volume de líquido nas microespumas corresponde a 200 mL, volume de solução aquosa inicial usado durante a agitação. Por meio da Equação 8 (WATERS; MOLAEI, 2015), podese, calcular o teor em gás no instante inicial (ϵ), onde V_{total} é o volume medido na proveta de 2L e V_{liquido} é o volume de 200mL.

$$\varepsilon = \frac{V \text{total} - V \text{l}(\text{quido})}{V \text{total}}$$
(Equação 9)

4.3.5.3. Estabilidade das microespumas com o tempo

A avaliação da estabilidade dos sistemas microespumados foi realizada por meio da inserção das microespumas em uma proveta de 2L para a observação visual da separação da fase líquida da espuma ao longo do tempo. Essa fase líquida é denominada de líquido drenado. A estabilidade de cada sistema foi representada pelo tempo de meia-vida, tempo onde metade da fase líquida é separada da espuma. Nas espumas produzidas, o tempo de meia-vida corresponde ao tempo para a drenagem de 100 mL de líquido.

4.3.5.4. Comportamento reológico das microespumas

O comportamento reológico das microespumas foi analisado com o mesmo procedimento experimental usado para o estudo do comportamento reológico das soluções poliméricas com tensoativos.

4.3.6. Avaliação de microespumas em meio poroso

Um dos sistemas microespumados produzidos foi avaliado quanto à sua utilização como fluido de injeção usado para recuperação avançada de petróleo. A seleção foi realizada, dentre todos os sistemas preparados, de acordo com suas características de estabilidade e viscosidade. Para tanto, foram feitos testes com o fluido selecionado, antes e após a produção de microbolhas, ou seja, a formulação tensoativo-copolímeros antes e após o cisalhamento para a produção de microespuma.

Para a realização dos testes foi montado um aparato experimental que apresenta os seguintes itens:

 - uma célula de teste, que consiste em um conjunto tubular de aço, contendo o meio poroso; - o meio poroso formado por partículas de arenito com diâmetros menores do que 1 mm, geradas em britador mandíbula da marca Essa e separadas em peneira com abertura de 1mm, formando um leito conhecido como não consolidado;

- uma bomba cromatográfica da marca Jasco;

- uma garrafa de deslocamento;

- dois transdutores de pressão;

A Figura 10 apresenta a foto do sistema já montado. O meio poroso é alocado no interior de um tubo de aço ou *plug*, que é conectado à mangueira pelas suas extremidades. O fluido de injeção escoa pelas mangueiras, que também estão conectadas ao transdutor de pressão de entrada, que está conectado a garrafa de deslocamento, que recebe água destilada da bomba. Enquanto, o transdutor de pressão de saída é conectado a uma proveta para a coleta de fluido. Nas extremidades dos tubos de aço são acopladas conexões e porcas de aço de 1/8".

Figura 10. Sistema montado para injeção de fluido em meio poroso: *plug (1),* transdutor de pressão de entrada (2), transdutor de pressão de saída (3), garrafa de deslocamento (4), bomba cromatográfica (5) e proveta (6)



Fonte: próprio autor

A garrafa de deslocamento, com interior esférico e capacidade de 1000 mL, possui um pistão de borracha que a divide em dois compartimentos: um é preenchido com água destilada, com o auxílio da bomba, e o outro, contendo a solução salina, tem seu volume reduzido e desloca a solução para o interior do *plug* de teste a uma vazão volumétrica constante.

Assim, para avaliação do potencial das microespumas na remoção de óleo residual em meio poroso foram realizados os passos a seguir. Dois *plugs* contendo o meio poroso foram utilizados nesta Dissertação.

- 1. Saturação do meio poroso com água salina
- 2. Pesagem dos plugs.
- 3. Passagem de petróleo no meio poroso para satura-lo com óleo.
- 4. Pesagem dos plugs.
- 5. Nova passagem com água salina para primeira remoção de óleo, sendo realizada 1 dia após a saturação do petróleo. Esse passo simula a injeção de água no reservatório que consta na fase de recuperação secundária da indústria de petróleo.
- Passagem do sistema microespumado selecionado na Dissertação pelo meio poroso, de um dos *plugs (PLUG 1)*, para avaliar a remoção de óleo residual. E passagem do mesmo sistema contendo polímero e tensoativo, mas sem a formação de microbolhas, pelo outro *plug (PLUG 2)*, com a mesma finalidade.

Em todas as etapas, água foi injetada a uma vazão de 0,5mL/min para deslocar o fluido de injeção na garrafa de deslocamento. Depois que a diferença de pressão nos transdutores ficou mantida constante, a equação para o cálculo da permeabilidade absoluta (k) do meio foi utilizada.

$$k = \frac{Q \ \mu L}{A \ \Delta p}$$
(Equação 10)

Onde, μ é a viscosidade da água a 25 ^oC, L é comprimento do sistema contendo o meio poroso, A é a área da seção transversal ao fluxo, Q é vazão do fluido e Δp é a perda de carga ou diferença de pressão entre a entrada e saída do meio poroso. (COSTA, 2014)

Para o cálculo da porosidade (φ) foi utilizada a equação após a saturação dos *plugs* com óleo.(COSTA, 2014; SOUZA, 2013)

$$\phi = \frac{v_p}{v_t}$$
(Equação 11)

Onde, Vp é o do meio poroso ocupado pelo óleo e Vt é o volume total do sistema contendo o meio poroso.

Para verificar a quantidade de fluido injetado no meio, expresso em volume poroso (Vp) injetado no meio, foi utilizada uma proveta de 250 mL para a coleta de fluido.

A eficiência de recuperação é através do fator Roip, calculado pela equação 11.

$$Roip = \frac{Veor}{Voi}$$
(Equação 12)

Onde, Veor é o volume de óleo recuperado na etapa avançada e Voi é o volume de óleo inicial presente no meio poroso (SOUZA, 2013).

5.RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS COPOLÍMEROS

A técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio é utilizada para a obtenção de informações estruturais úteis em análises de grupamentos funcionais que contenham hidrogênio. Assim, a caracterização dos polímeros utilizados nessa Dissertação será feita principalmente para identificar os grupamentos polares presentes.

A análise viscosimétrica é utilizada para determinação da viscosidade intrínseca dos polímeros, levando ao cálculo da massa molar viscosimétrica média. Essa análise é muito utilizada para polímeros de qualquer massa molar desde que estejam em baixas concentrações que formam soluções ideais (LUCAS et al, 2001).

5.1.1. Ressonância magnética nuclear de H¹ para os polímeros

Este item está subdividido com a caracterização de cada polímero utilizado nesta Dissertação.

5.1.1.1 Poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PAA)

A Figura 11 mostra o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H) do polímero PAA. Para o espectro obtido, as principais regiões observadas são: dos hidrogênios metilênicos (CH₂) e metínicos (CH) da acrilamida que estão localizados na região em torno de 2,5 ppm (A); e dos hidrogênios metílicos (CH₃) terminais da acrilamida e do ácido acrílico e metilênicos (CH₂) e metínicos (CH) do ácido acrílico na região em torno de 1,9 ppm (B).O deslocamento químico localizado em 4,8 ppm é relativo ao solvente (água deuterada) e o hidrogênio da hidroxila do grupamento carboxila e dos hidrogênios ligados ao nitrogênio da acrilamida.





Fonte: próprio autor

A partir da identificação de cada região dos espectros e com as áreas relativas de cada pico foi possível calcular o número de hidrogênios presentes em cada parte das moléculas. Assim, pode-se atribuir que a área (A) dividida por 3 unidades irá fornecer a área correspondente a 1 hidrogênio (Equações 11 e 12).

3X = A	(Equação 13)
3X + 6Y = B	(Equação 14)

Sabendo que:

X = número de átomos de hidrogênio presentes na acrilamida;

Y = número de átomos de hidrogênio presentes no ácido acrílico;

A = área do pico em torno de 2,5 ppm;

B =área do pico em torno de 1,9 ppm.

Por meio destas Equações foram determinadas as composições dos grupamentos da acrilamida e do acrilato no polímero PAA e os resultados, juntamente com os valores fornecidos pelo fabricante são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Teores dos grupamentos acrilamida e acrilato no polímero PAA

	% Teórico	% Experimental
Acrilamida (AM)	70	71
Ácido acrílico (AA)	30	29
_		

Fonte: próprio autor

É constatado que os teores de grupamentos determinados pelas equações 12 e 13 são muito próximos daqueles fornecidos pelo fabricante. 5.1.1.2 Copolímero de poli(acrilamida-co-2-acrilamido-2-metil propano sulfonato) (AM-AMPS)

A Figura 12 mostra o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-1H) do polímero AN130. Para o espectro obtido, as principais regiões observadas foram: os hidrogênios metilênicos (CH2) ligados aos grupamentos do 2-metil propano sulfonato, na região em torno de 3,7 ppm (A), os hidrogênios metilênicos (CH2) e metínicos (CH) da acrilamida e os hidrogênios metílicos (CH3), metilênicos (CH2) e metínicos (CH) do AMPS, na região de 1,6 a 2,6 ppm (B).



Figura 12. Espectro de RMN-1H da solução do polímero AN130 em água deuterada

Fonte: próprio autor

Sabendo-se que a região (A) corresponde aos hidrogênios metilênicos ligados aos grupamentos do 2-metil propano sulfonato, pode-se atribuir que a área desta região dividida por 2 unidades irá fornecer a área correspondente a 1 hidrogênio.

(Equação	15)
(Equação	16)

3X + 9Y = B

2Y = A

Tem-se:y/x = (A / 2) / (B - 9y / 3)(Equação 17)Mn = 71 n + 207 m(Equação 18)y/x = m/n(Equação 19)Mn = 71 n + 207 [n (3 A / 2 B - 9 A)](Equação 20)n = Mn / [71 + 207 (3 A / 2 B - 9 A)](Equação 21)

Sabendo que:

X = número de átomos de hidrogênio do grupamento acrilamida no polímero;

Y = número de átomos de hidrogênio do grupamento AMPS no polímero;

A = área do pico em torno de 3,7 ppm;

B = soma das áreas dos picos em torno de 1,9 e 2,6 ppm;

n = número de mols do grupamento acrilamida

m = número de mols do grupamento AMPS

Por meio destas Equações foram confirmadas as composições dos grupamentos da acrilamida e do AMPS no polímero AN130 e os resultados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Teor dos grupamentos acrilamida e AMPS no copolímero AN 130

	teórico (%)	experimental(%)	
Acrilamida (AM)	70		74
(AMPS)	30		26
Fonto: próprio autor			

Fonte: próprio autor

É constatado que os teores de grupamentos determinados pelas equações anteriores são próximos daqueles fornecidos pelo fabricante

5.1.2. Determinação de massa molar viscosimétrica media dos copolímeros

Para a determinação da massa molar viscosimétrica média dos copolímeros utilizados nesta Dissertação, foram construídos gráficos de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as diferentes concentrações de PAA e de AN130,

respectivamente mostrados nas Figuras 13 e 14. Como esperado, a viscosidade aumenta com o aumento da concentração de copolímero em solução.



Figura 13. Comportamento reológico de soluções de PAA em solução de NaCI (0,1M)

Fonte: próprio autor

Figura 14. Comportamento reológico de soluções de AN130 em solução de NaCI (0,1M)



Fonte: próprio autor

A partir dos dados de viscosidade na condição de cisalhamento de 150 s⁻¹, onde o comportamento apresentou-se newtoniano, foram calculadas as respectivas viscosidades reduzidas nas concentrações usadas, utilizando as equações mostradas no item 4.3.2.2. Com esses valores, foram construídos os gráficos das viscosidades reduzidas obtidas em função da concentração de cada copolímero (PAA e AN130) e esses gráficos estão apresentados nas Figuras 15 e 16. Para se obter a viscosidade intrínseca para cada copolímero, ou seja, a viscosidade a qual a concentração tende a zero, foi feita uma regressão linear e obtida o valor de coeficiente linear representando a viscosidade intrínseca do sistema. Com este valor, calculou-se a massa molar viscosimetrica média usando a equação de Mark-Houwink-Sakurada. Esses valores estão mostrados na Tabela 6. O PAA apresenta-se com o dobro da massa molar viscosimétrica média, quando comparado ao copolímero AN130.





