



**Estudo experimental de tensoactivos para aplicação em  
Recuperação Melhorada de Petróleo**

Influência da composição de misturas de sulfonatos de alquilbenzeno linear

**Inês Mendes de Brito Rosa**

Dissertação para obtenção de Grau de Mestre em

**Engenharia Química**

**Orientadores**

Prof.<sup>ª</sup> Benilde de Jesus Vieira Saramago

Eng. Carlos Alberto Prieto

**Júri**

Presidente: Prof. Sebastião Manuel Tavares da Silva Alves

Vogais: Prof.<sup>ª</sup> Maria Filipa Gomes Ribeiro

Prof.<sup>ª</sup> Benilde de Jesus Vieira Saramago

**Julho de 2014**



## I. Agradecimentos

O meu percurso no Técnico transmitiu-me muitos ensinamentos, mas a nível pessoal alguns dos mais importantes foram festejar as pequenas vitórias e agradecer as oportunidades. As pequenas vitórias durante a minha formação foram muitas, nem todas devidamente festejadas, mas penso que os agradecimentos nunca ficaram por fazer.

A oportunidade de estagiar na CEPESA, foi uma etapa de grande enriquecimento e desenvolvimento profissional e pessoal, que devo exclusivamente à Prof<sup>a</sup> Doutora Filipa Ribeiro e ao Doutor Jesús Lazaro, pela qual estou muito grata.

À Prof<sup>a</sup> Doutora Benilde Saramago, o meu sincero agradecimento pelo tempo disponibilizado, pelo acompanhamento realizado ao longo do meu estágio e pelas prontas respostas às minhas dúvidas.

Sigo agora, em castelhano, para agradecer a algumas pessoas que foram muito importantes durante todo este processo.

*Muchas Gracias María José Escudero, José Menéndez, Estefanía Álvarez y Paco Andújar por la compañía en el laboratorio, por la música que nos animaba el trabajo y por todos los momentos y aprendizajes compartidos.*

*Un gran agradecimiento al Doctor Carlos Prieto, por todo lo que me ha enseñado y por el acompañamiento que ha hecho de mi trabajo.*

*A mis compañeras de piso un gran saludo, a Raquel por todas las enseñanzas y correcciones de castellano, a Cris y Janet, por la paciencia y simpatía. Gracias a todas por todo, pero en especial, gracias por todas las horas de conversaciones en la cocina o en el pasillo.*

Às minhas amigas e companheiras em Espanha, Catarina Ferro, Carolina Belchior e Joana Sanches, um último obrigada, sabem bem o quão importante foi a vossa presença, companhia e apoio durante este trajecto.

Um enorme agradecimento ao Luís, pela paciência, pelas leituras, pelo esclarecimento de dúvidas de português, pelas tentativas de encurtar a distância, pelas palavras de encorajamento quando tanta falta faziam. Por não desistires, muito obrigada.

Por último, mas não menos importante, quero agradecer do fundo do coração aos meus pais, Ana e Jorge, e à minha irmã, Margarida, porque sem eles nada disto teria sido possível. Muito obrigada pelas correcções, pelas visitas, pela surpresa, pelas encomendas, resumidamente obrigada por tudo.



## II. Resumo

O aumento da procura de energia projectado para o futuro próximo indica que o consumo de combustíveis fósseis aumentará a um ritmo equivalente. Isto origina a necessidade de obter o rendimento máximo da extracção de petróleo, implicando uma aposta continuada em métodos de recuperação melhorada de petróleo (EOR).

Este estudo foi realizado no âmbito da extracção melhorada de petróleo (EOR), mais especificamente para o método de EOR química que utiliza soluções de polímero e tensoactivo. Estes processos são afectados por diversos parâmetros, dos quais se focou a tensão interfacial, viscosidade e compatibilidade entre o polímero e o tensoactivo utilizados. O polímero escolhido foi a poliacrilamida parcialmente hidrolisada e o tensoactivo o alquilbenzeno linear sulfonado (LAS).

As misturas de tensoactivo utilizadas neste trabalho incluíam, além do tensoactivo em estudo, Free Oil (FO) ou matéria-prima não sulfonada, água e ácido sulfúrico (quando se encontram na forma ácida) ou sulfato de sódio (quando se encontram na forma neutralizada).

Estudou-se a influência da concentração de sulfato e de FO nas misturas de tensoactivo nos parâmetros referidos. Em relação à concentração de sulfato de sódio, não se verificou qualquer relação entre a presença de sulfato em maior quantidade e a variação dos parâmetros estudados. Por outro lado, o aumento da concentração de FO origina uma melhoria clara da compatibilidade entre o polímero e o tensoactivo. A tensão interfacial de tensoactivos em solução aquosa medida com crude sofre um aumento indesejado quando a concentração de FO aumenta, o que reduz a eficiência da extracção de petróleo.

Palavras-chave: Tensoactivo, alquilbenzeno linear sulfonado, EOR, tensão interfacial, FO sulfato de sódio



### **III. Abstract**

There is an expected increase in energy demand in the near future, which can indicate that the fossil fuels consumption will increase at a high rate. This will lead to the necessity to increase the yield of crude extraction to its maximum, which will create investment in enhanced oil recovery (EOR) processes.

This study was made in the chemical EOR area, for processes that use surfactants and polymer. These processes are influenced by numerous factors. This work was focused in the changes in interfacial tension, in viscosity and in the compatibility between the polymer and surfactant. The used polymer was partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) and the surfactant was a linear alkylbenzene sulphonate (LAS).

Besides the surfactant the mixtures included Free Oil (FO), which is the unconverted raw material, water and sulfuric acid (when the mixture is the acid form) or sodium sulphate (when the mixture is neutralized).

The influence of the surfactant mixtures' concentration of sulphate and FO in the mentioned factors was studied. It wasn't detected any connection between the sulphate concentration increase and the studied parameters. On the other hand, an increase in the FO concentration improves substantially the compatibility between the polymer and the surfactant. The interfacial tension measured for the aqueous solutions of surfactant was increased when the FO percentage in the mixture was larger. This is an unwanted effect because it leads to a reduction of the yield of crude extraction. For this reason the FO concentration should be controlled when using surfactants in EOR.

Keywords: Surfactant, LAS, EOR, interfacial tension, FO, sodium sulphate





# Índice

I. Agradecimentos .....	3
II. Resumo.....	5
III. Abstract .....	7
Índice.....	9
IV. Índice de figuras .....	13
V. Índice de tabelas .....	16
VI. Nomenclatura.....	17
1. Introdução .....	19
1.1. Extracção de petróleo.....	19
1.1.1. Reservatório.....	19
1.1.2. Métodos de produção .....	21
1.1.3. Fenómenos envolvidos .....	21
1.1.3.1. No meio poroso .....	22
1.1.3.2. No reservatório .....	22
1.1.4. Recuperação Melhorada de Petróleo .....	23
1.2. EOR química.....	28
1.2.1. Componentes.....	28
1.2.1.1. Tensioactivos .....	29
1.2.1.2. Polímero .....	29
1.2.1.3. Solução alcalina .....	30
1.2.2. Parâmetros importantes.....	30
1.2.2.1. Controlo de mobilidade.....	30
1.2.2.2. Número capilar .....	31
1.2.2.3. Tensão interfacial .....	31
1.2.2.4. Viscosidade.....	32
1.3. Tensioactivos .....	34
1.3.1. Definição .....	34
1.3.2. Propriedades.....	34
1.3.2.1. Concentração Micelar Crítica .....	35

1.3.2.2.	Temperatura de Kraft .....	36
1.3.3.	Produção .....	37
1.3.3.1.	Desidrogenação .....	37
1.3.3.2.	Aquilação .....	38
1.3.3.3.	Sulfonação .....	38
1.3.3.4.	Maturação .....	39
1.3.3.5.	Hidrólise.....	40
1.3.3.6.	Neutralização.....	40
1.3.4.	Constituição .....	40
1.4.	Sistemas ternários .....	41
1.4.1.	Relação de Winsor .....	41
1.4.2.	<i>Hydrophilic Lipophilic Deviation</i> .....	42
1.5.	Compatibilidade polímero – tensoactivo .....	44
2.	Procedimentos experimentais .....	45
2.1.	Determinação da composição .....	45
2.1.1.	Matéria Activa.....	45
2.1.2.	Índice de Acidez e determinação de ácido sulfúrico .....	46
2.1.3.	Determinação de sulfatos.....	47
2.2.	Neutralização de amostras .....	50
2.3.	Soluções de Compatibilidade .....	51
2.3.1.	Seleção do método .....	52
2.3.2.	Preparação.....	53
2.4.	Avaliação de propriedades .....	54
2.4.1.	Avaliação Quantitativa.....	54
2.4.1.1.	Tensão interfacial .....	54
2.4.1.2.	Viscosidade .....	55
2.4.1.3.	Transmitância .....	55
2.4.2.	Avaliação Qualitativa .....	55
2.4.2.1.	Solubilidade .....	55
2.4.2.2.	Compatibilidade .....	56

2.5.	Estudo da influência da presença de FO.....	57
2.6.	Aumento da concentração de sulfato nas novas amostras.....	58
2.6.1.	Adição de sulfato .....	58
2.6.2.	Adição de ácido sulfúrico .....	60
3.	Resultados experimentais .....	62
3.1.	Estudo da influência de FO .....	62
3.1.1.	Composição das amostras .....	62
3.1.2.	Viscosidade .....	62
3.1.3.	Estado e Transmitância.....	65
3.1.4.	Tensão Interfacial .....	70
3.2.	Estudo da influência da presença de sulfato .....	73
3.2.1.	Composição das amostras .....	73
3.2.2.	Viscosidade .....	73
3.2.3.	Estado e Transmitância.....	76
3.2.4.	Tensão interfacial.....	79
3.2.5.	Estudo da solubilidade.....	81
3.3.	Estudo de uma amostra industrial.....	84
3.3.1.	Composição das amostras .....	84
3.3.2.	Tensão interfacial.....	84
3.3.3.	Viscosidade .....	87
3.3.4.	Estado e Transmitância.....	89
3.3.5.	Solubilidade .....	91
4.	Conclusões.....	94
5.	Bibliografia .....	96
	Anexos.....	98
	Anexo I – Equipamento.....	98
	Anexo II - Estudo FO .....	99
	Transmitância vs %FO .....	99
	Transmitância vs salinidade .....	99



## IV. Índice de figuras

Figura 1 – Esquema de um reservatório (1-Rocha-mãe; 2-Rocha-reservatório; 3-Rocha impermeável; 4-Hidrocarbonetos) [2].	20
Figura 2 - Comparação do ângulo de contacto em situações de baixa (esquerda) e alta molhabilidade (direita) [3].	21
Figura 3 -Permeabilidades relativas em função da saturação de crude [4].	22
Figura 4 – Representação da distribuição <i>five spot</i> [5].	23
Figura 5 - Ocorrência de <i>fingering</i> [4].	23
Figura 6 – Fases e tipos de extracção petrolífera [6].	24
Figura 7 – Comparação entre o número de projectos de EOR lançados e o preço do petróleo [8].	24
Figura 8 – Evolução da produção de petróleo por zonas, em milhões de barris [9].	25
Figura 9 – Comparação dos custos e da disponibilidade das várias fontes de combustíveis [6].	25
Figura 10 – Comparação da aplicabilidade dos métodos de EOR, considerando a viscosidade do petróleo e a profundidade do reservatório [7].	26
Figura 11 – Produção de crude através de EOR e número de projectos implementados de cada tipo, em 2010 [6].	27
Figura 12 – Incremento dos custos do petróleo em função da percentagem de recuperação do OIP [11].	27
Figura 13 – Processo de recuperação melhorada ASP [12].	28
Figura 14 – Representação do aumento da eficiência de varrimento devido à utilização de uma solução de polímero (b), comparada com a utilização de água (a) [13].	29
Figura 15 – Representação da estrutura de HPAM, incluindo os grupos amida e os grupos carboxilos (hidrolisados) [13].	29
Figura 16 – Representação da gota no interior do capilar do tensiómetro [15].	31
Figura 17 – Efeito do oxigénio na estabilidade do polímero, a 90°C: 1. níveis baixos de oxigénio; 2. ar; 3. Oxigénio [13].	33
Figura 18 – Tipos de tensoactivos: não iónicos, aniónicos, catiónicos e anfotéricos [16].	34
Figura 19 – Distribuição das moléculas de surfactante em soluções com concentração inferior à CMC (esquerda) e com concentração superior (direita) [17].	35
Figura 20 – Influência do aumento da concentração de tensoactivo na tensão interfacial, adaptado de [18].	35
Figura 21 – Variação da solubilidade com a temperatura para um tensoactivo aniónico. A curva horizontal corresponde à evolução da CMC com a temperatura [19].	36
Figura 22 – Processo de produção de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS).	37
Figura 23 – Desidrogenação de parafinas.	37
Figura 24 – Hidrogenação de diolefinas.	38
Figura 25 – Alquilação de mono-olefinas.	38
Figura 26 – Sulfonação de HLAS, na qual se forma ácido piro-sulfónico [20].	38

Figura 27 – Produtos formados a partir do ácido piro-sulfónico [20].	39
Figura 28 – Consumo de anidrido para a formação de HLAS [20].	39
Figura 29 – Sulfonação de LAB com ácido sulfúrico [20].	39
Figura 30 – Formação de HLAS a partir de sulfona [20].	39
Figura 31 – Hidrólise de anidrido [20].	40
Figura 32 – Representação da molécula de LAS [21].	40
Figura 33 – Classificação de soluções de Winsor. O tensoactivo encontra-se em maioria na zona sombreada [23].	41
Figura 34 – Representação dos diagramas ternários de sistemas tensoactivo-crude-água da classificação de Winsor, a temperatura e pressão constantes [23].	42
Figura 35 – Passos para a execução do método de determinação de sulfato sódico em amostras neutralizadas.	47
Figura 36 – Aspecto dos vários passos efectuados para a determinação de sulfato de sódio.	48
Figura 37 - Procedimento para selecção do método de preparação das soluções de compatibilidade.	52
Figura 38 - Processo de preparação das soluções de compatibilidade.	53
Figura 39 - Tensiómetro utilizado para efectuar as medições de tensão interfacial.	55
Figura 40 – Variação da viscosidade para as amostras estudadas, com soluções com 3 níveis de salinidade distintos entre 0,3% e 0,7% de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : (a) A; (b) AB1; (c) AB2; (d) AB3; (e) B.	63
Figura 41 – Representação da viscosidade em função da velocidade angular para os vários níveis de salinidade em estudo: (a) 0,3% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; (b) 0,5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; (c) 0,7% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .	64
Figura 42 – Variação da viscosidade com a percentagem de <i>Free Oil</i> , medida a 100 rpm.	65
Figura 43 – Percentagem de transmitância em função da salinidade, no dia da preparação das soluções.	66
Figura 44 – Percentagem de transmitância em função da percentagem de FO, no dia da preparação das soluções.	67
Figura 45 – Evolução da percentagem de transmitância das soluções de compatibilidade das várias amostras: (a) A; (b) AB1; (c) AB2; (d) AB2-2; (e) AB3; (f) B.	68
Figura 46 – Comparação entre soluções estáveis (a) e soluções precipitadas (b).	70
Figura 47 –Tensão interfacial das soluções de compatibilidade, em função da salinidade.	71
Figura 48 - Tensão interfacial medida com crude, para as soluções aquosas das várias amostras.	72
Figura 49 – Variação da viscosidade para as amostras estudadas: (a) C; (b) C1; (c) C2; (d) C3.	74
Figura 50 – Representação da viscosidade em função da velocidade angular para os vários níveis de salinidade em estudo: (a) 0,3% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; (b) 0,5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; (c) 0,7% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .	75
Figura 51 – Representação da evolução da viscosidade com a concentração de ácido sulfúrico, medida a 100 rpm.	76
Figura 52 – Representação da transmitância em função da salinidade, no dia da preparação das soluções.	76
Figura 53 – Representação da transmitância em função da salinidade, cerca de um mês depois.	77
Figura 54 – Representação da transmitância em função da concentração de ácido sulfúrico, no dia da preparação das soluções.	77

Figura 55 – Representação da transmitância em função da concentração de ácido sulfúrico, cerca de um mês depois da preparação das soluções. ....	78
Figura 56 – Representação da curva de tensão interfacial para a amostra C. ....	79
Figura 57 - Aspecto comum de uma gota de crude no tensiómetro. ....	80
Figura 58 - Aspecto de uma gota de crude no tensiómetro com a amostra C1. ....	80
Figura 59 – Representação das curvas de tensão interfacial das soluções de compatibilidade preparadas. ....	81
Figura 60 – Estudo de solubilidade da amostra C. ....	82
Figura 61 – Estudo de solubilidade da amostra C3. ....	82
Figura 62 – Comparação dos tubos de 0,1% salinidade das amostras C-b (esquerda) e C3 (direita). ....	83
Figura 63 – Comparação dos tubos de 0,7% salinidade das amostras C-b (esquerda) e C3 (direita). ....	83
Figura 64 – Representação das curvas de tensão interfacial do tensoactivo original, com e sem o tensoactivo auxiliar (DF). ....	85
Figura 65 – Representação das curvas de tensão interfacial, sem tensoactivo auxiliar, em função da salinidade. ....	85
Figura 66 - Representação das curvas de tensão interfacial das soluções de compatibilidade, em função da salinidade. ....	86
Figura 67 – Viscosidade em função da velocidade angular, para as amostras em estudo: D (a); D1 (b); D2 (c); D3 (d). ....	87
Figura 68 – Representação da viscosidade em função da velocidade angular para os vários níveis de salinidade em estudo: (a) 0,3% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; (b) 0,5% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; (c) 0,7% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; (d) 0,9% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . ....	88
Figura 69 – Variação da viscosidade com a percentagem de <i>Free Oil</i> , medida a 100 rpm. ....	89
Figura 70 – Representação da variação da transmitância com salinidade, das soluções de compatibilidade. ....	89
Figura 71 – Variação da transmitância em função da concentração de FO. ....	90
Figura 72 – Estado das soluções preparadas para a amostra D. ....	91
Figura 73 – Estado das soluções preparadas para a amostra D1. ....	92
Figura 74 – Estado das soluções preparadas para a amostra D2. ....	92
Figura 75 – Estado das soluções preparadas para a amostra D3. ....	93
Figura 76 - Percentagem de transmitância em função da percentagem de FO, 5 dias depois da preparação das soluções. ....	99
Figura 77 - Percentagem de transmitância em função da percentagem de FO, 10 dias depois da preparação das soluções. ....	99
Figura 78 - Percentagem de transmitância em função da salinidade, 5 dias depois da preparação das soluções. ....	100
Figura 79 – Percentagem de transmitância em função da salinidade, 10 dias depois da preparação das soluções. ....	100

## V. Índice de tabelas

Tabela 1 – Critérios que regem a escolha do método de EOR a utilizar [10].	26
Tabela 2 - Constituição das misturas criadas, em percentagem.	57
Tabela 3 - Concentração de <i>Free oil</i> nas misturas de tensoactivo.	57
Tabela 4 - Concentrações relevantes nas amostras ácida e neutralizada.	59
Tabela 5 - Concentrações de sulfato nas várias misturas de C.	59
Tabela 6 - Concentrações de ácido sulfúrico pretendidas nas misturas.	59
Tabela 7 - Concentrações de sulfato nas várias amostras.	59
Tabela 8 - Massas de sulfato a adicionar para criar amostras com as diferentes concentrações.	60
Tabela 9 - Concentrações de ácido sulfúrico pretendidas nas misturas.	60
Tabela 10 – Composições das amostras utilizadas neste estudo.	62
Tabela 11 - Evolução do estado das soluções de compatibilidade ao longo do tempo, para os três níveis de salinidade, a 40°C.	68
Tabela 12 - Estado das soluções mantidas a 60°C.	69
Tabela 13 - Estado das soluções mantidas a 80°C.	70
Tabela 14 – Composição das amostras utilizadas.	73
Tabela 15 – Evolução do estado das soluções de compatibilidade a 40°C.	78
Tabela 16 – Evolução do estado das soluções de compatibilidade a 60°C.	78
Tabela 17 – Composição da amostra industrial D e das amostras derivadas.	84
Tabela 18 – Evolução do estado das soluções de compatibilidade armazenadas a 40°C.	90
Tabela 19 – Evolução do estado das soluções de compatibilidade armazenadas a 60°C.	91
Tabela 20 – Evolução do estado das soluções de compatibilidade armazenadas a 80°C.	91
Tabela 21 – Erro absoluto associado a cada equipamento utilizado para a avaliação quantitativa de soluções de tensoactivos.	98
Tabela 22 – Caracterização do crude utilizado para as medições de tensão interfacial.	98



## VI. Nomenclatura

CAC – Concentração de adsorção crítica

CEC – Concentração de electrólito crítica

CMC – Concentração micelar crítica

CMC2 – Concentração micelar crítica na presença de polímero

DF – Tensioactivo auxiliar

EOR - *Enhanced Oil Recovery* (recuperação melhorada de petróleo)

FO – *Free Oil* (hidrocarboneto insulfonado)

HPAM – Poliacrilamida parcialmente hidrolisada

IA – Índice de Acidez

IFT – Tensão interfacial (mN/m)

k – Permeabilidade ( $m^2$ )

$K_o$  – Permeabilidade relativa do crude

$K_w$  – Permeabilidade relativa da água

LAB – Alquilbenzeno linear

LAS – Alquilbenzeno linear sulfonado

m – Massa

MA – Matéria activa (%)

MM – Massa molar

$M_r$  – Razão de mobilidade

$N_{ca}$  – Número capilar

OIP – *oil in place* (volume de hidrocarbonetos no reservatório)

r – Raio da gota

$S_o$  – Saturação de crude

$S_{or}$  – Saturação residual de crude

$S_w$  – Saturação de água

$S_{wr}$  – Saturação residual de água

TS – Tensioactivo em estudo

v – velocidade superficial do fluido (m/s)

V - Volume

$\Theta$  – ângulo de contacto entre uma superfície e uma gota de líquido

$\mu$  – viscosidade dinâmica do fluido

$\lambda$  – mobilidade

$\Delta\rho$  – Diferença de densidades

$\Delta P$  – gradiente de pressão (Pa)

$\Delta x$  – espessura média do meio poroso (m)

$\omega$  – velocidade angular

# 1. Introdução

O mundo actual está dependente do fornecimento de energia. Todas as nossas tarefas diárias se baseiam em aparelhos que consomem energia. Seja o rádio que nos anima o dia, ou o carro que utilizamos para nos deslocarmos, ou o computador pessoal, do qual dependemos cada vez mais, ou a placa de vitrocerâmica onde cozinhamos as refeições, todos estes aparelhos dependem de diferentes formas de energia.

Devido ao aumento populacional que se verifica actualmente, prevê-se que até 2040, as necessidades energéticas mundiais aumentem 35% [1]. Apesar de se prever uma diminuição da utilização de petróleo em várias áreas de consumo, este manter-se-á como a fonte de energia de eleição para os transportes. O aumento populacional e o desenvolvimento das economias emergentes irá originar um aumento de veículos ligeiros, estimando-se que a frota mundial, deste tipo de veículos, passe de aproximadamente 800 milhões, em 2010, para 1,7 milhares de milhão, em 2040 [1]. Estes dados sugerem que a procura mundial de combustíveis para automóvel irá sofrer um aumento significativo, originando um maior consumo de petróleo neste segmento de actividade.

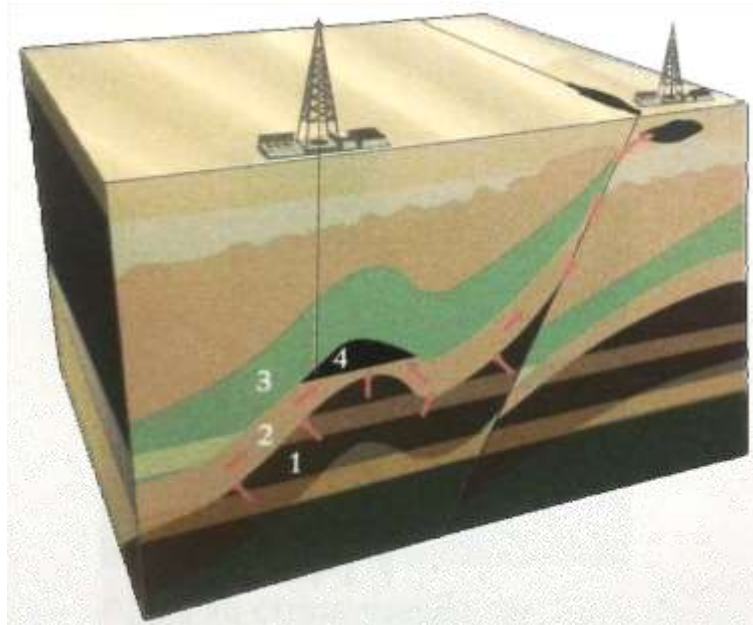
Foi previsto que em 2040, 65% do petróleo e condensados ainda estarão por explorar [1]. No entanto, esta previsão baseia-se na continuação do estudo dos métodos de extracção e do desenvolvimento de alternativas para se otimizar a recuperação de *oil in place* (OIP, volume de hidrocarbonetos no reservatório).

## 1.1. Extracção de petróleo

Para se estudar os diferentes métodos de extracção petrolífera é necessário conhecer primeiro as características de um reservatório. Nesta secção são referidas as várias fases de extracção petrolífera, alguns fenómenos importantes que ocorrem ao nível do reservatório e a relevância dos métodos de recuperação terciária.

### 1.1.1. Reservatório

Para ocorrer a formação de hidrocarbonetos é necessário que diversas condições sejam cumpridas. Uma rocha-mãe rica em matéria orgânica, sujeita a condições de temperatura e pressão adequadas podem dar origem à formação de hidrocarbonetos. Com a variação do tipo de matéria orgânica e das condições referidas originam-se diferentes tipos de hidrocarbonetos. A pressão e temperatura baixas ocorre a formação de petróleo pesado. Posteriormente ocorre a migração dos hidrocarbonetos para uma estrutura geológica que deverá possuir as condições necessárias para que seja possível o armazenamento destes compostos (rocha-reservatório). O reservatório forma-se quando, esta estrutura estiver limitada por uma rocha impermeável para ocorrer uma acumulação destes recursos. A Figura 1 representa os vários constituintes de um reservatório. Na rocha-reservatório existe o contacto entre uma fase aquosa, uma fase orgânica (crude) e uma fase gasosa (gás natural).



**Figura 1 – Esquema de um reservatório (1-Rocha-mãe; 2-Rocha-reservatório; 3-Rocha impermeável; 4-Hidrocarbonetos) [2].**

É importante conhecer algumas características do reservatório tais como a permeabilidade, a porosidade e a molhabilidade dos materiais constituintes.

A permeabilidade de um meio rochoso poroso mede a sua resistência à passagem de fluidos. *Darcy* é a unidade típica desta grandeza, sendo que 1D corresponde aproximadamente  $10^{-12} \text{m}^2$ . A permeabilidade é calculada a partir da Lei de Darcy, equação (1).

$$v = \frac{k \Delta P}{\mu \Delta x} \quad (1)$$

Onde  $v$  é a velocidade superficial do fluido expressa em m/s;  $k$  é a permeabilidade, em  $\text{m}^2$ ;  $\mu$  é a viscosidade dinâmica do fluido, em Pa.s;  $\Delta P$  é o gradiente de pressão, em Pa;  $\Delta x$  é a espessura média do meio poroso (m).

A porosidade de uma rocha corresponde à fracção de volume vazio sobre volume total. Existem, neste caso, dois tipos de porosidade, conectada e não conectada. Esta distinção é importante, dado que apenas os poros conectados poderão ser afectados, aquando da injeção de um líquido.

A porosidade e a permeabilidade estão associadas, contudo o facto de um meio ser poroso não implica necessariamente que seja permeável.

Molhabilidade é a capacidade de um líquido de manter contacto com uma superfície, na qual estão envolvidas forças intermoleculares. As forças adesivas entre o líquido e o sólido provocam o espalhamento da gota de líquido na superfície. As forças coesivas do líquido originam a formação de uma esfera para diminuir o contacto com o sólido. O parâmetro utilizado para a medição desta grandeza é o ângulo de contacto ( $\Theta$ ) entre a gota e a superfície e é determinado pelo equilíbrio das forças anteriormente referidas. Quanto maior o valor de  $\Theta$ , menor a molhabilidade da superfície.

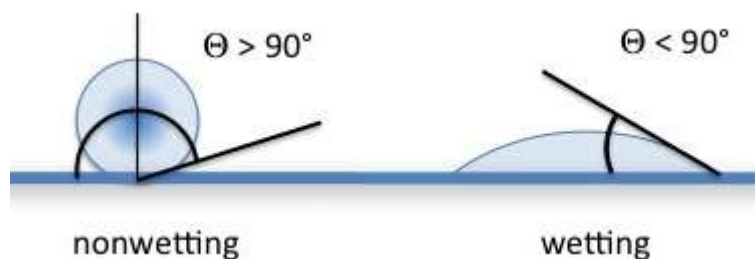


Figura 2 - Comparação do ângulo de contacto em situações de baixa (esquerda) e alta molhabilidade (direita) [3].

A temperatura no interior do reservatório é um parâmetro importante para a extracção de petróleo. Esta característica é especialmente relevante na utilização de extracção melhorada com produtos químicos.

O tipo de rocha do reservatório também é uma característica importante, dado que cada tipo de extracção é especialmente adequado a um tipo de rocha. A maioria dos reservatórios de petróleo é composta por rochas sedimentares, como arenito, carbonatos ou xisto argiloso.

### 1.1.2. Métodos de produção

Durante a recuperação primária o crude é drenado a partir dos poços por efeito do gradiente de pressões existente entre o fundo do poço e a superfície. Posteriormente ocorre uma diminuição do gradiente de pressões, o que implica a necessidade de utilização de uma fonte de energia externa. Pode recorrer-se, então, à utilização de bombas de extracção. Esta etapa termina quando a pressão do reservatório é demasiado baixa para se poder continuar a utilizar os métodos referidos, ou quando se estão a produzir quantidades excessivas de gás e água. A recuperação média do OIP da extracção primária é da ordem de 10 a 15% [4].

Os métodos de recuperação secundária consistem em injectar no reservatório um fluido de menor custo que o petróleo, usualmente utiliza-se água ou gás. Estes fluidos são injectados no poço injector (pressão máxima) e deslocam uma parte do petróleo para os poços produtores (pressão mínima), originando um gradiente de pressão entre os poços. Estes métodos permitem uma recuperação média do OIP de 25 a 30% [4].

A etapa de recuperação terciária é também conhecida como recuperação melhorada de petróleo, ou em inglês, *Enhanced Oil Recovery* (EOR). A extracção terciária divide-se em três tipos: injeção de químicos, injeção de gás, métodos térmicos. Esta etapa da extracção pode atingir uma recuperação média do OIP de 60%.

### 1.1.3. Fenómenos envolvidos

A recuperação de petróleo envolve diversos fenómenos que originaram progressivamente a criação de novos métodos de extracção. Estes fenómenos podem ser observados a diferentes níveis, como o meio poroso e o reservatório.

### 1.1.3.1. No meio poroso

Quando o fluido de arrastamento é água, podem definir-se as permeabilidades relativas para a água,  $K_w$ , e para o crude,  $K_o$ , que consistem no coeficiente entre as permeabilidades efectivas e a permeabilidade do meio,  $k$ . As permeabilidades efectivas podem calcular-se através da aplicação da lei de Darcy, equação (1), a cada um dos fluidos. As permeabilidades variam com a saturação de crude no meio,  $S_o$ , como se pode observar na Figura 3.

Inicialmente o valor da saturação de crude corresponde a  $1-S_{wr}$ , ou seja, existem apenas vestígios de água no crude. Neste ponto, a permeabilidade relativa do crude é máxima e  $K_w$  é zero.

Ao injectar água, reduz-se a saturação de crude e aumenta-se a permeabilidade relativa da água, que começa a arrastar o crude originando um fluxo bifásico. Continua-se este processo até se atingir a saturação de crude residual,  $S_{or}$ . Este valor representa o limite de máximo de crude que se pode extrair através da utilização de um processo de injeção de água. Quando se atinge a saturação residual, o crude encontra-se na forma de gotas retidas pelas forças capilares, ou seja  $K_o$  é zero. Nestas condições são necessários métodos de EOR para continuar a remoção de crude.

