



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

KIDJA MARIA RAMALHO FRAZÃO

**ESTÁGIO SUPERVISIONADO: AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE E DA
ADSORÇÃO DE TENSOATIVOS À BASE DE ÁCIDO GRAXOS EM ROCHA
CALCÁRIA**

MOSSORÓ/RN

2023

KIDJA MARIA RAMALHO FRAZÃO

**ESTÁGIO SUPERVISIONADO: AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE E DA
ADSORÇÃO DE TENSOATIVOS À BASE DE ÁCIDO GRAXOS EM ROCHA
CALCÁRIA**

Relatório de estágio apresentado à Universidade Federal Rural do Semi-Árido, campos Mossoró/RN, como requisito para obtenção do título de Bacharela em Engenharia Química.

Orientadora: Patrícia Mendonça Pimentel, Prof^a. Dra.

Supervisora de estágio: Vanessa Cristina Santanna, Prof^a. Dra. – UFRN – Laboratório de Fluidos de Perfuração, Estimulação e Completação (LAFPEC).

MOSSORÓ/RN

2023

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

FF848 Frazão, Kidja.
e Estágio supervisionado: avaliação da
molhabilidade e da adsorção de tensoativos à base
de ácidos graxos em rocha calcária / Kidja
Frazão. - 2023.
39 f. : il.

Orientadora: Patrícia Pimentel.
Coorientadora: Vanessa Santanna.
Relatório (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia
Química, 2023.

1. Molhabilidade. 2. Adsorção. 3. Injeção de
tensoativos. 4. Recuperação avançada de petróleo. I.
Pimentel, Patrícia, orient. II. Santanna,
Vanessa, co-orient. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo autor(a).
Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência
Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva
CRB: 15/120

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

KIDJA MARIA RAMALHO FRAZÃO

**ESTÁGIO SUPERVISIONADO: AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE E DA
ADSORÇÃO DE TENSOATIVOS À BASE DE ÁCIDO GRAXOS EM ROCHA
CALCÁRIA**

Relatório de estágio apresentado à
Universidade Federal Rural do Semi-Árido,
campos Mossoró/RN, como requisito para
obtenção do título de Bacharela em Engenharia
Química.

Defendida em: 11 de outubro de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Patrícia Mendonça Pimentel, Prof^a. Dra. (UFERSA)
Presidente

Vanessa Cristina Santanna, Prof^a. Dra. (UFRN)
Supervisora

Ruza Gabriela Medeiros de Araújo Macedo, Prof^a. Dra. (UFERSA)
Membra Examinadora

Dedico este trabalho aos meus amigos Anny Celly, Irwing Beniz, Janderson Silva & Zaira Cruz (In Memoriam) que não puderam estar ao meu lado neste momento tão importante, mas que sempre torceram por mim.

Dedico este trabalho, com muito amor e gratidão, à minha família, em especial à minha mãe, por não medir esforços para lutar por minha educação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que me proporcionou saúde, luz e sabedoria para vencer esta etapa de minha vida.

Aos meus pais, Auriberto e Kadja Frazão, pelo amor, carinho e apoio durante a realização desse curso, e por fazerem de mim a pessoa que sou hoje. Agradeço também aos meus irmãos, Waldir, Kamilly e José, a minha cunhada Suenia e meu sobrinho João Miguel, pelo companheirismo, incentivo e alegria. A minha amada família, em especial meus avós maternos, José e Glaucia Ramalho, e avó paterna, Neuza Frazão (*in memoriam*), pela fé depositada em mim.

Ao Programa de Recursos Humanos (PRH-55.1) - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), gestão: Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo financiamento a bolsa de pesquisa.

A Profa. Patrícia Mendonça Pimentel e Vanessa Cristina Santanna pela orientação, supervisão, ensinamentos, compreensão, paciência, entusiasmo e amizade durante este estágio.

A Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Campus Mossoró e Angicos, que oportunizaram a janela do conhecimento científico.

A Dra. Ruza Gabriela Medeiros de Araújo Macedo, pela contribuição prestada, como membra da banca examinadora, e também como colaboradora na minha formação pelo PRH.

Ao Dr. Rhaul Phillypi da Silva, Prof. Dr. Damilson Ferreira dos Santos e Fábio Pereira pela contribuição e apoio durante a realização desta pesquisa.

Desejo apresentar meu carinhoso agradecimento aos amigos/colegas de curso pelo companheirismo.

Finalmente, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste estágio, os meus sinceros agradecimentos.

Acredite e não se explique
pois poucos vão entender:
só se compreende um
sonho
se o sonhador for você...

Acredite, pense e faça.

Bráulio Bessa

RESUMO

Para se obter uma extração mais eficiente de petróleo é necessário utilizar estratégias para aumentar a eficiência de deslocamento e ampliar o fator de recuperação do petróleo, sendo a molhabilidade uma propriedade relevante dos reservatórios, e que os calcários possuem em sua maioria tendência a ser molhável ao óleo, dificultando a recuperação. Uma das estratégias utilizadas é o método químico, onde ocorre a injeção de um fluido e sua interação com o fluido do reservatório. Sendo assim, esta pesquisa tem como objetivo estudar a capacidade adsortiva de quatro tensoativos aniônicos (octanoato de sódio, laurato de sódio, miristato de sódio e hexadecanoato de sódio) com o intuito de alterar a molhabilidade da rocha calcária que foi caracterizada por granulometria, fluorescência de raios-X, difração de raios-X e análise termogravimétrica. A rocha foi extraída de solo no Oeste Potiguar, onde há 57% dos blocos exploratórios do Rio Grande do Norte e constatou-se que é do tipo magnesiana. Os tensoativos foram sintetizados em laboratório a base de ácidos graxos, em seguida, determinou-se a concentração micelar crítica. Utilizou-se o método dinâmico de banho finito e as amostras foram submetidas à ensaios de tensão superficial para avaliar a adsorção dos tensoativos na rocha e medidas de ângulo de contato para verificar o desempenho dos tensoativos na molhabilidade do calcário. As análises revelaram adsorção de todos os tensoativos, com destaque para o miristato de sódio, com 99% de eficiência e tensão superficial no sobrenadante correspondente a 71,0 dina/cm. O ângulo de contato do calcário com octanoato de sódio foi considerado molhável a água, o laurato e miristato de sódio obtiveram molhabilidade mista e o hexadecanoato de sódio foi molhável ao óleo.

Palavras-chave: Molhabilidade. Adsorção. Injeção de tensoativos. Recuperação avançada de petróleo.

ABSTRACT

In order to obtain a more efficient extraction of oil, it is necessary to use strategies to increase the displacement efficiency and increase the oil recovery factor, with wettability being a relevant property of reservoirs, and that limestones have mostly a tendency to be wettable at the same time. oil, making recovery difficult. One of the strategies used is the chemical method, where the injection of a fluid and its interaction with the reservoir fluid occurs. Therefore, this research aims to study the adsorptive capacity of four anionic surfactants (sodium octanoate, sodium laurate, sodium myristate and sodium hexadecanoate) in order to change the wettability of limestone rock, which was characterized by granulometry, fluorescence X-rays, diffraction X-rays and thermogravimetric analysis. The rock was extracted from soil in Oeste Potiguar, where there are 57% of the exploratory blocks in Rio Grande do Norte, and it was found to be of the magnesian type. The surfactants were synthesized in the laboratory based on fatty acids, then the critical micelle concentration was determined. The dynamic finite bath method was used and the samples were submitted to surface tension tests to evaluate the adsorption of surfactants in the rock and contact angle measurements to verify the performance of surfactants on limestone wettability. The analyzes revealed adsorption of all surfactants, especially sodium myristate, with 99% efficiency and surface tension corresponding to 71.0 dyne/cm. The contact angle of sodium octanoate was considered water wettable, sodium laurate and myristate obtained mixed wettability and sodium hexadecanoate was oil wettable.