Fonte: próprio autor



Figura 16. Determinação de viscosidade intrínseca do polímero AN130

Fonte: próprio autor

Tabela 6. Viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica média dos polímeros PAA e AN130

Copolímeros	[η] (mL/g)	Mv (Da)
ΡΑΑ	3058,4	20,6 x 10 ⁶
AN 130	1742	10,0 x 10 ⁶

Fonte: próprio autor

5.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS TENSOATIVOS

As Figuras de 17 a 19 mostram os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H) dos tensoativos não-iônicos. Para os espectros obtidos, os principais deslocamentos químicos observados são aqueles compreendidos nas regiões entre 1 e 2 ppm, características dos hidrogênios das cadeias hidrocarbônicas dos tensoativos, onde ocorre maior blindagem eletrônica. Na região entre 3 e 4 ppm, observa-se o deslocamento químico referente aos hidrogênios da cadeia etoxilada, onde ocorre uma blindagem menor do que aquela que ocorre na cadeia hidrocarbônica, porém, seu deslocamento químico é menor do

que o da água, porque, na cadeia etoxilada, os grupamentos vizinhos aos hidrogênios puxam menos elétrons do que oxigênio da água.



Figura 17. Espectro de RMN-¹H da solução do tensoativo L70 em água deuterada

Fonte: próprio autor



Figura 18. Espectro de RMN-1H da solução do tensoativo L90 em água deuterada

Fonte: próprio autor

Figura 19. Espectro de RMN-1H da solução do tensoativo CE200 em água deuterada



Fonte: próprio autor

Para as Figuras 17, 18 e 19, os deslocamentos menores que 2 ppm são referentes aos hidrogênios das cadeias hidrocarbônicas, pois são regiões onde os efeitos de atração de elétrons são menores, e a blindagem eletrônica é maior. Sabese que os deslocamentos em torno de 1,1 ppm são referentes aos 3 hidrogênios do carbono terminal da cadeia hidrocarbônica, pois é a região mais distante de grupamentos puxadores de elétrons, onde a blindagem eletrônica é mais intensa . O valor de integração (área) desses picos foi dividido por 3, para obter o valor de área para cada hidrogênio (A_H) de cada tensoativo.

Com o número total de hidrogênios presente na cadeia hidrocarbônica do tensoativo, pode-se determinar o número de carbonos (N_c) presentes na cadeia hidrocarbônica de cada tensoativo, utilizando-se o somatório das integrações entre 1,5 e 1,8 ppm do espectro (A).

$N_{C} = A/2A_{H} + 1$, (Equação 22)

Essa equação apresenta um número de carbono constante (1) referente ao carbono do grupamento final de cadeia CH₃. A Tabela 7 mostra os valores de A_H, de A e o número aproximado de carbonos da cadeia hidrocarbônica para cada tensoativo.

O número de unidades de óxido de etileno (NEO) foi calculado usando o mesmo princípio de relação de áreas, utilizando a Equação 18, sendo AEO, o somatório das integrações entre 3,6 a 4,2 ppm do espectro. A Tabela 8 mostra, da mesma forma que a Tabela 7, os valores das áreas de um hidrogênio, da área relativa aos hidrogênios dos grupos óxido de etileno e o número aproximado de unidades de óxido de etileno presentes em cada tensoativo.

$$N_{EO} = A_{EO}/4A_{H}$$
 (Equação 23)

tensoativo	Ан	A	Número de carbonos da cadeia hidrocarbônica
L70	1,93	39,59	12
L90	1,56	33,53	12
CE200	0,80	29,84	20

 Tabela 7. Cálculo do número de carbonos da cadeia hidrocarbônica para cada tensoativo a partir dos espectros de RMN de H¹

Fonte: próprio autor

 Tabela 8. Cálculo do número de unidades de óxido de etileno para cada tensoativo a partir dos espectros de RMN de H¹

tensoativo	Ан	A	Número de unidades de óxido de etileno
L70	1,93	56,16	8
L90	1,56	61,79	10
CE200	0,80	79,34	25
Fonte: próprio autor			

De acordo com as Tabela 7 e 8 os dados de estrutura fornecidos pelo fabricante foram parcialmente confirmados, as partes hidrocarbônicas foram confirmadas, no entanto, o número de unidades de óxido de etileno para o tensoativo CE200 foi encontrado um pouco superior ao informado pelo fabricante, possivelmente, devido à adição de outros substâncias no recipiente contendo os tensoativos.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS E DE TENSOATIVOS

A caracterização desses sistemas foi realizada com a determinação da tensão superficial e do comportamento reológico.

5.3.1. Avaliação da atividade superficial das soluções de tensoativos, com e sem a presença de copolímero

Os valores de densidade das soluções de L70 junto com os dois copolímeros em água destilada estão apresentados na Tabela 9. As Tabelas 10, 11 e 12 apresentam todos os valores de densidade das soluções dos três tensoativos utilizados (L70, L90 e CE200) junto com os dois copolímeros em água salina.

Concentração de L70 (ppm)	sem polímero (g/mL	com PAA (g/mL)	com AN130 (g/mL)
100	0,991	0,994	0,995
200	0,990	0,994	0,994
400	0,990	0,995	0,993
800	0,990	0,995	0,994
1500	0,990	0,996	0,995
3000	0,990	0,997	0,995
6000	0,990	0,997	0,995
10000	0,991	0,996	0,996
20000	0,991	0,995	0,995
40000	0,992	0,996	0,995
80000	0,992	0,995	0,995

 Tabela 9. Tabela de densidades das soluções de L70 junto com os dois copolímeros em água destilada

Fonte: próprio autor

Tabela 10. Tabela de densidades das soluções de L70 junto com os dois copolímeros em água salina

Concentração	sem polímero	com PAA	com AN130			
de L70 (ppm)	(g/mL)	(g/mL)	(g/mL)			
100	1,02	1,02	1,02			
200	1,02	1,02	1,02			
400	1,02	1,02	1,02			
800	1,02	1,02	1,02			
1500	1,02	1,02	1,02			
3000	1,02	1,02	1,02			
6000	1,02	1,02	1,02			
10000	1,02	1,02	1,02			
20000	1,02	1,02	1,02			
40000	1,03	1,03	1,02			
80000	1,02	1,02	1,02			
Fonte, préprie outer						

Fonte: próprio autor

Concentração de	sem polimero	com PAA	com AN130
L90 (ppm)	(g/mL	(g/mL)	(g/mL)
100	1,02	1,02	1,02
200	1,02	1,02	1,03
400	1,02	1,03	1,03
800	1,02	1,03	1,03
1500	1,02	1,04	1,03
3000	1,02	1,03	1,03
6000	1,02	1,03	1,03
10000	1,03	1,03	1,03
20000	1,03	1,03	1,03
40000	1,03	1,03	1,03
80000	1,03	1,03	1,03

Tabela 11. Tabela de densidades das soluções de L90 junto com os dois copolímeros em água salina

Fonte: próprio autor

Tabela 12. Tabela de densidades das soluções de CE200 junto com os dois copolímeros em água

_	Saina						
ſ	Concentração de	sem polímero	com PAA	com AN130			
L	CE200 (ppm)	(g/mL	(g/mL)	(g/mL)			
	100	1,02	1,03	1,03			
	200	1,02	1,03	1,03			
l	400	1,02	1,03	1,03			
	800	1,02	1,03	1,03			
	1500	1,02	1,04	1,03			
l	3000	1,02	1,04	1,03			
l	6000	1,03	1,04	1,03			
	10000	1,03	1,04	1,03			
l	20000	1,03	1,05	1,03			
ĺ	40000	1,03	1,05	1,04			
l	80000	1,03	1,05	1,04			

Fonte: próprio autor

O método utilizado para determinação da tensão superficial foi o da ascensão capilar. Primeiramente, foram medidas as tensões superficiais da água destilada e da água salina. O tubo capilar foi submerso em água destilada e em água salina e a altura medida foi de, respectivamente, 27,00 e 28,95 mm. Sendo o valor de densidade da água destilada de 0,987 g/mL e da água salina de 1,02 g/mL, foi possível calcular a tensão superficial, conforme a Equação 7 descrição do resultado abaixo:

Água destilada – σ = 0,5.ρ.g.h r = 0,5 . 0,987 . 9,8 .27,00 . 0,55 = 72,0mN/m Água salina - σ = 0,5.ρ.g.h r= 0,5 . 1,02 . 9,8 . 28,95 . 0,55 = 80,0mN/m

As tensões superficiais de cada sistema tensoativo puro e tensoativo/polímero foram obtidas da mesma forma. As tensões superficiais foram graficadas em função do ln da concentração de cada tensoativo puro e contendo a concentração de 4000 ppm de PAA ou AN130. Esses gráficos estão apresentados nas Figuras 20, 21 e 22. A Figura 20 apresenta dois gráficos, um com o sistema preparado em água destilada e outro preparado em água salina. As outras figuras somente apresentam resultados para sistemas contendo água salina.







Fonte: próprio autor

Figura 21. Tensão superficial em função do logaritmo da concentração de L90e em água salina contendo ou não 4000ppm de PAA ou AN130



Fonte: próprio autor





Analisando os resultados de tensão superficial dos tensoativos puros em água destilada e em água salina, pode ser observado que o tensoativo reduz a tensão superficial da água de modo muito mais pronunciado quando solubilizado em água destilada. Isso pode ser notado pelos resultados de variação de tensão superficial do L70 em água destilada e em água salina (Figura 20, a e b). A presença de sais eleva a tensão superficial da água destilada, visto que os sais interagem com as moléculas de água, aumentando a diferença de potencial químico entre as moléculas do meio e da superfície. Sendo assim, o L70 em meio salino apresenta uma redução de tensão superficial mais lenta em concentrações mais baixas (100 e 200 ppm) e à medida que a concentração de tensoativo aumenta os valores de tensão reduzem a valores em um limite acima dos valores de tensão superficial desse tensoativo em água destilada. Esse comportamento pode estar relacionado com uma possível interação do L70 com os cátions presentes na água salina, o que dificultaria a migração de tensoativos para a superfície (Schott, 1976).

A atividade superficial do tensoativo L90 é bem similar a atividade superficial do L70, como pode ser visto comparando os gráficos das Figuras 21b e 22, sendo

Fonte: próprio autor

que a única mudança está relacionada a duas unidades oxietliênicas a mais que não alterou significativamente a tensão superficial do sistema em meio salino.

A presença de polímeros no sistema L70 em água destilada promove valores de tensão superficial mais elevados, provavelmente devido a interação dos mesmos com o L70.

Quando avaliadas as soluções de L70 e L90 em meio salino contendo polímeros, pode-se perceber, que em concentrações mais baixas de tensoativo, ocorre uma primeira redução de tensão superficial. Conforme dito anteriormente, a presença de cátions promove uma interação com esses tensoativos que pode estar sendo perturbada pela presença de polímeros, liberando incialmente moléculas de tensoativo para a interface. Essa migração, à medida que há um aumento da concentração de tensoativo ocorre mais lentamente, como pode ser observado com um decréscimo de tensão superficial ligeiramente mais lento do que os sistemas sem tensoativo. Comparando sistemas contendo L70 com sistemas contendoL90, esse decréscimo é mais lento para os de L70. Possivelmente isso acontece devido a uma maior interação dos polímeros com L70, o que favorece aos tensoativos migrarem com mais dificuldade para a interface e reduzirem menos a tensão superficial. Enquanto isso, o tensoativo CE200 apresenta uma porção hidrofílica muito grande (20 unidades oxietilênicas). Esse número faz com que ele tenha maior afinidade pelas moléculas de água, maior solubilidade e, consequentemente, migrem para interface, somente em concentrações mais elevadas, ou seja, os valores de tensão superficial foram mais elevados, na faixa de 42 - 44 mN/m, que aqueles observados para o L70 e L90 (aproximadamente 32 mN/m).