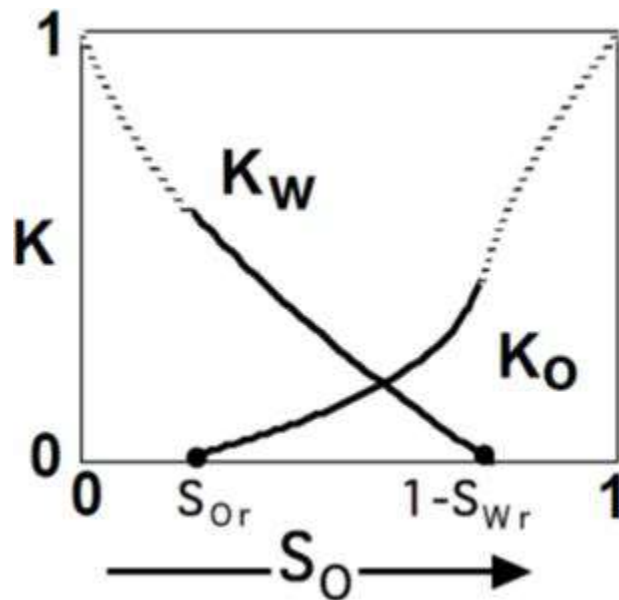


Figura 3 -Permeabilidades relativas em função da saturação de crude [4].

### 1.1.3.2. No reservatório

Um dos padrões típicos de injeção no reservatório é conhecida como five spot e consiste em ter um poço de injeção rodeado por quatro poços produtores, tal como se observa na Figura 4.

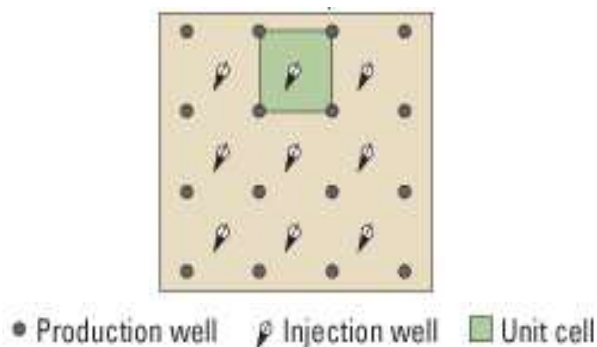


Figura 4 – Representação da distribuição *five spot* [5].

A ocorrência do fenómeno de *fingering* é frequente e resulta da diferença de viscosidade entre o fluido injectado e o petróleo presente no reservatório. Como a viscosidade do fluido é inferior à do petróleo, a sua injeção provoca a formação de caminhos preferenciais originando um varrimento parcial do mesmo. A Figura 5 representa este fenómeno, tendo em conta a distribuição *five spot*, onde o fluido injectado é representado em cinzento.

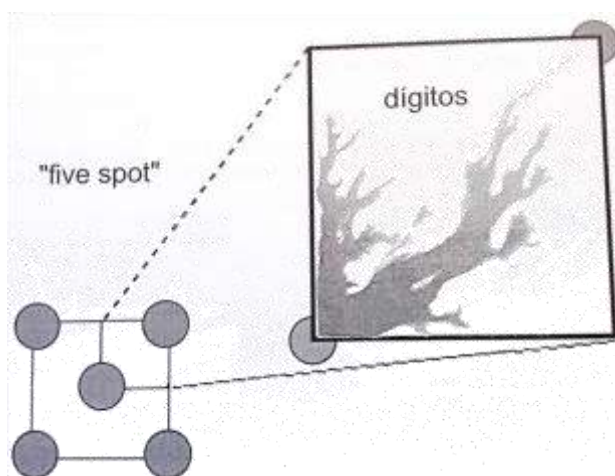


Figura 5 - Ocorrência de *fingering* [4].

#### 1.1.4. Recuperação Melhorada de Petróleo

A recuperação melhorada de petróleo, ou EOR, pode ser de vários tipos: térmica, injeção de gás, química e outros tipos, tal como se pode observar na Figura 6.

Os métodos térmicos têm como princípio um aumento da temperatura no interior do poço que origina uma diminuição de viscosidade do crude, o que facilita o seu escoamento no interior do reservatório. Este aumento de temperatura pode provir de uma injeção de água quente ou de vapor no poço, ou então de combustão in situ.

A injeção de gás utiliza gás natural, azoto ou dióxido de carbono que expandem no reservatório e empurram o crude através dos poços produtores, ou outros gases que se dissolvem no petróleo para diminuir a sua viscosidade e aumentar o caudal.

A EOR química envolve a utilização de soluções de polímeros, com ou sem tensoactivos, e é o foco central deste trabalho pelo que será descrita com maior detalhe posteriormente.

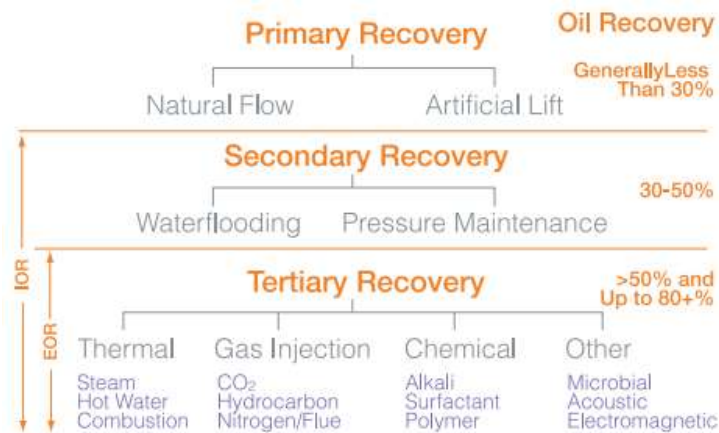


Figura 6 – Fases e tipos de extração petrolífera [6].

O desenvolvimento da recuperação melhorada teve início nos anos 30 [7], no entanto, a expansão de utilização da recuperação terciária iniciou-se nos primeiros anos da década de 80, tal como se pode observar na Figura 7. Este acontecimento pode dever-se à conjugação de dois factores, o sucesso dos projectos implementados e a diminuição da produção mundial de petróleo que teve início em 1980 (Figura 8).

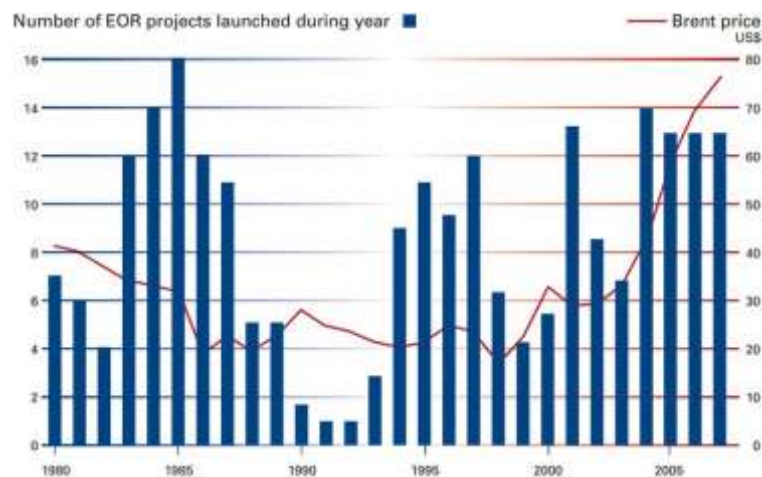


Figura 7 – Comparação entre o número de projectos de EOR lançados e o preço do petróleo [8].

A aposta em projectos EOR não tem tido uma evolução estável. No entanto, através da análise dos gráficos da Figura 7 e da Figura 8, é possível observar que a variação do preço ou da produção de petróleo tem um efeito positivo na criação de novos projectos nos anos seguintes.



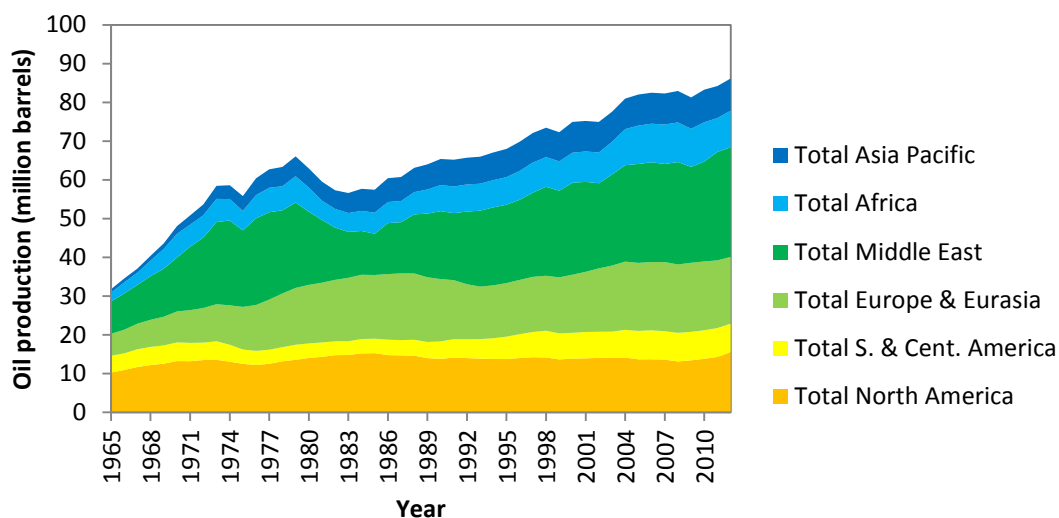


Figura 8 – Evolução da produção de petróleo por zonas, em milhões de barris [9].

Esta dependência está directamente relacionada com os custos de produção destes métodos, pois são bastante superiores aos custos da exploração primária e secundária, tal como se pode observar na Figura 9.

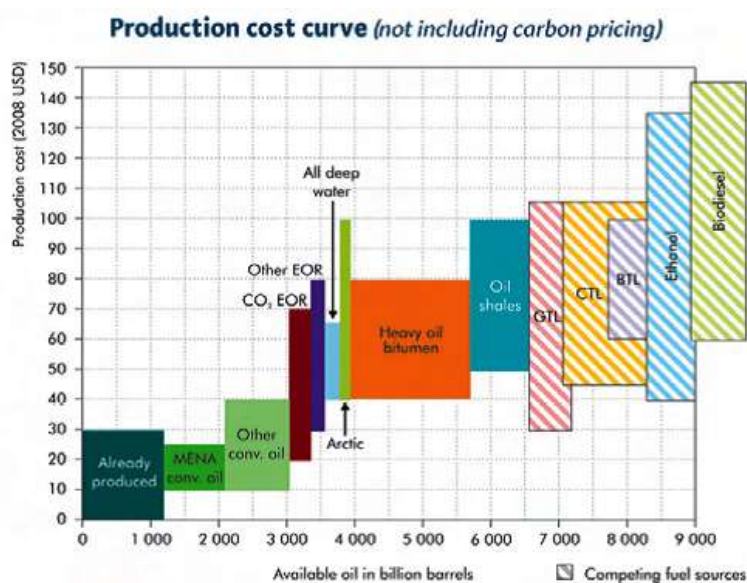


Figura 9 – Comparação dos custos e da disponibilidade das várias fontes de combustíveis [6].

Na figura anterior também é possível notar que o método de injeção de dióxido de carbono tem um custo inferior ao da generalidade dos outros métodos. No entanto, a escolha do processo de EOR a utilizar responde a outros critérios além do custo de produção, como se pode observar na Tabela 1.

Tabela 1 – Critérios que regem a escolha do método de EOR a utilizar [10].

Method	Density (kg/cubic m)	Remaining recoverable reserves (% of initial recoverable reserves)	Rock Type	Depth (m)	Permeability (mD)	Temperature (°C)	Expected extra OIIF (%)
Nitrogen injection	>850	>40	Carbon	>2,000	190	-	n/a
Hydrocarbon injection	>904	>30	Carbon	>1,350	-	-	20 - 40
CO <sub>2</sub> injection	>904	>20	Carbon	>700	-	-	5 - 25
Polymer injection	>966	>70	Sand	<3,000	>10	<95	5 - 30
Surfactant injection	>946	>35	Sand	<3,000	>10	<95	5 - 30
Thermal/combustion under rapid oxidation	>1,000	>50	Sand	>50	>50	>40	n/a
Thermal/steam injection	>1,014	>40	Sand	<1,500	>200	-	10 - 60

De entre os critérios referidos na tabela anterior destacam-se a viscosidade do petróleo, a profundidade do reservatório e o tipo de rocha do mesmo. A última coluna representa o intervalo do aumento percentual de recuperação esperado para cada método.

A Figura 10 mostra graficamente as zonas de aplicabilidade de vários métodos, tendo em conta a viscosidade do crude e a profundidade do reservatório. Pode observar-se que os métodos químicos, a azul claro e roxo, têm das maiores áreas de aplicabilidade.

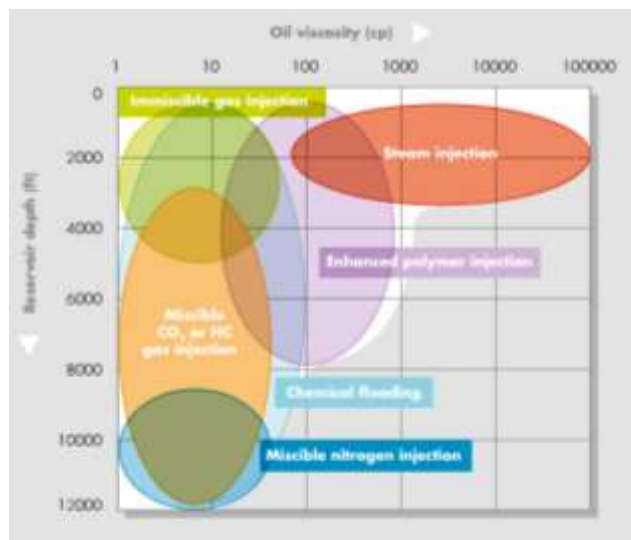


Figura 10 – Comparação da aplicabilidade dos métodos de EOR, considerando a viscosidade do petróleo e a profundidade do reservatório [7].

Apesar da versatilidade dos métodos químicos de EOR, a Figura 11 mostra que o número de projectos implementados mundialmente é inferior a 5. No entanto, a produção de crude através destes métodos é comparável à de injeção de CO<sub>2</sub> ou de hidrocarbonetos gasosos.

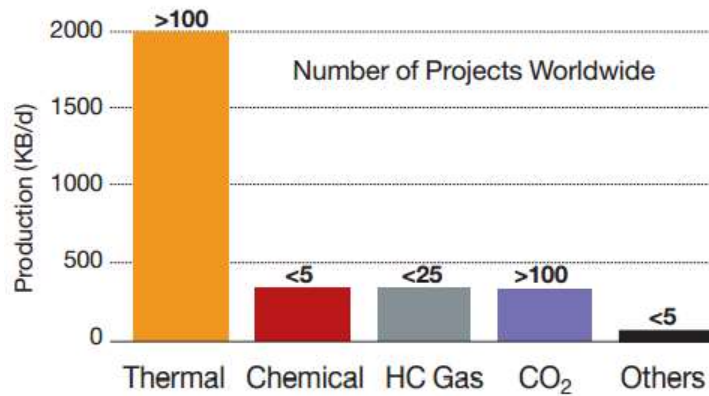


Figura 11 – Produção de crude através de EOR e número de projectos implementados de cada tipo, em 2010 [6].

O reduzido número de projectos de EOR química implementados pode ser justificado com o incremento de custos provocado pelos mesmos no preço do petróleo, observável na Figura 12. Os métodos que apenas usam polímero não diferem muito dos métodos não químicos, contudo a utilização de surfactantes (ou tensoactivos) provoca um aumento significativo do preço do petróleo.

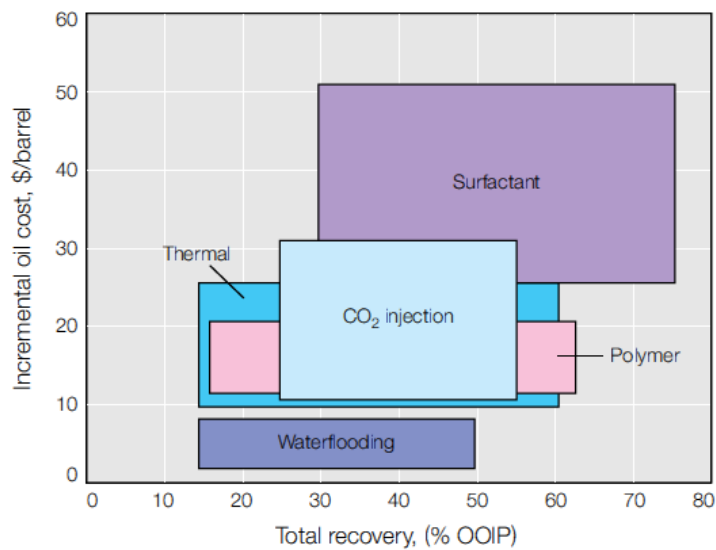


Figura 12 – Incremento dos custos do petróleo em função da percentagem de recuperação do OIP [11].

## 1.2. EOR química

A EOR Química é constituída por diversos métodos que envolvem a utilização de soluções de tensoactivos (S), soluções de polímero (P) e soluções alcalinas (A), podendo ocorrer diversas conjugações das anteriores. A figura seguinte representa o processo de recuperação ASP, ou seja, o processo que utiliza uma combinação das 3 soluções.

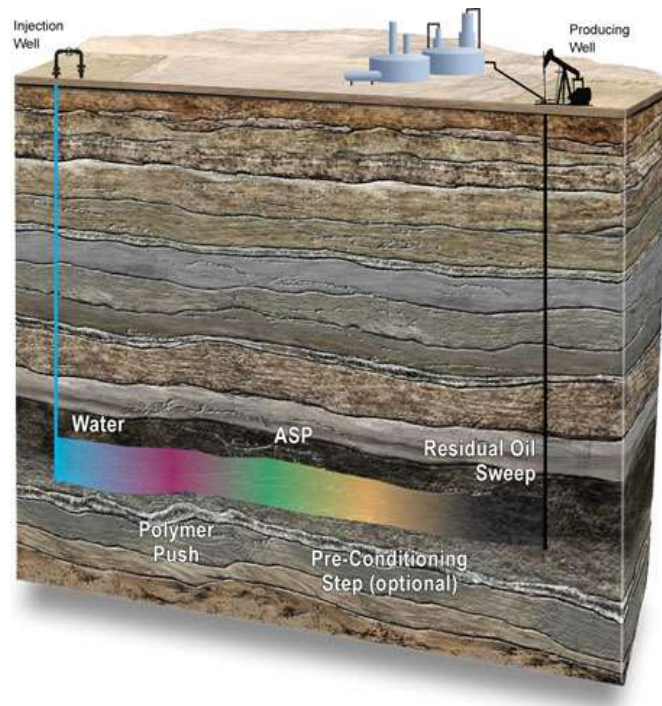


Figura 13 – Processo de recuperação melhorada ASP [12].

Aquando da utilização destes métodos o reservatório já passou pelas duas fases de extracção anteriores e apresenta a concentração de crude residual. A zona amarela, conhecida por *Oil-water bank* é constituída por um fluido bifásico de água e crude, tem uma concentração superior à concentração residual porque a solução ASP (zona verde) está a empurrar o crude mobilizado que coalesce com o crude preso nos poros. A zona fronteira entre estas duas zonas é onde ocorre o contacto entre o crude imobilizado nos poros e a solução com tensoactivo, que provoca uma diminuição da tensão interfacial que promove a libertação das gotas de crude. A zona cor-de-rosa representa a solução de polímero que é injectada e tem como funções empurrar as soluções previamente injectadas e diminuir a degradação da solução de tensoactivo. Esta solução apresenta uma viscosidade superior o que diminui a formação de *fingering*. No final, injecta-se água para empurrar todas as soluções no reservatório, no entanto para diminuir a ocorrência de *fingering* é necessário que a velocidade de escoamento seja muito baixa, devido à diferença de viscosidades.

### 1.2.1. Componentes

Tal como referido existem 3 tipos de compostos químicos que podem ser usados: tensoactivos, polímeros e soluções alcalinas. Esta secção foca-se nos componentes utilizados no decorrer deste trabalho e não na generalidade de compostos que podem ser utilizados para EOR.

### 1.2.1.1. Tensioactivos

Os tensioactivos originam a redução da tensão interfacial entre a solução aquosa injectada e o petróleo contido no interior dos poros da rocha. Por vezes, recorre-se à utilização de um tensioactivo auxiliar para aumentar o efeito pretendido. Neste trabalho foi utilizado o tensioactivo aniónico *Alkyldiphenyloxide Disulfonate* (DOWFAX 8390).

Os tensioactivos são o objecto de estudo deste trabalho por isso informação mais detalhada sobre estes compostos será apresentada em 1.3 *Tensioactivos*.

### 1.2.1.2. Polímero

Os polímeros permitem melhorar a mobilidade da solução injectada, ou seja, reduzem o escoamento por caminhos preferenciais, e aumentam o rendimento da extracção, tal como se pode observar na Figura 14.

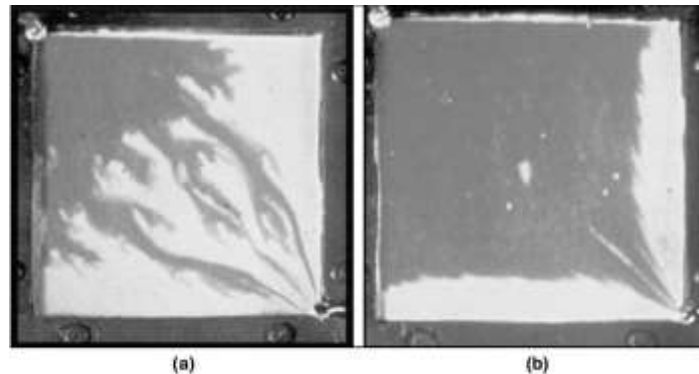


Figura 14 – Representação do aumento da eficiência de varrimento devido à utilização de uma solução de polímero (b), comparada com a utilização de água (a) [13].

Para este trabalho utilizou-se poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM). A poliacrilamida adsorve fortemente em superfícies minerais, por isso, para reduzir a adsorção o polímero é parcialmente hidrolisado através da reacção com uma base como hidróxido de potássio ou de sódio [13]. Este processo converte alguns dos grupos amida (CONH<sub>2</sub>) em grupos carboxilo (COO<sup>-</sup>), como se pode observar na figura seguinte.

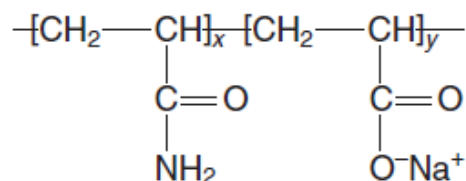


Figura 15 – Representação da estrutura de HPAM, incluindo os grupos amida e os grupos carboxilos (hidrolisados) [13].

Ao hidrolisar a poliacrilamida inserem-se cargas negativas ao longo das cadeias de polímero que têm um efeito nas propriedades reológicas das suas soluções. A salinidades reduzidas as cargas negativas do polímero repelem-se mutuamente originando um alongamento das cadeias e um aumento da viscosidade. Com o aumento de salinidade por adição de um electrólito, ocorre uma diminuição das forças repulsivas que tem como consequência a diminuição da viscosidade.

Quando a fracção hidrolisada (fracção molar de grupos amida convertidos) é elevada a adsorção na rocha é reduzida e a viscosidade aumenta mas a estabilidade química diminui devido à existência de menos grupos amida. O efeito inverso também se verifica. No entanto, quando a hidrólise é superior a 40% as cadeias poliméricas estão muito comprimidas e distorcidas e a viscosidade diminui. Nesta situação, e aquando da utilização de uma água dura, pode ocorrer floculação.

Como um processo de EOR é demorado, a estabilidade do polímero é muito importante, sendo normalmente requerido que passados três meses a hidrólise seja inferior a 40%. Contudo, a hidrólise da poliácridamida é muito rápida em condições tanto básicas como ácidas. Quando a temperatura é elevada, a hidrólise é rápida mesmo numa solução neutra. De uma forma resumida, a HPAM não tolera altas temperaturas ou salinidades.

### **1.2.1.3. Solução alcalina**

A injeção de uma solução alcalina permite diminuir a retenção do tensoactivo na rocha. Outra vantagem da utilização destas soluções é o melhoramento da eficiência do varrimento. No decorrer deste trabalho utilizou-se uma solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

## **1.2.2. Parâmetros importantes**

Os parâmetros referidos em seguida são de extrema importância aquando da utilização de métodos de EOR química.

### **1.2.2.1. Controlo de mobilidade**

O controlo de mobilidade é um dos conceitos mais importantes em processos de EOR. A mobilidade ( $\lambda$ ) é definida pela equação (2), onde  $k_j$  representa a permeabilidade relativa do fluido  $j$ , e  $\mu_j$  a viscosidade do mesmo fluido, que permite calcular a mobilidade relativa de cada fluido no reservatório.

$$\lambda_{rj} = \frac{k_{rj}}{\mu_j} \quad (2)$$

O controlo de mobilidade consiste em garantir que a mobilidade do fluido a montante seja menor que a mobilidade do fluido a jusante. Pode definir-se assim, a razão de mobilidade como o quociente entre a mobilidade a montante (representado por  $u$ ) e a mobilidade a jusante (representado por  $d$ ).

$$M_r = \frac{\sum(\lambda_{rj})_u}{\sum(\lambda_{rj})_d} \quad (3)$$

Para garantir que a ocorrência de *fingering* é minimizada e que se obtém a eficiência de deslocamento máxima, a razão de mobilidade deve ser igual ou menor que 1.

### 1.2.2.2. Número capilar

O número capilar,  $N_{ca}$ , representa a relação entre as forças viscosas e capilares e está representado na equação (4).

$$N_{ca} = \frac{\mu v}{\gamma} \quad (4)$$

Em que  $\mu$  indica a viscosidade do crude, sendo  $v$  a velocidade intersticial e  $\gamma$  a tensão interfacial petróleo-água.

As forças capilares que retêm o crude nos poros devem ser superadas para se conseguir mobilizar o crude residual. Isto implica que um aumento da viscosidade do fluido injectado e o aumento da velocidade de injeção favorecem a mobilização do crude, bem como a diminuição da tensão interfacial do sistema.

O número capilar está relacionado com a percentagem de recuperação do crude residual. Após a extracção secundária o  $N_c$  é da ordem de  $10^{-6}$  [4], estando todo o crude residual por recuperar. Ao aplicar as soluções referidas é possível atingir um número capilar da ordem de  $10^{-3}$ , sendo teoricamente possível uma recuperação completa do crude residual [4].

### 1.2.2.3. Tensão interfacial

A tensão interfacial (IFT) é caracterizada pela interacção de duas fases em contacto, que provoca um gradiente de forças na interface e uma acumulação de energia livre no sistema. A tensão interfacial pode ser definida como a energia livre de Gibbs por unidade de área, e é usualmente expressa como uma força por comprimento, sendo as unidades habituais mN/m.

A utilização de tensoactivos em EOR deve-se à capacidade destes compostos de diminuírem a tensão interfacial, facilitando a libertação do crude dos poros da rocha reservatório. A tensão interfacial aquando da utilização de tensoactivos pode atingir valores na ordem de  $10^{-4}$  mN/m [14]. Quando a tensão interfacial tem um valor inferior a  $10^{-2}$  mN/m encontra-se na gama de tensões ultra-baixas.

Para a execução deste trabalho escolheu-se um tensiómetro de gota giratória, de entre os diversos métodos existentes para a medição desta grandeza. Este equipamento é composto por um tubo capilar horizontal que se encontra preenchido pela solução aquosa, onde se injecta uma gota de crude. O capilar é então sujeito a um movimento de rotação (entre 2000rpm e 6000rpm) que origina a deformação da gota, tornando-a mais longa. A gota de crude migra para o centro do capilar devido à diferença de densidades e à força centrífuga aplicada o que permite a medição da tensão interfacial.

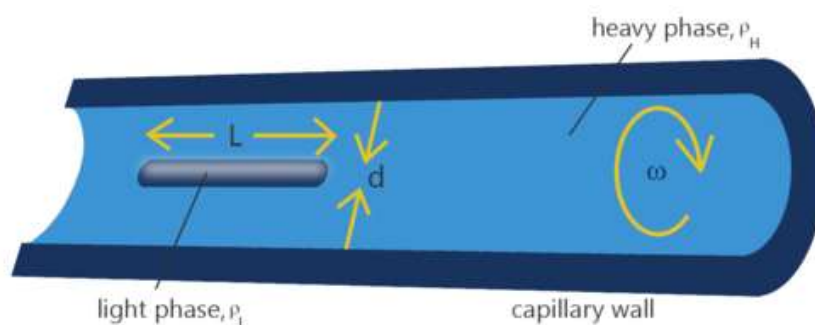


Figura 16 – Representação da gota no interior do capilar do tensiómetro [15].

Quando o diâmetro da gota se apresenta constante mede-se o valor da tensão interfacial. Esta medição é possibilitada pela existência de uma relação entre o diâmetro da gota e a IFT, apresentada na equação (5).

$$IFT = \frac{r^3 \Delta \rho \omega^2}{4} \quad (5)$$

onde  $r$  é o raio da gota,  $\Delta \rho$  é a diferença de densidades das duas fases e  $\omega$  a velocidade angular.

Para a medição poder ser validada é necessário que respeite dois critérios: a gota deve estar em equilíbrio para se poder aproximar a um corpo rígido em rotação; o diâmetro da gota deve ser inferior a 4 vezes o respectivo comprimento. Existem além destes critérios outros factores que podem ser fontes de erro, que se descrevem seguidamente. A gota deve ter um diâmetro muito inferior ao do capilar para se poder desprezar o efeito da parede. As condições operatórias devem ser constantes, dado que o aumento de pressão provoca a diminuição da tensão e a variação da temperatura origina a variação das densidades podendo conduzir a valores de IFT diferentes do esperado. Outro factor relevante é associado ao erro de paralaxe, dado que o medição do diâmetro é efectuada com base no intervalo que é definido pelo utilizador ao sobrepor dois segmentos de recta aos limites da gota. Quando se está a medir diâmetros pequenos, estes erros são especialmente importantes porque uma pequena alteração do diâmetro da gota provoca uma variação muito significativa do valor de tensão interfacial.

#### **1.2.2.4. Viscosidade**

A viscosidade é uma propriedade que influencia fortemente a eficiência dos processos químicos de EOR. Esta propriedade pode variar com diversos factores tais como a salinidade da solução, a temperatura e a presença de oxigénio.

A viscosidade de soluções de HPAM pode ser afectada directamente por variações da temperatura, da salinidade ou do pH, ou então através da estabilidade da solução.

##### *Efeitos na viscosidade [13]*

A viscosidade das soluções de polímero diminui significativamente com o aumento da temperatura. No caso do HPAM, a temperaturas inferiores a 35°C a viscosidade não é muito sensível ao aumento de temperatura, no entanto, a temperaturas superiores a viscosidade diminui muito significativamente com o aumento da temperatura.

Tal como já foi referido, um aumento da salinidade provoca uma diminuição da viscosidade. Quando o polímero utilizado (HPAM) está na presença de um sal monovalente como o NaCl, a viscosidade diminui porque o sal neutraliza as cargas presentes nas cadeias do mesmo. Na presença de sais divalentes o efeito depende da fracção hidrolisada. Se esta fracção for baixa a viscosidade aumenta, pelo contrário se a fracção for alta a viscosidade diminui bruscamente até à ocorrência de precipitação.

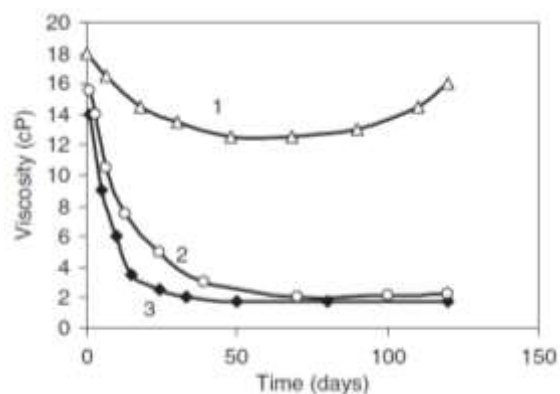


Também o pH pode afectar a viscosidade de uma solução de polímero. O aumento do pH provoca um aumento na viscosidade da solução contudo, um aumento excessivo do mesmo provoca uma diminuição da viscosidade devido ao efeito da salinidade.