Keywords: Wettability. Adsorption. Injection of surfactants. Enhanced Oil Recovery.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	–	Fluxograma de alguns métodos EOR.....	17
Figura 2	–	Análise do ângulo de contato.....	21
Figura 3	–	Processo de síntese dos tensoativos.....	25
Figura 4	–	Preparação das soluções de tensoativos.....	26
Figura 5	–	Fluxograma metodológico.....	26
Figura 6	–	Análise de tensão superficial.....	27
Figura 7	–	Goniômetro para análise da molhabilidade.....	28
Figura 8	–	Formação da gota d'água para análise do ângulo na superfície da pastilha.....	29
Figura 9	–	Difratograma de raios-X da amostra de calcário.....	31
Figura 10	–	Análise TGA e DTA do calcário.....	32
Figura 11	–	Concentração micelar crítica dos tensoativos.....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Classificação de rocha calcária.....	20
Tabela 2	–	Tensoativos sintetizados para realização da pesquisa.....	24
Tabela 3	–	Classificação granulométrica do calcário.....	30
Tabela 4	–	Composição química do calcário por FRX.....	30
Tabela 5	–	Valores das cmc's dos tensoativos em estudo.....	33
Tabela 6	–	Dados da tensão superficial dos sobrenadantes.....	33
Tabela 7	–	Análise da molhabilidade.....	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
cmc	Concentração micelar crítica
DRX	Difração de raios-X
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i>
FRX	Fluorescência de raios-X
MEOR	<i>Microbial Enhanced Oil Recovery</i>
TG	Análise termogravimétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

§	Inciso
®	Marca registrada
%	Porcentagem

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 ASPECTOS TEÓRICOS.....	16
2.1 Petróleo.....	16
2.2 Métodos de Recuperação do Petróleo	16
2.2.1 Métodos especiais de recuperação	16
2.3 Tensoativos.....	18
2.3.1 Tensoativo aniônicos.....	19
2.3.2 Concentração micelar crítica.....	19
2.4 Rocha-reservatório.....	20
2.4.1 Rochas carbonáticas	20
2.5 Molhabilidade.....	20
3. ESTADO DA ARTE	22
4 METODOLOGIA.....	24
4.1 Materiais	24
4.1.1 Calcário	24
4.1.2 Tensoativos	24
4.2 Métodos	26
4.2.1 Determinação da Concentração Micelar Crítica	27
4.2.2 Cálculo da adsorção	27
4.2.3 Determinação do Ângulo de Contato	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
5.1 Caracterização	30
5.1.1 Análise granulométrica	30
5.1.2 Classificação do calcário.....	30
5.2 Concentração Micelar Crítica.....	32

5.3 Adsorção	33
5.4 Ângulo de Contato.....	34
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	35
REFERÊNCIAS	36

1 INTRODUÇÃO

A aplicação de métodos de recuperação avançada de petróleo (EOR - *Enhanced Oil Recovery*) está disseminada no Brasil com o propósito de aumentar a produtividade, a rentabilidade e a vida útil dos campos petrolíferos (CURBELO, 2006). Assim, o aumento do fator de recuperação (FR) de petróleo em reservatórios é um tema amplamente estudado no cenário nacional, onde a maximização econômica é uma pauta eloquente (ANP, 2017), conforme §3º, art. 6º, da Resolução ANP n.º 17/2015:

A estratégia de exploração em que se baseia o Plano de Desenvolvimento deverá ter como objetivo a maximização da recuperação dos recursos in situ, presentes em cada Reservatório do Campo, de acordo com bons princípios econômicos e segundo as Melhores Práticas da Indústria do Petróleo. Essa estratégia e as soluções tecnológicas que a possibilitam deverão ser continuamente reavaliadas de forma a alcançar o objetivo.

Logo, há diversos processos de recuperação avançada de petróleo para poder extrair a maior porcentagem de óleo dos campos (SOARES, 2016), podendo ser utilizados métodos químicos, miscíveis, térmicos e outros (LIMA, 2015). Atualmente, tem havido progressos relevantes no desenvolvimento de métodos químicos (polímeros, alcalinos, tensoativos e suas modificações) (TRUSHIN et al., 2020). Neste trabalho, será aplicado o método químico, o qual é subdividido em áreas, como injeção de solução de polímeros, injeção de solução de tensoativos, injeção de microemulsão, injeção de solução alcalina, entre outros (SANTOS et. al., 2007), cuja importância é a interação entre o fluido injetado e o fluido do reservatório (RIBEIRO NETO, 2007).

Como no Brasil as atividades exploratórias são em sua maioria em reservatórios carbonáticos (PANDAVA AUM, 2011), a rocha selecionada para a presente proposta de pesquisa é um calcário. Segundo Lima (2015), nesses reservatórios as “superfícies são preferencialmente molháveis ao óleo, resultando numa baixa produtividade do petróleo”, assim estudos de tensoativos nas rochas vem sendo realizados para inverter a molhabilidade da rocha, com a finalidade de torná-la molhável à água obtendo maior eficiência na recuperação do óleo. Sendo assim, a injeção de tensoativos atua facilitando o escoamento do óleo devido as características da superfície (interface água-óleo) (VALE, 2009), e aliado a isso, observa-se a crescente demanda por tensoativos no mercado global, indicando interesse econômico nessa área de pesquisa (CERESANA, 2012), demonstrando relevância a esta área de atuação.

Conforme o panorama da aplicação de métodos de recuperação melhorada no Brasil e no mundo, constata-se que até 2017 os métodos térmicos, químicos, miscíveis, microbiológicos e outros estão em fase de testes, seja em larga escala ou piloto. O histórico na Petrobras para o

método químico de injeção de polímeros utilizado em 4 projetos pilotos *onshore* (Carmópolis/SE (02), Buracica/BA e Canto do Amaro/RN) não obteve sucesso, pois o fator de recuperação foi abaixo do considerado (1,3%; 2,8%; 3,2%, respectivamente), já o método por controle de produção de água obteve índice de sucesso entre 60 e 70% em larga escala (ROSA & MACHADO, 2017). De acordo com uma matéria no *Oil & Gas Journal* (2016 apud ROSA & MACHADO, 2017), o panorama mundial indica que métodos químicos possuem 27 projetos ativos e bem-sucedidos de EOR. Portanto, é importante pesquisar métodos que visem otimizar a recuperação de óleo, consequentemente, melhorando a economia e o beneficiamento do campo.

Posto isso, o presente trabalho tem o objetivo de estudar a influência da adsorção de tensoativos aniônicos visando alterar a molhabilidade de rochas calcárias. Foram utilizados quatro tensoativos a base dos seguintes ácidos: octanóico, láurico, mirístico e palmítico, sintetizados em laboratório. A rocha calcária é do tipo magnesiana, e o estudo de adsorção foi realizado pelo método de banho finito. As amostras foram submetidas a medidas de tensão superficial para avaliar a adsorção dos tensoativos na rocha, e medidas de ângulo de contato para verificar o desempenho dos tensoativos na alteração da molhabilidade do calcário.

2 ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Petróleo

O petróleo, palavra derivada do latim que significa óleo de pedra, é definido pela *American Society for Testing and Materials* - ASTM (2011) como uma mistura de hidrocarbonetos de ocorrência natural, que contém alguns contaminantes, tais como enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos. A sua constituição possui estados físicos diferentes e variando de acordo com a quantidade de moléculas, ou seja, quanto menor a cadeia carbônica maior a tendência do estado ser gasoso e do contrário tende a ser líquido, conforme as condições de pressão e temperatura (THOMAS, 2004). O óleo bruto é uma matéria-prima essencial no dia-a-dia para produção de produtos, como gasolina, combustível de aviação, gás de cozinha, lubrificantes, tintas, plásticos, cosméticos, entre outros (GAUTO et al., 2016).

2.2 Métodos de Recuperação do Petróleo

Os métodos de recuperação surgem para auxiliar a extração do óleo após a energia primária não ser efetiva, uma vez que as acumulações de óleo no reservatório permanecem. Logo, foram desenvolvidas estratégias para obter maior produção de petróleo e acelerar a produção considerando o tipo de reservatório, as propriedades dos fluidos e suas interações com a rocha. Os métodos consistem em três tipos, o primeiro se baseia no fenômeno natural cujos mecanismos são: gás em solução, capa de gás e influxo de água. O segundo permite a utilização de água ou gás para controlar a pressão do reservatório e deslocar o óleo aos poços produtores. Já o método de recuperação terciária, comumente utilizados em campos maduros, propõe alterar a propriedades do fluido e sua interação com a rocha (SÁ, SERRUYA, FERREIRA, 2020).