Em geral, a redução de tensão superficial foi bem mais lenta na presença do polímero AN130 do que na presença de PAA, provavelmente por causa da presença de grupos hidrófobos nas moléculas de AN130 (correspondente ao propano da cadeia lateral) capazes de interagir com as cadeias hidrocarbônicas dos tensoativos, que também são hidrófobas.
5.3.2. Avaliação do comportamento reológico dos sistemas polímerostensoativos

Os sistemas polímero-tensoativo apresentados na Tabela 2 e 3 do item 4.3.4 foram avaliados quanto ao seu comportamento reológico. Os resultados obtidos estão apresentados a seguir separadamente para os sistemas em água destilada e em água salina.

5.3.2.1 Avaliação do comportamento reológico dos sistemas em água destilada

As Figuras de 23 a 28 mostram por meio gráfico o comportamento reológico das soluções de polímero e tensoativo em água destilada, para cada sistema apresentado na Tabela 2. Os gráficos apresentam a correlação da viscosidade (cp) e a taxa de cisalhamento (s⁻¹). Os valores de taxa de cisalhamento foram obtidos após conversão dos valores de rotação do *spindle* de rpm para s⁻¹ através da equação 23.

$$\frac{rotação}{min} \cdot \frac{min}{60 s} \cdot \frac{2 \pi}{rotação} = \frac{1}{s} \quad \text{(Equação 23)}$$





Fonte: próprio autor





Fonte: próprio autor





Figura 26. Comportamento reológico dos sistemas AN130 na concentração de 1000 ppm e L70, nas concentrações de 500 e 40000 ppm, em água destilada



Fonte: próprio autor

Fonte: próprio autor



Figura 27. Comportamento reológico dos sistemas AN130 na concentração de 2000 ppm e L70, nas concentrações de 500 e 40000 ppm, em água destilada

Fonte: próprio autor





Fonte: próprio autor

A análise no viscosímetro de Brookfield das soluções de polímero e surfactante nos permitiu comprovar o aumento da viscosidade das soluções com a concentração de polímero e uma redução da viscosidade com aumento do cisalhamento gerado pela rotação do spindle, o que é característico de fluidos pseudoplásticos, devido ao cisalhamento. Isso acontece porque moléculas poliméricas em solução, em baixas taxas de cisalhamento, dificultam o escoamento de camadas de fluido devido ao seu grande tamanho. Entretanto, o aumento do cisalhamento permite o deslocamento das moléculas poliméricas, que dificultarão menos o fluxo das camadas de fluido. A viscosidade das soluções aumentou ligeiramente, em alguns casos, com o aumento de concentração de tensoativo nas soluções. Pode-se sugerir nesses casos que uma interação polímero-tensoativo tenha sido o motivo desse aumento. Alguns autores indicam que o tensoativo interage com polímeros alterando sua conformação e, consequentemente, seu comportamento reológico. (ROSEN, 2004)

A viscosidade das soluções contendo PAA foram mais elevadas do que aquelas contendo AN130.O polímero PAA apresenta maior massa molar viscosimétrica média do que o AN130, por isso, as moléculas de PAA ocupam mais espaço em solução, dificultando mais o escoamento das camadas de fluido. Além disso, as moléculas de PAA também apresentam grupamentos iônicos que se repelem por forças eletrostáticas quando dissolvidos em água, ou seja, as moléculas de PAA assumem uma conformação mais aberta, dificultando o escoamento das camadas fluido. Esse comportamento pode ser bem observado por meio da Tabela 13 que mostra as faixas de viscosidades alcançadas por cada sistema, sendo ele composto com PAA e AN130.

PAA						
concentracao de tensoativo(ppm)	500 ppm	40000 ppm				
PAA(1000 ppm)	50-1330	60-1380				
PAA(2000 ppm)	140-5680	160-5930				
PAA(4000 ppm)	310-16710	300-10470				
AN130						
concentracao de tensoativo(ppm)	500 ppm	40000 ppm				
AN130(1000 ppm)	50-1370	70-1410				
AN130(2000 ppm)	120-3400	160-3480				
AN130(4000 ppm)	280-10910	370-10970				
Fonte: próprio autor						

Tabela 13. Faixa de viscosidades das soluções de polímero e tensoativo (cp)

5.3.2.2 Avaliação do comportamento reológico dos sistemas em água salina

O comportamento reológico dos sistemas em água salina foi avaliado da mesma forma que para os sistemas com água destilada. Foram construídos gráficos de viscosidade em função da taxa de cisalhamento (Figuras de 29 e 34) para os sistemas apresentados na Tabela 3.







Figura 30. Comportamento reológico dos sistemas PAA na concentração de 4000 ppm e L70, L90 e CE200, na concentração de 10000 ppm, em água salina

Fonte: próprio autor

Figura 31. Comportamento reológico dos sistemas PAA na concentração de 4000 ppm e L70, L90 e CE200, na concentração de 40000 ppm, em água salina



Fonte: próprio autor



Figura 32. Comportamento reológico dos sistemas AN130 na concentração de 4000 ppm e L70, L90 e CE200, na concentração de 2000 ppm, em água salina

Fonte: próprio autor

Figura 33. Comportamento reológico dos sistemas AN130 na concentração de 4000 ppm e L70, L90 e CE200, na concentração de 10000 ppm, em água salina



Fonte: próprio autor



Figura 34. Comportamento reológico dos sistemas AN130 na concentração de 4000 ppm e L70, L90 e CE200, na concentração de 40000 ppm, em água salina

Foi verificado, de uma forma geral, que as soluções salinas contendo o tensoativo L70 produziram sistemas de viscosidade ligeiramente maior nas regiões de baixo cisalhamento, pois a interação entre as moléculas deste tensoativo e as moléculas de polímero deve ser maior devido ao seu menor tamanho comparado com L90 e CE200. O comportamento reológico apresentado pelos sistemas contendo L90 e CE200 foi bem similar.

Comparando-se os sistemas em água salina e em água destilada e observando a Figura 35 e Figura 36, pode-se perceber que ocorreu uma grande redução de viscosidade para os sistemas PAA + L70 e AN130 + L70. Por exemplo, em altas taxas de cisalhamento os valores de viscosidade para esses sistemas em água destilada esteve em aproximadamente 400 cp e em água salina em aproximadamente 20 cp, representando uma redução de mais de 90%. A presença de sais inorgânicos promove interações entre grupamentos iônicos dos sais e grupamentos polares do polímero, provocando um efeito *salting-in*, ou seja, deve estar ocorrendo uma menor repulsão entre esses grupamentos, o que torna a molécula polimérica em uma conformação mais retraída e, nessas condições, as camadas de fluido conseguem escoar com mais facilidade (MAIA *et al*, 2013). Para

Fonte: próprio autor

fins de comparação, análises de viscosidade em viscosímetro Brookfield foram realizadas para o sistema PAA + L70 em água salina, na mesma concentração de 500 ppm de L70 usada na análise para água destilada e as Figuras 35 e 36 mostram viscosidade em função de taxa de cisalhamento para os sistemas PAA e AN130 +L70, em água destilada e em água salina, respectivamente.







Figura 36. Comportamento reológico dos sistemas PAA e AN130 na concentração de 4000 ppm e L70, na concentração de 40000 ppm, em água salina



5.4. OBTENÇÃO DAS MICROESPUMAS

Todos as misturas tensoativo-polímero, de acordo com as Tabelas 2 e 3 do item 4.3.4, foram convertidas em microespumas de coloração branca, com características distintas de acordo com a concentração de polímero e de tensoativo no meio.

A seguir todas as microespumas foram caracterizadas quanto ao seu comportamento reológico, quanto ao teor de gás presente em sua estrutura, a estabilidade com o tempo e tamanho e quantidade de bolhas.

5.5. MICROSCOPIA ÓPTICA DAS MICROESPUMAS

A caracterização dos sistemas microespumados em água destilada e água salina foi iniciada por análise de imagens de microscopia óptica. As análises de imagens foram feitas em duplicata. Resultados estão expresso pelo diâmetro médio, distribuição de tamanho de partícula e número de partículas na área da imagem analisada de 7,84 mm². As micrografias, com suas características físicas, são apresentadas a seguir, de uma mesma formulação em meio distintos (água destilada e água salina). As micrografias de todos os outros sistemas analisados, conforme as Tabelas 14 e 15, estão apresentadas no Anexo A desta Dissertação.

As Figuras 37 a 39 mostram as micrografias das microbolhas obtidas para os fluidos espumados utilizando polímero (PAA) a 4000 ppm e tensoativo (L70) a 40000 ppm, preparados em água destilada (Tabela 14) no primeiro minuto, após 10 minutos e após 20 minutos de observação, respectivamente. Junto com as micrografias são apresentados também o gráfico de distribuição de tamanho de partícula e o valor do número de bolhas e diâmetro médio de bolha produzidos por esse sistema.



Figura 37. Microscopia da microespuma usando PAA(4000ppm) e L70(40000ppm) em agua destilada com a observação no primeiro minuto (número de bolhas = 166 e diâmetro médio = 120,16μm)





Figura 38. Microscopia da microespuma usando PAA(4000ppm) e L70(40000ppm) em agua destilada com a observação após 10 minutos (número de bolhas = 162 e diâmetro médio = 135,59µm)



Fonte: próprio autor



Figura 39. Microscopia da microespuma usando PAA(4000ppm) e L70(40000ppm) em agua destilada com a observação após 20 minutos (número de bolhas = 156 e diâmetro médio = 136,55µm)



Fonte: próprio autor

As Figuras 40 a 42 mostram as imagens das microbolhas obtidas para os fluidos espumados utilizando PAA a 4000 ppm e L70 a 40000 ppm, preparados em água salina (Tabela 15) no primeiro minuto, após 10 minutos e após 20 minutos de observação. Também junto com as microscopias são apresentados o gráfico de distribuição de tamanho de partícula e o valor do número de bolhas e diâmetro médio produzidos por esse sistema.

Figura 40. Microscopia da microespuma usando PAA(4000ppm) e L70(2=40000ppm) em agua salina com a observação no primeiro minuto (número de bolhas = 204 e diâmetro médio = 151,98 µm)





Fonte: próprio autor



Figura 41. Microscopia da microespuma usando PAA(4000ppm) e L70(2=40000ppm) em agua salina com a observação após 10 minutos (número de bolhas = 65 e diâmetro médio = 261.75 μm)





Figura 42. Microscopia da microespuma usando PAA(4000ppm) e L70(40000ppm) em agua salina com a observação após 20 minutos (número de bolhas =33 e diâmetro médio = 376,38 μm)



Visualmente comparando as formulações em água destilada com as formulações em água salina, pode-se dizer que, em água salina, foram formadas microespumas com bolhas mais próximas, separadas por menor quantidade de líquido, no primeiro minuto de observação (Figura 40). Também visualmente, foi percebido que a presença de sais reduziu bastante a viscosidade das soluções de polímero e tensoativo, o que possibilitou, durante a agitação em Hamilton Beach, um maior particionamento em bolhas de ar de menor diâmetro. Pode-se observar pela Figura 42 que, em apenas 20 minutos, no sistema em água salina, apareceram bolhas de tamanhos bem maiores, ou seja, o processo de coalescência ou aumento de tamanho de bolhas ocorreu, provavelmente, pela redução de viscosidade da fase líquida, que se separou mais rapidamente. O mesmo não foi observado nos sistemas em água destilada (Figura 38 e 39). A Tabela 14 traz uma compilação dos valores de diâmetro médio e número de bolhas de todos os sistemas em água destilada.