#### *Estabilidade do polímero [13]*

Uma vez que os processos de recuperação melhorada têm durações de alguns meses a estabilidade da solução de polímero deve ser analisada cuidadosamente, porque a sua degradação implica perdas de eficiência muito elevadas. Esta característica depende essencialmente do conteúdo de oxigénio na solução e da temperatura.

A presença de oxigénio na solução, a baixas temperaturas, não afecta a estabilidade do polímero. Com o aumento da temperatura, a presença de oxigénio provoca a diminuição da viscosidade do polímero devido à quebra das moléculas de polímero. No entanto, mesmo a temperaturas elevadas, se o nível de oxigénio for baixo, cerca de 1ppb, o polímero é estável e pode até sofrer um ligeiro aumento da viscosidade, como se pode observar na Figura 17.



**Figura 17 – Efeito do oxigénio na estabilidade do polímero, a 90°C: 1. níveis baixos de oxigénio; 2. ar; 3. Oxigénio [13].**

Como já foi referido, o HPAM é uma poliácridamida parcialmente hidrolisada. O aumento da fracção hidrolisada implica um decréscimo da estabilidade química do polímero. Esta fracção aumenta com o aumento da temperatura da solução, devido ao favorecimento da reacção de hidrólise. No entanto, para minimizar este efeito no caso de reservatórios com temperaturas elevadas, deve injectar-se a solução de polímero a uma temperatura inferior à do reservatório de forma a ter-se um aquecimento gradual da mesma, o que origina menor destabilização do polímero, menor perda de viscosidade e diminui a probabilidade de precipitação do mesmo.

Outro factor que diminui a estabilidade da solução é a presença de iões divalentes como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Os grupos carboxilo do polímero interagem fortemente com os catiões, o que origina uma perda de viscosidade podendo ocorrer a formação de precipitados. Quanto maior for a fracção hidrolisada menor a concentração de  $\text{CaCl}_2$  necessária para originar precipitação. Ou seja, em reservatórios de baixa dureza, mesmo com temperaturas elevadas, pode não ocorrer precipitação. No entanto, num reservatório em que se combinam os efeitos da temperatura e dureza a precipitação é quase certa.

Todos estes factores indiciam que é necessário fazer uma análise cuidadosa das condições de forma a evitar a ocorrência de precipitação e obter a taxa de recuperação desejada.

## 1.3. Tensioactivos

### 1.3.1. Definição

Os tensioactivos, também denominados surfactantes, são moléculas anfifílicas, isto é, são constituídas por um grupo polar, hidrofílico, e um grupo apolar, lipofílico. Esta característica permite que os tensioactivos interajam com a interface de duas fases de polaridades diferentes reduzindo a tensão interfacial do sistema. O grupo lipofílico é habitualmente constituído por uma cadeia carbonada, que pode diferir em número de carbonos, insaturações ou ramificações. No entanto, a distinção de tensioactivos é feita com base no grupo hidrofílico. Os tensioactivos podem dividir-se em dois grupos: iónicos e não iónicos. Dentro dos tensioactivos iónicos existem 3 tipos, aniónicos, catiónicos e anfotéricos (possuem um grupo aniónico e outro catiónico), como se pode observar na Figura 18.

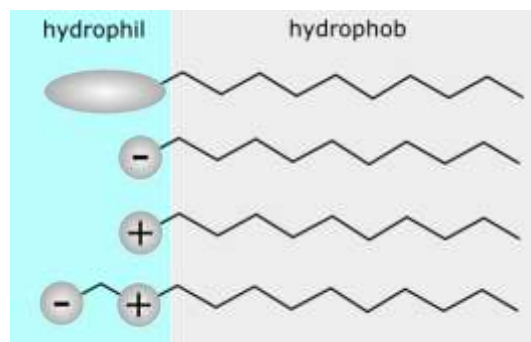


Figura 18 – Tipos de tensioactivos: não iónicos, aniónicos, catiónicos e anfotéricos [16].

Os tensioactivos têm utilizações muito variadas podendo ser utilizados, por exemplo, nas indústrias têxtil, cosmética, farmacêutica, mineira e alimentar. No entanto, a sua maior aplicação é na fabricação de detergentes e produtos de limpeza.

Os tensioactivos aniónicos são os mais utilizados, são solúveis em água fria, quimicamente estáveis e têm um poder espumante elevado. Contudo, são também caracterizados por terem uma compatibilidade reduzida com outros tipos de tensioactivos, por terem tendência para precipitar em águas duras e para se hidrolisar em meios ácidos. Dentro deste tipo de tensioactivos encontram-se várias famílias, que diferem no grupo funcional presente na parte hidrofílica, podendo ser sulfato, sulfonato, fosfato ou carboxilato. Na realização deste trabalho utilizaram-se tensioactivos da família dos sulfonatos: alquilbenzeno linear sulfonado (LAS).

### 1.3.2. Propriedades

Os tensioactivos têm propriedades muito características que influenciam a sua utilização.

### 1.3.2.1. Concentração Micelar Crítica

Uma característica importante dos tensoactivos é a sua concentração micelar crítica (CMC). Como os tensoactivos são compostos anfifílicos, numa solução aquosa diluída, distribuem-se na interface, ficando o grupo hidrófilo orientado para o meio aquoso, como se pode observar à esquerda na Figura 19. As cadeias hidrofóbicas ficam dispostas na superfície da solução aquosa. Esta orientação das moléculas de tensoactivo, ou monómeros, dá origem à diminuição da tensão interfacial porque provoca uma diminuição da energia livre do sistema.

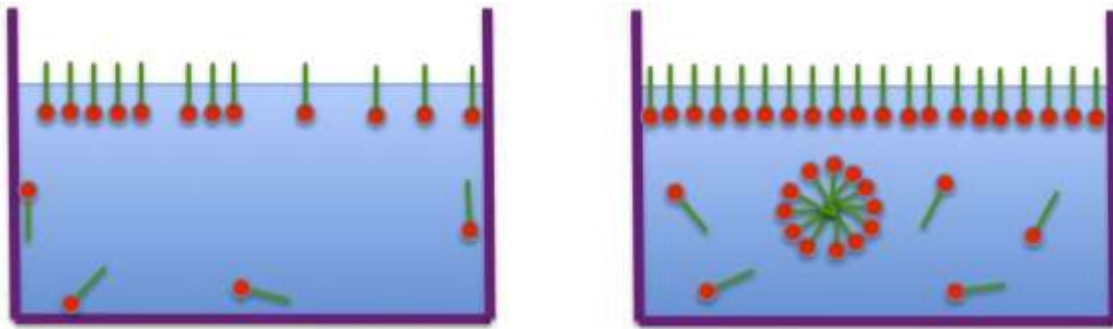


Figura 19 – Distribuição das moléculas de surfactante em soluções com concentração inferior à CMC (esquerda) e com concentração superior (direita) [17].

Ao aumentar a concentração de tensoactivo na solução, as moléculas continuam a orientar-se na interface até à sua saturação. Quando se ultrapassa a CMC os monómeros em solução que não se encontram na interface reorganizam-se de formando micelas, que corresponde à conformação de menor energia, em que protegem a sua parte hidrófoba, ver Figura 19 (esquerda). Como os moléculas de tensoactivo estão a formar micelas no seio da solução, não existe alteração da tensão interfacial.

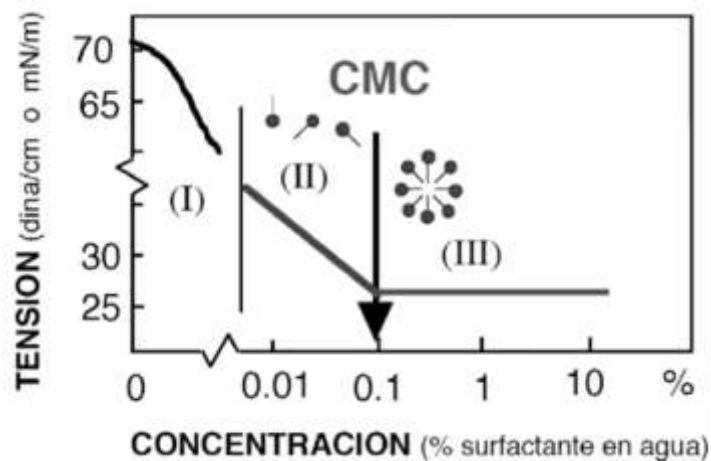


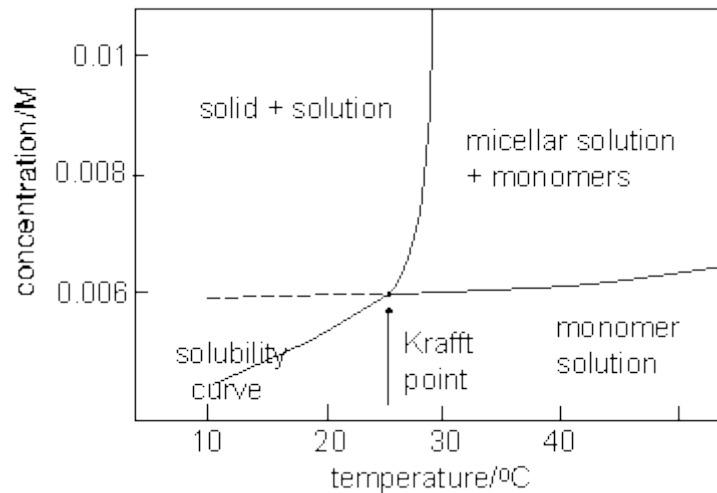
Figura 20 – Influência do aumento da concentração de surfactante na tensão interfacial, adaptado de [18].

Analisando a Figura 20, podem observar-se as fases referidas: a fase I corresponde a soluções muito diluídas em que apenas alguns monómeros estão dispostos na interface; na fase II ocorre a saturação da interface; e na fase III ocorre a formação de micelas.

Como as soluções em uso são aquosas as micelas orientam os grupos hidrófobos para o centro da micela, denominada por micela directa. Se pelo contrário o tensoactivo estivesse dissolvido numa fase orgânica, os grupos hidrófobos orientar-se-iam para o exterior da micela originando uma micela inversa.

### 1.3.2.2. Temperatura de Kraft

A temperatura influencia a solubilidade dos tensoactivos iónicos. Ao aumentar a temperatura observa-se inicialmente um aumento lento da solubilidade. A partir da temperatura de Kraft observa-se um aumento repentino da solubilidade, tal como se pode observar na Figura 21.



**Figura 21 – Variação da solubilidade com a temperatura para um tensoactivo aniónico. A curva horizontal corresponde à evolução da CMC com a temperatura [19].**

A temperatura de kraft é a temperatura à qual a solubilização do tensoactivo deixa de ser monomolecular e passa a ser micelar, correspondendo ao ponto onde a concentração de tensoactivo atinge a CMC.

Na Figura 21, são observáveis 3 zonas distintas. Na zona à esquerda da curva de solubilidade, ocorre a formação de precipitado porque a concentração de tensoactivo é superior à sua solubilidade a essa temperatura. A zona à direita da curva de solubilidade e abaixo da curva de CMC corresponde a uma solução em que o tensoactivo está na forma de monómeros porque a concentração é inferior à CMC. Por último, a zona entre as duas curvas corresponde a uma solução micelar.

### 1.3.3. Produção

De uma forma simplificada o processo da produção de LAS é representado na Figura 22.

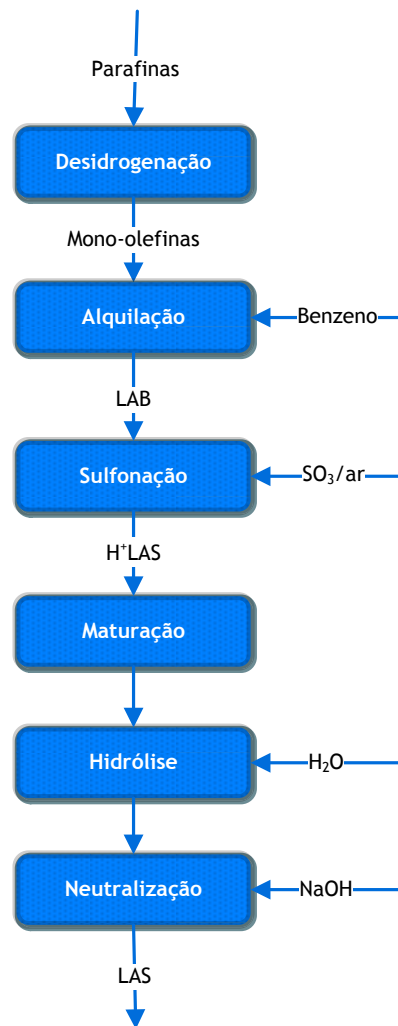


Figura 22 – Processo de produção de alquilbenzeno linear sulfonado (LAS).

É importante conhecer o processo de produção do tensoactivo de trabalho para se conseguir perceber a composição das misturas de tensoactivo que foram utilizadas neste trabalho.

#### 1.3.3.1. Desidrogenação

A matéria-prima deste processo é o queroseno, que passa por várias etapas de purificação até à obtenção das parafinas desejadas que são depois submetidas a uma desidrogenação.

Nesta etapa ocorre a formação de mono-olefinas e também a formação de di-olefinas como produto secundário.

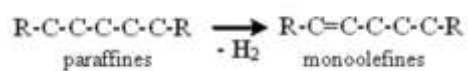


Figura 23 – Desidrogenação de parafinas.

É possível reverter a formação das di-olefinas efectuando uma hidrogenação das mesmas.

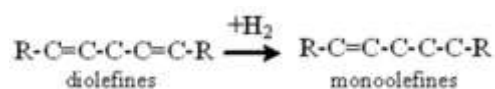


Figura 24 – Hidrogenação de diolefinas.

No final desta etapa tem-se uma mistura de mono-olefinas que são posteriormente alquiladas.

### 1.3.3.2. Alquilação

Neste passo pretende-se formar um alquilbenzeno linear (LAB) através de um passo de reacção em que se adiciona benzeno às mono-olefinas que provêm da desidrogenação.

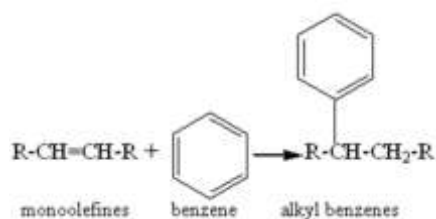


Figura 25 – Alquilação de mono-olefinas.

### 1.3.3.3. Sulfonação

O LAB formado reage com  $\text{SO}_3$  originando LAS na forma ácida, representado por HLAS. Esta etapa requer medidas de segurança adicionais associadas à utilização de  $\text{SO}_3$  gasoso.

Sabe-se que ocorre a formação de ácido piro-sulfónico devido aos produtos secundários que se formam, apesar deste composto nunca ter sido isolado. Um dos mecanismos propostos para a sua formação é apresentado na Figura 26.

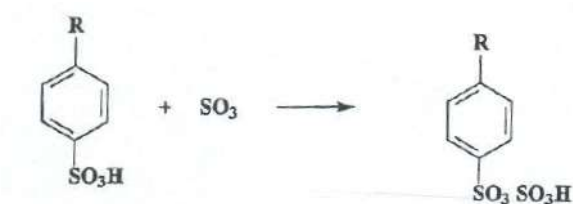


Figura 26 – Sulfonação de HLAS, na qual se forma ácido piro-sulfónico [20].

Os produtos que se formam devido à presença de ácido sulfónico estão representados na Figura 27, sendo estes anidridos e sulfonas.

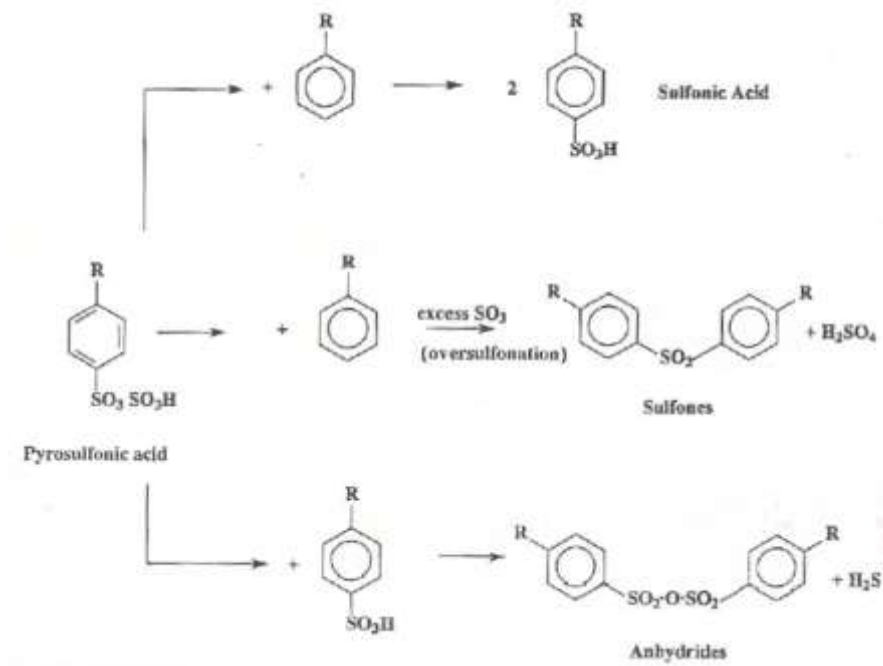


Figura 27 – Produtos formados a partir do ácido piro-sulfônico [20].

O efluente do reactor segue então para uma etapa de maturação.

### 1.3.3.4. Maturação

Nesta etapa os produtos secundários formados e o LAB restante reagem, formando HLAS como se pode observar nas figuras seguintes. Esta etapa tem normalmente a duração aproximada de 1 hora.

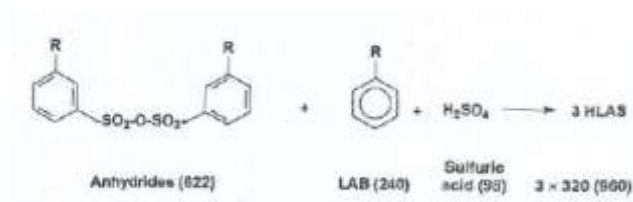


Figura 28 – Consumo de anidrido para a formação de HLAS [20].

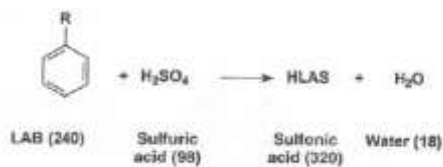


Figura 29 – Sulfonação de LAB com ácido sulfúrico [20].

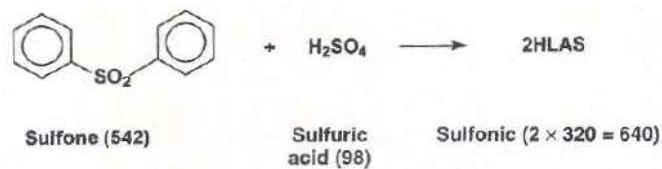


Figura 30 – Formação de HLAS a partir de sulfona [20].

### 1.3.3.5. Hidrólise

A etapa de hidrólise é realizada com quantidades de água pequenas, para minimizar a presença de água no produto final.

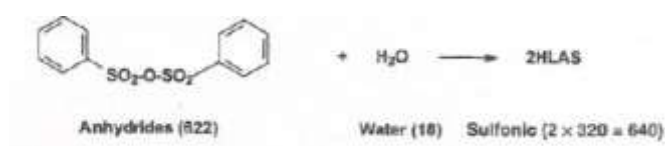


Figura 31 – Hidrólise de anidrido [20].

### 1.3.3.6. Neutralização

A última etapa do processo é a neutralização do ácido sulfónico HLAS, com NaOH, formando o produto final, alquilbenzeno linear sulfonado (LAS).

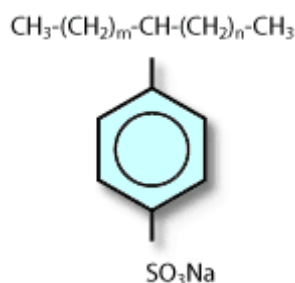


Figura 32 – Representação da molécula de LAS [21].

### 1.3.4. Constituição

Ao longo deste trabalho utilizaram-se dois tipos de misturas de tensoactivos. As misturas ácidas, que contém o tensoactivo na forma de HLAS e as misturas neutralizadas, ou pastas, onde o tensoactivo se encontra na forma de LAS.

Analisando o processo de produção é possível compreender que o produto obtido na produção, com ou sem etapa de neutralização, é uma mistura de componentes. Assim as misturas ácidas são constituídas por tensoactivo, matéria-prima não sulfonada, isto é, matéria-prima não convertida (denominada usualmente *Free Oil*, FO), ácido sulfúrico e água. As pastas diferem ligeiramente incluindo tensoactivo, FO e água, mas devido à neutralização que ocorreu incluem sulfato de sódio em vez de ácido sulfúrico. A pureza de ambos os tipos de tensoactivos é denominada por matéria activa (MA).

Considerando misturas ácidas, habitualmente a matéria activa encontra-se na gama de 70% a 90%, enquanto a concentração de FO se localiza no intervalo de 10% a 23%, e a concentração de ácido sulfúrico pode atingir o máximo de 6%. Variações nas concentrações de FO e ácido sulfúrico provocam alterações significativas nas propriedades físico-químicas das misturas de LAS [22].



## 1.4. Sistemas ternários

Seguidamente referem-se dois conceitos de elevada importância para o entendimento de sistemas ternários de tensoactivo, crude e água.

### 1.4.1. Relação de Winsor

Com o intuito de explicar a interacção dos diferentes componentes no sistema ternário tensoactivo-água-crude, Winsor introduziu o factor R, equação (6).

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}} \quad (6)$$

onde  $A_{CO}$  representa a interacção entre o tensoactivo e o crude, e o termo  $A_{CW}$  indica a interacção entre o tensoactivo e a água, ambos por área superficial da interface.

Posteriormente, introduziram-se as interacções entre as moléculas de cada componente na equação (7), em que  $A_{OO}$  representa as interacções entre as moléculas de crude,  $A_{ll}$  representa as interacções entre partes lipofílicas de tensoactivo,  $A_{hh}$  indica a interacção entre grupos hidrofílicos e  $A_{ww}$  corresponde às interacções entre moléculas de água.

$$R = \frac{A_{CO} - A_{OO} - A_{ll}}{A_{CW} - A_{hh} - A_{ww}} \quad (7)$$

Quando na presença de um sistema ternário de crude, água e tensoactivo observam-se três tipos de comportamentos diferentes, podendo cada um ser associado a valores de R distintos.

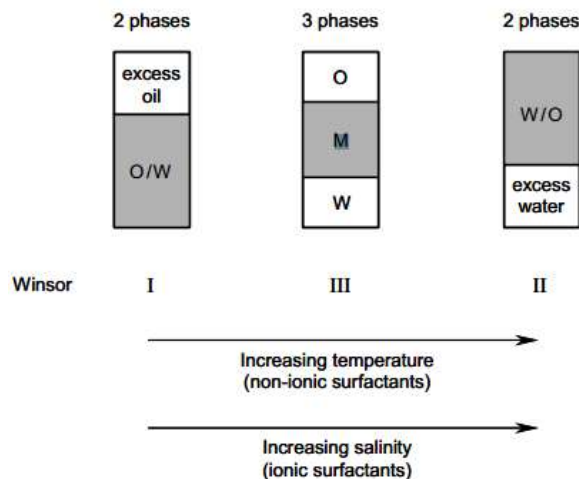


Figura 33 – Classificação de soluções de Winsor. O tensoactivo encontra-se em maioria na zona sombreada [23].

Quando  $R < 1$ , estamos perante uma solução de tipo I em que existem duas fases: uma fase de excesso de crude e uma fase constituída essencialmente por água e tensoactivo. Nesta situação existem principalmente micelas directas porque o tensoactivo tem maior afinidade para a água.

Com  $R > 1$ , o sistema é denominado de tipo II. Existe também uma mistura bifásica de uma fase aquosa e uma fase de crude rica em tensoactivo. Como o tensoactivo tem maior afinidade para a fase orgânica as micelas são maioritariamente inversas.

Para  $R = 1$ , ou seja sistema tipo III, existem três fases em equilíbrio. Uma fase aquosa, uma fase de crude e uma microemulsão. Na microemulsão, o número de micelas directas e inversas é igual, dado que a afinidade do tensoactivo pelas duas fases é idêntica. Isto implica que os volumes de água e de crude solubilizados são iguais. As microemulsões são sistemas de uma fase, termodinamicamente estáveis.

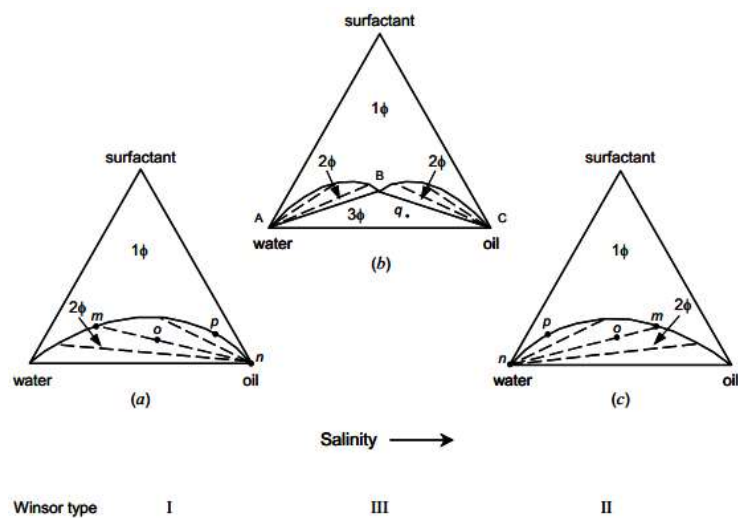


Figura 34 – Representação dos diagramas ternários de sistemas tensoactivo-crude-água da classificação de Winsor, a temperatura e pressão constantes [23].

A salinidade influencia as interações dos grupos do tensoactivo, originando o aumento do  $R$ . Assim, as soluções de tipo III e a formação das microemulsões desejadas ocorre quando o sistema se encontra no ponto de salinidade óptima, ao qual corresponde a tensão interfacial mínima.

#### 1.4.2. Hydrophilic Lipophilic Deviation

A equação de HLD é uma correlação empírica adimensional que traduz o desvio à formulação óptima. O valor óptimo de HLD é zero, que significa que o tensoactivo interage de igual forma com a fase aquosa e com a fase orgânica. A salinidade para a qual o HLD é nulo denomina-se salinidade óptima.

Para um surfactante iónico o HLD é representado pela equação (8) em que  $\sigma$ ,  $k$  e  $t$  são parâmetros característicos do tensoactivo utilizado;  $sal$  representa a salinidade da solução;  $EACN$  é o número de carbonos equivalente do crude;  $\Delta T$  corresponde à diferença entre a temperatura do ensaio e a temperatura de referencia;  $a$  é a constante característica do álcool utilizado e  $A$  a concentração de álcool, ou outro aditivo, na solução.

$$HLD = \sigma + \ln sal - kEACN + t\Delta T + aA \quad (8)$$

Esta correlação pode ser utilizada para caracterização de crudes e de tensioactivos ou para a previsão da salinidade óptima para condições determinadas.

Cada tensioactivo tem um  $\sigma$  específico e para se poder efectuar a sua caracterização, realizam-se leituras de tensão interfacial a várias salinidades, com um crude já caracterizado, uma temperatura fixa e uma percentagem do álcool escolhido, sendo que neste trabalho não se utilizou qualquer álcool. O objectivo é encontrar a salinidade óptima, que corresponde ao valor onde se observa a tensão interfacial mínima. Conhecem-se, assim, todos os parâmetros da equação, porque se pode igualar o HLD a zero, dado que estamos a trabalhar nas condições óptimas, sendo por isso possível calcular o valor de  $\sigma$ .

Aquando da caracterização de crudes, pretende-se conhecer o EACN, utilizando-se para isso um tensioactivo com um  $\sigma$  conhecido. Com o método anterior encontra-se o valor da salinidade óptima, calculando-se seguidamente o número de carbonos equivalentes.

Quando se conhecem as características do tensioactivo e do crude que se pretendem utilizar bem como a temperatura de trabalho é possível fazer uma previsão da salinidade óptima, à qual corresponde a tensão interfacial mínima e a formação de sistemas de tipo III de Winsor.

## 1.5. Compatibilidade polímero – tensioactivo

Um factor de para o sucesso do método de EOR com polímero e tensioactivo é a compatibilidade entre estes dois componentes. Sistemas incompatíveis originam a formação de 2 fases: uma rica em polímero e outra em tensioactivo.

Quando se adiciona polímero a um sistema com tensioactivo existem 2 concentrações críticas: CAC e CMC2. A concentração de adsorção crítica (CAC) à qual o tensioactivo começa a adsorver-se nas cadeias de polímero. A CAC tem um valor inferior à CMC mas da mesma ordem de grandeza. A CMC2 corresponde à concentração em que ocorre a formação de micelas, que é mais elevada que a CMC.

Os tensioactivos por sua vez também podem afectar a viscosidade do polímero. Os catiões de sódio diminuem a viscosidade do polímero, por sua vez a formação de agregados aumenta a viscosidade. Em geral, os efeitos cancelam-se e a viscosidade mantém-se praticamente inalterada.

A salinidade afecta a compatibilidade entre o polímero e o tensioactivo. Em sistemas sem crude, existe um valor crítico de salinidade, denominado concentração de electrólito crítica (CEC) que corresponde ao ponto em que ocorre a separação de fases. Tanto o polímero como o tensioactivo apresentam cargas negativas, quando a salinidade aumenta as cargas negativas são comprimidas, originando a sua agregação e a separação de fases. Ou seja, ao aumentar a quantidade de cargas negativas na solução, o distanciamento provocado pela repulsão de cargas diminui, o que leva a uma separação de fases.

Em sistemas com crude o polímero mantém-se na fase aquosa, não afectando a formação da microemulsão.

Estes sistemas são muito complexos e analisando todos os factores pode concluir-se que existem vários equilíbrios em simultâneo em sistemas que incluem crude, tensioactivo, polímero, água e sal. Existe a orientação dos monómeros de tensioactivo na interface entre o crude e a solução aquosa; o equilíbrio de monómeros do tensioactivo e a sua organização em micelas; a adsorção do tensioactivo nas cadeias do polímero; e o equilíbrio deslocado pela salinidade que pode originar a formação de precipitados e separação de fases.

A interacção destes compostos também depende da concentração de tensioactivo. Para concentrações baixas, a adsorção do tensioactivo nas cadeias do polímero que origina agregados formados por estes 2 componentes (fenómeno denominado por *interchain cross-linking*) que são solúveis em água. Para concentrações altas, as forças de repulsão entre as cargas negativas do polímero, dos grupos  $\text{COO}^-$ , e do tensioactivo, nos grupos  $\text{SO}_3^-$ , dominam o que origina a separação de fases e uma consequente perda de viscosidade.

## 2. Procedimentos experimentais

Esta secção inclui a descrição dos procedimentos efectuados durante a realização deste trabalho.

### 2.1. Determinação da composição

Os seguintes procedimentos têm como objectivo a obtenção da composição dos tensoactivos de trabalho.

#### 2.1.1. Matéria Activa

Para analisar a matéria activa (MA) de um tensoactivo utilizou-se um titulador automático (*MetrOhm 905 Titrand*) e o respectivo software de suporte (*Tiamo 2.1*). O funcionamento deste titulador baseia-se na reacção de neutralização do tensoactivo aniónico em análise com um tensoactivo catiónico de concentração conhecida. Este procedimento segue a norma UNE-EN 14480:2005.

Para a realização destes ensaios prepararam-se soluções dos tensoactivos em estudo com concentrações de , aproximadamente, 2 g/L, no caso de ser um tensoactivo na forma ácida, e de 6g/L para um tensoactivo neutralizado. De seguida, pipetaram-se 10mL da solução preparada para um copo graduado de 250 mL e adicionou-se água desmineralizada até perfazer 75mL. O método implementado no software tem início na medição de pH, o qual deve ser ajustado por forma a ser englobado no intervalo de 2,9 a 3,1. Adicionaram-se depois 20 mL de uma solução 1:1 de metil isobutil cetona e etanol. Iniciou-se, então, a titulação automática, que é efectuada com uma solução de *Hyamine 1622 (Benzethonium chloride)* a 0,004M. Assim, conhecendo o volume de tensoactivo catiónico gasto na titulação foi possível calcular a MA.