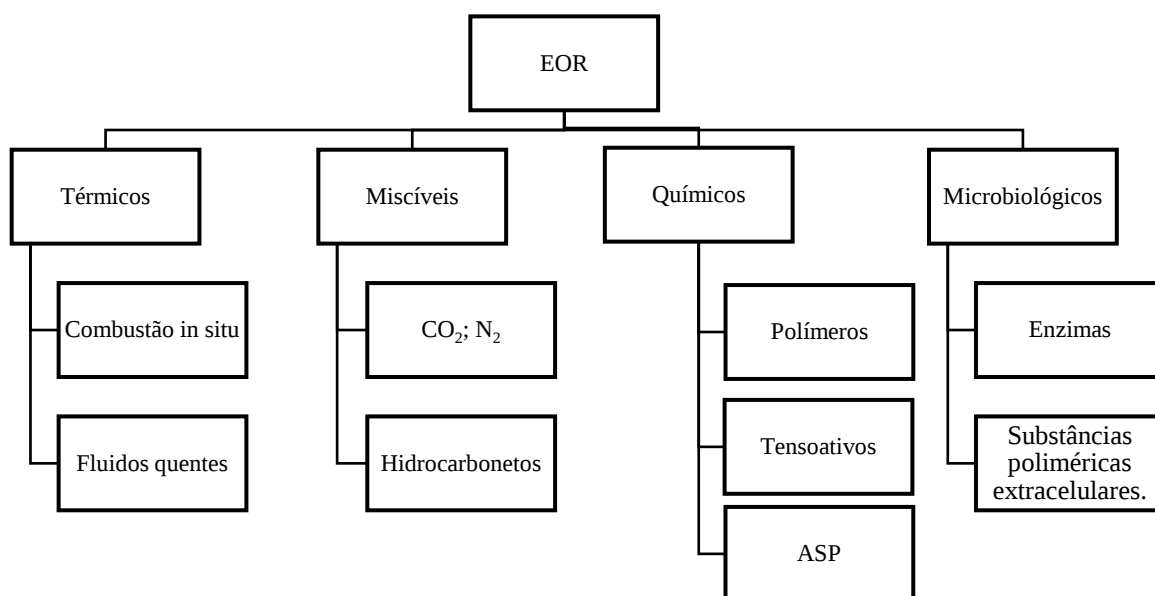
2.2.1 Métodos especiais de recuperação

Os métodos de recuperação do petróleo estão sendo desenvolvidos para agregar a produção e promover um aumento de mais de 50% do óleo *in place*. Pode-se dizer que os métodos favorecem a retirada do óleo por meio de interferências nas características dos reservatórios (SOARES, 2016).

O termo método de recuperação terciária passou a ser chamado de recuperação avançada e em inglês se utilizam os termos “*enhanced oil recovery*” (EOR) e “*improved oil recovery*” (IOR), onde o IOR se refere ao contexto mais amplo, englobando EOR e gestão.

Os métodos podem ser classificados em quatro grupos: térmicos, miscíveis, químicos e microbiológicos, conforme Figura 1 (MUSSE, QUINTELLA, 2009). Este trabalho abordará o método químico a partir da injeção de tensoativos.

Figura 1: Fluxograma de alguns métodos EOR.



Fonte: produzido pelo autor.

Os princípios que regem os métodos da Figura 1 podem ser exemplificados por Rosa et al. (2016):

- Redução da viscosidade do óleo a partir do aquecimento do mesmo - método térmico;
- Injeção de fluido que reduz a tensão interfacial a partir da miscibilidade deste com o óleo - método miscível;
- Interação entre o fluido injetado e o fluido do reservatório, usando tensoativos, microemulsão, polímero ou álcali na composição do fluido de injeção - método químico;
- Injeção de bactérias e/ou nutrientes com o intuito de deslocar o óleo que continua aprisionado no reservatório, chamado de *Microbial Enhanced Oil Recovery* (MEOR) - método microbiológico.

2.2.1.1 Métodos químicos

A recuperação avançada de petróleo por método químico propõe interações entre a rocha e o fluido injetado, geralmente utilizado para óleos mais viscosos, e assim ocorre a mobilização do petróleo bruto aprisionado nos poros das rochas para favorecer a recuperação (BATISTA et al., 2021).

Segundo RBEAWI (2013), cada método químico possui um objetivo de ação com a intenção de maior obtenção na produção de óleo:

- Injeção de polímeros – atua no aumento da viscosidade da água de injeção;
- Injeção de tensoativos – propõe reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo;
- Injeção de microemulsão – age no controle da viscosidade e miscibilidade;
- Injeção de álcalis – reage com ácidos orgânicos formando tensoativo *in situ*.

2.3 Tensoativos

O termo tensoativo/surfactante provém da contração *surface active agent* (agente ativo de superfície), de modo geral são substâncias que tem o objetivo de reduzir a tensão superficial aumentando as propriedades de *spreading* (espalhamento) e *wetting* (molhabilidade). Esse tipo de molécula apresenta uma parte apolar e outra polar, e são denominadas de anfipática ou anfifílica (SOARES, 1998; FELIPE & DIAS, 2016; DALTIM, 2011).

Os tensoativos possuem natureza anfifílica e promovem adsorção em meio poroso, além de serem orgânicos ou organometálicos que em solução formam micelas ou coloides. Os tensoativos tendem a adsorver nas interfaces de acordo com suas estruturas, resultando na redução na energia livre interfacial (NEVES et al., 2020; SANTOS, 2009).

O amadurecimento de campos exploratórios tende a diminuir a produtividade petrolífera, “e umas das técnicas que visa contornar essa situação, chamada de EOR, tem o uso de tensoativos especiais como uma das alternativas mais eficientes” (BRASIL, 2014). Segundo Frost & Sullivan (s.d.), nos EUA e Europa, cerca de 45% dos fluidos de recuperação avançada provém de tensoativos. A redução da tensão interfacial e a alteração da molhabilidade são as propriedades mais comuns para utilização dos tensoativos na indústria do petróleo, uma vez que seu uso nos reservatórios carbonáceos promove o aumento do fluxo petrolífero devido a reversão da molhabilidade (AYIRALA; RAO, 2004; NEVES, et al., 2021).

Os tensoativos podem ser classificados conforme sua natureza iônica, sendo subdivididos em quatro segmentos, de acordo com Frost & Sullivan (2013):

- Aniônicos – região polar apresenta carga negativa;
- Não-iônicos – possuem grupos hidrofílicos sem cargas;

- Catiônicos – região polar apresenta carga positiva;
- Anfóteros – apresentam na molécula grupamentos positivos em meio ácido e negativos em meio básico.

Para a injeção de tensoativo para EOR, Curbelo (2006) comprovou em sua metodologia que os tensoativos não-iônicos e catiônicos não obtiveram bons resultados comparados aos aniônicos e Neves (2017) estudou diferentes tensoativos (aniônico, catiônico e não-iônico) em rocha calcária, onde o que promoveu melhor adsorção foi o aniônico.

2.3.1 Tensoativo aniônicos

Os tensoativos dessa classificação são caracterizados por um grupo polar hidrofílico carregados negativamente, ou seja, originam íons carregados negativamente na superfície ativa na sua dissociação em água (INTERNATIONAL PRODUCTS, 2022; NOWROUZI et al., 2021a; SAGIR et al., 2020). Segundo Isaac et al. (2022), os tensoativos aniônicos possuem estabilidade química e solubilidades suficientes para atuarem em ambientes de temperatura elevada.

Exemplos desse grupo são caprilato de sódio, dodecil sulfato de sódio, laurato de sódio, miristato de sódio, oleato de sódio; eles são usualmente utilizados na indústria, principalmente de sabão, devido sua propriedade de detergência e produção de baixo custo (ROSEN; KUNJAPPU, 2012). Esses tensoativos podem ser produzidos a partir de matéria-prima sintética, como parafinas lineares, olefinas lineares, alquil benzenos, óxidos de etileno e ácidos graxos. Para esta pesquisa foram utilizados os sais derivados dos ácidos carboxílicos.

2.3.2 Concentração micelar crítica

A concentração micelar crítica (cmc) é um parâmetro para caracterização dos tensoativos, que pode ser “determinada através de mudanças bruscas no comportamento de algumas de suas propriedades físicas em solução, tais como, espalhamento de luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos” (MABROUK, HAMED, MANSOUR, 2021; SANTOS, 2007).