	ΡΑΑ				AN130			
Conc	Diâmetro médio (µm)		Número de bolhas		Diâmetro médio (µm)		Número de bolhas	
(ppm)	500 ppm L70	40000 ppm L70	500 ppm L70	40000 ppm L70	500 ppm L70	40000 ppm L70	500 ppm L70	40000 ppm L70
1000	113,13	96,55	176	314	105,77	89,00	206	364
	±5,45	± 0,21	±5	± 7	±10,77	±8,57	±15	±47
2000	116,08	103,27	131	241	117,97	98,91	153	251
	±2,63	± 5,44	± 12	± 5	± 1,44	± 9,23	± 11	± 20
4000	130,23	120,86	97	162	126,35	121,26±	97	174
	±2,70	± 0,99	± 15	± 7	± 7,95	0,08	± 6	± 7

 Tabela 14. Compilação de resultados obtidos através das imagens de microscopia para os sistemas espumados preparados com água destilada

Fonte: próprio autor

A Tabela 14 mostra algumas tendências quanto a diâmetro médio e número de bolhas quando correlacionadas as concentrações de polímero e de tensoativo utilizadas. Em muitos casos, tanto para o sistema contendo PAA quanto AN130, quanto maior a concentração de tensoativo, menor o diâmetro médio das bolhas e maior o número de bolhas. Esse comportamento é justificado, pois um aumento na concentração de tensoativo L70 de 500 para 40000 ppm não causou grandes

reduções de tensão superficial; no entanto, o número de tensoativos disponíveis para adsorção na interface das bolhas foi muito aumentado, favorecendo, com o cisalhamento, uma maior partição das bolhas e, consequentemente, reduzindo o tamanho médio e aumentando o número de bolhas. Esse comportamento está de acordo com o que diz Schramm (2005), quando relacionou o diâmetro de partículas com valores de tensão superficial, no número de Weber. Em outros casos, foi observado que não houve grandes variações de diâmetro com o aumento da concentração de tensoativo. Da mesma forma, uma relação foi encontrada quando a concentração de polímero aumentou, independente do tipo de polímero utilizado. O aumento da concentração de 2000 para 4000 ppm de polímero acarretou em um aumento do diâmetro médio das bolhas. Isso pode ser devido a uma elevação nas viscosidades do sistema, o que dificultou a ruptura de bolhas em partículas menores. Variando a concentração de 1000 a 2000 ppm de polímero, essas alterações de diâmetro foram mínimas. Com relação ao número de bolhas, o aumento de concentração desde 1000 até 4000 ppm de polímero levou a um menor número de bolhas.

A Tabela 15 traz uma compilação dos valores de diâmetro médio e número de bolhas de todos os sistemas em água salina. Os sistemas salinos foram preparados com diferentes tipos de tensoativos, L70, L90 e CE200, em concentrações de 2000, 10000 e 40000 ppm, com os polímeros PAA e AN130 na concentração fixa de 4000 ppm.

	Diâ	metro médio (🗆	Número de bolhas						
Tensoativo	2000 ppm	10000 ppm	40000 ppm	2000 ppm	10000 ppm	40000 ppm			
			ΡΑΑ						
L70	201,95±5,71	175,19±12,48	152,63±0,91	111±8	168±16	205±1			
L90	197,77±10,80	159,61±4,07	152,13±0,79	126±10	186±1	215±5			
CE200	216,09±18,74	176,64±4,97	159,4±1,01	106±16	153±13	189±3			
	AN130								
L70	223,58±2,19	187,27±2,14	182,94±0,03	99±3	138±1	134±5			
L90	219,73±14	172,65±1,18	186,16±5,20	95±13	138±0	154±7			
CE200	227,74±27,58	189,14±10,08	184,75±15,33	81±10	125±7	140±5			

 Tabela 15. Compilação de resultados obtidos através das imagens de microscopia para os sistemas espumados preparados com água salina

Fonte: próprio autor

Em água salina, comparando com as formulações contendo PAA e AN130, um maior número de bolhas de menor diâmetro nas concentrações de 10000 e 40000 ppm de tensoativo foi observado para os sistemas produzidos com PAA, pois os tensoativos interagiram mais com o polímero AN130, o que dificultou a migração para a interface ar-água e a redução de tensão superficial. Essa propriedade do AN130 está relacionada à presença de grupos hidrófobos nas suas cadeias, conforme já discutido no item 5.3.1.

Em muitos casos em água salina, o número de bolhas aumentou e o diâmetro delas reduziu quando a concentração de tensoativo aumentou. Isso ocorreu porque existe uma maior quantidade de tensoativo disponível para adsorver em uma maior área na interface ar-água. Variando o tipo de tensoativo, não foram observadas grandes diferenças com relação ao número de bolhas e aos diâmetros delas.

Comparando com as microespumas produzidas em água destilada, aquelas produzidas em água salina apresentaram maior diâmetro e menor número de bolhas por área. Isso ocorreu, pois as formulações em água salina apresentaram viscosidades muito menores que as viscosidades das formulações em água destilada. Por isso, ocorreu maior partição do ar em várias bolhas de pequeno tamanho, porém, os sistemas em água salina foram pouco estáveis, o que resultou no crescimento rápido das microbolhas.

5.6. AVALIAÇÃO DO TEOR DE GAS NAS MICROESPUMAS

Os resultados de teor de gás (ε) presente nas microespumas produzidas estão apresentados nas Tabelas 16 e 17, respectivamente para os sistemas produzidos em água destilada e em água salina.

Tabela 16. Volume e teor de gás das microespumas contendo PAA e AN130 em água destilada

volume de espuma/teor em gas	ml	%	ml	%
concentração de L70(ppm)	5	00	40	000
Concentração de PAA				
1000 ppm	500 ± 28	60 ± 2	880 ± 0	77 ± 0
2000 ppm	500 ± 0	60 ± 0	700 ± 0	71 ± 0
4000 ppm	380 ± 0	47 ± 0	400 ± 0	50 ± 0
Concentração de AN130				
1000 ppm	560 ± 0	64 ± 0	1000 ± 0	80 ± 0
2000 ppm	540 ± 0	63 ± 0	740 ± 28	73 ± 1
4000 ppm	420 ± 0	52 ± 0	440 ± 0	55 ± 0

Fonte: próprio autor

Tabela 17. Volume e teor de gás das microespumas contendo PAA e AN130 em água salina

volume de espuma/ teor em gas	ml	%	MI	%	ml	%
		PA	A			
concentracao de tensoativo(ppm)	2000		10000		40000	
L70	820 ± 0	76 ± 0	900	78 ± 0	1180 ± 28	83 ± 0
L90	820 ± 28	76 ± 1	880	77 ± 0	1240 ± 28	84 ± 0
CE200	800 ± 0	75 ± 0	860 ±28	77 ± 1	1040 ± 0	81 ± 0
		AN	130			
concentracao de tensoativo (ppm)	2000		2000 10000		40000	
L70	820 ± 0	76 ± 0	820 ± 0	76 ± 0	840 ± 0	76 ± 0
L90	840 ± 0	76 ± 0	840 ± 0	76 ± 0	900 ± 0	78 ± 0
CE200	780 ± 28	74 ± 1	800 ± 0	75 ± 0	840 ± 28	76 ± 1

Em geral, como esperado, quando a concentração de polímero foi aumentada em água destilada, o volume de espuma gerado foi menor, visto ocorrer um aumento de viscosidade, o que dificultou a dispersão de gás em um maior número de partículas de pequeno tamanho. Na presença de sais inorgânicos, para todos os sistemas, o volume de espuma gerado aumentou, porque as viscosidades das soluções foram reduzidas. Sendo assim, após a agitação em Hamilton Beach dos sistemas tensoativo-polímero, tornou-se mais fácil o rompimento do gás em partículas menores.

Pode-se verificar que com o aumento da concentração dos tensoativos nas microespumas produzidas com água destilada, o volume de espuma e, consequentemente, o teor de gás incorporado aumentou, porque reduziu o tamanho de partículas e a área na interface água-ar aumentou, e existe mais tensoativos disponíveis para adsorver em uma maior área na superfície ar-água, conforme já discutido no item anterior. Uma maior quantidade de tensoativo disponível para adsorver em uma maior área na interface ar-água permitiu manter a tensão superficial em valores baixos, por isso maior a ruptura do gás em partículas menores prossegue.

Em água salina, o teor de gás incorporado nas microespumas não variou significativamente com a mudança de polímero e de tensoativo e concentração de tensoativo. No entanto, quando os tensoativos foram utilizados na concentração de 40000 ppm, observa-se uma diferença de teor de gás incorporado nas microespumas, de acordo com o tipo de polímero utilizado. Microespumas contendo PAA apresentaram teores de gás mais elevados em relação àquelas contendo AN130. Da mesma forma como observado na relação com o diâmetro e o número de bolhas, isso pode ter acontecido porque os tensoativos interagiram com as moléculas do polímero AN130, adsorvendo menos na interface ar-água, assim a tensão superficial não foi mantida em baixos valores e, consequentemente, há um menor particionamento das bolhas. Observou-se também, corroborando com os resultados de diâmetro e número de bolhas, principalmente, com o aumento da concentração de tensoativos para 40000 ppm em microespumas contendo PAA, um maior teor de gás, devido a um maior número de bolhas de menor diâmetro.

5.7. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS MICROESPUMAS

A Figura 43 mostra uma foto de um sistema microespumado no qual pode ser observado o aspecto do líquido drenado separado ao longo do tempo na proveta de 2L.



Figura 43. Análise da estabilidade das microespumas em proveta

Fonte: próprio autor

A duração dos testes de estabilidade variou de acordo com o tipo de sistema microespumado produzido. Em sistemas preparados em água destilada, foi observado um processo muito lento de drenagem de líquido, e foi estipulado então um período de 5 horas para o teste. Esse período está acima do período necessário para uso do fluido na aplicação de interesse nessa Dissertação, que é a utilização dele como fluido de injeção em meio poroso. Em sistemas preparados em água salina, todos os sistemas produzidos tiveram um processo de drenagem muito mais rápido, que não passou de 30 minutos.

5.7.1 Estabilidade em água destilada

As Figuras 44 e 45 apresentam as curvas de líquido drenado em função do tempo, indicando a estabilidade dos sistemas em água destilada, com L70 a 500 ppm e 40000 ppm, respectivamente. Observa-se nitidamente nos gráficos que um aumento na concentração de polímero levou a um aumento do tempo de meia-vida das microespumas, o que significa que as microespumas se tornaram mais estáveis, independentemente do tipo de polímero utilizado. Isso ocorreu devido ao fato da fase líquida nesses sistemas tornar-se mais viscosa e, consequentemente, o processo de drenagem, que diz respeito ao escoamento da fase líquida até as bordas de platô, ser mais lento.



Figura 44. Análise da estabilidade das microespumas usando copolímeros com L70 na concentração de 500 ppm em água destilada

Fonte: próprio autor



Figura 45. Análise da estabilidade das microespumas usando copolímeros com L70 na concentração de 40000 ppm em água destilada

Fonte: próprio autor

A Tabela 18 apresenta, de forma numérica, os tempos de meia-vida referentes as microespumas produzidas usando água destilada.