Aquando da substituição da solução titulante é necessário calibrar o equipamento. Neste caso utilizou-se uma solução padrão certificada de tensoactivo aniónico lauril sulfato de sódio a 0,004M. Ou seja, para garantir o correcto funcionamento do equipamento efectua-se uma titulação de uma solução de concentração conhecida e calcula-se o factor correctivo  $f$  presente na equação (9), onde  $H$  corresponde ao tensoactivo catiónico,  $T$  ao tensoactivo aniónico em estudo,  $C$  é a concentração e  $V$  é o volume.

$$f \times V_H \times C_H = V_T \times C_T \quad (9)$$

Sabendo o volume de titulante gasto, calculou-se com base na equação (9) a concentração de tensoactivo na amostra inicial, em mol/L, a qual foi preparada com uma massa conhecida da mistura de tensoactivo.

Com o peso molecular do tensoactivo converteu-se a concentração de tensoactivo em concentração mássica, em g/L. Obteve-se então,

$$m_{activo} = \frac{C_m \times V_{sol\ inicial}}{1000} \quad (10)$$

na qual o volume de solução é dado em mililitros e a massa de activo em gramas.

Pode então calcular-se a MA, em percentagem,

$$MA = \frac{m_{activo}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (11)$$

Conjugando as equações (9) e (11), obteve-se a expressão global para o cálculo da MA (em %),

$$MA = \frac{f \times V_H \times C_H}{V_T} \times PM \times \frac{V_{sol\ inicial}}{10 \times m_{inicial}} \quad (12)$$

### 2.1.2. Índice de Acidez e determinação de ácido sulfúrico

A determinação do índice de acidez, IA, é efectuada através de uma titulação potenciométrica ácido-base em que se utiliza KOH a 0,1N como titulante.

Para efectuar a medição do IA foi necessário pesar cerca de 0,6g da amostra. Em seguida, dissolveu-se a amostra em 150mL de uma mistura 1:1 de isopropanol e água, agitando bem. Depois de ligar o aparelho *Metrohm 721 NET Titrino*, seleccionou-se o software utilizado (*Tiamo 2.1*), escolhendo o método do índice de acidez. Antes de iniciar a medição introduziu-se no programa o valor da massa pesada. O valor de Índice de Acidez fornecido pelo software é apresentado em  $mg_{KOH}$ . É necessário efectuar uma correcção ao valor de IA resultante nas análises em que foram detectados mais do que 2 pontos de equivalência. Esta correcção é efectuada através de uma proporção entre o volume de titulante do 2º ponto de equivalência, para o qual o programa calcula o IA, e o volume do último ponto de equivalência.

A medição desta grandeza foi efectuada com o objectivo de calcular a concentração de ácido sulfúrico na amostra. De seguida, apresentam-se os cálculos que são necessários para conhecer a concentração desejada.

Na mistura estão presentes dois ácidos: ácido sulfúrico e o tensoactivo. Como o ácido sulfúrico tem dois prótons ácidos pode-se apresentar de uma forma simplificada:

$$IA = 2[H_2SO_4] + [tensoactivo] \quad (13)$$

No entanto é necessário ter em atenção as unidades de cada grandeza. A concentração de tensoactivo corresponde à matéria activa, que é conhecida e habitualmente utilizada em percentagem mássica; a concentração de ácido sulfúrico é o valor que se deseja conhecer e, tal como a MA, é habitualmente utilizado em percentagem mássica; o IA, por outro lado está em  $mg_{KOH}$ , como já tinha sido referido. Assim, para a equação (13) ser verdadeira, reduz-se tudo a número de moles:

$$IA(mol/g) = IA(mg_{KOH}/g) \times \frac{1\ g_{KOH}}{1000\ mg_{KOH}} \times \frac{1\ mol}{56,1\ g_{KOH}} \quad (14)$$

$$H_2SO_4(mol/g) = [H_2SO_4](\%) \times \frac{1}{100} \times \frac{1\ mol}{98,1\ g_{H_2SO_4}} \quad (15)$$

$$MA(mol/g) = MA(\%) \times \frac{1}{100} \times \frac{1\ mol}{425\ g_{MA}} \quad (16)$$

Juntando as 3 equações anteriores, na fórmula do índice de acidez, obtém-se,

$$\frac{IA(mg_{KOH}/g)}{1000 \times 56,1} = 2 \times \frac{[H_2SO_4](\%)}{100 \times 98,1} + \frac{MA(\%)}{100 \times 425} \quad (17)$$

Simplificando e resolvendo em ordem à concentração de ácido sulfúrico, obtém-se a expressão final desejada,

$$[H_2SO_4](\%) = \left( \frac{IA(mg_{KOH}/g)}{561} - \frac{MA(\%)}{425} \right) \times \frac{98,1}{2} \quad (18)$$

### 2.1.3. Determinação de sulfatos

Usualmente a percentagem de sulfato de sódio na amostra neutralizada é calculada a partir da concentração de ácido sulfúrico na amostra ácida e dos valores de matéria activa das duas amostras.

Este método teve como objectivo a medição de sulfato de sódio em amostras neutralizadas, cujos resultados foram comparados com as concentrações calculadas anteriormente.

Para aplicar este método foi necessário preparar várias soluções:

- Nitrato de Chumbo, 0,01M (dissolver 3,312g em 1L de água destilada);
- Azul de bromofenol (dissolver 0,1g em 100ml de etanol);
- Ditizona (dissolver 0,05g em acetona perfazendo 50ml; guardar num frasco escuro e preparar nova solução a cada 3 dias);
- Ácido nítrico, 1%, (a partir da diluição de 3,85ml de  $NO_3H$  a 65% em água destilada até perfazer 250ml)
- Ácido acético, 20%, (a partir da diluição de 10ml de  $CH_3COOH$  a 99% até perfazer 50 ml).

A Figura 35 representa de forma esquemática o procedimento a seguir.

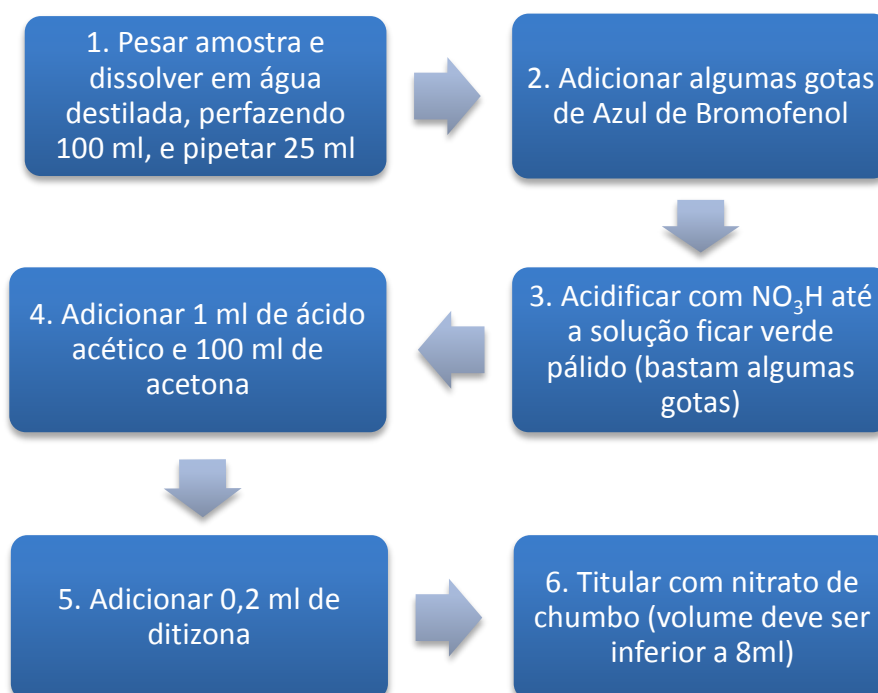


Figura 35 – Passos para a execução do método de determinação de sulfato sódico em amostras neutralizadas.

No passo 1, foi necessário ter em atenção a concentração esperada de sulfato na amostra. Quando a concentração esperada é 2% deve pesar-se 2 g de amostra, aproximadamente; para concentrações superiores deve reduzir-se o peso da amostra.

A figura seguinte ilustra os vários passos deste método.

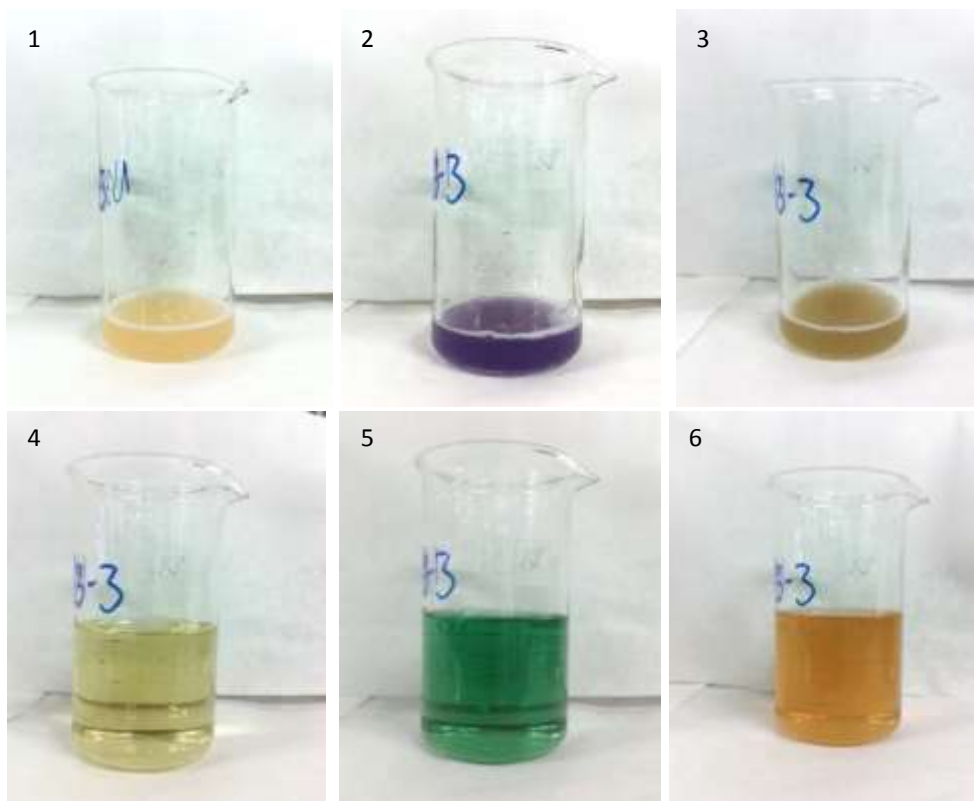


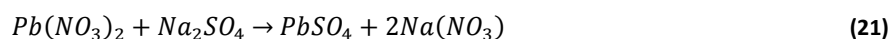
Figura 36 – Aspecto dos vários passos efectuados para a determinação de sulfato de sódio.

Da titulação obteve-se o volume de nitrato de chumbo gasto; os cálculos para conhecer a concentração de sulfato na amostra são apresentados de seguida.

$$[Na_2SO_4] = \frac{m_{Na_2SO_4}}{V_{amostra}} \times 100 \quad (19)$$

$$m_{Na_2SO_4} = n_{reage} \times MM(Na_2SO_4) \quad (20)$$

A equação (21) corresponde à reacção química que ocorre durante a titulação.



Pela reacção sabe-se que o número de moles que reagem de nitrato de chumbo é igual ao de sulfato de sódio, por isso,

$$n_{reage} = \frac{[Pb(NO_3)_2]}{1000} \times V_{gasto} \quad (22)$$

Onde a concentração da solução de nitrato de chumbo está em molaridade e o volume de solução está em mililitros.



$$m_{amostra} = \frac{V_{amostra} \times m_{pesada}}{V_{solução}} \quad (23)$$

Na equação anterior a  $m_{pesada}$  refere-se ao valor de massa medido aquando da preparação da solução.

Como o volume de solução preparado com a amostra foi de 100ml e o volume de amostra recolhida foi sempre de 25ml,

$$\Leftrightarrow [Na_2SO_4] = \frac{[Pb(NO_3)_2] \times V_{gasto} \times MM(Na_2SO_4)}{2,5 \times m_{pesada}} \quad (24)$$

Com a equação (24) obteve-se, assim, a concentração de sulfato de sódio na amostra neutralizada.

## 2.2. Neutralização de amostras

Por vezes, foi necessário efectuar a neutralização de misturas ácidas. Este procedimento foi efectuado com hidróxido de sódio a 30%. Sabendo que a reacção de neutralização do tensoactivo é de 1:1, e considerando que se despreza a quantidade de ácido sulfúrico presente na mistura, calcula-se a quantidade de solução necessária para a neutralização da amostra.

$$m_{NaOH} = \frac{m_{mistura}}{MM_{mistura}} \times MM_{NaOH} \quad (25)$$

O valor obtido é então corrigido com o valor da concentração da solução que se utiliza.

Devido à existência de limitações da quantidade de amostra ácida disponível os cálculos foram sempre efectuados para uma quantidade inferior à que se pretendia neutralizar. Isto deve-se ao facto de que a adição de uma pequena quantidade de NaOH é suficiente para ultrapassar o ponto de equilíbrio, sendo que nesta situação é necessário voltar a adicionar amostra à mistura para se tentar atingir o pH desejado.

Para efectuar a neutralização, começou-se por pesar a massa de solução de NaOH desejada num copo graduado ao qual se foi adicionando a mistura ácida de tensoactivo. Foi visível um aumento de viscosidade significativo, razão pela qual é importante vigiar o decorrer da reacção, dado que a eficácia da agitação efectuada pelo agitador magnético se reduz drasticamente. Neste caso, efectuou-se a agitação manualmente (possível apenas porque se trabalhou com quantidades pequenas, cerca de 20g). Ao longo da reacção foram efectuadas várias medições de pH, até se atingir um valor na gama pretendida. Estas medições consistiram simplesmente na recolha de uma pequena amostra, na sua dissolução em água destilada e na colocação do eléctrodo do medidor de pH na solução. A estabilização do resultado fornecido pelo aparelho utilizado (*Metrohm 721 NET Titrino*) para a medição do pH demora cerca de 30 min, o que tornou o processo de neutralização moroso, dado que foram sempre necessárias diversas medições de pH. Para os efeitos deste trabalho, considerou-se que o pH final se deveria situar entre 7 e 9.

### 2.3. Soluções de Compatibilidade

Soluções de compatibilidade são formulações que permitem testar a estabilidade de uma composição específica. Estas soluções, que são compostas pelo tensoactivo em estudo, polímero, tensoactivo auxiliar, salmoura, e carbonato de sódio, são sistemas complexos que apresentam muita instabilidade. Existem interacções electrostáticas entre o polímero e o tensoactivo que podem originar separação de fases, e a composição das soluções, ou seja, a concentração de cada componente representa um papel determinante.

Para realizar as soluções de compatibilidade foi necessário começar por preparar as soluções-mãe. Utilizaram-se soluções-mãe de polímero, de carbonato de sódio, e do tensoactivo auxiliar. Quanto ao tensoactivo de trabalho estudou-se a possibilidade de as soluções serem realizadas com a mistura inicial ou a de se preparar uma solução mãe a 10%.

Para exemplificar os cálculos necessários, considere-se que é necessário preparar 50 ml de uma solução-mãe de tensoactivo a 10% a partir de uma mistura com 30% de matéria activa, e que a concentração final de tensoactivo total na solução de compatibilidade é de 3% em que 70% desta concentração é relativa ao tensoactivo de trabalho e que o volume desta solução é 50 ml.

Através da concentração pretendida calcula-se a massa de tensoactivo necessária na solução-mãe.

$$m = \frac{V \times C \times \rho}{100} \quad (26)$$

No entanto, a mistura de tensoactivo de partida inclui diversos outros compostos, como já foi referido anteriormente. Dizer que a sua matéria activa (MA) é de 30%, significa que apenas 30% da mistura corresponde ao tensoactivo de trabalho. Assim, para calcular a massa a pesar para preparar a solução-mãe é necessário efectuar a correcção representada pela equação (27).

$$m_{\text{pesar}} = \frac{m \times 100}{MA} \quad (27)$$

Preparada a solução-mãe é necessário calcular a quantidade a adicionar à solução de compatibilidade, para isso utiliza-se a regra das diluições, sendo *a* referente à solução-mãe e *b* à solução de compatibilidade.

$$C_a \times V_a = C_b \times V_b \quad (28)$$

Assim, pretende-se calcular  $V_a$  conhecendo as restantes três parcelas da equação. Contudo é necessário ter em atenção que a concentração  $C_b$  corresponde à concentração de tensoactivo de trabalho na solução de compatibilidade que é calculada a partir da concentração total de tensoactivo e na distribuição dos tensoactivos da mistura. Ou seja, se se definiu que a razão de Tensoactivo:DF é de 70:30 então na equação seguinte irá substituir-se R por 70.

$$C_b = \frac{C_{\text{Total de tensoactivos}} \times R}{100} \quad (29)$$

### 2.3.1. Selecção do método

Para a preparação das soluções de compatibilidade foi necessário seleccionar a temperatura de preparação e o tipo de solução mãe a utilizar para os tensoactivos. Quanto às temperaturas, as alternativas eram a temperatura ambiente, 40°C e 60°C. Estas hipóteses foram colocadas com base nas condições que existem no campo, instalar meios para aquecer as misturas a temperaturas superiores não é rentável. Existia a hipótese de utilizar uma solução-mãe conjunta, ou de usar soluções-mãe distintas para o tensoactivo em estudo e o tensoactivo auxiliar. Para isso foi estabelecido um plano de provas em que se prepararam várias soluções de compatibilidade para testar a estabilidade das mesmas, utilizando este critério como factor de decisão das condições a utilizar.

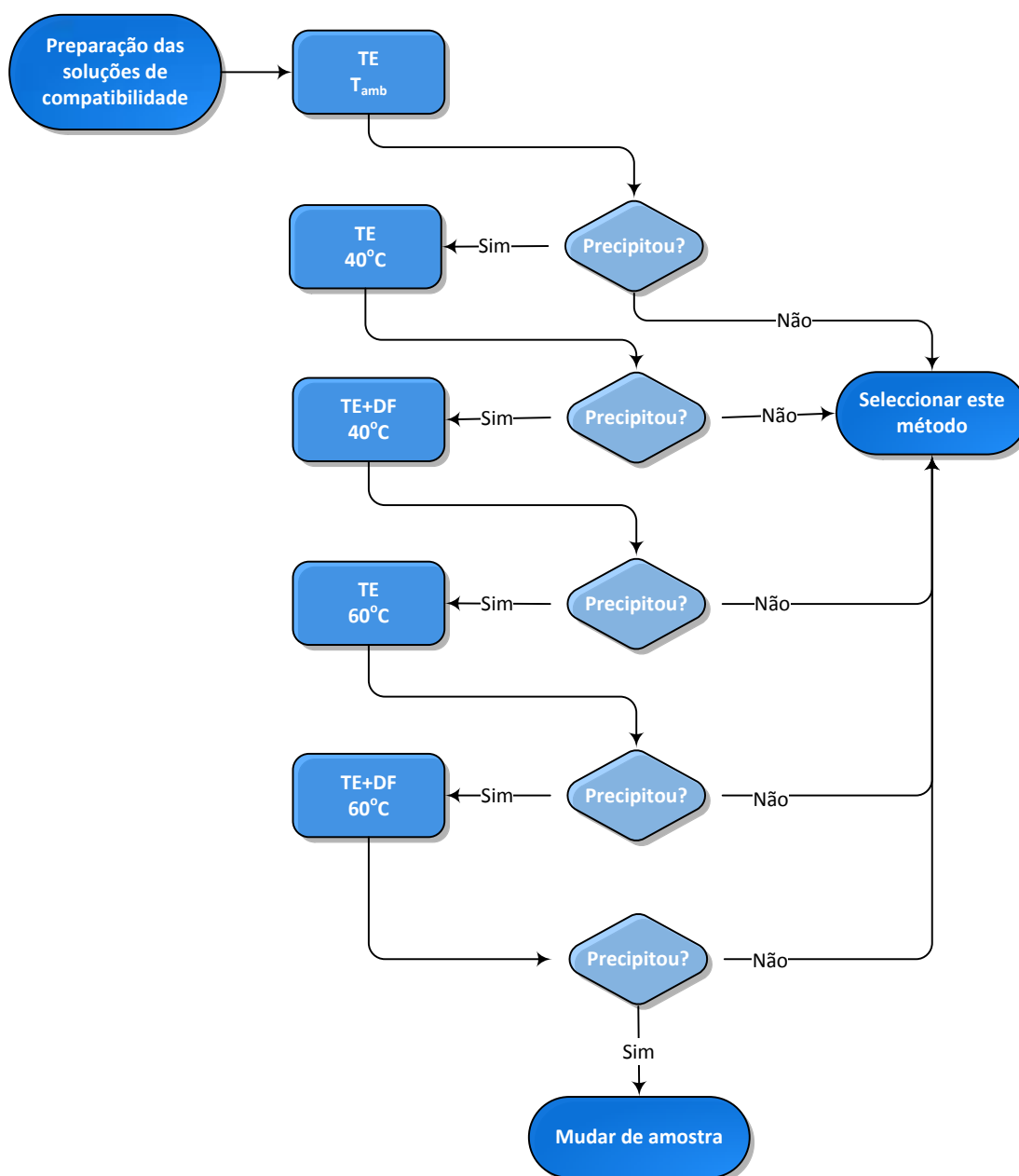


Figura 37 - Procedimento para selecção do método de preparação das soluções de compatibilidade.

Os três primeiros métodos testados originaram precipitação. Ou seja, só as soluções preparadas com a solução-mãe conjunta a 60°C é que não precipitaram, tendo sido este o método escolhido e não existindo, assim, necessidade de trocar de amostra do tensoactivo em estudo.

### 2.3.2. Preparação

O esquema da figura seguinte resume os vários passos efectuados para a preparação das soluções de compatibilidade e os tempos de espera entre cada passo. É importante referir que as quantidades a adicionar das soluções-mãe de polímero e de tensoactivos foram pesadas.



**Figura 38 - Processo de preparação das soluções de compatibilidade.**

Os tempos representados na Figura 38, correspondem aos tempos de espera entre a adição de cada componente da solução a preparar.

## **2.4. Avaliação de propriedades**

Para o estudo de tensoactivos para aplicação em EOR, avaliaram-se as propriedades de dois tipos de soluções.

Para soluções aquosas de tensoactivo mede-se a tensão interfacial e avalia-se a solubilidade. Para as soluções de compatibilidade podem ser avaliados todos os parâmetros referidos neste capítulo.

### **2.4.1. Avaliação Quantitativa**

Os procedimentos laboratoriais utilizados para efectuar a medição da tensão interfacial, da viscosidade e da transmitância são apresentados em seguida.

#### **2.4.1.1. Tensão interfacial**

Para se obter uma curva de tensão interfacial, em função da salinidade, é necessário preparar a solução-mãe com 0,6% de tensoactivo em estudo, em salmoura. A partir desta solução criam-se várias soluções com salinidades diferentes, utilizando carbonato de sódio. Usualmente para soluções aquosas de tensoactivo trabalha-se numa gama de concentrações de 0,1 a 0,4%, porque, de acordo com a experiência, a salinidade óptima se encontra neste intervalo. Para soluções de compatibilidade, o intervalo de concentrações de carbonato de sódio mais utilizado é de 0,3 a 0,7%. Neste trabalho as medições de tensão interfacial foram efectuadas com crude.

Para medir a tensão interfacial de uma amostra é necessário começar por injectar água no tensiómetro para tentar remover o máximo de ar presente no capilar (seta verde, Figura 39). De seguida, efectuam-se duas injeções consecutivas da solução em estudo. Sempre que se injecta algo é necessário remover o líquido em excesso com outra seringa, no extremo oposto do capilar que constitui a parte central do tensiómetro (seta vermelha). Depois da injeção da solução, inclina-se o tensiómetro com o intuito de deslocar as bolhas de ar para a ponta final do capilar de forma a não interferirem com a execução da medição, injectando-se, seguidamente, a gota de crude. Posteriormente, através da alteração da inclinação do tensiómetro estabiliza-se a posição da gota e aumenta-se progressivamente a velocidade de rotação do capilar. Durante este processo vão-se efectuando medições de tensão interfacial até se observar a estabilização do diâmetro da gota, o que corresponde à tensão mínima com a solução em análise. Para terminar, injecta-se água para remover a solução em análise.

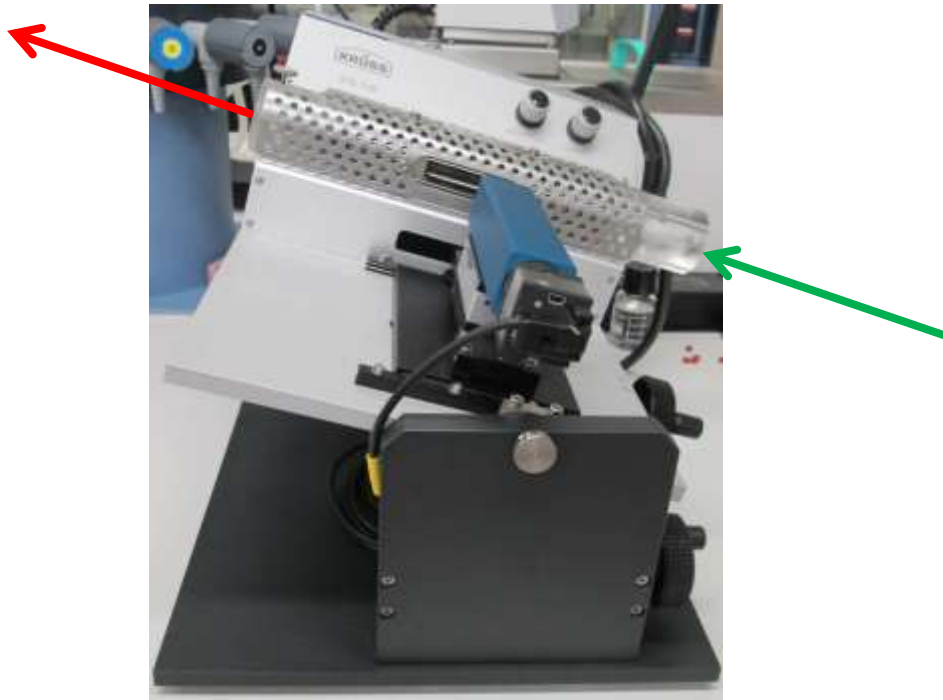


Figura 39 - Tensiómetro utilizado para efectuar as medições de tensão interfacial.

#### **2.4.1.2. Viscosidade**

Para efectuar as medições de viscosidade utiliza-se um viscosímetro Brookfield DV-II+ equipado com uma geometria de cilindros concêntricos, específico para medidas de baixa viscosidade, a diferentes valores de velocidade de angular, à temperatura controlada de 40°C.

#### **2.4.1.3. Transmitância**

Para a medição desta grandeza utilizam-se os tubos das soluções de compatibilidade que são preparados para colocar nas várias estufas. O equipamento utilizado para a medição da transmitância foi o colorímetro Hach-Lange LICO 500 Color Measurement.

#### **2.4.2. Avaliação Qualitativa**

A avaliação destes parâmetros permite analisar a estabilidade de uma formulação. O facto de uma solução precipitar num curto espaço de tempo revela a instabilidade da formulação.

##### **2.4.2.1. Solubilidade**

Para avaliar a solubilidade de uma amostra, prepararam-se as soluções aquosas de tensoactivo, com e sem o tensoactivo auxiliar, a diferentes níveis de salinidade, tal como as utilizadas para a medição de tensão interfacial. Idealmente, pretendia-se encontrar uma mistura de tensoactivo que fosse solúvel em água. Como isto não aconteceu, uma mistura de tensoactivo foi considerada tanto mais solúvel quanto mais tempo levou a precipitar.

#### **2.4.2.2. *Compatibilidade***

Para o estudo de compatibilidade introduziram-se três amostras das soluções de compatibilidade em pequenos tubos de ensaio rolhados. Cada tubo foi posteriormente colocado numa de 3 estufas: a 40°C, a 60°C e a 80°C. O estado de cada solução, a cada temperatura, foi registado ao longo do tempo.



## 2.5. Preparação das amostras do estudo da influência da presença de FO

Para poder estudar a influência de *Free Oil*, utilizou-se uma amostra de tensoactivo e adicionou-se FO de forma a criar uma nova mistura com uma maior concentração deste componente. A mistura mãe será identificada como A e a que se formou como B. Através da mistura em diferentes percentagens das amostras A e B, foram criadas as misturas AB1, AB2 e AB3, como se pode observar na tabela seguinte.

**Tabela 2 - Constituição das misturas criadas, em percentagem.**

	AB1	AB2	AB3
A	83,32	66,66	16,68
B	16,68	33,34	83,32

Este procedimento resultou na obtenção de três misturas com diferente conteúdo de FO, como apresentado na Tabela 3. Posteriormente, foi constituída uma nova mistura, AB2-2, com um nível intermédio entre AB2 e AB3, também incluída na tabela.

**Tabela 3 - Concentração de *Free oil* nas misturas de tensoactivo.**

	A	AB1	AB2	AB2-2	AB3	B
FO (%)	9,32	10,99	12,65	15,15	17,65	19,32

## 2.6. Aumento da concentração de sulfato nas novas amostras

Foram testados dois métodos distintos para efectuar o aumento da concentração de sulfato. O primeiro consistiu na adição de sulfato às soluções-mãe a utilizar; o segundo, na adição de ácido sulfúrico à amostra ácida de C, efectuando em seguida a sua neutralização.

### 2.6.1. Adição de sulfato

Para preparar as novas amostras, com níveis de sulfato superiores, foi necessário adicionar sulfato às soluções-mãe. Isto aconteceu porque as misturas de tensoactivo são muito viscosas e por isso não seria possível garantir uma dissolução completa e homogénea do sal se fosse adicionado directamente à pasta. Assim, começou por se preparar a solução-mãe, a partir do tensoactivo de trabalho, C, e do tensoactivo auxiliar, DF.

Para calcular a massa de C necessária utiliza-se a equação (30), em que  $R_C$  corresponde à fracção de C, na concentração total de tensoactivos.

$$m_C = \frac{C_{total} \times R_C \times V}{100} \quad (30)$$

No entanto, a amostra de tensoactivo não é pura, por isso a massa a pesar desta amostra tem de ser corrigida com a percentagem de matéria activa (MA) da mesma. Assim,

$$m_{a\text{ pesar}} = \frac{C_{total} \times R_C \times V}{MA} \quad (31)$$

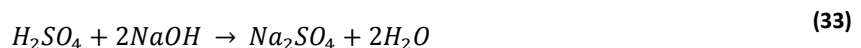
É necessário conhecer a concentração de sulfato na solução-mãe, para calcular a quantidade de sulfato de sódio a adicionar para criar as novas amostras.

Assim,

$$[Na_2SO_4]_{s.mãe} = \frac{[Na_2SO_4] \times m_{a\text{ pesar}}}{V} \quad (32)$$

Normalmente, as concentrações que se utilizam como referência são as do ácido. Assim é importante compreender a relação entre a concentração de sulfato na amostra ácida e a concentração de ácido sulfúrico na amostra neutralizada.

Durante a neutralização do tensoactivo ocorre também a neutralização do ácido sulfúrico presente na mistura,



Conhecendo a matéria activa das duas amostras e a concentração de ácido sulfúrico na amostra ácida é possível calcular, aproximadamente, a concentração de sulfato de sódio na amostra neutralizada.

$$[Na_2SO_4] = \frac{[H_2SO_4] \times MA_{neut}}{MA_{ácido}} \times \frac{MM_{Na_2SO_4}}{MM_{H_2SO_4}} \quad (34)$$

A tabela seguinte resume as concentrações de tensoactivo e de ácido sulfúrico nas amostras.

**Tabela 4 - Concentrações relevantes nas amostras ácida e neutralizada.**

C (%)	Ácido	Neutralizado
MA	77	60
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,10	-

Considerando as composições da Tabela 4 obtém-se uma concentração de sulfato de 3,5% na amostra neutralizada.

A tabela seguinte resume as várias concentrações de sulfato da amostra de C, nas várias misturas.

**Tabela 5 - Concentrações de sulfato nas várias misturas de C.**

Amostra	C <sub>ácido</sub> (%)	C <sub>neut</sub> (%)	C <sub>mãe</sub> (%)
C	3,10	3,50	0,47

Para criar as novas amostras definiram-se as concentrações pretendidas de ácido sulfúrico nas misturas, apresentadas na Tabela 6.

**Tabela 6 - Concentrações de ácido sulfúrico pretendidas nas misturas.**

Amostra	C <sub>ácido</sub> (%)
C1	3,5
C2	4
C3	5

Utilizando proporções calcularam-se as concentrações desconhecidas de sulfato de sódio nas amostras neutralizadas e nas soluções-mãe presentes na Tabela 7.