Ao solubilizar em água um tensoativo ocorre o alinhamento dos monômeros na interface ar-água promovendo a diminuição da tensão superficial; uma vez que a superfície fica saturada em certa concentração, formando-se as micelas. A concentração na qual as micelas são

formadas é chamada de concentração micelar crítica (MABROUK, HAMED, MANSOUR, 2021).

2.4 Rocha-reservatório

Segundo Thomas (2004), após a geração e migração, o petróleo é acumulado nas rochas reservatório que possuem natureza variada. São constituintes dessas rochas: arenitos e calcarenitos.

2.4.1 Rochas carbonáticas

Os reservatórios petrolíferos são compostos por 50% de rochas carbonáticas. Sabe-se que as rochas sedimentares carbonáticas são formadas por minerais, como calcita - CaCO_3 (hexagonal), dolomita - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, aragonita - CaCO_3 (ortorrômbico), siderita - FeCO_3 e magnesita - MgCO_3 (SILVA, 2017); e cerca de 90% da formação é composta por calcita e dolomita (REEDER, 1983). Essas rochas geralmente possuem molhabilidade ao óleo, minimizando a produtividade (NEVES, 2021).

O calcário é classificado de acordo com o teor de óxido de magnésio (MgO) contido em sua composição, como segue a Tabela 1 (ALMEIDA, 2018).

Tabela 1: Classificação de rocha calcária.

Classificação	Teor de MgO (%)
Calcítico	<5
Magnesiano	5 a 12
Dolomítico	>12

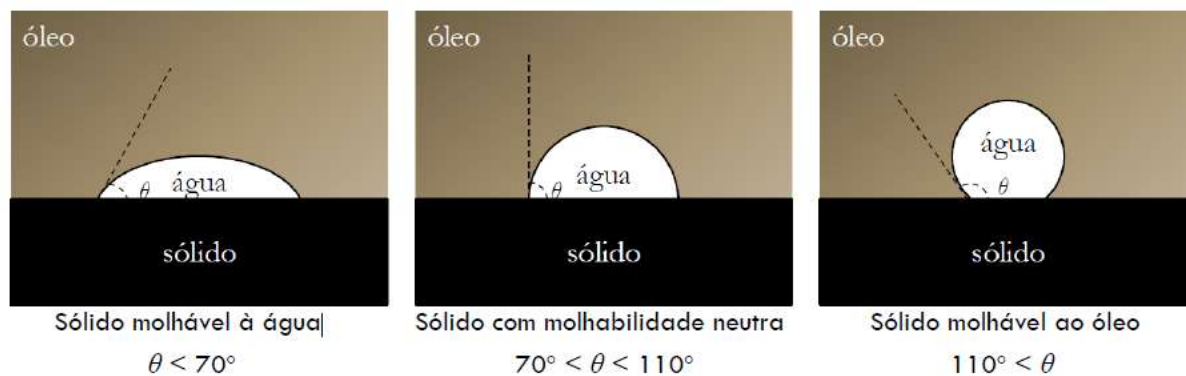
Fonte: Almeida, 2018.

2.5 Molhabilidade

“A molhabilidade é uma característica importante nos reservatórios” afetando a produção, recuperação e economia petrolífera (NEVES, 2021). Sendo, então, a tendência de um fluido se aderir ou se espalhar sobre uma superfície sólida na presença de outros fluidos imiscíveis, resultando interações intermoleculares (CRAIG, 1971). Como fase determinante da

molhabilidade da rocha, Rosa et al. (2006) definiu o ângulo de contato como o ângulo entre a interface sólido/líquido e a sólido/gás, e ainda, um menor ângulo de contato promove maior molhabilidade, como pode ser visto na Figura 2.

Figura 2: Análise do ângulo de contato.



Fonte: Eller, 2020, apud Couto, 2021.

3. ESTADO DA ARTE

Neste tópico há embasamentos teóricos e experimentais acerca da molhabilidade em reservatórios carbonáticos para obter maior recuperação de hidrocarbonetos.

Ribeiro (2014) aplicou tensoativos na mistura água/óleo para alterar a tensão interfacial e facilitar a extração dos fluidos do reservatório. Foram analisados cinco tensoativos comerciais (DARVAN 821A, DARVAN 811, DUROMAX B – 1020, DUROMAX D – 3005 e DISPEX A40), os resultados inferem que a concentração micelar crítica mais adequada foi a do DUROMAX D, a análise de ângulo de contato mostrou molhabilidade à água a todos menos ao DUROMAX B – 1020.

Lima (2015) pesquisou sobre o comportamento da adsorção do tensoativo brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) nas concentrações 30% abaixo e na cmc (0,8596 g/L e 1,2279 g/L, respectivamente) com 2% de KCl, em amostras de calcários da formação Jandaíra. O método utilizado foi o banho finito. Os resultados mostraram maior adsorção do tensoativo na cmc, no entanto a natureza da adsorção não favoreceu a alteração da molhabilidade.

Wang et al. (2015) mostram metodologia com determinação estática de dodecil hidroxipropil sulfobetaina (DSB) em calcário. O resultado demonstra adsorção de DSB no calcário, a adsorção foi observada por potencial zeta.

Soares (2016) estudou a influência da inversão na molhabilidade da rocha na produção e recuperação de petróleo em rochas carbonáticas, por solução de tensoativo, sistemas microemulsionados e sistemas microemulsionados com adição de polímero. O tensoativo utilizado foi catiônico chamado brometo de cetiltrimetilamônio (C16TAB) e os sistemas foram aplicados no simulador de reservatórios. Os melhores resultados de recuperação foram da microemulsão polimérica, com recuperação de 95% de óleo.

Neves (2017) estudou diferentes tipos de tensoativos para serem adsorvidos em rochas carbonáticas e consequentemente alterar a molhabilidade. Utilizou o método de banho finito com três tensoativos: aniônico – óleo de coco saponificado (OCS), catiônico - brometo de cetiltrimetilamônio (C16TAB) e um não iônico - ULTRANEX 110. Como resultado, o OCS apresentou melhor adsorção na rocha calcária por ser aniônico. Na variação de temperatura de 30 para 50°C, houve decréscimo na capacidade de adsorção. O calcário in natura possuiu uma molhabilidade mista, com forte afinidade ao óleo, e após os ensaios de adsorção, ocorreu diminuição da molhabilidade ao óleo, no entanto, também diminuiu em relação à água.

Dantas (2018) estudou a aplicabilidade de tensoativos comerciais na EOR para maximizar a produção de óleo em reservatórios carbonáticos do Pré-Sal brasileiro. Os

resultados mostram que os tensoativos anfóteros são mais estáveis nas condições de salinidade e temperatura. Na tensão interfacial pode estimar redução de uma ordem de grandeza após a adição dos tensoativos.

Frazão et al. (2020) estudaram a influência da adsorção do tensoativo OCS em dois calcários, dolomítico e calcítico, para observar a alteração da molhabilidade nas rochas. O método utilizado foi o banho finito. Ambas amostras obtiveram bom desempenho em adsorver o tensoativo, sendo mais considerável no calcário calcítico. A análise de ângulo de contato demonstra que a molhabilidade é mista em ambas as amostras.

Trushin et al. (2020) tiveram como objetivo estabelecer uma composição química eficiente que pudesse melhorar significativamente o fator de recuperação de óleo e ser compatível com formação de alta salinidade e água injetada a temperatura de 62°C. Os testes foram efetuados em formação de carbonato do campo de Kharyaga D3-III e utilizaram mais de 20 tensoativos diferentes. A retenção de tensoativo devido à adsorção na superfície da rocha é estimada como aceitável (0,15 mg/g).

Neste contexto, observa-se a importância da utilização de tensoativos para modificar a molhabilidade de rochas reservatório e ainda obter maior extração de óleo.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

4.1.1 Calcário

O calcário utilizado para o estudo foi extraído da região oeste potiguar, onde é destaque pela produção petrolífera em campos maduros.

4.1.1.1 Caracterização

O calcário foi caracterizado por meio das seguintes técnicas:

- Granulometria - NBR 7181 (ABNT, 2016);
- Análises químicas por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (FRX) em equipamento da *Shimadzu* modelo EDX-720;
- Difração de raios-X (DRX) usando o modelo XRD-6000 do difratômetro *Shimadzu* (configuração: radiação Cu-K α , ângulo de varredura (2θ) e variação de 10° a 80°);
- Análise termogravimétrica (TG) em uma termobalança da PERKIN-ELMER usando atmosfera de nitrogênio (configuração: razão de aquecimento de 10°C/min entre 0 a 1000 °C).