	Concentração de tensoativo (nnm)	500	40000
		Tempo de me	eia-vida (min)
PAA	1000 ppm	50 ± 7	70 ± 0
	2000 ppm	170 ± 0	160 ± 0
	4000 ppm	210 ± 0	>300
AN130	1000 ppm	55 ± 7	45 ± 7
	2000 ppm	160 ± 14	150 ± 14
	4000 ppm	180 ± 0	>300

Tabela 18. Tempo de meia-vida de microespumas usando água destilada

Fonte: próprio autor

Por meio dessa tabela, observa-se mais claramente que as microespumas contendo o polímero PAA apresentaram estabilidades ligeiramente maiores que aquelas contendo o polímero AN130, considerando a concentração de 4000ppm de polímero. Esse comportamento foi mais pronunciado quando a concentração de tensoativo foi de 40000ppm. Por meio da Figura 45 observa-se uma drenagem um

pouco mais rápida do sistema preparado com AN130 nas primeiras horas, alcançando o mesmo patamar que o sistema PAA somente aos 300min.

Assim, comportamentos semelhantes ocorreram para esses sistemas nas concentrações mais elevadas de copolímero e tensoativo L70, quando avaliadas as propriedades estabilidade, quantidade de ar incorporado e diâmetro e número de bolhas presentes nos sistemas.

5.7.2 Estabilidade em água salina

As Figuras de 46 a 51 apresentam a quantidade de fase líquida drenada ao longo do tempo para microespumas produzidas a partir de formulações em água salina, variando a concentração e tipo de tensoativo e copolímero utilizado (PAA e AN130, na concentração fixa de 4000 ppm.





Fonte: próprio autor



Figura 47. Estabilidade de microespumas usando PAA na concentração de 4000ppm e tensoativos na concentração de 10000 ppm em água salina

Fonte: próprio autor





Fonte: próprio autor



Figura 49. Estabilidade de microespumas usando AN130 na concentração de 4000ppm e tensoativos na concentração de 2000 ppm

Fonte: próprio autor

Figura 50. Estabilidade de microespumas usando AN130 na concentração de 4000ppm e tensoativos na concentração de 10000 ppm



Fonte: próprio autor



Figura 51. Estabilidade de microespumas usando AN130 na concentração de 4000ppm e tensoativos na concentração de 40000 ppm

Fonte: próprio autor

A Tabela 19 apresenta o tempo de meia-vida das microespumas produzidas a partir de formulações em água salina.

Tempo de meia-vida (min)								
	PAA (4000 ppm)							
concentracao(ppm)	2000 ppm	10000 ppm	40000 ppm					
L70	14 ± 1	19 ± 0	18 ± 0					
L90	12 ± 1	20 ± 0	10 ± 1					
CE200	10 ± 0	15 ± 2	12 ± 1					
A	N130 (4000	ppm)						
concentracao(ppm) 2000 ppm 10000 ppm 40000 pp								
L70	19 ± 0	19 ± 0	27 ± 0					
L90	20 ± 1	20 ± 0	17 ± 0					
CE200	20 ± 2	22 ± 0	18 ± 0					

Tabela 19.	Tempo	de meia vida	(em	n minutos)	de microes	pumas em	água	salina
			•	,		•	<u> </u>	

Fonte: próprio autor

Em água destilada os testes de estabilidade foram feitos em um período de 5 horas, enquanto, em água salina, os testes foram feitos em 30 minutos, porque a estabilidade das espumas produzidas em água salina foi muito menor. Na presença de sais, a viscosidade das soluções poliméricas tornou-se muito menor do que aquelas produzidos com água destilada, para a concentração de polímero em 4000 ppm e concentração de L70 em 40000 ppm. Isso ocorreu devido aos íons interagirem com os vários grupos funcionais polares presentes, favorecendo à contração das moléculas poliméricas e, por causa dessa contração, o fluxo das camadas de fluido ao redor do polímero tornar-se mais fácil. Como consequência dessa redução de viscosidade, o processo de drenagem foi muito mais rápido, ou seja, estabilidades bem inferiores que os sistemas produzidos com água destilada.

Apesar da baixa estabilidade, pode-se constatar algumas correlações entre os fluidos produzidos com PAA e com AN130. Muitas das formulações contendo AN130 apresentaram maior estabilidade do que aquelas contendo o polímero PAA, como pode ser verificado na Tabela 19. Foi verificado através da medição de tensão superficial na seção, que moléculas de tensoativos interagem com as moléculas de polímero. Sabe-se que os tensoativos estabilizam microespumas porque ocorre difusão de moléculas tensoativas, induzidas por gradientes de tensão superficial crescentes locais, desde as bordas de platô até os filmes líquidos; essa difusão permite o fluxo da fase líquida no mesmo sentido, retardando o afinamento dos filmes (Rosen, 2004). Como o polímero AN130 interage mais com os tensoativos, a difusão de moléculas tensoativos é atrasada, e o gradiente reduz mais lentamente.

Microespumas obtiveram maior estabilidade em concentrações de 10000 ppm de tensoativos quando foi usado o polímero PAA devido ao fato de concentrações baixas de tensoativos, como a de 2000 ppm não serem suficientes para manter gradientes de tensão superficial na interface água-ar, enquanto concentrações altas como de 40000 ppm permitirem muitas moléculas de tensoativo disponíveis para adsorver rapidamente nas regiões da interface ar-água que sofreram expansão, impedindo o contra-fluxo da fase líquida. Em relação ao tipo de tensoativo, nenhuma correlação razoável pode ser observada: os valores de tempo de meia-vida foram muito próximos.

5.8. COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS MICROESPUMAS

Os sistemas microespumados a partir das formulações apresentadas nas tabela 2 e 3 do item 4.3.4 foram avaliados quanto ao seu comportamento reológico. Os resultados obtidos estão apresentados a seguir separadamente para os sistemas em água destilada e em água salina.

5.8.1 Avaliação do comportamento reológico das microespumas em água destilada

As Figuras de 52 a 57 mostram por meio gráfico o comportamento reológico das microespumas produzidas em água destilada, para cada sistema apresentado na Tabela 20. Os gráficos apresentam a correlação da viscosidade (cp) e a taxa de cisalhamento (s⁻¹). Os valores de taxa de cisalhamento foram obtidos após conversão dos valores de rotação do *spindle* assim como na seção 5.3.2.1. A Tabela 20 mostra as faixas de viscosidades alcançadas por cada sistema.



Figura 52. Comportamento reológico das microespumas usando PAA na concentração de 1000ppm e L70 na concentração de 500 e 40000 ppm





Figura 54. Comportamento reológico das microespumas usando PAA na concentração de 4000ppm e L70 na concentração de 500 e 40000 ppm



Fonte: próprio autor

Fonte: próprio autor





Fonte: próprio autor









Fonte: próprio autor

Tabela 20. Faixa de viscosidades das	microespumas em água destilada(cp)
	mereeepamae em agaa acomaaa(op)

PAA		
concentracao de tensoativo(ppm)	500 ppm	40000 ppm
PAA(1000 ppm)	140-1750	180-6110
PAA(2000 ppm)	240-5680	280-7420
PAA(4000 ppm)	430-19200	440-19510
AN130		
concentracao de tensoativo(ppm)	500 ppm	40000 ppm
AN130(1000 ppm)	100-1750	230-6910
AN130(2000 ppm)	190-3620	260-8040
AN130(4000 ppm)	280-10910	330-12570

De uma forma geral, comparando-se com as viscosidades das soluções de polímero e tensoativo, as microespumas apresentaram viscosidades maiores, porque as bolhas dificultaram o fluxo de camadas de fluido na fase líquida. Esse comportamento ocorreu mais significativamente em concentrações mais baixas de polímero e mais elevadas de tensoativo.

Da mesma forma que para as soluções de polímero e tensoativos, à medida que a concentração de polímero aumenta, há um aumento da viscosidade das microespumas, o mesmo acontece quando a concentração de tensoativo aumenta, pois, nesta situação foram gerados um maior número de bolhas, dificultando ainda mais o fluxo de camadas da fase líquida.

As microespumas produzidas a partir do polímero AN130 apresentaram menores viscosidades do que outras produzidas a partir do polímero PAA, quando a concentração de L70 foi de 500 ppm, pois a fase líquida contendo AN130 têm menor viscosidade. As viscosidades dessas microespumas foram maiores quando a concentração de L70 foi de 40000 ppm, pois as microespumas produzidas a partir de AN130 apresentaram maior número de bolhas pequenas, o que dificultou mais ainda o fluxo de camadas de fluido.

5.8.2 Avaliação do comportamento reológico das microespumas em água salina

As Figuras de 58 a 63 mostram por meio gráfico o comportamento reológico das microespumas a partir de água salina, para cada sistema apresentado na Tabela 3


Figura 58. Comportamento reológico das microespumas com PAA na concentração de 4000 ppm e L70, L90 e CE200, na concentração de 2000 ppm, em água salina

Fonte: próprio autor

Figura 59. Comportamento reológico das microespumas PAA na concentração de 4000 ppm e L70, L90 e CE200, na concentração de 10.000 ppm, em água salina





Figura 60. Comportamento reológico das microespumas PAA na concentração de 4000 ppm e L70, L90 e CE200, na concentração de 40.000 ppm, em água salina

Fonte: próprio autor





Fonte: próprio autor





Fonte: próprio autor





Fonte: próprio autor

De uma maneira geral, a mudança do tipo de tensoativo não teve muita influência na viscosidade das microespumas preparadas com água salina. Em maiores concentrações de tensoativo, a viscosidade das microespumas parece ser maior, também devido à presença de um maior número de bolhas presentes, o que dificulta o fluxo de camadas de fluido. O mesmo acontece quando é usado o polímero PAA, pelo mesmo motivo.

Comparando com água destilada, as microespumas produzidas em água salina apresentaram viscosidade menor, porque a viscosidade da fase líquida desses sistemas é menor na presença de sais especialmente em baixo cisalhamento. Comparando os sistemas AN130 4000ppm com L70 40000ppm preparados com água salina e com água destilada, pode-se observar viscosidades praticamente cinco (5) vezes maiores para os sistemas preparados em água destilada. Em relação ao número de bolhas, que pode influenciar bastante nessa característica, os dois sistemas apresentam diferenças muito pequenas, de 174±7, para o sistema preparado em água destilada e 134±5, para o preparado em água salina.

5.9. AVALIAÇÃO PRELIMINAR DE MICROESPUMAS EM MEIO POROSO

A avaliação das microespumas em meio poroso, como já dito na parte experimental desta Dissertação, foi realizada com o intuito de utilizar fluidos espumados na recuperação avançada de petróleo.

Em todos os sistemas espumados produzidos nesta Dissertação, foram variados o tipo de polímero e de tensoativo e suas concentrações em solução aquosa. Uma análise preliminar da eficiência das microespumas como fluidos para a recuperação avançada de petróleo foi realizada, utilizando um petróleo conhecido e condições parecidas com aquelas usadas no processo comum de injeção de fluidos, a partir de um sistema espumado selecionado.

O processo de escolha desse sistema está relacionado com as propriedades que o fluido apresentou, dentre as analisadas nesta Dissertação. São elas:

viscosidade, estabilidade, teor de gás, tamanho e número de bolhas e custo. Dentre todos os resultados obtidos nesta Dissertação, 3 sistemas estáveis foram comparados a fim de um só ser utilizado na avaliação preliminar das microespumas (Tabela 21).