**Tabela 7 - Concentrações de sulfato nas várias amostras.**

Amostra	C <sub>ácido</sub> (%)	C <sub>neut</sub> (%)	C <sub>mãe</sub> (%)
C	3,10	3,50	0,47
C1	3,50	3,95	0,53
C2	4,00	4,52	0,61
C3	5,00	5,65	0,76

Para se conhecer a massa de sulfato a adicionar à amostra inicial (C) para criar cada uma das novas amostras é necessário calcular a massa de sulfato presente na amostra de C e as massas necessárias para as outras amostras.

$$m = \frac{C_{m\grave{a}e} \times V_{sol}}{100} \quad (35)$$

Sabendo que o volume de solução a preparar é de 50mL, obtêm-se as massas de sulfato observáveis na Tabela 8.

Para saber a massa a adicionar a cada amostra, faz-se a diferença entre a massa de sulfato pretendida na amostra e a presente na amostra de partida.

$$m_{adicionar} = m_{Na_2SO_4,objectivo} - m_{Na_2SO_4,C} \quad (36)$$

Os resultados destes cálculos estão apresentados na tabela seguinte.

**Tabela 8 - Massas de sulfato a adicionar para criar amostras com as diferentes concentrações.**

Amostra	C <sub>mãe</sub> (%)	m <sub>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> (g)	m <sub>adicionar</sub> (g)
<b>C</b>	0,47	0,24	-
<b>C1</b>	0,53	0,27	0,03
<b>C2</b>	0,61	0,31	0,07
<b>C3</b>	0,76	0,38	0,15

Preparam-se, então, as soluções-mãe com concentrações de sulfato superiores originando as novas amostras.

Posteriormente, para comparação com as amostras preparadas com ácido sulfúrico foi criada a amostra C4, com 6,2% de ácido sulfúrico na mistura ácida.

### 2.6.2. Adição de ácido sulfúrico

Este método consiste em adicionar ácido sulfúrico a uma amostra da mistura ácida de C, seguida de neutralização e da preparação da solução-mãe. A tabela seguinte resume as concentrações pretendidas nas novas amostras.

**Tabela 9 - Concentrações de ácido sulfúrico pretendidas nas misturas.**

Amostra	C <sub>ácido</sub> (%)
<b>C-a</b>	6,5
<b>C-b</b>	5

Para a preparação das novas amostras foi decidido utilizar 25 g de C, aproximadamente. Sabendo que a mistura C tem uma concentração de ácido sulfúrico de 3,10%, calcula-se a massa de ácido sulfúrico. Para se saber a

massa de ácido sulfúrico que é preciso adicionar é necessário conhecer também a massa de sulfúrico que se pretende na nova mistura.

$$m_{\text{adicionar}} = m_{H_2SO_4, \text{objectivo}} - m_{H_2SO_4, \text{amostra}} \quad (37)$$

Em seguida, é necessário calcular o volume de solução de ácido sulfúrico a adicionar. A pureza da solução utilizada está situada entre 95 e 97%, foi considerada 96% para efeitos de cálculos. A densidade do ácido sulfúrico é de  $1,84\text{g/cm}^3$ .

$$C = \frac{\text{pureza} \times \rho}{100} \quad (38)$$

Assim,

$$V = \frac{m_{\text{adicionar}}}{C} \quad (39)$$

Posteriormente, procede-se à adição do volume de ácido sulfúrico calculado à massa pesada de C, seguida de um período de agitação, para garantir a boa incorporação do ácido na mistura. Para se conhecer a composição da nova amostra efectua-se as medições da matéria activa e do índice de acidez. Segue-se a neutralização da mistura e novas medições de matéria activa.

### 3. Resultados experimentais

Em estudos preliminares efectuados em condições semelhantes para várias misturas de tensoactivos verificou-se que a compatibilidade variava muito significativamente com a alteração da composição da mistura. Este facto originou a necessidade de realizar um estudo sistemático da influência da variação de concentração dos vários componentes. Como, aquando da preparação de uma solução, se corrige sempre os valores a medir com o valor da matéria activa (pureza) da mistura esta não pode ser um motivo para a alteração de comportamento das soluções. Por isso, o estudo focou-se na concentração de FO e de sulfato.

O objectivo deste trabalho foi avaliar a influência que a composição das misturas de tensoactivo tem nos principais factores que influenciam a sua performance em EOR. Estes factores são a compatibilidade das formulações, a viscosidade e a tensão interfacial tanto em solução aquosa como nas soluções de compatibilidade.

Para ser possível uma melhor compreensão dos resultados, no início de cada estudo, são apresentadas tabelas resumo das determinações de composição efectuadas para as várias amostras utilizadas.

#### 3.1. Estudo da influência de FO

O *Free Oil*, FO, ou seja, a matéria-prima não sulfonada é o constituinte em maior quantidade, à excepção da matéria activa, presente nas misturas de tensoactivo. O objectivo deste estudo é verificar se algum dos parâmetros de maior importância é influenciado pelo aumento da sua concentração. Nesta parte do trabalho efectuaram-se soluções de compatibilidade para estudar a viscosidade, a tensão interfacial, e a transmitância e a evolução do estado das soluções. Foram também preparadas soluções aquosas de tensoactivo para avaliar a tensão do tensoactivo individualmente.

##### 3.1.1. Composição das amostras

A tabela seguinte resume as composições das várias amostras utilizadas, tanto em ácido como em pasta.

Tabela 10 – Composições das amostras utilizadas neste estudo.

Amostras:	A	AB1	AB2	AB2-2	AB3	B
<b>Ácido</b>						
MA (%)	81,8	81,12	80,43	79,41	78,38	77,70
FO (%)	13,7	14,68	15,67	17,14	18,62	19,60
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	3,7	3,63	3,42	3,13	2,76	2,5
H <sub>2</sub> O (%)	0,6	0,57	0,48	0,32	0,24	0,2
<b>Pasta</b>						
MA (%)	31,70	31,44	31,17	30,77	30,38	30,11
FO (%)	9,32	10,99	12,65	15,15	17,65	19,32
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	1,98	1,95	1,91	1,85	1,80	1,76
H <sub>2</sub> O (%)	57,00	55,63	54,27	52,22	50,18	48,81

##### 3.1.2. Viscosidade

A viscosidade, tal como já foi mencionado, é um dos parâmetros de maior importância em EOR química.

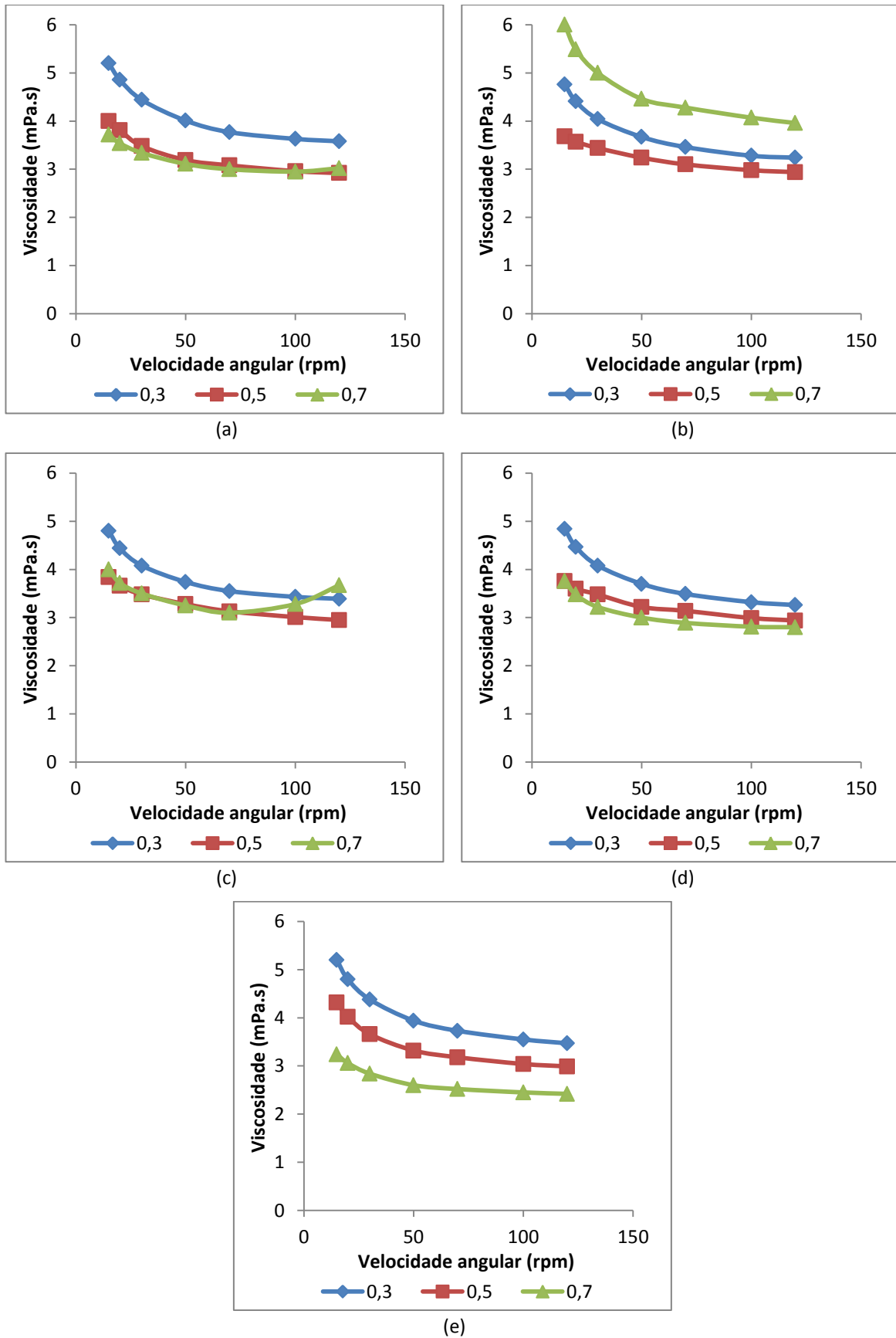
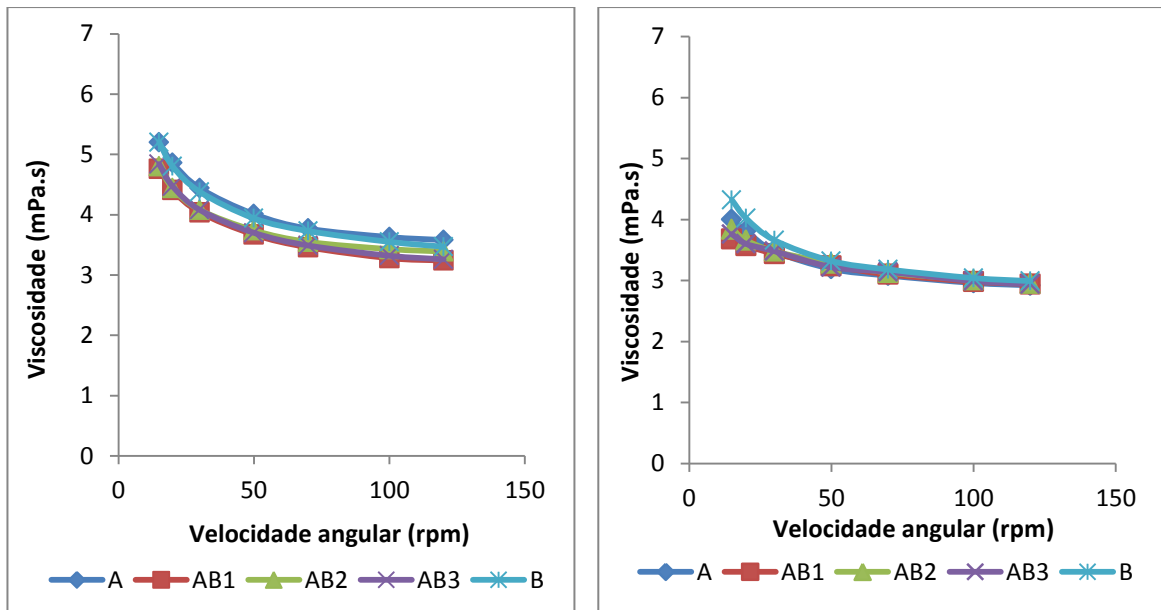


Figura 40 – Variação da viscosidade para as amostras estudadas, com soluções com 3 níveis de salinidade distintos entre 0,3% e 0,7% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: (a) A; (b) AB1; (c) AB2; (d) AB3; (e) B.

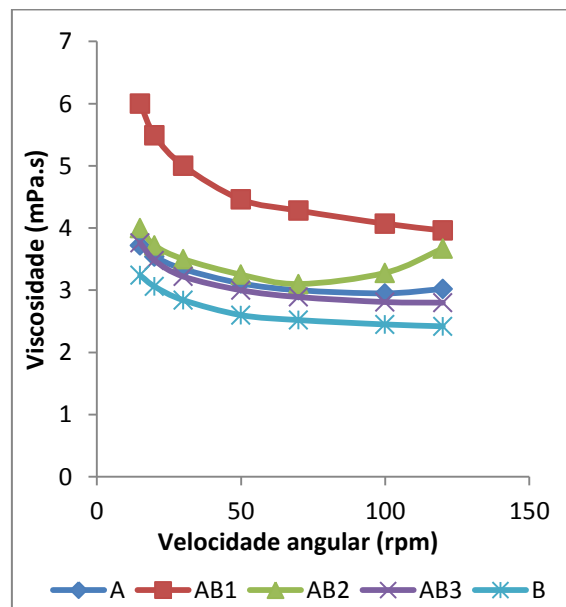
Com base na Figura 40 é possível verificar que as soluções com polímero podem ser classificadas como fluidos pseudoplásticos devido à diminuição da sua viscosidade com a velocidade de cisalhamento, inicialmente rápida e depois com tendência para estabilizar.

Sabe-se que a viscosidade diminui com a salinidade, por isso o efeito visível no gráfico (b) da figura anterior não seria expectável e pode dever-se alguma inconsistência na preparação da solução, dado que é a única amostra com este efeito. Observa-se também que na amostra B, Figura 40 (e), a diminuição de viscosidade provocada pelo aumento da salinidade é mais acentuada do que nas restantes amostras.



(a)

(b)



(c)

Figura 41 – Representação da viscosidade em função da velocidade angular para os vários níveis de salinidade em estudo: (a) 0,3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; (b) 0,5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; (c) 0,7%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



Na Figura 41 observa-se que a viscosidade das várias amostras para os dois primeiros níveis de salinidade, (a) e (b), é muito semelhante, dado que as curvas são praticamente sobreponíveis o que indica que a presença de FO não afecta a viscosidade da solução. Para o nível de salinidade de 0,7% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , o mesmo não é possível afirmar. Isto pode dever-se ao facto de que este nível de salinidade origina interações electrostáticas tanto com o polímero como com o tensoactivo, sendo este efeito distinto para as diferentes amostras.

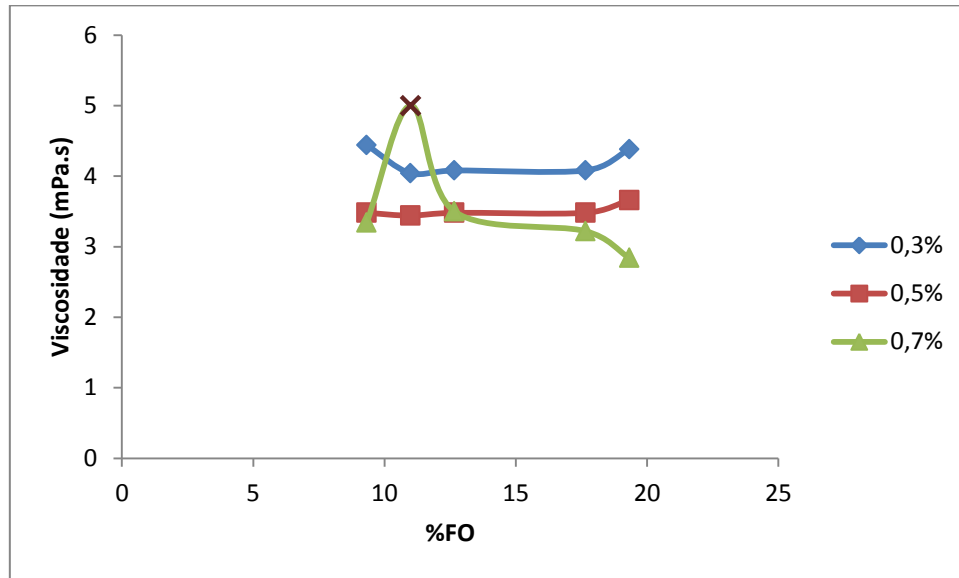


Figura 42 – Variação da viscosidade com a percentagem de *Free Oil*, medida a 100 rpm.

Na Figura 42 está representada a variação de viscosidade em função da concentração de FO, para os três níveis de salinidade. O ponto assinalado não foi considerado na análise deste gráfico, devido às considerações efectuadas anteriormente. Assim, pode observar-se que a viscosidade não é afectada pela presença de FO, exceptuando nas soluções com 0,7% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , onde se nota um decréscimo da mesma para percentagens de FO elevadas.

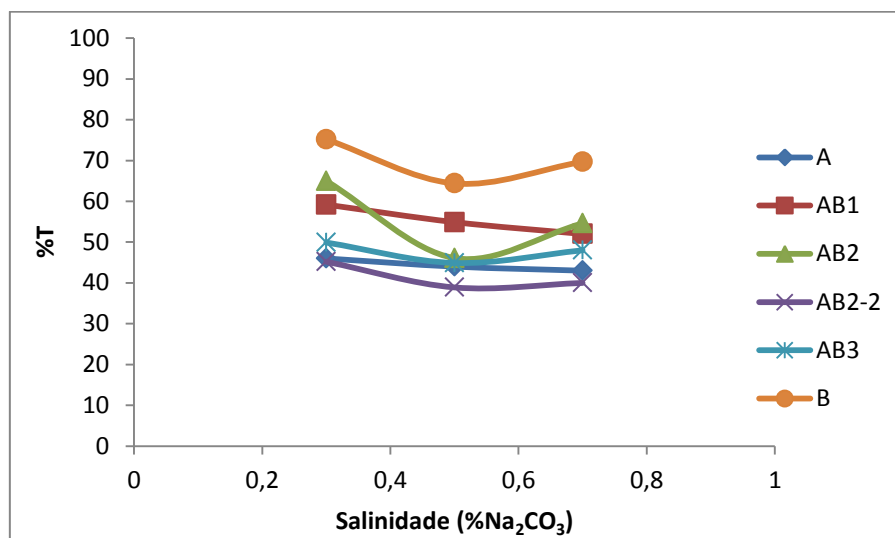
### 3.1.3. Estado e Transmitância

A evolução de estado das soluções de compatibilidade e a sua transmitância estão intimamente relacionadas, devendo ser analisadas em conjunto.

De seguida, apresentam-se os gráficos resultantes das medições de transmitância. Geralmente, quanto mais transparente for a solução de compatibilidade, mais estáveis são as formulações, indiciando uma boa compatibilidade entre o tensoactivo e o polímero. No entanto, a ocorrência de precipitação origina um aumento da percentagem de transmitância, apesar de a formulação não ser compatível. Assim, os valores de transmitância devem ser analisados juntamente com as tabelas de estado das soluções.

A Figura 43 corresponde à representação da transmitância em função da salinidade, medida no dia da preparação das soluções. No Anexo II - Estudo FO encontram-se as representações equivalentes para 5 e 10 dias depois da preparação, onde se pode notar um aumento geral da transmitância das soluções. Estas

soluções foram armazenadas a 40°C. Na Figura 43, observa-se que, na generalidade, a transmitância é mínima nas soluções com 0,5% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



**Figura 43 – Percentagem de transmitância em função da salinidade, no dia da preparação das soluções.**

A Figura 44 representa a variação da transmitância com a concentração de FO nas misturas de tensoactivo. Pode observar-se que as soluções com 0,3% de salinidade são sempre as mais translúcidas. Estas curvas têm um formato característico onde se apresentam 2 máximos e 2 mínimos. Os máximos relativos estão situados entre os 11 e os 13% de e os máximos absolutos correspondem à concentração máxima de FO, isto é, correspondem à solução da amostra B. Quanto aos mínimos, correspondem às soluções com menor percentagem de FO e à concentração de 15% deste componente. No Anexo II - Estudo FO estão as representações equivalentes para 5 e 10 dias depois da preparação, onde se observa uma manutenção do formato das curvas acompanhado de algum achatamento, o que implica uma diminuição da variação de transmitância entre as várias amostras.

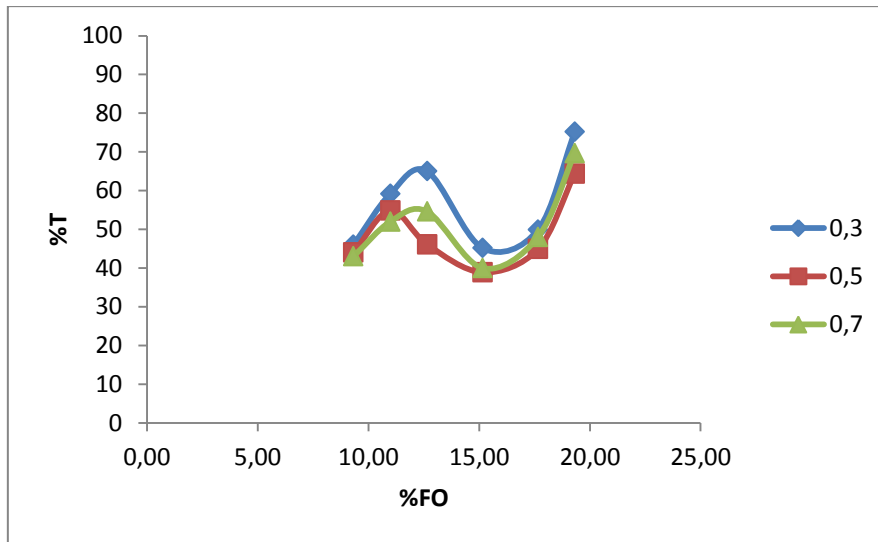
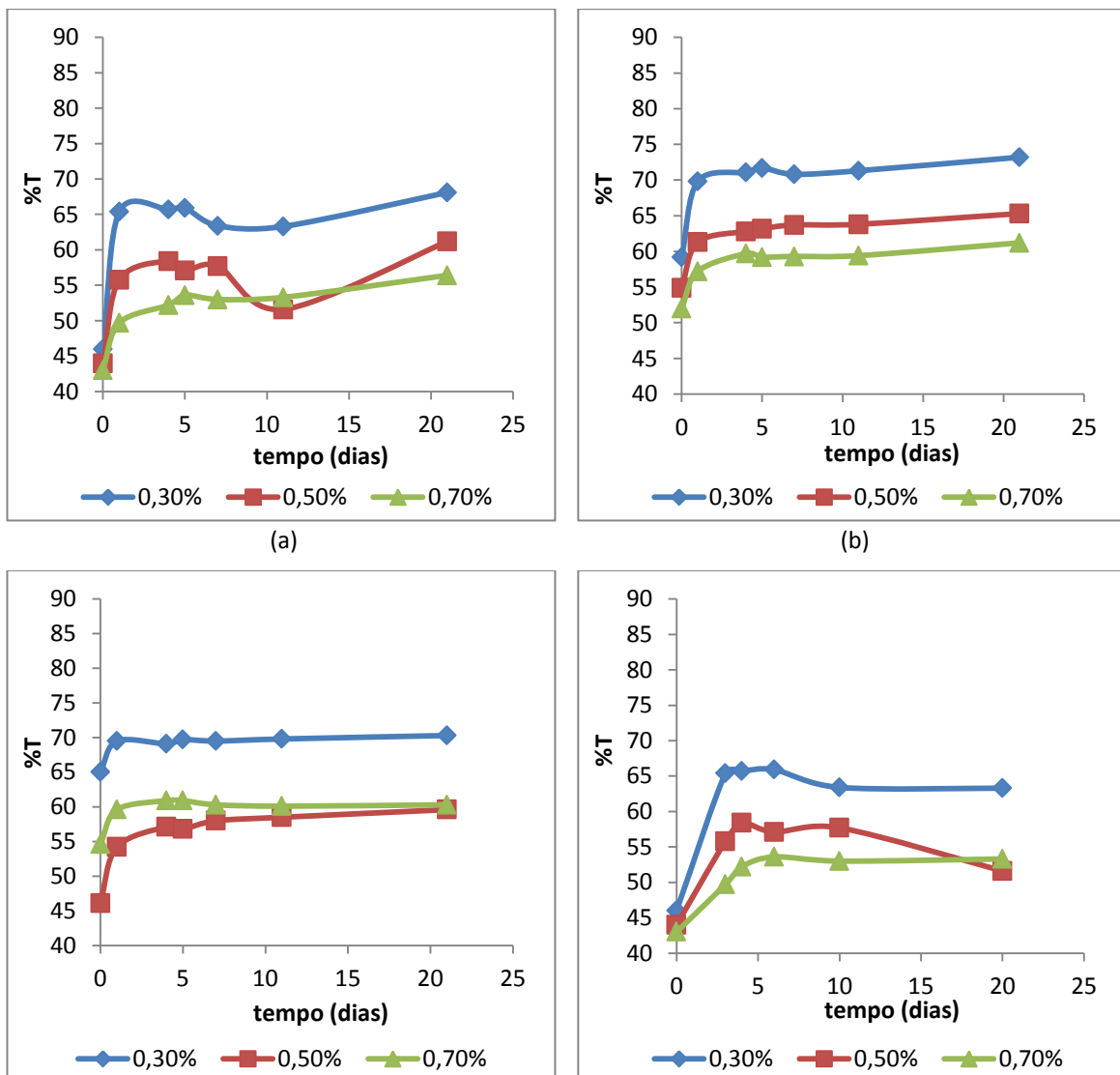


Figura 44 – Percentagem de transmitância em função da percentagem de FO, no dia da preparação das soluções.

Na Figura 45 estão representadas as evoluções da transmitância para as várias amostras, das soluções a 40°C, em que cada curva corresponde a um nível de salinidade.



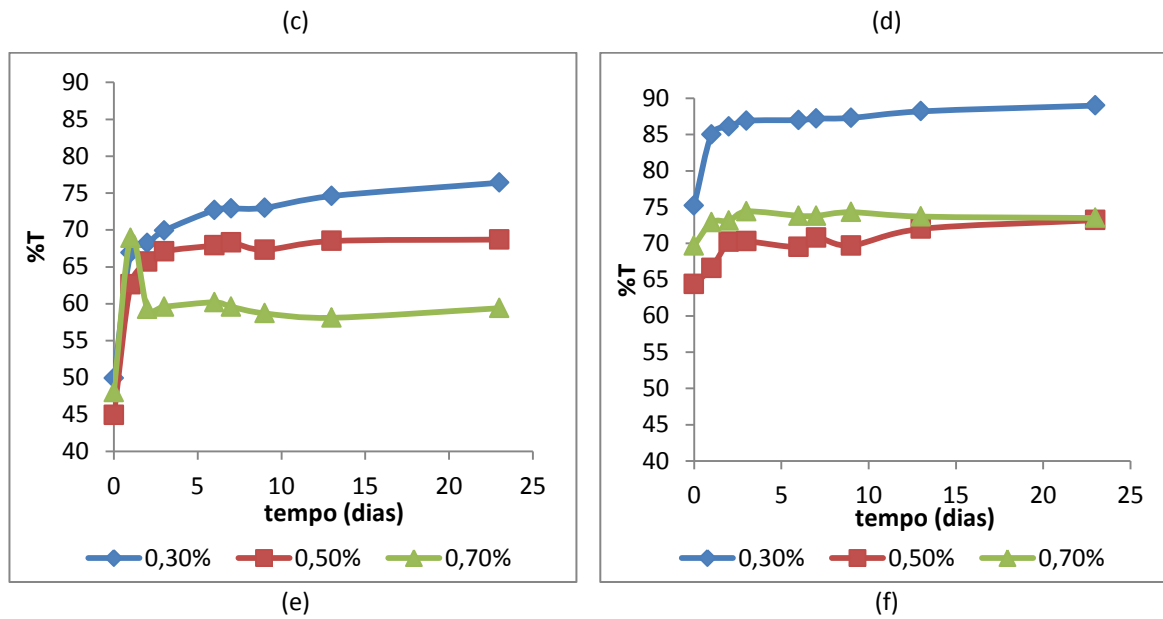


Figura 45 – Evolução da percentagem de transmitância das soluções de compatibilidade das várias amostras: (a) A; (b) AB1; (c) AB2; (d) AB2-2; (e) AB3; (f) B.

Na Figura 45 observa-se que globalmente a transmitância das soluções estabiliza em cerca de 5 dias e reforçam-se as conclusões anteriores de que as soluções com salinidade mais baixa têm uma percentagem de transmitância superior e que as misturas com maior percentagem de FO são as mais transparentes. No entanto, analisar a transparência das soluções não é suficiente, também é necessário avaliar o respectivo estado. Ou seja, é preciso ver se as soluções precipitam.

Aquando da preparação das soluções armazenaram-se três amostras a diferentes temperaturas. As amostras armazenadas a 40°C foram alvo de uma análise mais detalhada porque é a esta temperatura que os problemas de compatibilidade são mais comuns.

Tabela 11 - Evolução do estado das soluções de compatibilidade ao longo do tempo, para os três níveis de salinidade, a 40°C.

40°C	Dia 1			Dia 3			Dia 5			Dia 7			Dia 9			Dia 13			Dia 23			Dia 35		
	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,7
A	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Yellow	Yellow	Yellow	Red	Red	Yellow	Red	Red	Yellow	Red	Red	Yellow
AB1	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Yellow	Yellow	Green	Yellow	Yellow	Yellow	Red	Red	Yellow
AB2	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Yellow	Yellow	Green	Red	Red	Yellow	Red	Red	Yellow
AB2-2	Green	Green	Green	Yellow	Green	Green	Yellow	Green	Green	Yellow	Yellow	Green	Yellow	Yellow	Green	Red	Yellow	Yellow	Red	Red	Yellow	Red	Red	Yellow
AB3	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
B	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green

A tabela anterior representa o estado das soluções de compatibilidade ao longo do tempo, na qual o verde significa que não existe precipitado; o amarelo corresponde ao início da precipitação, sendo visíveis apenas vestígios de precipitado; e o vermelho representa uma solução precipitada.

É importante referir que as soluções da amostra AB2-2 começaram a precipitar ao terceiro dia, o que não aconteceu com nenhuma das outras amostras. Este facto pode dever-se a alguma deficiência na preparação das soluções desta amostra.

Na

Tabela 11 é possível observar que as soluções começaram lentamente a precipitar, sendo que as soluções da amostra A (a que tem a menor percentagem de FO) foram as primeiras, e que, em geral, as soluções de menor salinidade precipitam primeiro. Verifica-se também que o aumento da percentagem de FO melhora significativamente a compatibilidade com o polímero. Esta observação deve-se provavelmente à diminuição da repulsão entre grupos sulfonato ( $\text{SO}_3^-$ ) e carboxilo ( $\text{COO}^-$ ).

Comparando a evolução de estado da amostra A com 0,3% de salinidade com o gráfico (a) da Figura 45, observa-se que após uma ligeira diminuição da transmitância, os valores desta grandeza aumentam. Este fenómeno ocorre aproximadamente ao 10º dia após a preparação das soluções, que tal como se pode observar na

Tabela 11 corresponde ao início da precipitação da solução. Esta relação verifica-se igualmente para a maioria das soluções que precipitaram.

As tabelas seguintes resumem o estado das soluções a 60°C e a 80°C, nas quais se apresentam apenas os dias onde foi visível uma alteração de estado. A 80°C ocorreu a evaporação parcial de três soluções para as quais não foi possível seguir a sua evolução. Todas as restantes soluções foram vigiadas durante 40 dias.

**Tabela 12 - Estado das soluções mantidas a 60°C.**

60°C	Dia 1			Dia 5			Dia 9			Dia 23		
	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,7
A	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho
AB1	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde	Amarelo	Vermelho
AB2	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde
AB2-2	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde	Vermelho	Vermelho	Amarelo
AB3	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde
B	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde

Tabela 13 - Estado das soluções mantidas a 80°C.