4.1.2 Tensoativos

Foram selecionados quatro tensoativos a base de ácidos graxos, identificados na Tabela 2 com o tipo de ácido utilizado para sua síntese, a quantidade de carbonos e fórmula molecular.

Tabela 2: Tensoativos sintetizados para realização da pesquisa.

Tensoativo	Ácido	Número de Carbonos	Fórmula molecular
Octanoato de sódio	Octanóico	8	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH
Laurato de sódio	Láurico	12	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH
Miristato de sódio	Mirístico	14	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
Hexadecanoato de sódio	Palmítico	16	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH

Fonte: Adaptado de Santos, 2009.

4.1.2.1 Síntese

Os tensoativos são do tipo aniônico e foram sintetizados no Laboratório de Química I da UFERSA/Angicos. Inicialmente, calculou-se a massa molar e estequiometria equivalente para o hidróxido de sódio (NaOH), e para solubilizar foi utilizado água destilada; em seguida, adicionou-se 75 mL de álcool etílico absoluto 99,5% para criar a polaridade necessária e promover a quebra heterolítica dos ácidos graxos. Após a solubilização, foram transferidos para um balão de vidro acoplado à uma coluna de destilação e levados à chapa de aquecimento por um período de 2 horas; depois, a solução foi levada a um becker, o qual foi submetido novamente à chapa de aquecimento para acelerar o processo de evaporação do álcool. Posteriormente, os tensoativos foram levados à estufa por 24 horas a 100 °C, e por fim os tensoativos foram macerados e acondicionados para a segunda etapa do trabalho. Esse processo pode ser observado na Figura 3.

Figura 3: Processo de síntese dos tensoativos.



Fonte: produzido pelo autor.

4.1.2.2 Preparo das soluções de tensoativo

Os tensoativos foram pesados na balança analítica (Marte®, modelo AY220) e solubilizados com solução de cloreto de potássio (KCl) a 2%, solubilização feita com aquecimento (Agitador magnético com aquecimento, modelo SL - 91), Figura 4. Em seguida, aferiu-se no balão volumétrico.

Figura 4: Preparação das soluções de tensoativos.

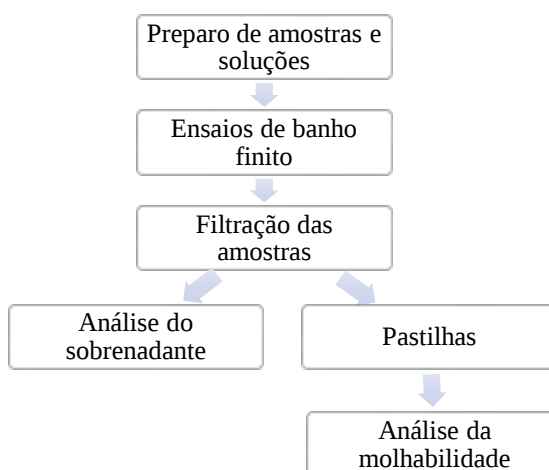


Fonte: produzido pelo autor.

4.2 Métodos

O fluxograma metodológico está apresentado na Figura 5. A adsorção dos tensoativos ocorreu em sistema de banho finito, onde foram pesados 0,5 g do calcário magnesiano e misturou-se a 50 mL de solução de tensoativo. As amostras passaram por uma agitação de 1 hora a 200 rpm e temperatura ambiente (25°C) na mesa agitadora (modelo SL 180/DT). Após o banho, repouso por 24 horas e depois as amostras passaram pelo processo de filtração, em que se separou o sólido em papel filtro e recolheu-se o sobrenadante para análise de tensão superficial. O sólido foi levado a estufa por 24 horas a 60 °C e macerado para elaboração das pastilhas que foram levadas para análise de ângulo de contato. As pastilhas foram produzidas na prensa hidráulica Shimadzu SSP-10^a, capacidade: 0 – 100 kN, molde: pastilha de Ø13 mm.

Figura 5: Fluxograma metodológico.



Fonte: produzido pelo autor.

4.2.1 Determinação da Concentração Micelar Crítica

Para determinação da concentração micelar crítica (cmc) dos tensoativos, plotou-se o gráfico da concentração *versus* tensão superficial, onde foram inseridas duas linhas de tendência e obtida a interseção, cujo ponto corresponde a cmc. Assim, igualando-se as equações da reta em cada gráfico, encontra-se o valor de x, ou seja, o cmc.

As concentrações analisadas no tensiômetro *SensaDyne QC 6000* - método de pressão máxima de bolha - como mostra a Figura 6, variaram de 0,1 à 6,0 g/L.

Figura 6: Análise de tensão superficial.



Fonte: produzido pelo autor.

4.2.2 Cálculo da adsorção

Foi separado 50 mL de cada tensoativo e transferido para os erlenmeyers que continham 0,5 g do calcário magnesiano e então foi realizado o banho finito. Após esse procedimento, recolheu-se 40 mL do sobrenadante para análise no tensiômetro *SensaDyne QC 6000*. O teste ocorreu a 30°C.

A adsorção e a eficiência de adsorção dos tensoativos foram calculadas pelas Equações 1 e 2, respectivamente.

$$q = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (1)$$

Onde:

q = adsorção (g/g) [massa de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente],

v = volume (L) de solução de soluto,

C_i = concentração inicial (g/L),

C_e = concentração de equilíbrio (g/L) e

m = massa do calcário (g).

$$Eficiência (\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100 \quad (2)$$

Onde:

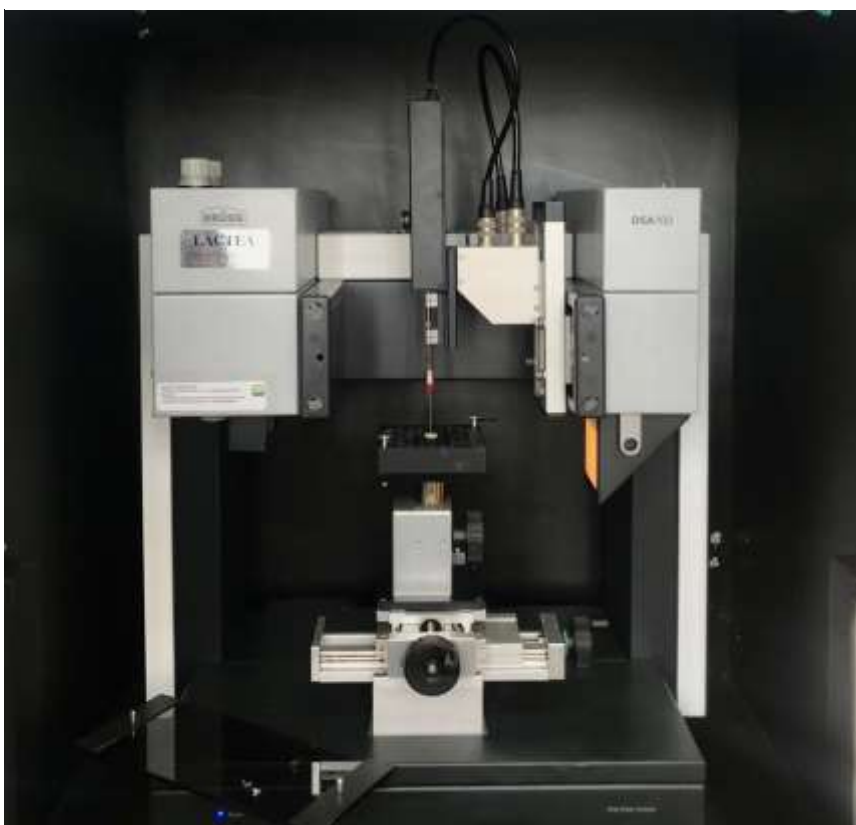
C_i = concentração inicial (g/L),

C_e = concentração de equilíbrio (g/L).

4.2.3 Determinação do Ângulo de Contato

O ângulo de contato foi feito no goniômetro (Krüss, modelo DAS 100 - Figura 7) com o auxílio do *software* DAS3; as pastilhas foram posicionadas na plataforma para receber a gota d'água, e no monitor foi observado a formação da gotícula na superfície, ilustrada na Figura 8, sendo então calculado o ângulo.

Figura 7: Goniômetro para análise da molhabilidade.