O fluido de injeção deve ter sua viscosidade aumentada para melhorar a varredura no meio poroso, mas essa viscosidade não deve ser tão elevada para que injeção do fluido no meio poroso não demande pressões tão elevadas.(TELMADARREIE *et al*, 2016)

Para conseguir maiores varreduras do meio poroso, o fluido deve apresentar bolhas de menores diâmetros e maior estabilidade, que são capazes de fluir em zonas de baixa permeabilidade, sem aumentar seu tamanho. (XUE *et al,* 2014)

Formulações		AN130 4000 ppm + L70 500 ppm	AN130 4000 ppm + L70 40000 ppm	PAA 4000 ppm + L70 40000 ppm
Diâmetro de bolha (µm)		126,35 ± 7,95	121,26± 0,08	120,86 ± 0,99
Número de bolhas (em 7,84 mm ²)		97 ± 6	174 ± 7	162 ± 7
Teor de gás(%)		52	55	50
Tempo de meia-vida(min)		180	>300	>300
Faixa de viscosidade(cp)	Microespumas	280-10910	330-12570	440-19510
	Solução polímero/tensoativo	280-10910	370-10970	300-10470

Tabela 21. Características de 3 sistemas de microespumas estáveis para injeção em meio poroso

Fonte: próprio autor

A partir da Tabela 21, foi escolhida a formulação AN130 (4000 ppm) + L70 (500 ppm) por ser uma das formulações com estabilidade mais alta, mas também por apresentar a menor viscosidade das formulações mais estáveis, o que facilitará sua injeção e, por isso, irá demandar menores pressões de injeção.

Como a primeira etapa na avaliação do sistema microespumado na recuperação avançada de petróleo é a adequação do *plug*, passando água salina, foi necessário a avaliação da diferença de pressão entre a saída e entrada dos *plugs* ao longo do tempo. A Figura 64 mostra um gráfico de correlação da diferença de pressão com o tempo para os dois *plugs* utilizados.





Fonte: próprio autor

Sabendo que os *plugs* têm, aproximadamente, 1,8 cm de diâmetro interno e 23,2 cm de comprimento, e a viscosidade da água medida no viscosímetro Brookfieldna temperatura do ensaio (25°C) é 0,88 cp. Utilizando a equação 8 para calcular a permeabilidade do *plug* 1(k1) e *plug* 2(K2), obtem-se:

A Tabela 22 apresenta a massa dos *plugs* após a saturação com água salina. A massa foi expressa somente com dois algarismos significativos para considerar erros de medida pela balança.

	-			massa de		
l	Plug	massa seca(g)	massa com agua (g)	agua(g)	volume de agua(mL)	
	1	1 811,16 828,19		17,03	16,8	
	2 868,01 885,39		17,38	17,1		
	Fonte: próprio autor					

Tabela 22. Valores de massa e volume de água presente nos plugs

A quantidade de água que saiu dos *plug* após a saturação com óleo, foi próxima da calculada na tabela 22, por isso, o volume de água residual no *plugs* foi considerado desprezível.

Plug	peso seco(g)	peso com óleo(g)	massa de óleo(g)	volume de óleo(ml)	
1	811,16	828,17	17,0	18,1	
2 868,01 884,49 16,5 17,5					
Fonte: próprio autor					

Tabela 23. Valores de massa e volume de água presente nos plugs

Conhecendo o comprimento e diâmetro interno dos plugs e a quantidade de volume de óleo presente no plug, calculou-se o volume total do sistema (Vt) e a porosidade do *plug* $1(\phi 1)$ e *plug* $2(\phi 2)$, usando a equação 9:

Vt = 59 mL , ϕ 1= 30,7% , ϕ 2 = 29,7%

As Figuras 65 e 66 apresentam a variação da perda de carga à medida que os fluidos espumados e não espumados de mesma composição são injetados nos *plugs*, em função do volume poroso (V_p).



Figura 65. Diferença de pressão na entrada e saída do *plug 1* com a injeção de fluido microespumado

Figura 66. Diferença de pressão na entrada e saída do *plug 2* com a injeção de solução de polímero e tensoativo (sistema de mesma composição do fluido microespumado)



Fonte: próprio autor

A Figura 67 mostra o petróleo coletado pela injeção de água salina e pela injeção de microespumas no *plug 1*. O petróleo recuperado pela microespuma apareceu na forma de emulsão Para o cálculo do volume de óleo presente na emulsão, foi usado o cálculo da média ponderal das densidades (ANTUNES, A; NIENOV, R., 2012). A densidade do óleo é 0,9401g/ml, as densidades da solução de polímero e tensoativo e a densidade da mistura foram calculadas pesando 110 mL dos fluidos, As densidades da solução e da mistura foram 0,9905 e 0.9917 g/mL, respectivamente.

$$\rho m = \frac{\rho o. Vo + (110 - Vo) \rho s}{110}$$

Onde, po é a densidade do óleo, ps é a densidade da solução, pm é a densidade da mistura e Vo é o volume de óleo

Figura 67. Óleo coletado no plug 1 após injeção de água salina (esquerda) e microespuma (direita)



Fonte: próprio autor

A Tabela 24 apresenta a quantidade de óleo recuperada após a passagem de cada fluido nos plugs.

PLUG	Permeabilidade (mD)	volume de óleo (ml)	volume de óleo retirado por agua salina (ml)	Fluido deslocante	volume de óleo retirado na EOR(mL)	recuperação na EOR
1	90mD	18,1	6	fluido espumado	5,8	32,04%
				Solução de polímero e		
2	64mD	17,5	14	tensoativo	2	11,42 %

Tabela 24. Características dos plugs e quantidades de óleo recuperada

Fonte: próprio autor

Foi verificado que a recuperação avançada pelo fluido microespumado foi maior do do que o fator referente a injeção da solução de polímero com tensoativo, pois a injeção de água salina no *plug* 2 já havia retirado bastante petróleo, deixando pouco óleo no meio poroso.

A solução de tensoativo e polímero pode deslocar mais óleo, pois ela é mais viscosa que água salina e manteve um escoamento lento no meio poroso e conseguiu deslocar a quantidade restante de petróleo através de forças de arraste, O mesmo é válido para o fluido microespumado.

Pelas Figuras 65 e 66, constata-se que foram necessárias menores pressões para o fluido espumado deslocar óleo do meio poroso do que através da solução , porque o fluido espumado apresenta bolhas que conferem maior compressibilidade ao fluido inteiro como mencionado por Telmadarreie e colaboradores (2016). Como as bolhas de ar são compressíveis, reduzem seu volume quando submetidas a maiores pressões, por isso, o movimento hidrodinâmico de camadas de fluido tornase mais fácil e a viscosidade do fluido torna-se menor.

O fluido microespumado gerou um maior fator de recuperação de óleo, pois suas bolhas estavam sob alta pressão, apresentando alta energia, mas também estavam rodeadas por uma fase líquida viscosa, que conferia estabilidade para elas. Ao colidirem com o petróleo, as bolhas transferiram energia para ele e conseguiram mobiliza-lo.

6 CONCLUSÕES

- Uma conclusão geral da Dissertação é que utilizando tensoativos não iônicos à base de polióxidos e copolímeros a base de poliacrilamida foi possível obter alguns sistemas microespumados estáveis, sendo que um deles foi aplicado na recuperação avançada de petróleo com eficiência satisfatória.
- Microespumas produzidas em fase aquosa do tipo água salina apresentaramse menos viscosas e menos estáveis do que aquelas produzidas em água destilada.
- 3. A estabilidade das microespumas produzidas em água destilada está bastante relacionada com sistemas que apresentam maiores viscosidades, sendo que o copolímero PAA apresentou, principalmente em elevadas concentrações, essa característica. Um efeito sinérgico pronunciado ocorreu na presença de maiores concentrações do tensoativo utilizado com esses sistemas, álcool laurílico etoxilado com 7 unidades de óxido de etileno.
- 4. A variação do tipo de tensoativo somente foi feita em sistemas microespumados produzidos em água salina. No entanto, nenhuma correlação razoável pode ser observada pois os valores de meia-vida ficaram muito próximos.
- 5. Foi observada uma correlação entre o tipo de copolímero e de tensoativo para os sistemas microespumados produzidos em água salina, quanto à sua estabilidade. Essa correlação foi constatada a partir de mudanças na tensão superficial de cada sistema, e apresentou um ponto ótimo, de acordo com o tipo de copolímero.
- 6. A concentração do tensoativo álcool laurílico etoxilado com 7 unidades de óxido de etileno influenciou no teor de gás, na viscosidade, no número e diâmetro de bolhas das microespumas produzidas em água destilada. Quanto maior a concentração de tensoativo, maior a quantidade de gás incorporado, maior o número de bolhas, maior a viscosidade e menor o diâmetro das bolhas.
- 7. O aumento da concentração de copolímero independente do seu tipo, provocou um aumento no diâmetro médio das bolhas, possivelmente por

conta do aumento de viscosidade da fase líquida dos sistemas microespumados produzidos em água destilada.

- 8. Diante da necessidade de, dentre todos os sistemas produzidos, encontrar um para se fazer a avaliação preliminar da sua capacidade em escoar no meio poroso e aumentar a recuperação de petróleo, foram selecionados três sistemas que apresentassem mais altas estabilidades (com tempos de meiavida mais elevados que 180 minutos). Observando suas características, principalmente, suas viscosidades, foi escolhido o sistema contendo poli(acrilamida-co-2-acrilamido-2-metil propano sulfonato) na concentração de 4000 ppm e álcool laurílico etoxilado com 7 unidades de óxido de etileno,na concentração de 500 ppm.
- O sistema foi testado em meio poroso não consolidado e seu desempenho foi satisfatório, recuperando 31,95% de óleo.

7 SUGESTÕES

- 1. Caracterizar as microespumas em outras temperaturas e pressões.
- 2. Utilizar outro gás para a produção das microespumas, tais como gás carbônico ou metano.
- Modificar agitação e volume de solução para a produção da microespumas.
- 4. Utilizar outros tensoativos na produção de microespumas em água destilada.

REFERÊNCIAS

AL-MOSSAWY, M.; DEMIRAL, B.; RAJ, D. Foam dynamics in porous media and its application in enhanced oil recovery: Review. **International Journal of Recent Research and Applied Studies**, [S.I.], v.7, n. 4, p.351-357, 2011. Disponível em: <www.arpapress.com/Volumes/Vol7Issue4/IJRRAS_7_4_01.pdf>. Acesso em: 22 mar. 2015.

AMIRI, M.; SADEGHIALIABADI, H. A new stability index for characterizing the colloidal gas aphrons dispersions. **Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, [S.I], v. 47, p. 170-177, 2015. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775715000862>. Acesso em: 28 ago. 2015.

AMIRI, M.; SADEGHIALIABADI, H. Evaluating the stability of colloidal gas aphrons in the presence of montmorillonite nanoparticles. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.I.], v. 457, p. 212-219, 2014. Disponível em:

<www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775714005366>. Acesso em: 25 set. 2015

ANTUNES, A.; NIENOV, F. Comparação da densidade máxima de uma mistura asfáltica a quente utilizando o método teórico e o método Rice. In: SIMPÓSIO DE PRÁTICA DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA DA REGIÃO SUL 8, 2012, Porto Alegre. **Anais**, Porto Alegre: Geosul, 2012, 8 f. Disponível em: www.abms.com.br/links/bibliotecavirtual/geosul2012/2012-antunes-nienov.pdf. Acesso em 18 ago. 2017

ARABLOO, M.; ZIAEE, H.; GHAZANFARI, M.; RASHTCHIIAN, D. Herschel-Bulkey rheological parameters of lightweight colloidal gas aphrons(CGA) base fluids. **Chemical Engineering Research and Design**, [S.I.], v. 93, p.21-29, 2015. Disponível em:

<www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876214001646>. Acesso em: 01 ago. 2015

ARABLOO, M.; SHAHRI, M. Experimental studies on stability and viscoplastic modelling of colloidal gas aphron (CGA) based drilling fluid. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.I.], v. 113, p. 8-22, 2014. Disponível em: < www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410513003501>. Acesso em: 18 abr. 2015

AUSTAD, T.; MILTER, J. Surfactant flooding in enhanced oil recovery. In: SCHRAMM, L. **Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**, p. 203-249, 2000, Cambridge: University Press, 2000. p.203 -251

AZDARPOUR, A.; OMEID, R.; ROOZBEH, R.; HAMIDI, H.; JUNIN, R.; MANAN, M. Laboratory investigation of the effects of parameters controlling polymer enhanced foams(PEF) stability. **Asian Journal of Applied Sciences**, [S.I.], v. 01, n. 01, p. 38-49, 2013. Disponível em:

< www.ajouronline.com/index.php/AJAS/article/view/68/65>. Acesso em: 30 ago. 2015

BLAZKEZ, C.; EMOND, E.; SCHNEIDER, S.; DALMAZZONE, C.; BERGERON, V.; Non-aqueous and crude oil foams. **Oil and Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies Nouvelles**, v. 69, n.3, p. 467-479, 2014. Disponível em: <ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/pdf/2014/03/ogst130052.pdf>. Acesso em: 14 ago. 2015

KURATA, M.; TSUNASHIMA, Y. Viscosity – Mollecular weight relationships and unpertubed dimensions of linear chain molecules. In: BRANDPUT, L.; IMMERGUT, H.; GRULKE, E. **Polymer handbook**. 4. Ed, Chichester: Wiley-Interscience, , 1999. p. 1-215.