80°C	Dia 1			Dia 9			Dia 23		
	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,7
A								Evaporou	
AB1									
AB2									
AB2-2							Evaporou		
AB3									
B								Evaporou	

A figura seguinte ilustra a distinção entre soluções estáveis e soluções precipitadas.



Figura 46 – Comparação entre soluções estáveis (a) e soluções precipitadas (b).

### 3.1.4. Tensão Interfacial

Para avaliar a eficácia das formulações o parâmetro mais importante é a tensão interfacial. Para isso efectuou-se a medição da tensão interfacial entre as soluções preparadas de cada amostra e o crude. A utilização de tensoactivos em EOR implica que seja possível atingir tensões ultra-baixas, onde estão englobados os valores com ordem de grandeza  $10^{-3}$  mN/m ou inferior. A Figura 47 mostra as curvas de tensão interfacial das soluções de compatibilidade das várias amostras.

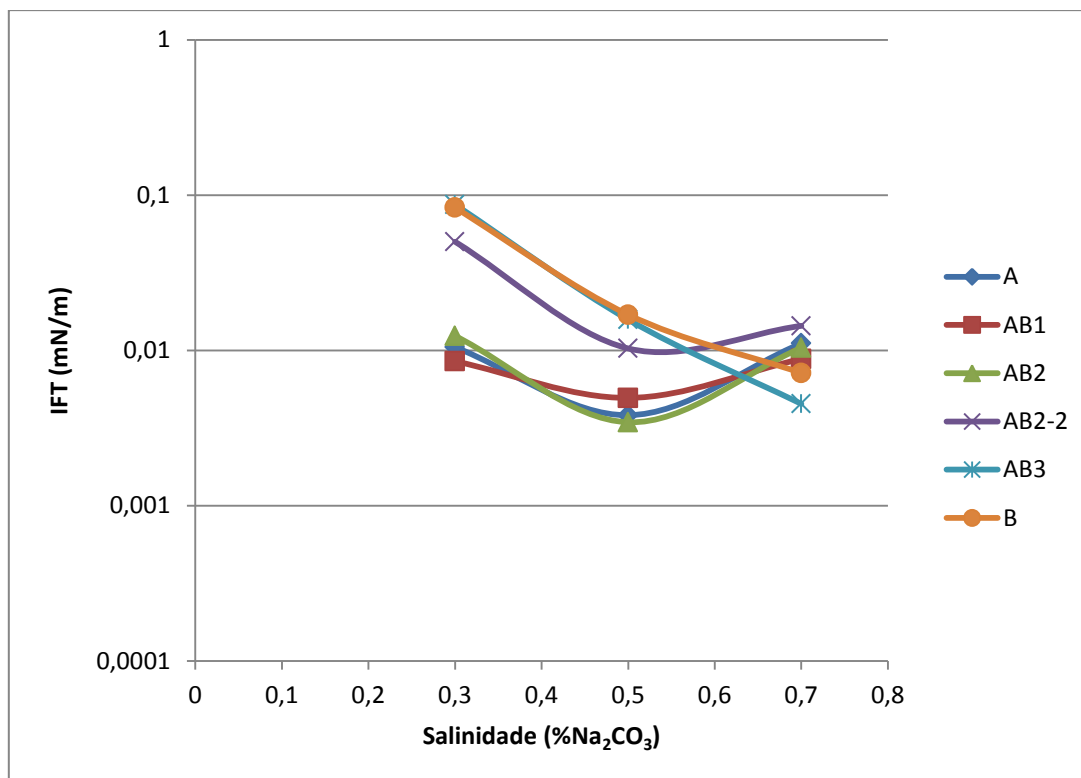
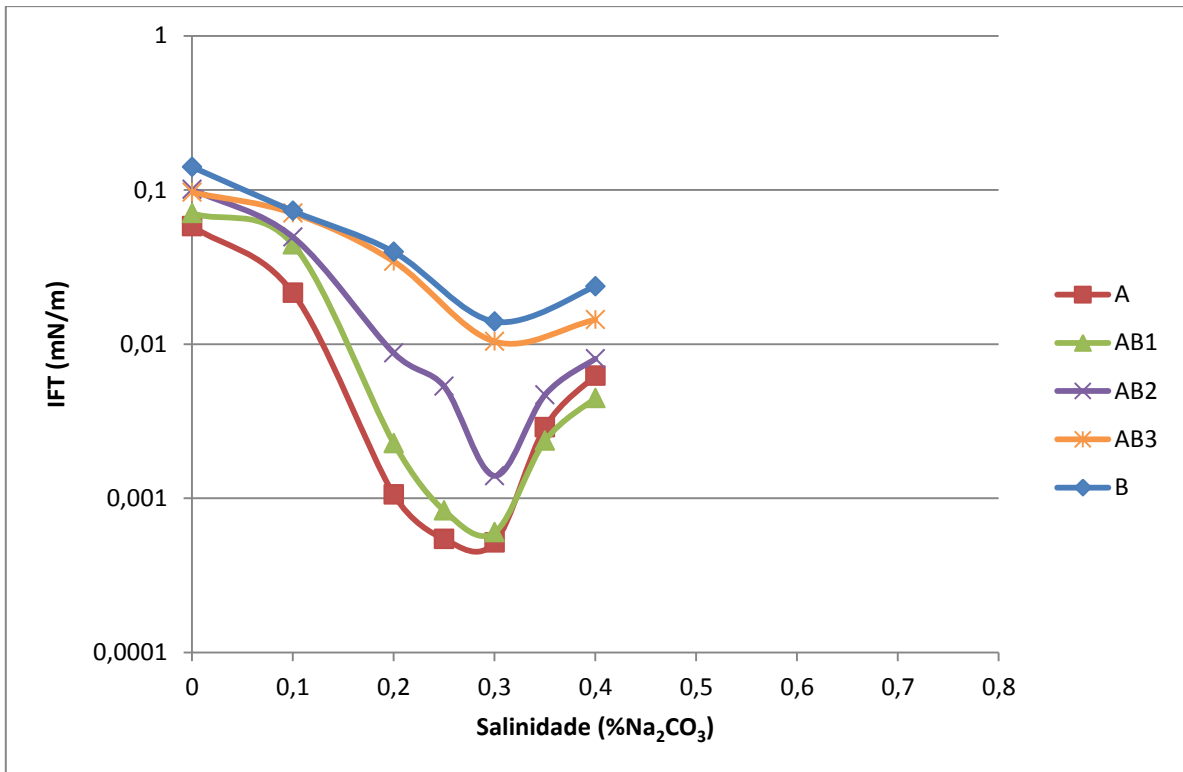


Figura 47 –Tensão interfacial das soluções de compatibilidade, em função da salinidade.

Neste gráfico é facilmente visível que as misturas com menos FO originam um decréscimo acentuado da tensão interfacial. Com a amostra AB2-2 a tensão já não diminui o suficiente, dado que o mínimo da curva apresenta uma tensão superior a  $1,0 \times 10^{-2}$  mN/m. Nas curvas das amostras AB3 e B o mínimo deixa de corresponder à salinidade de 0,5% passando a ser observado a 0,7%. Este facto implica que o aumento da percentagem de FO tem um limite, dado que provoca que o decréscimo da tensão seja insuficiente ou que ocorra a deslocação do ponto de salinidade óptima para um valor superior. Este deslocamento da salinidade óptima é indesejado porque o aumento da salinidade aumenta a instabilidade, tanto do polímero como do tensoactivo, bem como a incompatibilidade dos dois componentes.

Para analisar o efeito da presença do polímero na eficácia do tensoactivo efectua-se a medição da tensão interfacial nas soluções aquosas de tensoactivo. Como explicado anteriormente, os resultados de tensão interfacial apresentados na Figura 48, foram obtidos para uma solução de tensoactivo em salmoura, sem a adição do tensoactivo auxiliar.



**Figura 48 - Tensão interfacial medida com crude, para as soluções aquosas das várias amostras.**

As curvas de tensão interfacial mostram que esta grandeza diminui com a redução da percentagem de FO na mistura, tal como observado para as soluções de compatibilidade. Isto pode dever-se ao facto de que numa solução da amostra B, por exemplo, parte das moléculas de tensoactivo solubilizam os hidrocarbonetos que constituem o FO, no interior das micelas formadas, implicando que existe uma menor quantidade de moléculas disponíveis do que numa solução de A. Presumivelmente, este é também o motivo pelo qual as curvas de tensão de se ordenam por concentração de FO.

Verifica-se que o decréscimo de tensão é mais acentuado nas soluções aquosas e que nas soluções de compatibilidade existe um deslocamento da salinidade óptima para valores superiores. Isto deve-se à presença do tensoactivo auxiliar nas soluções de compatibilidade. Apesar deste ser um efeito indesejável, o tensoactivo auxiliar melhora significativamente a compatibilidade entre o tensoactivo e o polímero escolhidos.



## 3.2. Estudo da influência da presença de sulfato

Um dos passos reaccionais para a formação do tensoactivo em estudo é a sulfonação. O ácido sulfúrico que se forma é um dos componentes da mistura de tensoactivo na forma ácida, da qual também fazem parte o *Free Oil*, a água, e o tensoactivo em questão. Ao neutralizar esta mistura com hidróxido de sódio, o ácido sulfúrico é convertido em sulfato de sódio. Com este estudo pretende verificar-se se a concentração de sulfato de sódio tem influência nalgum dos parâmetros em análise. Comparativamente ao estudo anterior este inclui também o estudo de solubilidade das amostras.

### 3.2.1. Composição das amostras

A tabela seguinte resume as composições das várias amostras utilizadas para o estudo da influência de sulfato.

Tabela 14 – Composição das amostras utilizadas.

Amostras:	C	C1	C2	C3	C-a	C-b
<b>Ácido</b>						
MA (%)	77,80	77,50	77,02	76,03	73,48	76,26
FO (%)	19,00	19,00	18,98	18,97	20,31	18,99
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	3,10	3,50	4,00	5,00	6,21	4,75
H <sub>2</sub> O (%)	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Pasta</b>						
MA (%)	60,20	60,18	60,16	60,11	60,95	60,12
FO (%)	14,70	14,70	14,69	14,68	15,02	14,23
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	3,47	3,92	4,48	5,60	7,13	5,18
H <sub>2</sub> O (%)	21,63	21,20	20,67	19,61	16,90	20,47

Tal como referido na secção de Procedimentos experimentais, as amostras C-a e C-b foram criadas para efectuar uma comparação no estudo de solubilidade e nas curvas de tensão interfacial. Por isso estas amostras não serão mencionadas na avaliação de viscosidade nem de transmitância e evolução de estado.

### 3.2.2. Viscosidade

A Figura 49 representa a evolução da viscosidade com o aumento da velocidade angular e a comparação entre os três níveis de salinidade para as várias amostras. A figura mostra que existe um decréscimo significativo da viscosidade entre as velocidades de 15 e 30 rpm. A partir deste valor, verifica-se o estabelecimento de um patamar onde a viscosidade se mantém aproximadamente constante, demonstrando o comportamento de um fluido pseudoplástico. Comparando os vários gráficos da Figura 49 observa-se um afastamento progressivo das curvas de viscosidade e um aumento dos valores desta grandeza, com o aumento da concentração de ácido sulfúrico nas amostras. Este acréscimo é inesperado dado que o aumento da concentração de ácido sulfúrico nas amostras ácidas implica o aumento da concentração de sulfato nas pastas. Este aumento vem acompanhado do aumento da concentração de iões sódio e, tal como foi referido, o aumento da concentração de sódio tem efeitos negativos na viscosidade do polímero.

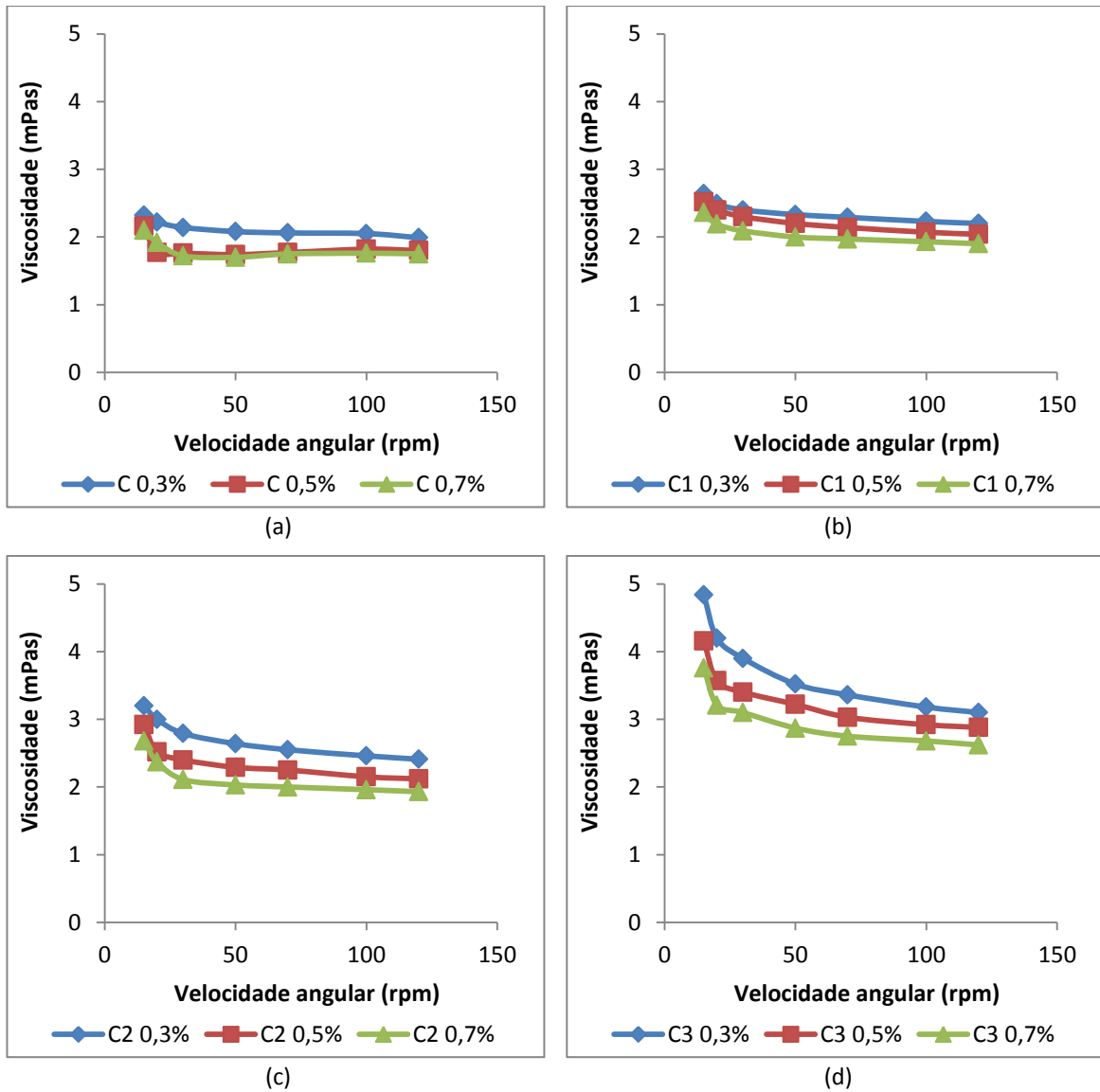
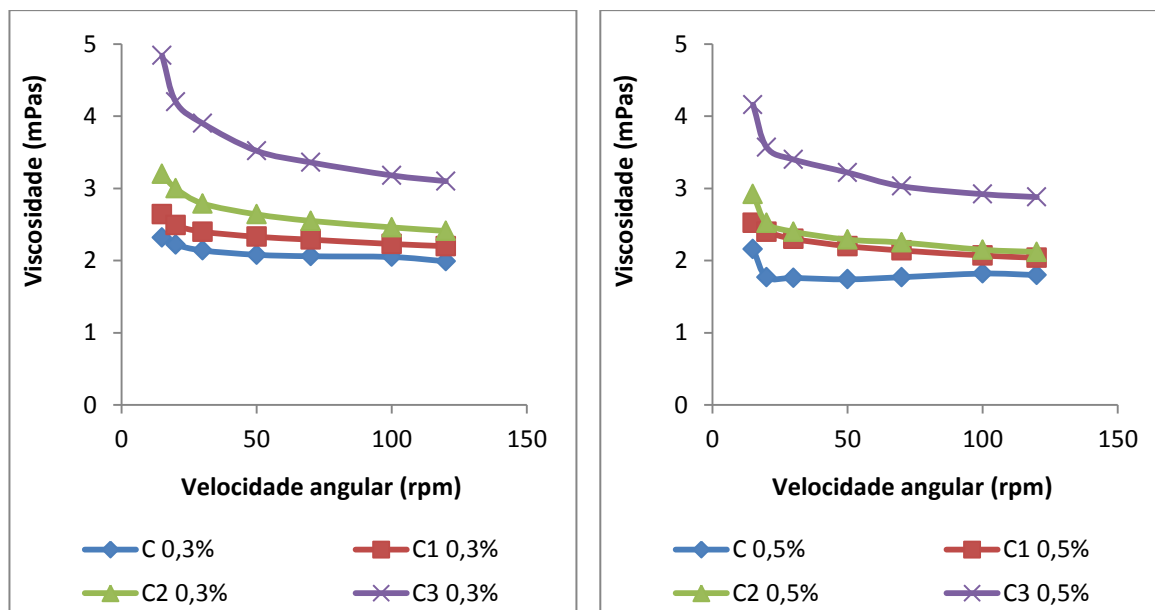


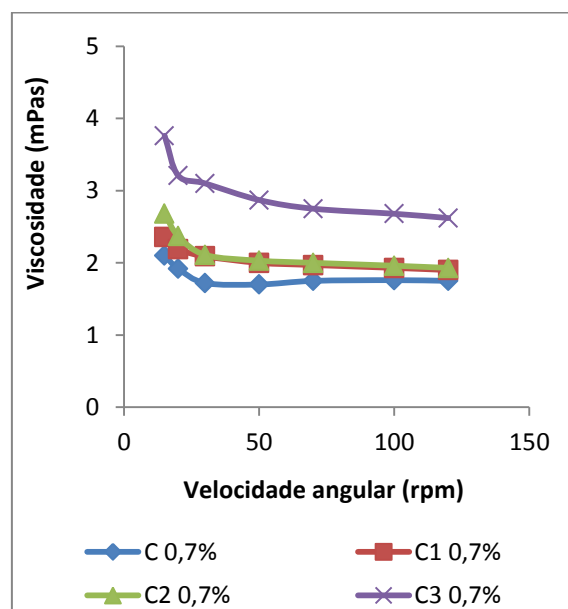
Figura 49 – Variação da viscosidade para as amostras estudadas: (a) C; (b) C1; (c) C2; (d) C3.

A Figura 50 representa as curvas de viscosidade das várias amostras para cada nível de salinidade. Quando comparadas, observa-se que as curvas das soluções C1 e C2 se aproximam com o aumento da salinidade, tornando-se quase sobreponíveis no nível de 0,7% de salinidade. Observa-se também a diminuição de viscosidade esperada, provocada pelo aumento da salinidade.



(a)

(b)



(c)

Figura 50 – Representação da viscosidade em função da velocidade angular para os vários níveis de salinidade em estudo: (a) 0,3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; (b) 0,5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; (c) 0,7% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Na Figura 51 reforçam-se as observações efectuadas posteriormente de que a viscosidade aumenta com a concentração de ácido sulfúrico e que diminui com o aumento da salinidade. Observa-se, no entanto, que nos dois níveis de salinidade superiores o efeito do aumento da concentração de ácido sulfúrico é muito reduzido para concentrações inferiores a 4%. Este aumento pode dever-se ao facto do aumento da concentração de sal originar um aumento do fenómeno de *cross-linking* referido em 1.5.

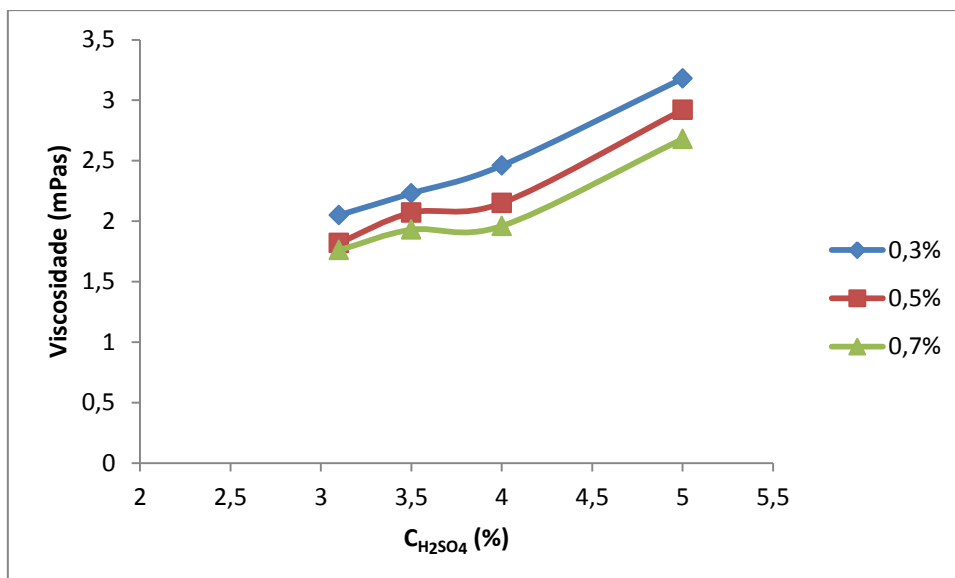


Figura 51 – Representação da evolução da viscosidade com a concentração de ácido sulfúrico, medida a 100 rpm.

### 3.2.3. Estado e Transmitância

A Figura 52 resume os valores de transmitância medidos no dia da preparação das soluções. Observa-se que as soluções mais transparentes são, em geral, as de menor concentração de sulfato, denotando-se uma tendência linear.

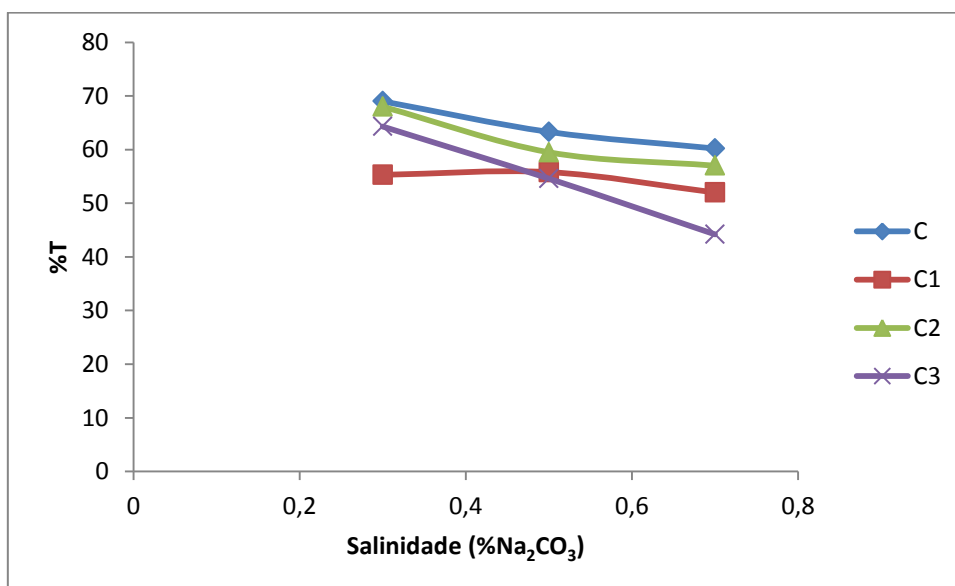


Figura 52 – Representação da transmitância em função da salinidade, no dia da preparação das soluções.

Cerca de um mês depois da preparação, a tendência observada mantém-se e é acompanhada pelo aumento ligeiro da transmitância das várias soluções, como se pode visualizar na Figura 53. No entanto observa-se um aumento superior de transmitância nas soluções a 0,3% de salinidade da amostra C1, o que se deve à precipitação da solução.

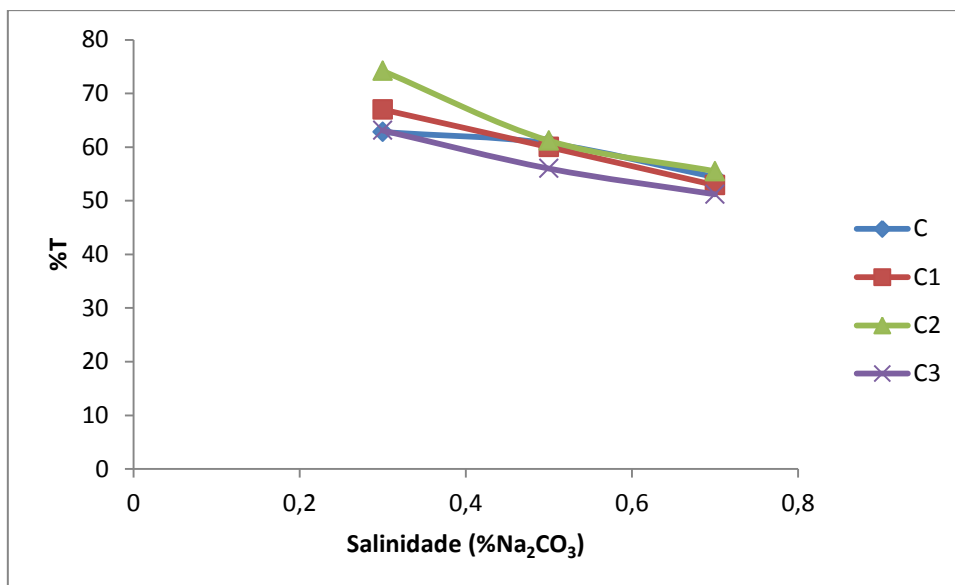


Figura 53 – Representação da transmitância em função da salinidade, cerca de um mês depois.

Na Figura 54 pode observar-se que, no dia da preparação as soluções com maior transmitância são as da amostra com menor concentração de ácido sulfúrico, ou seja, a amostra C é a mais transparente. No entanto, é notória a existência de um máximo relativo para as soluções da amostra a 4% de ácido sulfúrico (amostra C2).

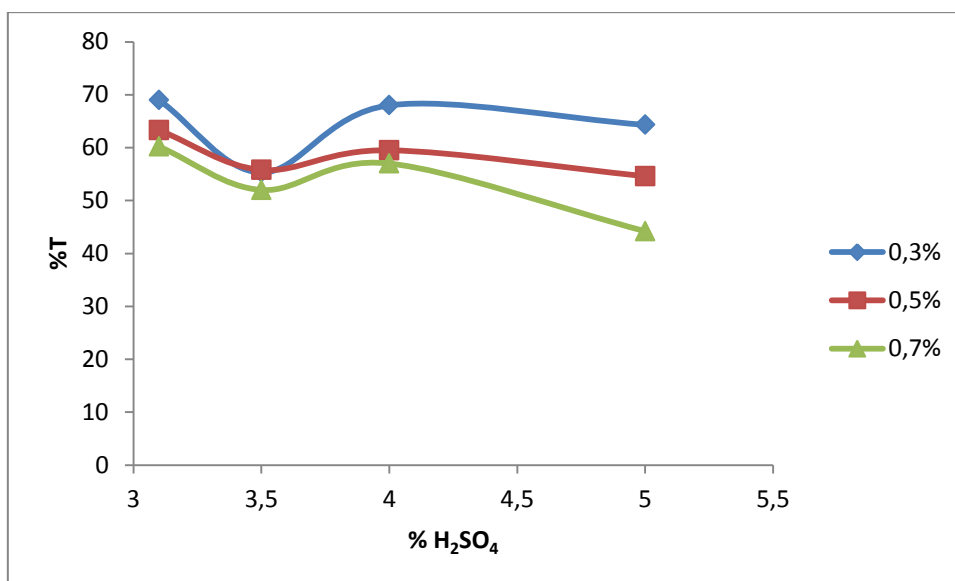
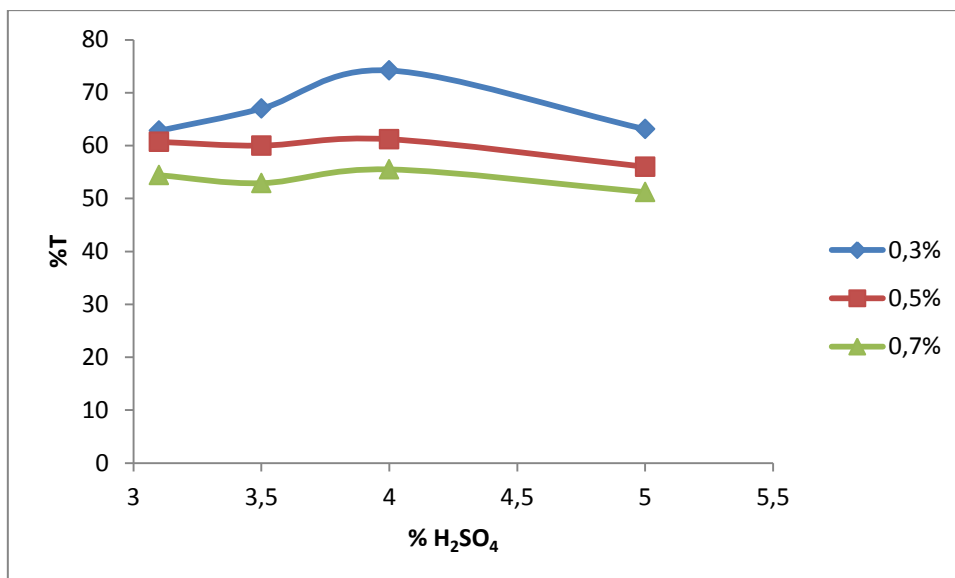


Figura 54 – Representação da transmitância em função da concentração de ácido sulfúrico, no dia da preparação das soluções.

A variação da transmitância com a concentração de ácido sulfúrico cerca de um mês depois da preparação está representada na Figura 55. Comparando com a figura anterior, observa-se uma alteração do formato das curvas, sendo que a transmitância máxima passou a corresponder às soluções com 4% de ácido sulfúrico. No entanto, as soluções a 0,3% de salinidade continuam a ser as mais transparentes, tal como anteriormente este facto está associado à precipitação das soluções.



**Figura 55 – Representação da transmitância em função da concentração de ácido sulfúrico, cerca de um mês depois da preparação das soluções.**

Ao analisar a evolução da transmitância das diversas soluções chegou-se à conclusão que tal como no estudo anterior a transmitância se torna constante passados, aproximadamente, 5 dias, até existir a ocorrência de precipitação. A representação desta evolução origina gráficos muito semelhantes aos obtidos no estudo anterior, tornando-se redundantes, motivo pelo qual se optou por não apresentar as figuras correspondentes.

As tabelas seguintes mostram a evolução do estado das soluções a 40°C (Tabela 15) e a 60°C (Tabela 16).

**Tabela 15 – Evolução do estado das soluções de compatibilidade a 40°C.**

40°C	Dia 15			Dia 30			Dia 45		
	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,7
C	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Amarelo
C1	Amarelo	Verde	Verde	Vermelho	Amarelo	Verde	Vermelho	Vermelho	Amarelo
C2	Amarelo	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Amarelo
C3	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde

Ao analisar a tabela anterior pode observar-se que ao contrário do esperado as soluções de menor salinidade precipitaram primeiro. É também notório que as soluções com pior compatibilidade são as que têm uma percentagem de sulfato superior.

**Tabela 16 – Evolução do estado das soluções de compatibilidade a 60°C.**

60°C	Dia 15			Dia 30			Dia 45		
	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,7
C	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde
C1	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde
C2	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde	Verde	Amarelo	Verde	Verde
C3	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde

Nas soluções de compatibilidade armazenadas a 80°C não se observou a formação de precipitado, no intervalo de tempo de controlo das soluções, que correspondeu a 50 dias.

Esperava-se uma melhoria da compatibilidade, porque segundo a bibliografia, a adição de sulfato de sódio torna o tensoactivo mais hidrofílico, aumentando a sua micelização e tolerância a catiões [24], no entanto esta observação não se verificou.

### 3.2.4. Tensão interfacial

Nesta etapa efectuou-se inicialmente a medição da tensão interfacial da amostra C em solução aquosa, representada na Figura 56.