Fonte: produzido pelo autor.

Figura 8: Formação da gota d'água para análise do ângulo na superfície da pastilha.



Fonte: produzido pelo autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização

5.1.1 Análise granulométrica

A granulometria do calcário é do tipo silte (59%), fração granulométrica entre 0,06 a 0,002 mm; de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3: Classificação granulométrica do calcário.

Frações	%
Areia grossa	2
2 – 0,6 mm	
Areia fina	34
0,2 – 0,06 mm	
Silte	59
0,06 – 0,002 mm	
Argila	5
< 0,002 mm	

Fonte: Adaptado de Almeida, 2016.

5.1.2 Classificação do calcário

A classificação do calcário, de acordo com o MAPA (2009), infere que para ser do tipo magnesiano é necessário ter de 5 a 12% de MgO. A composição química do calcário obtida por fluorescência de raios-X apresentou 5,8% de teor de óxido de magnésio, logo a amostra possui característica calcítica e dolomítica, correspondendo ao calcário magnesiano, de acordo com o critério quantitativo de MgO (Tabela 4).

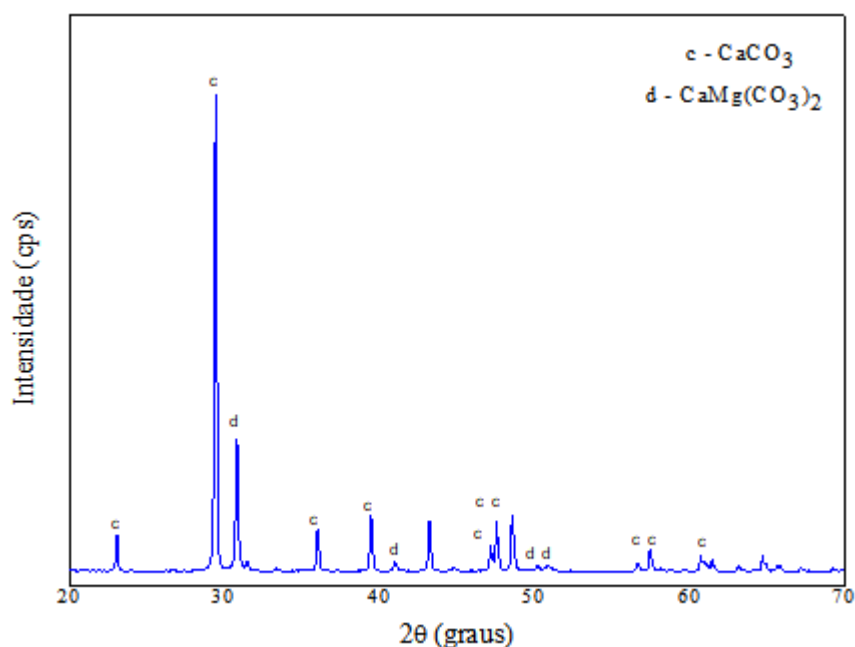
Tabela 4: Composição química do calcário por FRX.

Composição	Calcário
Perda ao Fogo	7,860
CaO	76,196
MgO	5,225
SiO ₂	3,786

Al ₂ O	3,751
Fe ₂ O ₃	1,979
K ₂ O	0,629
SrO	0,298
MnO	0,109
%h	3,380
pH	8,960

Fonte: produzido pelo autor.

Figura 9: Difratoograma de raios-X da amostra de calcário.

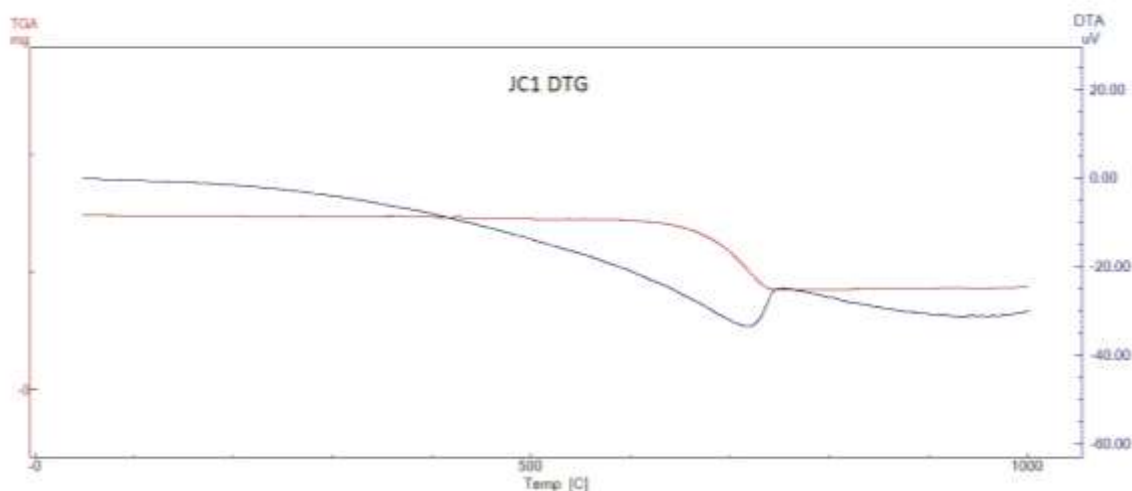


Fonte: produzido pelo autor.

A Figura 9 apresenta o difratograma de raios-X da amostra de calcário. Foram observados no DRX reflexões atribuídas a calcita - CaCO₃ - e dolomita - CaMg(CO₃)₂ -, típicos de calcário magnesiano.

A Figura 10 mostra as curvas TG e DTA da amostra de calcário. Observa-se apenas um estágio de perda de massa que ocorre entre 650 a 750 °C, que pode ser atribuído a decomposição de matéria orgânica na rocha, resultando na formação de óxido de cálcio, proveniente da decomposição do carbonato de cálcio. Essa perda é um evento endotérmico, conforme revela a curva DTA .

Figura 10: Análise TGA e DTA do calcário.

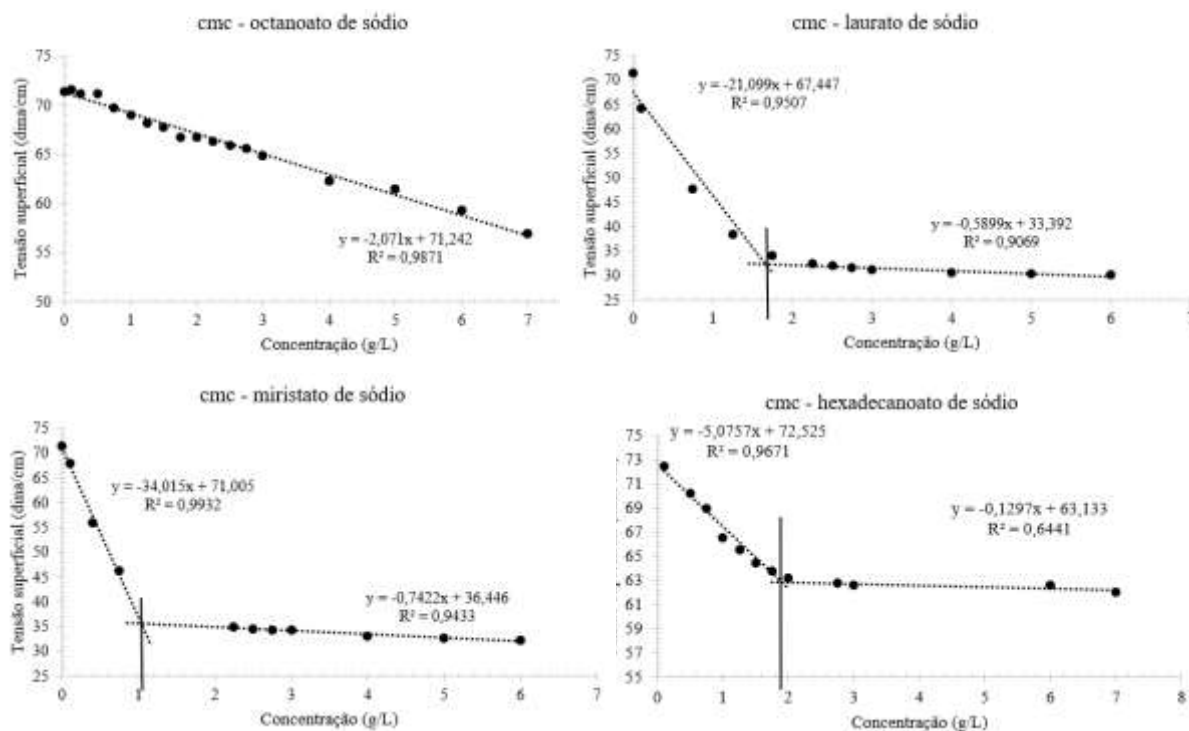


Fonte: produzido pelo autor.