COSTA, S. **Recuperação avançada de petróleo através de soluções poliméricas**. 2014. 55 f. Monografia de Graduação – Engenharia Química, Departamento de engenharia química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014. Disponível em:

<www.nupeg.ufrn.br/documentos_finais/monografias_de_graduacao/semuel.pdf.> Acesso em: 16 jul. 2017

DENG, T.; DAI, Y.; XU, K. Enhancement of oxygen gas-liquid mass transfer with colloidal gas aphron dispersions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.I.], v. 240, p. 165–171, 2004. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775704002365>. Acesso em: 27 jul. 2015

EASTOE, J.; PEACH, J. Supercritical carbon dioxide: a solvent like no other. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, [S.I.], v. 10, p. 1878–1895, 2014. Disponível em: <www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4168859/pdf/Beilstein_J_Org_Chem-10-1878.pdf>. Acesso em: 30 ago. 2015 FARAJZADEH, R.; ADRIANOV, A.; KRASTEV, R.; HIRASAKI, G. ROSSEN, W. Foam-oil interactions in porous media: Implications for foam assisted enhanced oil recovery. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S.I.], v. 183–184, p. 1–13, 2012. Disponível em:

<www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868612001121>. Acesso em: 19 ago. 2015

FINK, J. **Petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids**. 1 ed. Waltham: Elsevier Incorporated, 2012. p.479-483.

HASHIM, M.; MUKHOPADHYAI, S.; SEN GUPTA, B.; SAHU, J. Application of colloidal gas aphron for pollution remediation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, [S.I.], v.87, p. 305-324, 2012. Disponível em: . Acesso em: 27 jul. 2015

HAUGEN, A.; FERN, M.; GRAUE, A. Experimental study of foam flow in fractured in oil-wet limestone for enhanced oil recovery. **Society of Petroleum Engineers**, [S.I.], v. 15, issue 2, 2012. Disponível em: www.onepetro.org/journal-paper/SPE-129763-PA>. Acesso em: 02 out. 2015

HENTHORNE, L., HARTMAN, M., HAYDEN, A. (2011). Improving chemical EOR economics by optimizing water quality. In: SPE Enhanced Oil Recovery Conference, SPE 144397, 2011, Kuala Lumpur. **Anais.** Kuala Lumpur: Society of Petroleum Engineers, 2011, 10 f. Disponível em:

<www.onepetro.org/conference-paper/SPE-144397-MS>. Acesso em: 30 mai. 2015

JAUREGI, P.; MITCHELL, G.; VARLEY, J.; Colloidal gas aphrons (CGA): Dispersion and structural features. **American Insitute of Chemical Engineers Journal,** [S.I.], v. 46, n. 12000, 2000. Disponível em:

<onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690460105/abstract>. Acesso em: 02 jun. 2015

LIU, H.; WANG, J.; YANG, L.; JIANG, D.; LV, C.; CUI, C.; GAO, S. Studies on foam system of Ultralow interfacial tension applied in Daqing oilfield after polymer flooding. **Journal of Chemistry**, [S.I.], v. 2013, Article ID 105274, 6 pages, 2013. Disponível em:

<www.hindawi.com/journals/jchem/2013/105274/>. Acesso em: 21 ago. 2015

LIU, P.; ZHANG, X.; WU, Y.; LI, X. Enhanced oil recovery by air-foam flooding system in tight oil reservoirs: Study on the profile-controlling mechanisms. **Journal of Petroleum Science and Engineering,** [S.I.], v. 150, p. 208-216, 2017. Disponível em:

<www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410516311810>. Acesso em: 29 jul. 2017

LU, T.; LI, Z.; ZHOU, Y. Flow behavior and displacement mechanism of nanoparticle stabilized foam flooding for enhanced heavy Oil recovery. **Energies**, [S.I.], v.10, issue 4, 2017. Disponível em:

<www.mdpi.com/1996-1073/10/4/560/pdf>. Acesso em: 29 jul. 2017

LUCAS, E.; SOARES, B.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. p.125-145.

MAIA, A.; VILLETI M.; BORSALI, R.; BALABAN, R. Polyelectrolyte and nonpolyelectrolyte polyacrylamide copolymers solutions: The role of salt on the intra- and intermolecular interactions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S.I],v.24, n. 11, 2013. Disponível em:

<www.scielo.br/pdf/jbchs/v24n11/20.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2017

MARYAM, M; MOHAMMAD, A. An insight into colloidal gas aphron drainage using electrical conductivity measurement. **Iranian Journal of Chemistryl and Chemical Engineering**, [S.I.], v. 27, n. 3, p. 63-68, 2008. Disponível em: < www.ijcce.ac.ir/article_6968_0d0fed8909799874773a5828106bea17.pdf>. Acesso em: 02 jun. 2015

MUKHOPADHYAI, S.; MUKHERJEE,S.; HASHIM, M.; SEN GUPTA,B. Application of colloidal gas aphron suspensions produced from sapindus mukorossi for arsenic removal from contaminated soil. **Chemosphere**, [S.I.], v. 119, p. 355–362, 2015. Disponível em:

<www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653514008340>. Acesso em: 29 set. 2015

PEI, H.; ZHANG, J.; GE, J.; WANG, J.; DING, B.; LIU, X. Investigation of polymerenhanced foam flooding with low gas/liquid ratio for improving heavy oil recovery. In: Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference, 2010, Alberta. **Anais.** Alberta: Society of Petroleum Engineers, 2010, 11f . Disponível em: <www.onepetro.org/conference-paper/SPE-137171-MS>. Acesso em: 02 out. 2015

PEGORARO, R.T. **Escoamento trifásico em meios porosos: permeabilidade relativa óleo-gás-água**. 2012. 98 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processes Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federa do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012. Disponível em:

<objdig.ufrj.br/61/dissert/775567.pdf> Acesso em: 10 set. 2015

PRAJAPATI, J.; AGRAWAL, Y.; Synthesis, Characterization and application of microbubbles: A review. International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, [S.I.], v. 3, n. 6, p. 1532-1543, 2012. Disponível em:

ROMERO-ZÉRON, L. Advances in enhanced oi recovery processes. In :ROMERO-ZERON, L. Introduction to enhanced oil recovery processes and bioremediation of soil-contaminated sites. Rijeka: Intech, 2012. p.13.

ROSEN, M. **Surfactants and interfacial phenomena**. 3 ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2004. p.105-303.

SALEHI, M.; SAFARZADEH, M.; SAHRAEI, E.; NEJAD, S. Experimental study of surfactant alternating gas versus water alternating gas and water flooding enhanced oil recovery methods. **Journal of Petroleum and Gas Engineering**, [S.I.], v. 4, n. 6, p. 160-172, 2013. Disponível em:

<www.academicjournals.org/journal/JPGE/article-full-text-pdf/71D07589029>. Acesso em: 19 ago. 2015

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: www.inderscienceonline.com/doi/abs/10.1504/IJOGCT.2013.052236>. Acesso em: 30 ago. 2015

SAMUEL, S. A laboratory study of aqueous colloidal gas aphron for enhanced oil recovery applications. Master of Science thesis. 2012. 182 f. Dissertação(mestrado) – Faculdade de Pós-Graduação e Pesquisa. Departamento de Engenharia Ambiental e Civil. Universidade de Alberta, Edmonton, 2012

SCHOTT, H. Salting in of nonionic surfactants by complexation with inorganic salts. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.I.], v.43, issue 1, p. 150-155, 1973. Disponível em:

<www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979773903585>. Acesso em: 02 dez. 2016

SCHRAMM, L.L. **Emulsions, Foams and Suspensions: Fundamentals and applications**. Weinheim: WILEY-VCH, 2005. p.1-285.

SEBBA, F. Foams and biliquid foams-aphrons. Aput SCHRAMM, L.L. Emulsions, Foams and Suspensions: Fundamentals and applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005; JAUREGI, P.; MITCHELL, G.; VARLEY, J.; Colloidal gas aphrons (CGA): Dispersion and structural features. **American Institute** of Chemical Engineers Journal, v. 46, n. 12000, 2000

SHI, S.; WANG, Y.; LI, Z.; CHEN, Q.; Laboratory investigation of the factors impact on bubble size, pore blocking and enhanced oil recovery with Colloidal Gas Aphron. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology,** v.6, issue 3, p. 409-417, 2015. Disponível em:

< https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4978772/>. Acesso em: 27 out. 2016

SIMJOO, M.; REZAEI, T.; ADRIANOV, A.; ZITHA, P. Foam stability in the presence of oil: Effect of surfactant concentration and oil type. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 438, p.148–158, 2013. Disponível em:

<www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775713004524>. Acesso em: 19 ago. 2015

SOUZA, T. **Nanoemulsões aplicadas à recuperação avançada de petróleo**. 2013. 114 f. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013. Disponível:

<www.nupeg.ufrn.br/documentos_finais/dissertacoes_de_mestrado/dissertacoes/tha myrissouza.pdf>. Acesso em: 18 de. 2016

SPINELLI, L.; BEZERRA, A.; AQUINO, A.; LUCAS,E.; MONTEIRO,V.; LOMBA,R.; MICHEL,R. Composition, size distribution and características of aphron dispersions. **Macromolecular Symposia**, [S.I.], p. 243-249, 2006. Disponível em: <onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/masy.200651334/abstract>. Acesso em: 19 ago. 2015

TALEBIAN, S.; MASOUDI, R.; TAN I.M.;ZITHA, P. Foam assisted CO₂-EOR: A review of concept,challenges and future prospects. In: **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.I.], v.120, p.202-2015, 2014. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410514001302>. Acesso em: 10 set. 2015

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:

<www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775713000058>. Acesso em: 15 set. 2015

TELMADARREIE, A.; DODA, A.; TRIVEDI, J.; KURU,R.; CHOI, P. CO2 Microbubbles – A potential fluid for enhanced oil recovery: Bulk and porous media studies. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.I.], v.138, p.160-173, 2016. Disponível em:

<www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410515301637> Acesso em: 03 out. 2016

TELMADARREIE, A; TRIVEDI, J.; New insight on carbonate heavy oil recovery: Pore scale mechanism of solvent alternating CO₂ foam/ Polymer enhanced foam flooding. In: **Society of Petroleum Engineers**, [S.I.], v. 21, issue 05, 2015. Disponível em: < https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-174510-PA>. Acesso em: 15 set. 2015

THOMAS, J. E.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; VEROTTI FILHO, C.; XAVIER, J. A. D.; Machado, J. C. V.; Souza Filho, J. E.; Paula, J. L.; Rossi, N. C. M.; Pitombo, N. E. S.; Gouvêa, P. C. V. M.; Carvalho, R. S. Barragam, R. V. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. p.169-209.