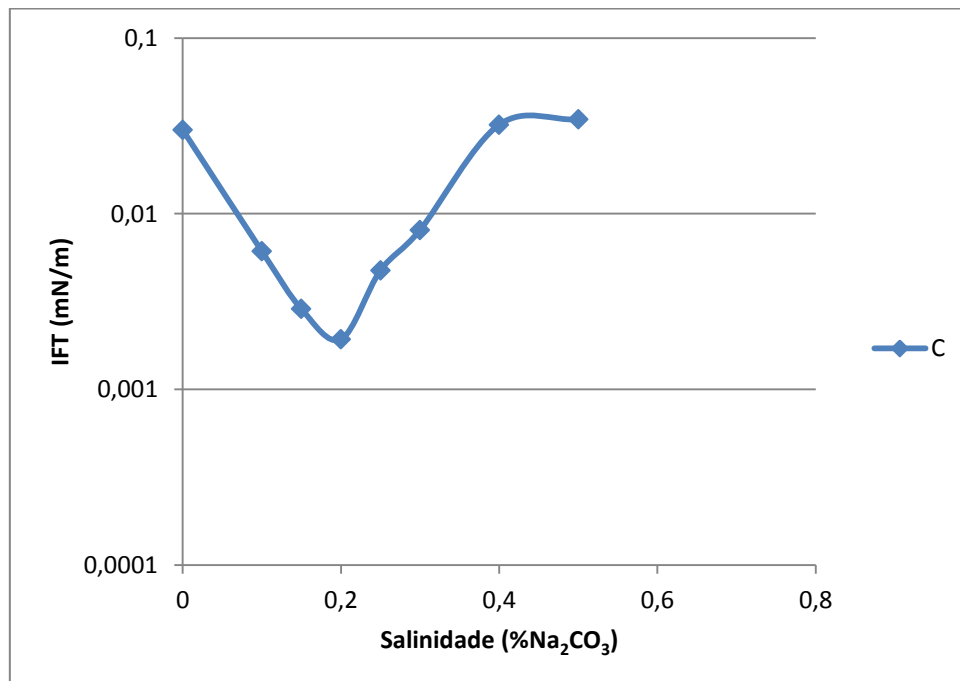


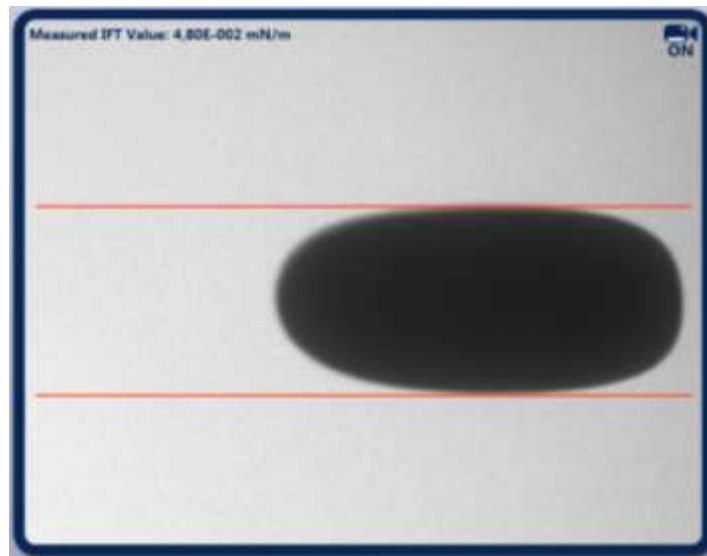
Figura 56 – Representação da curva de tensão interfacial para a amostra C.

A execução destas medições foi dificultada pelo facto de a nitidez da gota estar reduzida, o que implica um erro nas medições de tensão muito superior, dado que o funcionamento do tensiómetro depende grandemente da capacidade do operador distinguir os limites da gota de crude. Por isso, a curva obtida deve ser analisada com algumas reservas. Excluiu-se a possibilidade de a redução de nitidez ser devida a uma preparação desadequada da solução, ao preparar novas soluções e voltar a tentar efectuar as medições. A hipótese de não se ter atingido o equilíbrio também foi colocada de lado, após a realização de medições de duração superior a uma hora (normalmente o tempo para atingir o equilíbrio localiza-se entre 20 e 30 min). Surgiu então outra hipótese: a turvação pode dever-se à baixa solubilidade da amostra inicial (C). Isto deu origem ao estudo de solubilidade que é apresentado no ponto 3.2.5.

Quando se experimentou medir a tensão interfacial das restantes amostras, em solução aquosa, observou-se o mesmo fenómeno, mas as gotas apresentavam-se demasiado turvas para possibilitar a realização de uma medição. Este facto implicou a decisão de não efectuar estas medições, dada a dimensão do erro associado. A

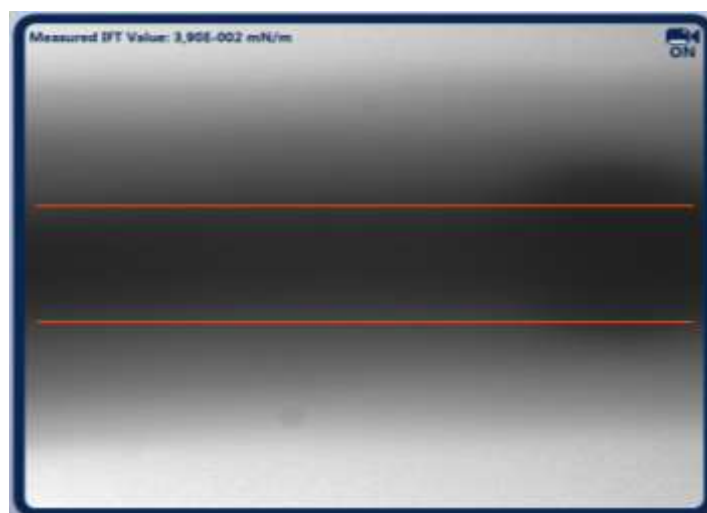
amostra C3 apresentava-se, no entanto, menos turva do que as restantes amostras com concentração de sulfato aumentada.

A Figura 57 mostra o aspecto comum de uma gota de crude no tensiómetro, e a Figura 58 representa o aspecto inicial das gotas de crude com esta amostra.



**Figura 57 - Aspecto comum de uma gota de crude no tensiómetro.**

É importante referir que a gota representada na figura anterior corresponde a uma gota aquando do início do estiramento da mesma. A medição representada serviria apenas como referência, dado que não cumpre o critério de referência que indica que o comprimento da gota deve ser 4 vezes superior ao seu diâmetro.



**Figura 58 - Aspecto de uma gota de crude no tensiómetro com a amostra C1.**

A alternativa utilizada para a resolução deste problema foi preparar as soluções e colocá-las na estufa a 80°C, o que implica que as soluções estão pré-aquecidas quando são injectadas no tensiómetro. Testou-se, inicialmente, com a amostra original, C, e com a amostra com maior concentração de sulfato, C3. Verificou-se



que utilizando este procedimento era possível efectuar as medições de tensão. Foi, então, também efectuada a curva para a amostra C. No entanto, como as tensões obtidas foram elevadas, considerou-se que eram medidas sem significado real, dado que estas amostras não seriam adequadas ao cumprimento do objectivo principal destes compostos: diminuir a tensão interfacial. A alteração de protocolo experimental foi considerado um motivo adicional para as desconsideração destes resultados, dado que a consistência na realização das medições é um factor extremamente importante para se poder efectuar a comparação de resultados.

As medições de tensão das soluções de compatibilidade não apresentaram o mesmo problema, tendo sido efectuada com normalidade. A Figura 59 resume as curvas de tensão interfacial para estas soluções. Pelos dados obtidos, não se observa nenhuma relação entre a concentração de sulfato e a diminuição da tensão interfacial. No entanto, observa-se o deslocamento da salinidade óptima de 0,5% para 0,6% para a amostra C3.

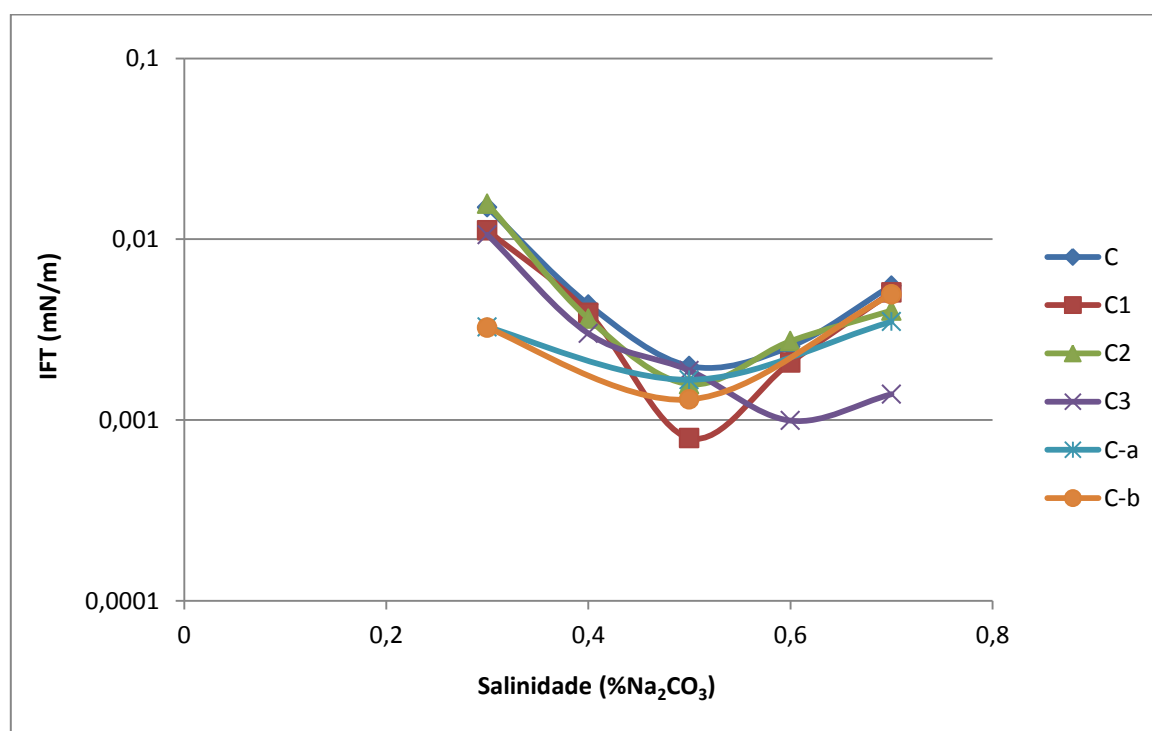


Figura 59 – Representação das curvas de tensão interfacial das soluções de compatibilidade preparadas.

Analisando a tabela de composições observa-se que a C-b tem uma concentração de sulfato superior à da amostra C3, pelo que seria esperado que se observasse o mesmo efeito para ambas as soluções.

Assim, por todos os factores mencionados, não é possível encontrar uma relação entre a concentração de sulfato e a tensão interfacial.

### 3.2.5. Estudo da solubilidade

As figuras que se seguem resumem os resultados obtidos no estudo de solubilidade das amostras, tendo sido obtidas 20 dias após a preparação das respectivas soluções aquosas.

Na Figura 60 observa-se no topo do tubo de salinidade 0,1% uma camada branca que, por experiência, se sabe ser *free oil*; no fundo do tubo de 0,7% de salinidade (e um pouco no de 0,5% também) é visível tensoactivo precipitado.



**Figura 60 – Estudo de solubilidade da amostra C.**

A Figura 61 apresenta o estudo de solubilidade da amostra C3 (que tem na mistura ácida 5% de ácido sulfúrico). Nesta fotografia notam-se as mesmas características das soluções de C (que tem 3,25% de ácido sulfúrico). Assim, ao contrário do esperado, o aumento da concentração de sulfato na amostra não melhorou a solubilidade. Para isto se ter verificado no tubo com a solução a 0,5% de solubilidade não deveria ocorrer a formação de precipitado.



**Figura 61 – Estudo de solubilidade da amostra C3.**

Na Figura 62 e na Figura 63 comparam-se as soluções de uma das amostras preparadas com sulfato (C3) com as soluções da amostra C-b, preparada com ácido sulfúrico, ambas com uma concentração, aproximada, de 5% de ácido sulfúrico na amostra ácida. Verifica-se nas duas amostras a formação da mesma camada de *free oil* e do mesmo precipitado, o que implica que a forma de aumentar a concentração de sulfato não influencia a solubilidade da amostra.



Figura 62 – Comparação dos tubos de 0,1% salinidade das amostras C-b (esquerda) e C3 (direita).



Figura 63 – Comparação dos tubos de 0,7% salinidade das amostras C-b (esquerda) e C3 (direita).

Não foi possível retirar nenhuma conclusão deste estudo, dado que os resultados para os testes de solubilidade foram muito semelhantes para as várias concentrações de sulfato.

### 3.3. Estudo de uma amostra industrial

Na fase final deste trabalho estudou-se uma amostra industrial de LAS. Começou-se, como é habitual, por efectuar a curva de tensão interfacial em solução aquosa. Enquanto isto preparou-se a solução de compatibilidade para um nível de salinidade e a mesma precipitou no espaço de um dia. Efectuou-se, então, a curva de tensão para as soluções com a amostra em estudo e o tensoactivo auxiliar DF, para efectuar uma previsão dos resultados das soluções de compatibilidade. Os resultados obtidos foram inesperados, dado que se verificou a inexistência da diminuição de tensão nesta situação. A Figura 64 no ponto 3.3.2 resume os resultados referidos.

Optou-se então por testar a hipótese originada no estudo da influência de FO, apesar de saber que tendencialmente o aumento da concentração de FO piora os resultados de tensão interfacial obtidos, esperava-se que houvesse uma melhoria de compatibilidade com o polímero. Para testar esta hipótese, prepararam-se 3 amostras com base na amostra industrial através do aumento da sua concentração de FO.

Como se desconhecia o intervalo de localização da salinidade óptima destas amostras optou por se trabalhar numa gama de salinidades mais abrangente, utilizando-se quatro níveis de salinidade.

#### 3.3.1. Composição das amostras

As novas amostras foram formadas através da adição de FO à amostra industrial e têm as composições representadas na Tabela 17.

Tabela 17 – Composição da amostra industrial D e das amostras derivadas.

Amostras:	D	D1	D2	D3
<b>Ácido</b>				
MA (%)	80,5	70,05	66,57	63,93
FO (%)	15,59	26,62	30,26	33,03
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	3,83	3,33	3,17	3,04
H <sub>2</sub> O (%)	0,1	0	0	0
<b>Pasta</b>				
MA (%)	58,19	52,51	50,87	49,34
FO (%)	10,72	18,97	21,99	24,24
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	3,83	3,45	3,35	3,25
H <sub>2</sub> O (%)	27,26	25,06	23,79	23,18

#### 3.3.2. Tensão interfacial

Na Figura 64 estão representadas as curvas de tensão interfacial referidas, onde a diferença de grandezas é nítida. Isto é, enquanto o mínimo de tensão interfacial obtido na solução sem DF é inferior a 0,001 mN/m, o mínimo desta grandeza para a solução com ambos os tensoactivos é aproximadamente 0,01 mN/m.

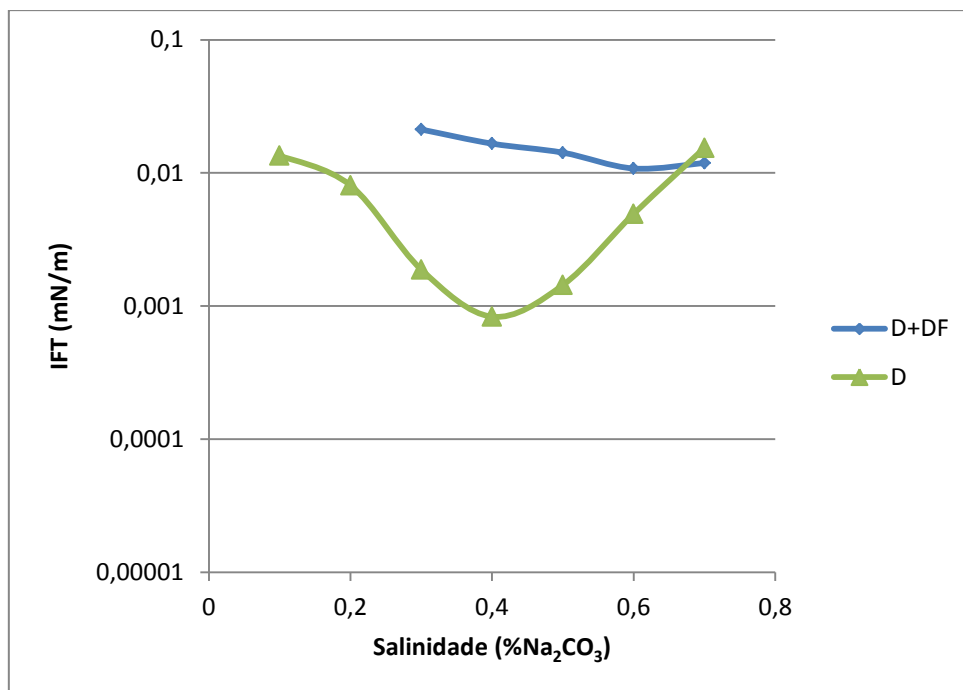


Figura 64 – Representação das curvas de tensão interfacial do tensoactivo original, com e sem o tensoactivo auxiliar (DF).

Depois de preparadas as novas amostras procedeu-se à medição da tensão interfacial das mesmas para soluções aquosas, que são representadas na Figura 65. Tal como esperado e observado no estudo da influência de FO, quanto maior a concentração deste componente maior é a tensão interfacial.

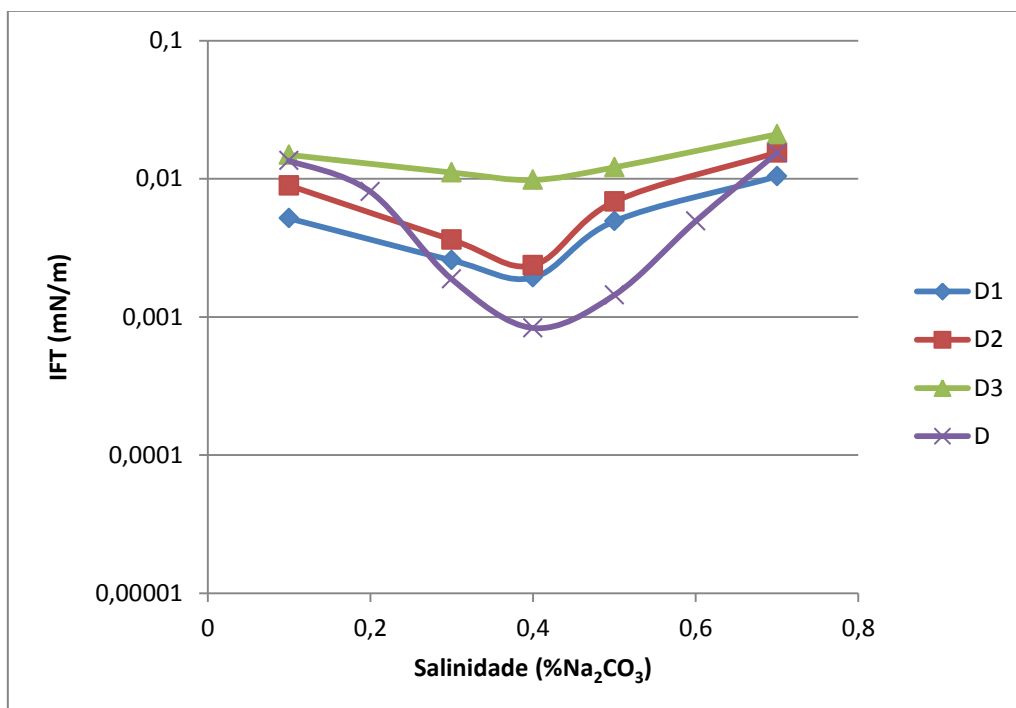


Figura 65 – Representação das curvas de tensão interfacial, sem tensoactivo auxiliar, em função da salinidade.

Seguidamente prepararam-se as diversas soluções de compatibilidade e efectuaram-se as curvas de tensão interfacial representadas na Figura 66.

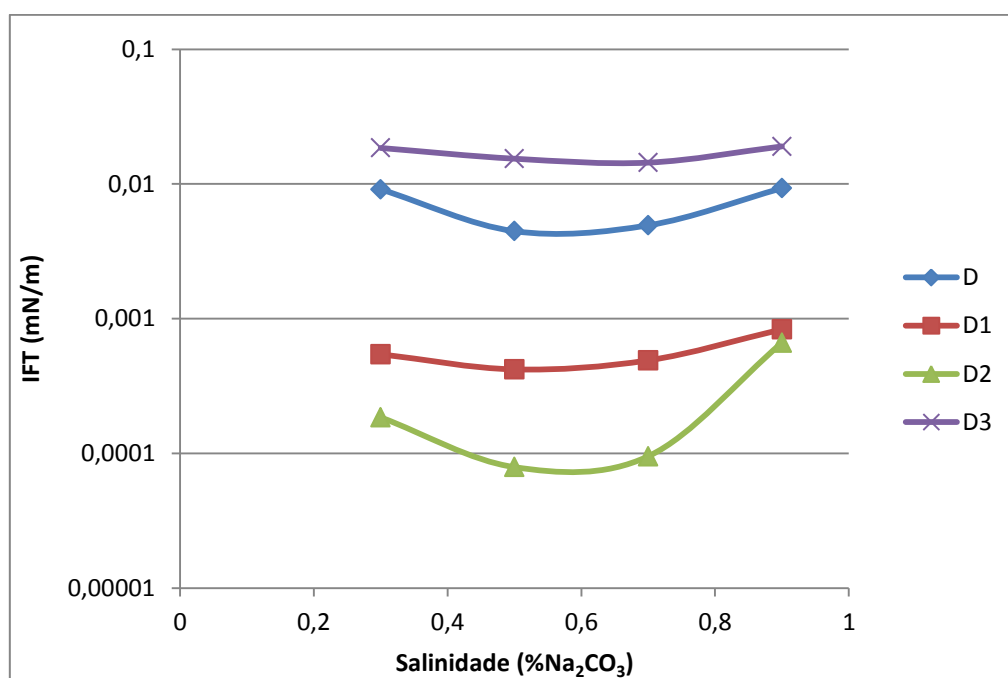


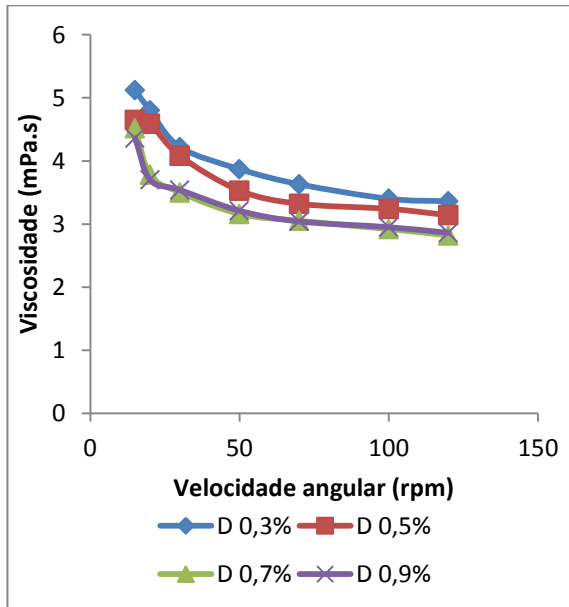
Figura 66 - Representação das curvas de tensão interfacial das soluções de compatibilidade, em função da salinidade.

Na figura anterior pode observar-se que, ao contrário do que foi observado para as soluções aquosas, as soluções de compatibilidade da amostra D2 originam uma redução de tensão inesperada obtendo-se valores da ordem de  $10^{-5}$  mN/m. A amostra D1 também apresentou uma redução da tensão interfacial quando comparada com a amostra inicial, D. Desconhecem-se os motivos desta diminuição de tensão, dado que estes sistemas envolvem diversos equilíbrios e são influenciados por muitas variáveis.

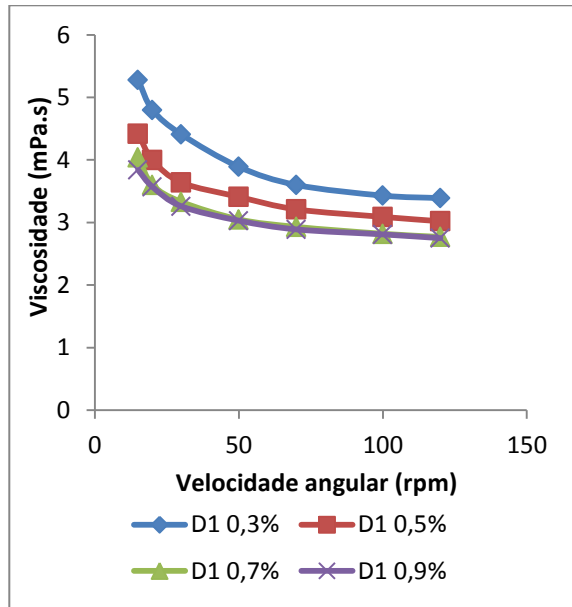
Na Figura 66 é também visível que, apesar de existir um decréscimo da tensão interfacial com a concentração de FO para as amostras D1 e D2, esta concentração deve ter um limite porque a tensão da amostra D3 é superior à da amostra inicial. Pode assim considerar-se que a concentração de FO na amostra D2 (30% na mistura ácida) corresponde ao valor óptimo.

### 3.3.3. Viscosidade

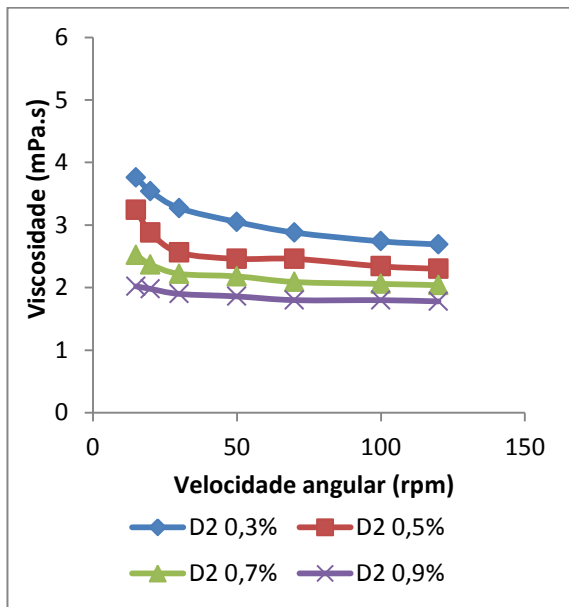
Comparando os vários gráficos de viscosidade em função da velocidade angular da Figura 67, pode observar-se a sua similaridade destacando o facto de o efeito da salinidade nestas amostras não ser tão notório como nos estudos anteriores, à excepção da amostra D2. Para esta mistura observa-se um afastamento das curvas de viscosidade para os diferentes níveis de salinidade, enquanto que nas restantes amostras as curvas para os níveis de salinidade de 0,7% e 0,9% estão praticamente sobrepostas.



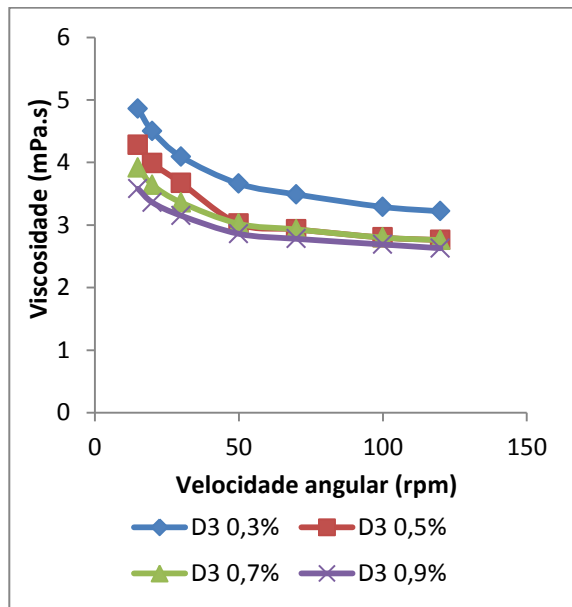
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 67 – Viscosidade em função da velocidade angular, para as amostras em estudo: D (a); D1 (b); D2 (c); D3 (d).

A Figura 68 mostra que, para todos os níveis de salinidade, a viscosidade da amostra D2 tem valores inferiores às das restantes amostras. Observa-se também a ligeira redução da viscosidade provocada pelo efeito da salinidade.

O formato das curvas de viscosidade é semelhante para as amostras D, D1 e D3 para todos os níveis de salinidade. No entanto para a amostra D2 as curvas variam ligeiramente de formato, tornando-se progressivamente mais achatadas, até à salinidade de 0,9% em que a representação da viscosidade é praticamente efectuado por uma recta. Este facto pode indiciar a mudança de comportamento das soluções de compatibilidade aquando de um aumento da salinidade. Esta situação seria passível de outros ensaios com salinidades intermédias para comprovar esta evolução.

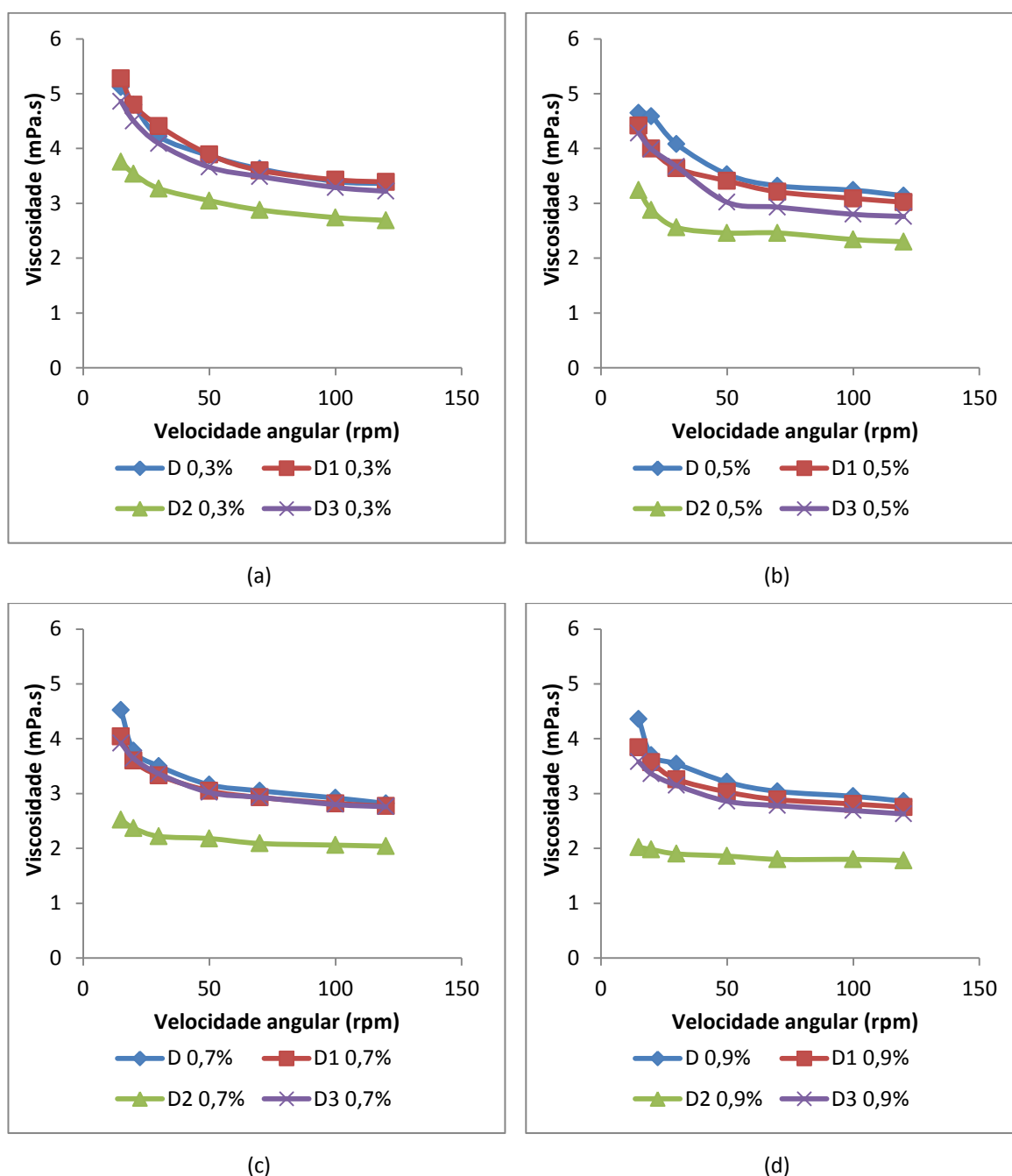


Figura 68 – Representação da viscosidade em função da velocidade angular para os vários níveis de salinidade em estudo: (a) 0,3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; (b) 0,5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; (c) 0,7%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; (d) 0,9%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



Na figura seguinte é claramente visível a existência de um mínimo na viscosidade para todas as soluções da amostra D2.