5.2 Concentração Micelar Crítica

As concentrações micelares críticas dos tensoativos foram determinada a partir dos pontos de tensão superficial com diferentes concentrações de tensoativo, cujos gráficos podem ser observados na Figura 11.

Figura 11: Concentração micelar crítica dos tensoativos.



Fonte: produzido pelo autor.

Pode-se observar, a partir da Figura 11, que os cmc's de cada tensoativo foram obtidos a partir de curvas analíticas com ajustes na equação, os coeficientes de determinação (R^2) são

próximos a 1,0 (média dos $R^2 = 0,9132$), inferindo que o modelo linear se ajustou às amostras. O gráfico do octanoato de sódio indica que o tensoativo não atingiu a concentração micelar crítica, uma vez que não obteve tensões constantes.

A Tabela 5 indica separadamente os valores de cada cmc. Os gráficos são análogos, demonstrando que com o aumento da concentração ocorre a redução da tensão superficial e depois segue em constância.

Tabela 5: Valores das cmc's dos tensoativos em estudo.

Octanoato de sódio	Laurato de sódio	Miristato de sódio	Hexadecanoato de sódio
-	1,67	1,04	1,90

Fonte: produzido pelo autor.

5.3 Adsorção

A medida de tensão superficial permite avaliar a adsorção dos tensoativos nas rochas, assim o resultado da análise do sobrenadante após o banho finito indicou que os tensoativos obtiveram diminuição da tensão, conforme Tabela 6, uma vez que a tensão superficial de referência (água) corresponde a 72,4 dina/cm a 30°C.

Tabela 6: Dados da tensão superficial dos sobrenadantes.

Tensoativo	Tensão superficial no sobrenadante (dina/cm)	Concentração de equilíbrio (g/L)	Concentração inicial (g/L)	q (g de tensoativo/g da rocha)	Eficiência (%)
Octanoato de sódio	59,9	5,4766	7,0	0,1523	21,8
Laurato de sódio	67,0	0,0212	1,5	0,1479	98,6
Miristato de sódio	71,0	0,0001	1,5	0,1500	99,9
Hexadecanoato de sódio	70,9	0,3202	1,75	0,1430	81,7

Fonte: produzido pelo autor.

Considerando que os valores encontrados na Tabela 6 para os sobrenadantes se aproximam do valor da tensão superficial da água, indica-se que houve adsorção dos tensoativos

no calcário. O tensoativo à base do ácido graxo octanóico teve uma concentração de equilíbrio mais alta indicando que adsorveu pouco no calcário, sendo necessário utilizar concentrações mais altas para melhorar sua eficiência. O miristato de sódio obteve um maior destaque na adsorção, correspondendo a 99% de eficiência de tensoativo na adsorção e tensão superficial equivalente a 71,0 dina/cm.

Sabe-se que “quanto maior a cadeia carbônica do carboxilato de sódio, maior a tendência do tensoativo de se adsorver na interface ar-água”, em contra partida, o aumento da cadeia carbônica nos tensoativos promove a formação de diferentes micelas, podendo ser lamelar, cilíndrica etc, assim, modificando sua adsorção. Logo, isso pode ser um fator que tenha afetado a adsorção dos tensoativos estudados (CARVALHO, 2019).

5.4 Ângulo de Contato

A Tabela 7 demonstra o resultado dos ensaios de molhabilidade do calcário após o banho finito com os tensoativos.

Tabela 7: Análise da molhabilidade.

Octanoato de sódio	Laurato de sódio	Miristato de sódio	Hexadecanoato de sódio
44,8 °	91,3 °	95,7 °	115,6 °

Fonte: produzido pelo autor.

O valor obtido para o calcário com adsorção do tensoativo octanoato de sódio é próximo a 45°, considerando-se molhável à água. Os tensoativos laurato de sódio e miristato de sódio obtiveram molhabilidade mista ($70^\circ < \theta < 110^\circ$); nos casos de molhabilidade mista, os poros pequenos são molháveis e saturados com água salina, já os poros maiores tendem a molhabilidade por óleo, onde este se adere à superfície perfazendo um caminho contínuo pela rocha reservatório (SALATHIEL, 1973; DONALDSON e ALAM, 2008). E o hexadecanoato de sódio teve um ângulo de contato maior que 110°, ou seja, molhável ao óleo.

Sabe-se que os calcários são rochas preferencialmente molháveis ao óleo, logo o tensoativo que reverteu a molhabilidade foi o octanoato de sódio.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho propôs-se estudar o comportamento das soluções dos tensoativos aniônicos octanoato de sódio, laurato de sódio, miristato de sódio e hexadecanoato de sódio com a finalidade de reverter a molhabilidade de rocha calcária, e assim, melhorar a recuperação petrolífera no reservatório. A rocha utilizada no estudo foi caracterizada e classificada como calcária magnesiana. A determinação da cmc dos tensoativos para ensaio de banho finito indicou que para o octanoato de sódio será necessário refazer as análises com concentrações maiores que 7g/L e os demais tensoativos obtiveram uma média de 1,5 g/L da cmc. Após os ensaios de adsorção, avaliou-se a tensão superficial e o tensoativo que conferiu melhor adsorção na rocha foi o miristato de sódio. O tensoativo que obteve menor ângulo de contato, sendo molhável a água, foi o octanoato de sódio, possivelmente devido a sua menor cadeia carbônica, isso implica num melhor escoamento do óleo na recuperação.

REFERÊNCIAS

Annual book of ASTM standards: section 05 – **petroleum products, lubricants, and fossil fuels**. West Conshohocken: ASTM, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMA TÉCNICAS. **NBR 7181** – Análise Granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.

Almeida, A.P.B.; Pimentel, P.M.; Silva, A.S.B.; Souza, C.M.; Valentim, G.; Campelo, I.C. **Classificação do calcário de microrregiões do estado do Rio Grande do Norte**. 4º Simpósio Nordeste de Química. 2016. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/sinequi/2018/trabalhos/100/520-25940.html>>. Acesso em: 05 dez. 2021.

ALMEIDA, A.P.B.; PIMENTEL, P.M.; SILVA, A.S.B.; SOUZA, C.M.; VALENTIM, G.; CAMPELO, I.C. **Classificação do calcário de microrregiões do estado do Rio Grande do Norte**. In: 4º Simpósio Nordeste de Química. Mossoró/RN, 18 – 20 jul. 2018. ANP, 2017

AYIRALA, S. C.; RAO, D. N. Multiphase flow and wettability effects of surfactants in porous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Volume 241, Issues 1–3, 14 July 2004, Pages 313-322.

BATISTA, T. J. L.; MARQUES, L. S.; SANTOS, L. C. L.; LOBATO, A. K. C. L. **Solução ASP como fluido de recuperação avançada em reservatórios de petróleo**. Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, IV, 2021. Anais. Campina Grande/PB : Realize Editora.

BRASIL. **Potencial de diversificação da indústria química brasileira – relatório 4**: Tensoativos. Bain & Company / Gas Energy / BNDES. 1ª ed. Rio de Janeiro, 2014.

CARVALHO, G. K. G. **Floculação iônica através de tensoativos aniônicos na remoção de cobre e corantes**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal/RN, 2019.

CERESANA. **Brochure Market Study Surfactants**, 2012. Disponível em: <<http://goo.gl/UP5hJm>>. Acesso em: 24 out. 2020.

COUTO, P. **Recuperação avançada de petróleo por injeção de CO₂ e sua aplicação no pré-sal brasileiro**. Apresentação: 26 abril de 2021. POLI/COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

CRAIG, Forrest F. The reservoir engineering aspects of waterflooding. New York: *HL Doherty Memorial Fund of AIME*, 1971.

CURBELO, F. D. S. **Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos**. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Áreas de concentração: Processos de separação e Tecnologias de tensoativos. Natal/RN, 2006.