THOMPSON, J.; LIU, X.; LI, K. Reducing amine aerossol emissions from carbon capture systems using coloidal gas aphrons. **Energy Procedia**, [S.I.], v. 63, p. 951 – 956, 2014. Disponível em:

<www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610214019195>. Acesso em:10 set . 2015

TUNIO, S.; TUNIO, A.; GHIRANO, N.; ADAWI, S. Comparison of different oil recovery techniques. **International Journal of Applied Science and Technology.** [S.I.], v. 1, n. 5, 2011. Disponível em:

http://www.ijastnet.com/journals/Vol_1_No_5_September_2011/18.pdf>. Acesso em: 19 ago. 2015

WANG, H.; CHEN, J. A study on the permeability and flow behavior of surfactant foam in unconsolidated media. **Environmental Earth Science Journal.** [S.I.], v.68, issue 2, p.-567-576, 2013. Disponível em:

k.springer.com/article/10.1007/s12665-012-1760-6>. Acesso em: 04 abr. 2017

WATERS, E.; MOLAEI, A. Aphron application – A review of recent and current research. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S.I.], v. 216, p. 36–54, 2015. Disponível em:

<www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868614003182>. Acesso em: 10 out. 2015

μm) 0. Ē



Figura A.1. Microscopia da microespuma usando PAA (1000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 179 e diâmetro médio = 116,98



Fonte: próprio auto



Figura A.2. Microscopia da microespuma usando PAA (1000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 172 e diâmetro médio = 109,27











Figura A.4. Microscopia da microespuma usando PAA (1000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação após 20 minutos (número de bolhas = 107 e diâmetro médio = 207,33 μ m)





Figura A.5. Microscopia da microespuma usando PAA (2000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 123 e diâmetro médio = 114,22 μm)





Figura A.6. Microscopia da microespuma usando PAA (1000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 139 e diâmetro médio = 117,94









Fonte: próprio autor



Figura A.8. Microscopia da microespuma usando PAA (1000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação após 20 minutos (número de bolhas = 102 e diâmetro médio = 162,27 μ m)





Figura A.9. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 107 e diâmetro médio = 128,32





Figura A.10. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 86 e diâmetro médio = 132,14





Figura A.11. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação após 10 minutos (número de bolhas = 94 e diâmetro médio = 129,31 μ m)





Figura A.12. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação após 20 minutos (número de bolhas = 89 e diâmetro médio = 131,68 μm)



Figura A.13. Microscopia da microespuma usando PAA (1000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 309 e diâmetro médio = 96,70



Fonte: próprio autor

diâmetro(µm)



Figura A.14. Microscopia da microespuma usando PAA (1000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 318 e diâmetro médio = 96,41



Fonte: próprio autor



Figura A.15. Microscopia da microespuma usando PAA (1000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação após 10 minutos (número de bolhas = 263 e diâmetro médio = 101,14 μ m)



Fonte: próprio autor


Figura A.16. Microscopia da microespuma usando PAA (1000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação após 20 minutos (número de bolhas = 136 e diâmetro médio = 149,18 μ m)



Fonte: próprio autor



Figura A.17. Microscopia da microespuma usando PAA (2000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 238 e diâmetro médio = 107,12 μm)



Fonte: próprio autor



Figura A.18. Microscopia da microespuma usando PAA (2000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 244 e diâmetro médio = 99,42





Figura A.19. Microscopia da microespuma usando PAA (2000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação após 10 minutos (número de bolhas = 220 e diâmetro médio = 107,46 μm)





Figura A.20. Microscopia da microespuma usando PAA (2000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação após 20 minutos (número de bolhas = 188 e diâmetro médio = 118,85 μ m)



Fonte: próprio autor



Figura A.21. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 166 e diâmetro médio = 120,16





Figura A.22. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 157 e diâmetro médio = 121,56



151



Figura A.23. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação após 10 minutos (número de bolhas = 162 e diâmetro médio = 135,59 μ m) $\frac{1}{200}$ $\frac{400}{400}$ $\frac{600}{600}$ $\frac{300}{1000}$ $\frac{1200}{1400}$ $\frac{1500}{1500}$ $\frac{1000}{2000}$ $\frac{2200}{2400}$ $\frac{2400}{2500}$ $\frac{2500}{2000}$





Figura A.24. Microscopia da microespuma usando PAA (2000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação após 20 minutos (número de bolhas = 318 e diâmetro médio = 96,41 μ m)



Fonte: próprio autor



Figura A.25. Microscopia da microespuma usando AN130 (1000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 196 e diâmetro médio = 113,88 μm)





Figura A.26. Microscopia da microespuma usando AN130 (1000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 216 e diâmetro médio = 98,15





Figura A.27. Microscopia da microespuma usando AN130 (1000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação após 10 minutos (número de bolhas = 126 e diâmetro médio = 136,44 µm)





Figura A.28. Microscopia da microespuma usando AN130 (1000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação após 20 minutos (número de bolhas = 118 e diâmetro médio = 167,47 μm)





Figura A.29. Microscopia da microespuma usando AN130 (2000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 160 e diâmetro médio = 118,99





Figura A.30. Microscopia da microespuma usando AN130 (2000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 145 e diâmetro médio = 116,95 μm)









Fonte: próprio autor



Figura A.32. Microscopia da microespuma usando AN130 (2000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação após 20 minutos (número de bolhas = 102 e diâmetro médio = 162,27 μm)



Fonte: próprio autor



Figura A.33. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 101 e diâmetro médio = 120,72 μm)





Figura A.34. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 93 e diâmetro médio = 131,97





Figura A.35. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação após 10 minutos (número de bolhas = 99 e diâmetro médio = 121,83 μm)



Fonte: próprio autor



Figura A.36. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e L70 (500 ppm) em água destilada com observação após 20 minutos (número de bolhas = 97 e diâmetro médio = 130,88 μ m)



Fonte: próprio autor



Figura A.37. Microscopia da microespuma usando AN130 (1000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 331 e diâmetro médio = 95,06





Figura A.38. Microscopia da microespuma usando AN130 (1000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 397 e diâmetro médio = 82,94





Figura A.39. Microscopia da microespuma usando AN130 (1000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação após 10 minutos (número de bolhas = 186 e diâmetro médio = 103,70 μm)





Figura A.40. Microscopia da microespuma usando AN130 (1000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação após 20 minutos (número de bolhas = 153 e diâmetro médio = 124,48 μ m)





Figura A.41. Microscopia da microespuma usando AN130 (2000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 265 e diâmetro médio = 92,38 μm)





Figura A.42. Microscopia da microespuma usando AN130 (2000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 237 e diâmetro médio = 105,43





Figura A.43. Microscopia da microespuma usando AN130 (2000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação após 10 minutos (número de bolhas = 223 e diâmetro médio = 101,60 µm)









Fonte: próprio autor



Figura A.45. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 178 e diâmetro médio = 121,32 μm)





Figura A.46. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 169 e diâmetro médio = 121,20





Figura A.47. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação após 10 minutos (número de bolhas = 171 e diâmetro médio = 124,42 μ m)





Figura A.48. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e L70 (40000 ppm) em água destilada com observação após 20 minutos (número de bolhas = 164 e diâmetro médio = 127,08 μm)





Figura A.49. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e L70 (2000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 116 e diâmetro médio = 197,91 μm)

Fonte: próprio autor



Figura A.50. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e L70 (2000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 109 e diâmetro médio = 205,99 μm)



Figura A.51. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e L90 (2000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 132 e diâmetro médio = 190,13 μm)


Figura A.52. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e L90 (2000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 119 e diâmetro médio = 205,41 μm)

Fonte: próprio autor



Fonte: próprio autor



Figura A.54. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e CE200 (2000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 95 e diâmetro médio = 229,34 μm)

Fonte: próprio autor



Figura A.55. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e L70 (10000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 157 e diâmetro médio = 184,01 μm)

Fonte: próprio autor



Figura A.56. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e L70 (10000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 179 e diâmetro médio = 166,36 μm)



Figura A.57. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e L90 (10000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 185 e diâmetro médio = 162,49 μm)



Figura A.58. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e L90 (10000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 186 e diâmetro médio = 156,73 μm)



Figura A.59. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e CE200 (10000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 161 e diâmetro médio = 173,12 μm)



Figura A.60. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e CE200 (10000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 144 e diâmetro médio = 180,16 μm)

Fonte: próprio autor



Figura A.61. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e L70 (40000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 204 e diâmetro médio = 151,98 µm)

Fonte: próprio autor



Figura A.62. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e L70 (40000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 205 e diâmetro médio = 153,27 μm)

Fonte: próprio autor



Figura A.63. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e L90 (40000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 218 e diâmetro médio = 151,57 μm)



Figura A.64. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e L90 (40000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 212 e diâmetro médio = 152,69 μm)

Fonte: próprio autor

diametro(µm)



Figura A.65. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e CE200 (40000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 190 e diâmetro médio = 160,11 μm)



Figura A.66. Microscopia da microespuma usando PAA (4000ppm) e CE200 (40000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 187 e diâmetro médio = 158,68 μm)

Fonte: próprio autor



Figura A.67. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e L70 (2000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 97 e diâmetro médio = 225,13 μ m)



Fonte: próprio autor



Figura A.68. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e L70 (2000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 105 e diâmetro médio = 220,34 μ m)

Fonte: próprio autor



Figura A.69. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e L90 (2000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 104 e diâmetro médio = 210,11 μm)





Figura A.70. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e L90 (2000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 86 e diâmetro médio = 229,34 μm)



Figura A.71. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e CE200 (2000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 74 e diâmetro médio = 147,24 μm)





Figura A.72. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e CE200 (2000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 88 e diâmetro médio = 208,24 µm)





Figura A.73. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e L70 (10000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 138 e diâmetro médio = 185,75 μm)

Fonte: próprio autor



Figura A.74. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e L70 (10000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 137 e diâmetro médio = 188,78 μ m)



Fonte: próprio autor



Figura A.75. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e L90 (10000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 138 e diâmetro médio = 171,81 μm)

Fonte: próprio autor



Figura A.76. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e L90 (10000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 138 e diâmetro médio = 173,48 μm) ⁰ 200 400 500 500 1000 11200 1400 1500 2000 2200 2200 2400 2500 2500



Figura A.77. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e CE200 (10000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 129 e diâmetro médio = 182,01 μ m)



Figura A.78. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e CE200 (10000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 120 e diâmetro médio = 196,27 μ m)



Figura A.79. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e L70 (10000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 137 e diâmetro médio = 182,92 µm)

Fonte: próprio autor



Figura A.80. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e L70 (40000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 131 e diâmetro médio = 182,96 µm)



Figura A.81. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e L90 (40000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 158 e diâmetro médio = 182,48 µm)

Fonte: próprio autor



Figura A.82. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e L90 (40000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 149 e diâmetro médio = 188,83 μm)



Figura A.83. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e CE200 (40000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 137 e diâmetro médio = 195,59 µm)



Figura A.84. Microscopia da microespuma usando AN130 (4000ppm) e CE200 (40000 ppm) em água salina com observação no primeiro minuto (número de bolhas = 143 e diâmetro médio = 173,91 μ m) $\frac{1}{200}$ $\frac{200}{400}$ $\frac{400}{600}$ $\frac{600}{1000}$ $\frac{1000}{1000}$ $\frac{1200}{1000}$ $\frac{1600}{1000}$ $\frac{1000}{2000}$ $\frac{2200}{2200}$ $\frac{2400}{2200}$ $\frac{2600}{2200}$ $\frac{2200}{2200}$

Fonte: próprio autor