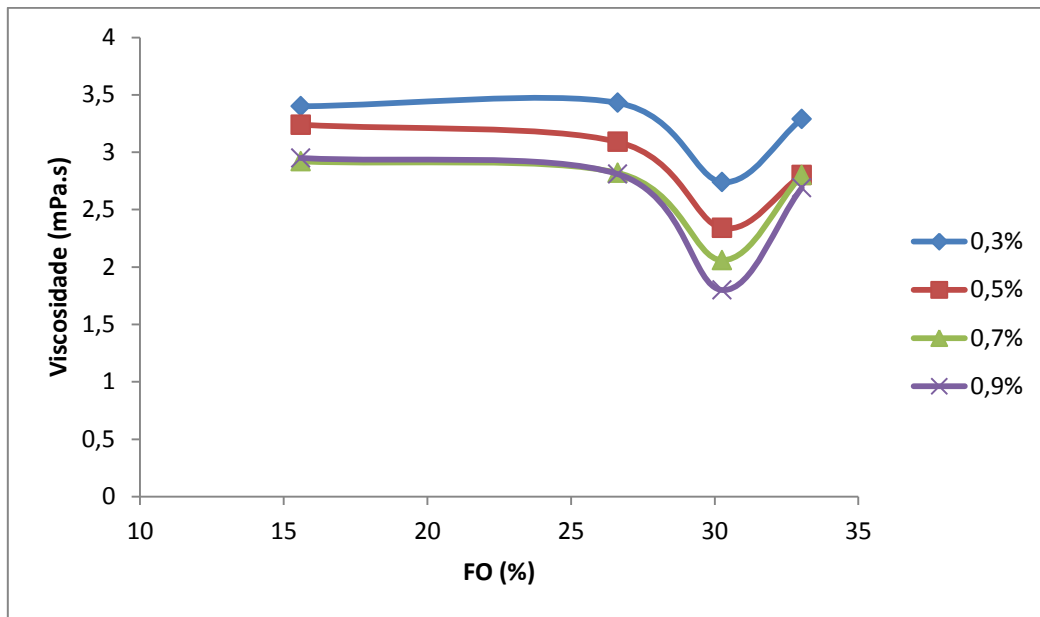


Figura 69 – Variação da viscosidade com a percentagem de *Free Oil*, medida a 100 rpm.

### 3.3.4. Estado e Transmitância

Neste estudo não se efectuou um estudo da evolução da transmitância tão exaustivo por limitações de tempo.

No entanto, no período de acompanhamento das soluções de compatibilidade as alterações dos valores de percentagem de transmitância foram diminutos. Assim, os gráficos seguintes referem-se aos valores de transmitância no dia da preparação das soluções de compatibilidade.

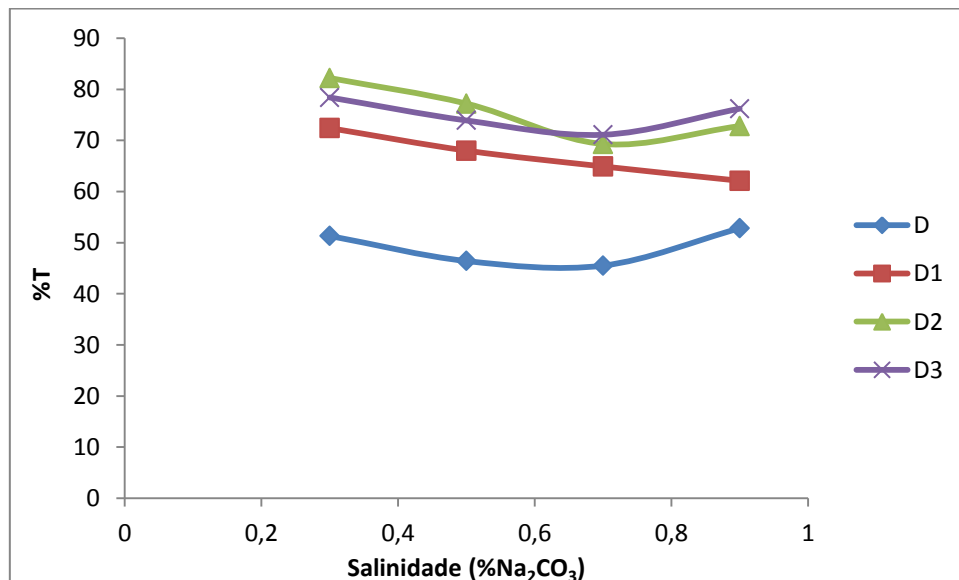


Figura 70 – Representação da variação da transmitância com salinidade, das soluções de compatibilidade.

Na Figura 70 observa-se que a transmitância não sofre grandes alterações com a variação da salinidade, sendo as variações máximas de 10% identificadas para as amostras D2 e D3. A amostra D apresenta valores de transmitância inferiores, associados a uma compatibilidade reduzida entre o tensoactivo e o polímero.

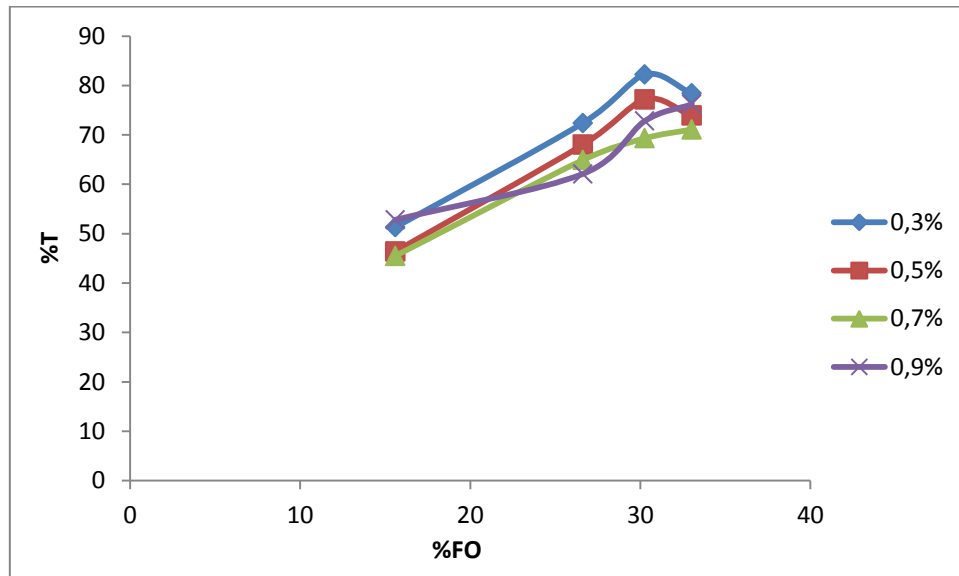


Figura 71 – Variação da transmitância em função da concentração de FO.

A Figura 71 representa o aumento de transmitância com a concentração de FO, este aumento está associado a um efeito positivo na compatibilidade das amostras. Considerando o estudo da influência de FO estes eram os resultados que se esperava obter.

As tabelas seguintes resumem a evolução do estado das soluções de compatibilidade ao longo dos 21 dias de acompanhamento.

Tal como já tinha sido referido, pode verificar-se na Tabela 18, que as soluções de compatibilidade da amostra D precipitaram no segundo dia. Denota-se que a amostra com melhor compatibilidade a esta temperatura é a amostra D2.

Tabela 18 – Evolução do estado das soluções de compatibilidade armazenadas a 40°C.

40°C	dia 1				dia 2				dia 5				dia 12				dia 15				dia 21			
	0,3	0,5	0,7	0,9	0,3	0,5	0,7	0,9	0,3	0,5	0,7	0,9	0,3	0,5	0,7	0,9	0,3	0,5	0,7	0,9	0,3	0,5	0,7	0,9
D	Verde	Verde	Verde	Verde	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho	Vermelho
D1	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde	Verde
D2	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde
D3	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde	Verde

A 60°C, à excepção da amostra D, apenas a amostra D1 revelou alguns problemas de compatibilidade, sendo visíveis alguns indícios de precipitação no final do período de observação, como se encontra representado na Tabela 19.

**Tabela 19 – Evolução do estado das soluções de compatibilidade armazenadas a 60°C.**

60°C	dia 1				dia 2				dia 5				dia 12				dia 15				dia 21			
	0,3	0,5	0,7	0,9	0,3	0,5	0,7	0,9	0,3	0,5	0,7	0,9	0,3	0,5	0,7	0,9	0,3	0,5	0,7	0,9	0,3	0,5	0,7	0,9
D	Green	Green	Green	Green	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red
D1	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Yellow	Yellow	Green	Green
D2	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
D3	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green

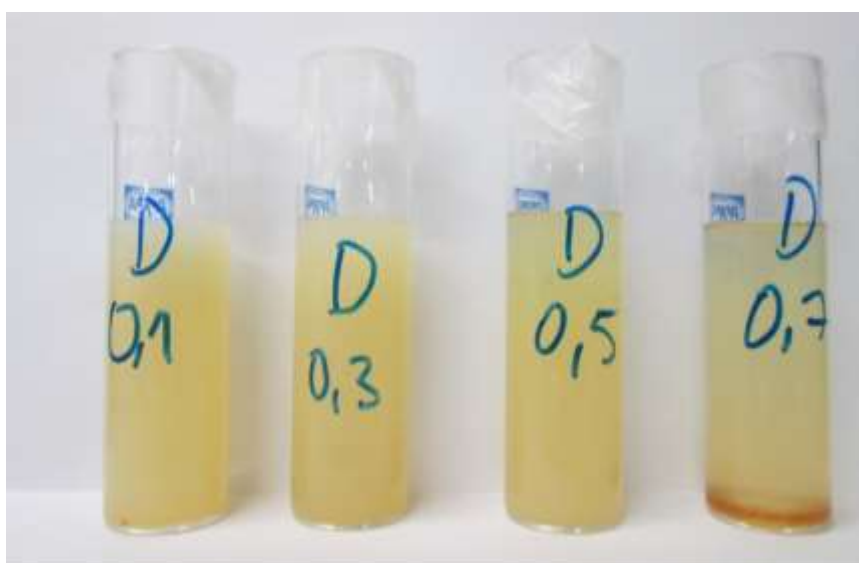
Na Tabela 20 é visível que a 80°C a compatibilidade da amostra D é melhor do que às restantes temperaturas.

**Tabela 20 – Evolução do estado das soluções de compatibilidade armazenadas a 80°C.**

80°C	dia 1				dia 2				dia 5				dia 12				dia 15				dia 21			
	0,3	0,5	0,7	0,9	0,3	0,5	0,7	0,9	0,3	0,5	0,7	0,9	0,3	0,5	0,7	0,9	0,3	0,5	0,7	0,9	0,3	0,5	0,7	0,9
D	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Yellow	Green	Green	Yellow	Yellow	Yellow	Red	Red	Yellow	Yellow	Red	Red	Yellow	Yellow	Red	Red
D1	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
D2	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
D3	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green

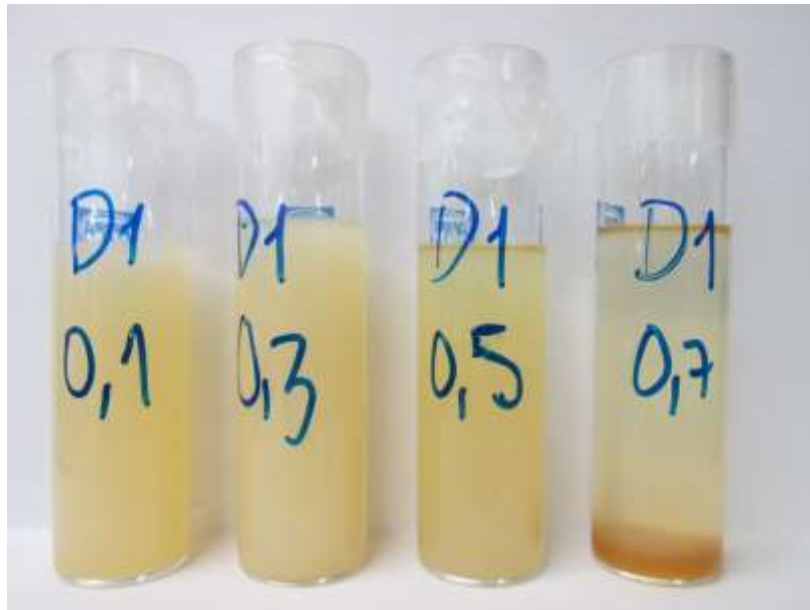
### 3.3.5. Solubilidade

As figuras seguintes resumem o estudo da solubilidade efectuado, com base em soluções aquosas de tensoactivo.



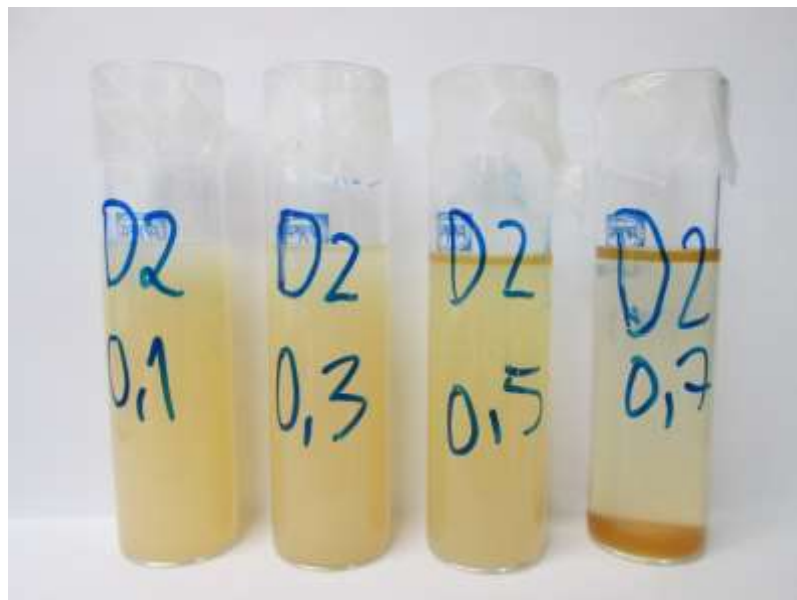
**Figura 72 – Estado das soluções preparadas para a amostra D.**

Na Figura 72 observa-se a formação de um precipitado de aspecto oleoso e coloração castanha no tubo a 0,7% de salinidade, bem com a formação de uma camada fina, potencialmente, de FO à superfície dos tubos com concentrações de carbonato de sódio de 0,5% e 0,7%.



**Figura 73 – Estado das soluções preparadas para a amostra D1.**

Nas soluções da amostra D1 representadas na Figura 73 denotam-se os mesmos efeitos referidos para a amostra D mas com uma maior intensidade. A espessura da camada superficial aumenta bem como a quantidade de precipitado no tubo a 0,7% de salinidade.



**Figura 74 – Estado das soluções preparadas para a amostra D2.**

Na Figura 74 a quantidade de precipitado no tubo de 0,7% de salinidade parece diminuir, no entanto a camada formada à superfície tem uma maior espessura.



**Figura 75 – Estado das soluções preparadas para a amostra D3.**

Na Figura 75 não é visível qualquer dos fenómenos anteriores dando a indicação desta ser a amostra mais solúvel.

Quando o período de observação terminou e as soluções foram eliminadas, foi possível testar os precipitados formados no que toca a sua solubilidade. Confirmou-se que o precipitado é orgânico dada a sua solubilidade elevada em etanol e acetona e a sua solubilidade muito reduzida em água. Seria necessária uma análise à composição do precipitado e da camada superficial formados para ser possível uma clarificação dos fenómenos que decorrem no seio destas soluções.

## 4. Conclusões

Este trabalho tinha como objectivo a avaliação da influência da variação da composição das misturas de tensoactivo, na compatibilidade entre polímero e tensoactivo. Avaliou-se a influência da concentração de *free oil* (FO) e de sulfato.

Começando pelo estudo do sulfato, pode afirmar-se que o mesmo não foi conclusivo na maioria dos parâmetros analisados.

Relativamente à compatibilidade com o polímero, que é analisada através das medições de transmitância e da observação da evolução das soluções preparadas, não se observou nenhuma alteração significativa da mesma. Os valores de transmitância são semelhantes e as soluções começaram a precipitar sem distinção entre elas, não apresentando condicionamentos associados à concentração de sulfato de sódio nas amostras.

Analisando a eficiência das soluções, ou seja, a diminuição da tensão interfacial, não se verifica nenhuma alteração da mesma dependente da concentração de ácido sulfúrico na amostra. Contudo, observa-se a possibilidade não confirmada deste aumento originar um deslocamento do ponto óptimo de salinidade.

No estudo de solubilidade, não foi possível retirar conclusões porque os resultados obtidos para as várias amostras eram praticamente indistinguíveis. Devido a observações anteriores do grupo de trabalho, seria expectável que a solubilidade melhorasse com o aumento da concentração de sulfato, no entanto o mesmo não se observou.

O aumento da concentração de sulfato de sódio originou um aumento da viscosidade. Este acréscimo é inesperado dado que a concentração de sódio nas misturas é superior, e que estes iões provocam uma diminuição na viscosidade do polímero utilizado (HPAM). Esta variação foi mais significativa entre as amostras com 4% e 5% de ácido sulfúrico.

Ao analisar a influência da presença de FO numa mistura de tensoactivos chegou-se a uma conclusão: este constituinte tem dois efeitos inversos. Por um lado, o aumento da percentagem de FO melhora significativamente a compatibilidade com o polímero. Por outro, este mesmo aumento provoca uma diminuição do decréscimo da tensão interfacial e no intervalo entre 15% e 17% de FO e ainda um deslocamento indesejado da salinidade óptima para valores superiores. Verificou-se também que a presença de FO não afecta significativamente a viscosidade das soluções.

No entanto, algumas das conclusões do estudo da influência da concentração de FO foram postas em causa aquando da adição de FO a uma amostra industrial com o objectivo de melhorar a sua compatibilidade com o polímero.

A amostra industrial, D, inicialmente apresentava uma reduzida compatibilidade com o polímero, uma redução de tensão interfacial adequada em solução aquosa, atingindo a gama de tensões ultra baixas, que era acompanhada do efeito inverso em soluções de compatibilidade, não existindo diminuição da tensão.

As misturas derivadas da amostra D, apresentaram melhor compatibilidade com o polímero acompanhado de um aumento muito significativo da transmitância das soluções. A amostra D2 foi a que revelou melhor

compatibilidade, dado que não foram observados quaisquer sinais de precipitação. A melhoria da compatibilidade pode dever-se ao facto de o FO reduzir o efeito das forças repulsivas entre o polímero e o tensoactivo dado que é composto por hidrocarbonetos.

Em relação à tensão interfacial das soluções aquosas, um aumento da concentração de *free oil* originou o aumento da tensão interfacial observado no estudo da influência do FO. No entanto, para as soluções de compatibilidade não se verificou a diminuição da tensão com a concentração de FO. Pelo contrário, D2 corresponde à amostra que atinge valores de tensão interfacial da ordem de  $10^{-5}$  mN/m. A amostra D1 também apresentou uma redução da tensão interfacial quando comparada com a amostra inicial, D. No entanto, a amostra D3 apresenta os valores de tensão interfacial mais elevados, sugerindo a existência de um limite da concentração de FO com efeito positivo nesta grandeza.

Ao analisar os efeitos destas alterações de composição na viscosidade, observou-se que, em geral, a mesma não sofre alterações significativas que pusessem em risco a eficiência de um processo de EOR. No entanto para a amostra D2 ocorreu uma diminuição da viscosidade considerável, com indícios de alteração do comportamento pseudoplástico habitual destas soluções. Deveriam ser efectuados ensaios posteriores para confirmar este resultado.

A avaliação da solubilidade das amostras concluiu que a amostra D3 é a mais solúvel, dado que no intervalo de observação das soluções preparadas foi a única que não precipitou. No entanto, entre as restantes amostras é muito difícil de fazer uma distinção, apenas com base na observação.

Reverendo os vários parâmetros em análise verifica-se que a amostra D2 (30% de FO na mistura ácida) é a que tem melhor desempenho na maioria dos critérios considerados, dado que é a amostra com melhor compatibilidade e com a qual se obtém o valor de tensão interfacial mínima mais baixa para as soluções de compatibilidade, podendo afirmar-se que corresponde ao valor óptimo de entre os níveis avaliados. No entanto, esta afirmação tem reservas associadas à confirmação do efeito na viscosidade.

De forma resumida, concluiu-se que a concentração de sulfato de sódio nas pastas de tensoactivo não tem efeito no desempenho do mesmo e que, pelo contrário, a concentração de matéria-prima não sulfonada (ou *free oil*) apresenta-se como uma variável de elevada importância dado que influencia a maioria dos parâmetros mais relevantes na eficiência de processos químicos de recuperação melhorada de petróleo.

## 5. Bibliografia

- [1] ExxonMobil, "The Outlook for Energy: A View to 2040," 2014.
- [2] M. d. C. Dantas e M. D. Ramalho, *Jogo de Partículas - Química 12º ano*, Lisboa: Texto Editores, 2005, p. 212.
- [3] A. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5ª ed., Nova Iorque: Wiley-Interscience, 1990.
- [4] J. Salager, "Recuperación mejorada del petróleo( Cuaderno FIRP S357C)," Universidade de los Andes, Mérida-Venezuela, 2005.
- [5] Schlumberger, "Oilfield Glossary," [Online]. Available: <http://www.glossary.oilfield.slb.com/>. [Acedido em Maio 2014].
- [6] S. Kokal e A. Al-Kaabi, "Enhanced Oil Recovery: challenges & opportunities," 2010.
- [7] Royal Dutch Shell, "Enhanced Oil Recovery," 2012.
- [8] Schlumberger, [Online]. Available: [http://www.sbc.slb.com/Our\\_Ideas/Energy\\_Perspectives/2nd%20Semester13\\_Content/2nd%20Semester%202013\\_Seizing.aspx](http://www.sbc.slb.com/Our_Ideas/Energy_Perspectives/2nd%20Semester13_Content/2nd%20Semester%202013_Seizing.aspx). [Acedido em Abril 2014].
- [9] BP, "BP Statistical Review of World Energy," 2013.
- [10] I. E. Agency. [Online]. Available: <http://www.iea.org/>. [Acedido em Abril 2014].
- [11] L. W. Lake, R. L. Schidt e P. B. Venuto, "A niche for Enhanced Oil Recovery in the 1990s," *Oilfield Reviews*, 1992.
- [12] TIORCO, [Online]. Available: <http://www.tiorco.com/tio/products/asp-sp.htm>. [Acedido em Abril 2014].
- [13] J. J. Sheng, *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery - Theory and Practice*, Oxford: Elsevier, 2011.
- [14] J. Salager, "Tension Interfacial (Cuaderno FIRP 203B)," Universidade de los Andes, Mérida-Venezuela, 2005.
- [15] KRUSS, [Online]. Available: <http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/spinning-drop-tensiometer/>. [Acedido em Junho 2014].
- [16] D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, 3ª ed., New Jersey: Wiley-Interscience, 2006.
- [17] H. Yamamoto, "Hansen Solubility Parameters(HSP) Application Notes," [Online]. Available: <https://pirika.com/NewHP/PirikaE2/Surfactant.html>. [Acedido em Junho 2014].



- [18] J. Salager, "Surfactantes en solución acuosa (Cuaderno FIRP 201A)," Universidade de los Andes, Merida-Venezuela, 1993.
- [19] "Molecular Interactions-II, 3rd Year, Hilary Term," [Online]. Available: <http://rkt.chem.ox.ac.uk/lectures/amphi.html>. [Acedido em Abril 2014].
- [20] A. Moreno, C. Bengoechea, J. Bravo e J. Berna, "A Contribution to Understanding Secondary Reactions in Linear Alkylbenzene Sulfonation," *Journal of surfactants and detergents*, pp. 137-141, Abril 2003.
- [21] ECOSOL - European Council of Studies on LAB/LAS, [Online]. Available: [http://www.lasinfo.org/ff\\_pro.html](http://www.lasinfo.org/ff_pro.html). [Acedido em Maio 2014].
- [22] A. Moreno, J. Bravo e J. Berna, "Influence of unsulfonated material and its sulfone content on the physical properties of linear alkylbenzene sulfonates," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, pp. 1000-1005, Junho 1988.
- [23] J. Eastoe, "Surfactant Chemistry," em *Microemulsions*, University of Bristol, 2003.
- [24] L. Cohen, J. Moreno e J. Berna, "Influence of calcium concentration in the washing liquor on detergency performance of linear alkylbenzene sulfonate.," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, pp. 79-81, Janeiro 1993.
- [25] P. S. Abbott. [Online]. Available: <http://www.stevenabbott.co.uk/PracticalSurfactants/SDT.html>. [Acedido em Maio 2014].
- [26] A. M. Bellocq, J. Biais, P. Bothorel, B. Clin, G. Fourche e P. Lalanne, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 20, p. 167, 1984.
- [27] S. Djedri, R. Issaadi, D. Cerf, L. Picton e M.-M. N., "Surfactants Synthesis Using Petroleum Fractions and Crude Oil: Application in Microemulsion Formulation," *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2010.

## Anexos

### Anexo I – Equipamento

Tabela 21 – Erro absoluto associado a cada equipamento utilizado para a avaliação quantitativa de soluções de tensoactivos.

equipamento	Marca e modelo	erro absoluto
colorímetro	Hach-Lange LICO 500 Color Measurement	0,3
viscosímetro	Brookfield DV-II+	0,06
tensiómetro	Kruss Site 100	0,0004

### Anexo II – Caracterização do crude utilizado

Tabela 22 – Caracterização do crude utilizado para as medições de tensão interfacial.

Crude real	
Origem	Colômbia
TAN (mg <sub>KOH</sub> /g)	0,05
Grau API	20°
Saturados	34,10%
Aromáticos	26,90%
Resinas	21,40%
Asfaltenos	17,60%

## Anexo II - Estudo FO

### Transmitância vs %FO

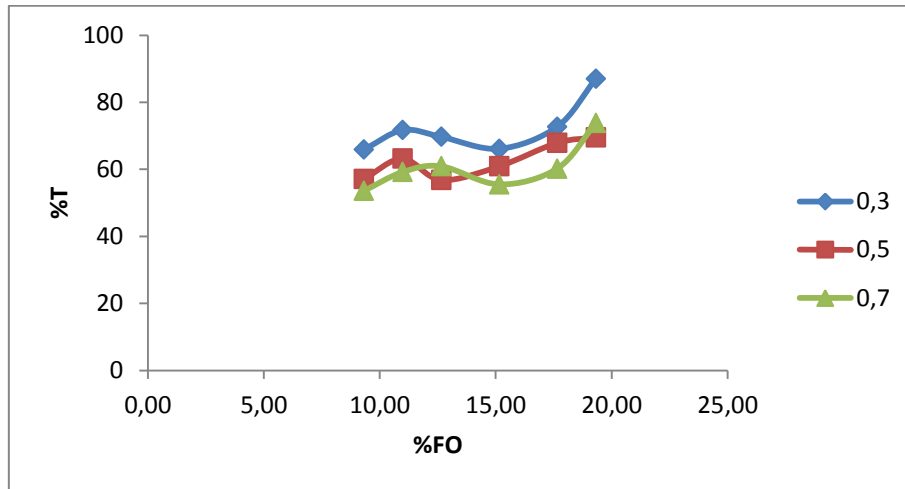


Figura 76 - Percentagem de transmitância em função da percentagem de FO, 5 dias depois da preparação das soluções.

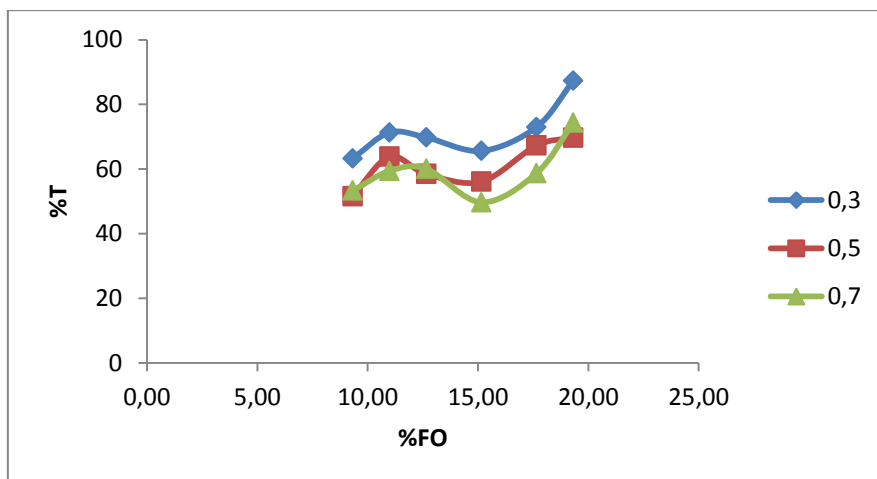


Figura 77 - Percentagem de transmitância em função da percentagem de FO, 10 dias depois da preparação das soluções.

### Transmitância vs salinidade

O gráfico seguinte apresenta a evolução da percentagem de transmitância, em função da salinidade para as várias misturas.

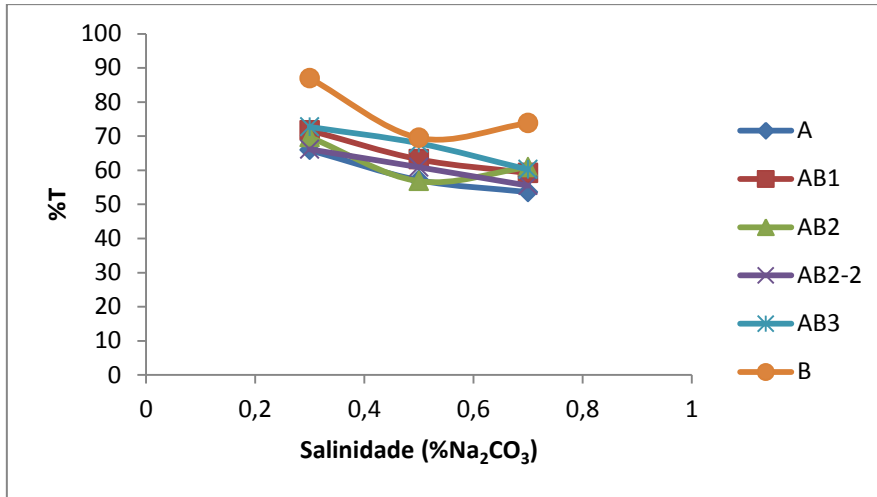


Figura 78 - Percentagem de transmitância em função da salinidade, 5 dias depois da preparação das soluções.

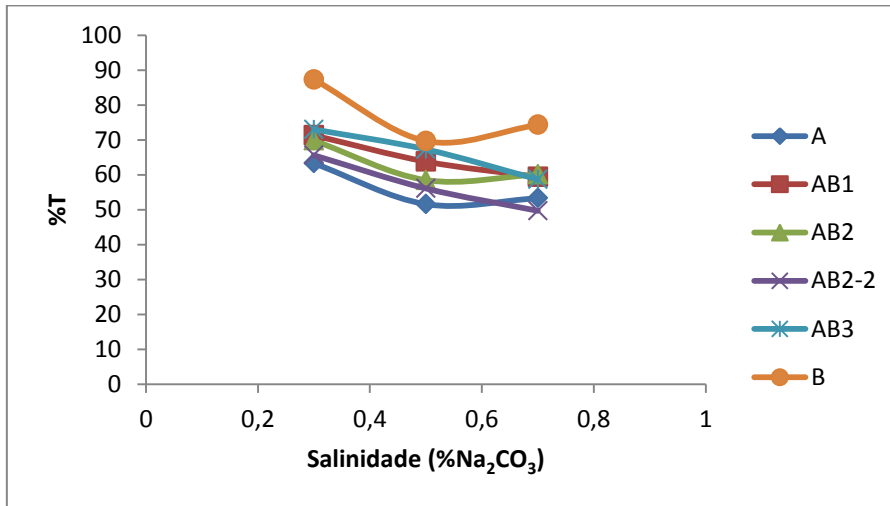


Figura 79 – Percentagem de transmitância em função da salinidade, 10 dias depois da preparação das soluções.