DALTIN, D. Introdução e primeiros conceitos. Separata de: DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda. cap. 1, p. 1-59. 2011

DANTAS, A. P. T. **Efeitos da adição de surfactantes na interação água-óleo de formações características do Pré-Sal brasileiro**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, UFRJ, Programa Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Instituto Alberto Luiz Coimbra, Rio de Janeiro/RJ, 2018.

DONALDSON, E. C.; ALAM, W. Wettability. Houston, Texas: *Gulf Publishing Company*, 2008. 361p.

FELIPE, L. O.; DIAS, S. C. Surfactantes sintéticos e biosurfactantes: vantagens e desvantagens. 2016. *Quím. nova esc.* – São Paulo-SP, BR. Vol. 39, Nº 3, p. 228-236, agosto 2017.

FRAZÃO, K. M. R.; ALMEIDA, A. P. B.; DANTAS, G. C. B.; PIMENTEL, P. M.; SANTANNA, V. C. Adsorção de solução micelar (OCS) em rochas calcárias para análise da molhabilidade. *Brazilian Journal of Development*. v.6, n.2, p. 6097-6109, Curitiba/PR, fev. 2020.

FROST & SULLIVAN. Topics overview: Enhanced Oil Recovery Chemicals Market Trends. *CHEManager International*. Disponível em: <www.chemanager-online.com>. Disponível em 06 abril 2022.

GAUTO, M. A.; APOLUCENO, D. M.; AMARAL, M. C.; AURÍQUIO, P. C.; PINTO, V. R. **Petróleo e gás: princípios de exploração, produção e refino**. Porto Alegre: Bookman, 2016.

INTERNATIONAL PRODUCTS. **An Easy Guide to Understanding How Surfactants Work**. Publicado em: 12 jan. 2022. Disponível em: <[ISAAC, O. T.; PU, H.; ONI, B. A.; SAMSON, F. A. Surfactants employed in conventional and unconventional reservoirs for enhanced oil recovery - a review. *Energy Reports*. v.8, Nov. 2022, p.2806-2830](https://www.ipcol.com/blog/an-easy-guide-to-understanding-surfactants/#:~:text=Anionic%20Surfactants,frequently%20in%20soaps%20and%20detergent s.>>. Acesso em: 14 maio 2022.</p>
</div>
<div data-bbox=)

LIMA, J. R. D. **Estudo da adsorção de tensoativo em rocha calcária para análise de molhabilidade**. TCC/UFRN – ENGENHARIA DE PETRÓLEO, Natal/RN, 2015.

MABROUK, M. M.; HAMED, N. A.; MANSOUR, F. R. Spectroscopic methods for determination of critical micelle concentrations of surfactants; a comprehensive review. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2021

MAPA – **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**, 2009. Instrução Normativa Nº 35, de 04 de julho de 2006.

MUSSE, A. P. S.; QUINTELLA, C. M. **Recuperação avançada de petróleo**. Cadernos de Prospeção. v. 2, n. 1, p. 12-22, 2009.

NEVES, A. M. **Análise da molhabilidade e da adsorção de tensoativos em rocha calcária.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – UFRN, Natal/RN, 2017.

NEVES, A.M., SANTANNA, V.C., BARILLAS, J.L.M.; DANTAS, T. N. C.; GÓIS, A. G. B. Ionic surfactants applied in enhanced oil recovery: adsorption, imbibition, and zeta potential approaches. *Braz. J. Chem. Eng.* 37, 263–269, 2020.

NEVES, A. M.; SANTANNA, V. C.; BARILLAS, J. L. M.; CASTRO DANTAS, T. N.; OLIVEIRA, K. C.; GÓIS, A. G. B. 2021. Investigations on the adsorption, wettability and zeta potential of anionic surfactant in limestone. *An Acad Bras Cienc*, 93.

NOWROUZI, I., MOHAMMADI, A.H.; MANSHAD, A.K. 2021. Chemical enhanced oil recovery by different scenarios of slug injection into carbonate/sandstone composite oil reservoirs using an anionic surfactant derived from rapeseed oil. *Energy Fuels* 35, 1248–1258.

PANDAVA AUM, P. T. **Aplicação de sistemas microemulsionados ácidos em acidificação de poços.** Dissertação de Mestrado em Engenharia de Petróleo, Departamento de Ciência e Engenharia de Petróleo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Petróleo, UFRN, Natal/RN, 2011.

RBEAWI, S. A. A. View for Prospective EOR Projects in Iraqi Oil Fields. *Universal Journal of Petroleum Sciences*. v. 1, p. 39-67, 2013.

REEDER, R. J. Ed. Carbonates: Mineralogy and Chemistry. *Reviews in Mineralogy*, Volume 11). Washington, DC (Mineral Society of America), 1983.

RIBEIRO, E. N. **Estudo de tensoativos a recuperação avançada de petróleo.** Monografia de Graduação em Engenharia de Energia, UnB – Faculdade do Gama, Brasília/DF, 2014.

RIBEIRO NETO, V. C. **Desenvolvimento de sistemas a base de tensoativos para recuperação avançada de petróleo.** 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UFRN. Natal/RN, ROSA & MACHADO, 2017

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*. Editora Interciência. Rio de Janeiro/RJ, 2006.

ROSA, K. R. S. A.; BEZERRA, M. C. M.; PONZIO, E. A.; ROCHA, A. A. Recuperação avançada de petróleo: potencialidades da injeção WAG (Water Alternating Gas). *Revista Virtual de Química*. Vol.8, n.3. Maio-Junho/2016.

ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. **Surfactants and interfacial phenomena**. 4th ed. Hoboken: Wiley; 2012.

SÁ, A. B. G. T.; SERRUYA, B. S. M.; FERREIRA, G. S. **Uso de nanopartículas na recuperação de petróleo.** Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, III, 2020. Anais. Campina Grande/PB : Realize Editora.

SAGIR, M., MUSHTAQ, M., TAHIR, M. S., TAHIR, M. B., SHAIK, A. R., 2020. Surfactants for Enhanced Oil Recovery Applications. *Springer*.

SALATHIEL, R. A. Oil Recovery by Surface Film Drainage In Mixed-Wettability Rocks. *Journal of Petroleum Technology*, 25 (10): 1216–1224. 1973

SANTOS, I. B. A. Panorama de aplicação de métodos microbiológicos como recuperação avançada de petróleo no Brasil e no mundo. Monografia – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2019.

SANTOS, F. K. G.; ALVES, J. V. A.; CASTRO DANTAS, T. N.; DUTRA JR, T. V.; BARROS NETO, E. L. **Seleção de Tensoativos Não Iônicos para Uso na Recuperação Avançada de Petróleo**. 4º PDPETRO, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, outubro/2007, Natal/RN.

SANTOS, F. K. G.; MOURA, M. C. O. A.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; BARROS NETO, E. L. Avaliação de soluções de tensoativos não-iônicos visando à aplicação na recuperação avançada de petróleo. *Petro&Química*, v. 308, p. 50 – 57, 2008.

SANTOS, F. K. G. Avaliação do comportamento de fluidos micelares na recuperação avançada de petróleo. 116 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Departamento de Engenharia Química. Natal/RN, 2009.

SILVA, H. C. Acidificação em reservatórios carbonáticos. 52 f. Projeto final (Bacharelado em Engenharia de Petróleo), Universidade Federal Fluminense, 2017.

SOARES, A. P. J. **Influência da molhabilidade da rocha na recuperação de petróleo de reservatórios carbonáticos**. 131 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2016.

SOARES, E. A. **Estudo dos Sistemas Ag(111), Ag(111)-Sb, CdTe(110) e InSb(110) via Difração de Elétrons Lentos (LEED)**. Tese (doutorado). Departamento de Física – ICEx – UFMG, 1998.

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

TRUSHIN, Y. M.; ALESHCHENKO, A. S.; ZOSHCHENKO, O. N.; ARSAMAKOV, M. S.; TKACHEV, I. V.; KRUGLOV, D. S.; KORNILOV, A. V.; BATRSHIN, D. R. Planning of Pilot Injection of Surfactant-Polymer Composition to Improve Oil Recovery from Carbonate Reservoir of Kharyaga Oilfield and Evaluation of the Results. *SPE Russian Petroleum Technology Conference*, Virtual, out. 2021.

VALE, T. Y. F. **Desenvolvimento de tensoativos e sistemas microemulsionados para a recuperação de petróleo**. 135 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2009.