



PRH ANP-44.1
PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS ANP - 44.1

UFRN
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

prh
Programa de
Recursos Humanos
da ANP



anp
Agência Nacional
do Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis

GESTÃO: **Finep**

Monografia de Graduação

OBTENÇÃO DE NANOEMULSÕES METAESTÁVEIS E SUA APLICAÇÃO NA ALTERAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE ROCHAS DE RESERVATÓRIO

João Vinícius de Andrade Freire

Natal, Julho de 2023

JOÃO VINÍCIUS DE ANDRADE FREIRE

**OBTENÇÃO DE NANOEMULSÕES METAESTÁVEIS E SUA APLICAÇÃO
NA ALTERAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE ROCHAS DE RESERVATÓRIO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal
do Rio Grande do Norte – UFRN,
para obtenção do título de Bacharel
em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª Dr.^a Katherine
Carrilho de Oliveira Deus

Natal, RN

2023

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão aos meus pais, João Maria Freire e Josilene da Silva Andrade Freire, que me deram todos os suportes necessários para continuar, pois sem eles esse momento não seria possível. É graças aos seus inúmeros sacrifícios e esforços desde o início de minha vida que estamos celebrando esta conquista e celebraremos muitas outras juntos.

Agradeço imensamente à minha companheira, Maria Eduarda Capistrano da Câmara, pelo apoio e compreensão que me ajudaram imensamente nos momentos difíceis, que pôde me trazer razão nos momentos mais impacientes e sempre me trouxe felicidade e alegria onde não havia, mesmo distantes um do outro, nossa vontade de permanecer junto fica mais forte com o carinho que temos um com o outro.

Também desejo agradecer a toda minha família e aos meus maravilhosos amigos, que com seu carinho e apoio, não pouparam esforços para me ajudar a alcançar essa etapa da minha vida, em especial Ammary Moura, Douglas Ferreira, Robert Oliveira e Lucas Franklin, que sempre estiverem presentes a medida do possível, desde os momentos mais divertidos até os momentos mais estressantes, vocês têm meu carinho.

Sou grato à minha professora orientadora, Katherine Carrilho de Oliveira Deus, por ter aceitado me orientar durante esse período.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química, meu sincero agradecimento por desempenharem suas funções de forma tão exemplar, o que me permitiu obter uma formação excelente.

Gostaria de estender meus agradecimentos à Lívia Gaspar, Carlos Miranda, Paulo Corrêa, Jéssica Xavier, Xandel Miranda e a todos os demais funcionários da SLB, que me forneceram todo o suporte necessário para a realização do estágio integrado.

Por fim, expresso minha gratidão a todos que cruzaram meu caminho e contribuíram para a construção da pessoa que sou hoje.

FREIRE, João Vinícius de Andrade – Obtenção de nanoemulsões metaestáveis e sua aplicação na alteração da molhabilidade de rochas de reservatório.. Trabalho de Conclusão de Curso, UFRN, Departamento de Engenharia Química. Área de Concentração: Engenharia Química. Linhas de pesquisa: Ciência e Tecnologia de Tenssoativos, Petróleo, Gás e Energias Renováveis.. 2023, Natal/RN, Brasil.

Orientadora: Prof^ª. Dr.^a Katherine Carrilho de Oliveira Deus

RESUMO: A recuperação avançada de petróleo é uma importante técnica de extração de petróleo que visa aumentar a produção do reservatório. Dentre as modalidades de recuperação avançada tem-se a alteração da molhabilidade das rochas reservatório, que pode ocorrer através da utilização de tensoativos. Sistemas nanoemulsionados, produzidos pelo método de Diluição de microemulsão (DM), são uma alternativa para este fim, pois, comparado a sistemas microemulsionado, tem baixa concentração de tensoativos e ainda assim mantém as propriedades de modificação superficial, entretanto, são sistemas instáveis e acabam alterando suas características com o tempo. Para avaliar a estabilidade das nanoemulsões, foram identificadas regiões monofásicas e multifásicas dos sistemas utilizando álcool laurílico etoxilado (ALE) com 23, 10, 7 e 6 etoxilações, onde o ALE 7 não apresentou região favorável a formação de nanoemulsões na composição de interesse. Os limites de saturação da interface líquido-gás encontrados foram favoráveis à formação das nanoemulsões, onde os limites dos três sistemas apresentaram-se entre 0,2% e 0,5% de tensoativo na nanoemulsão. No planejamento experimental, foram identificadas as influências individuais e as interações de cada variável utilizada, os resultados utilizando 2% de tensoativo, 500 RPM e 90 mL/min foram melhores para os tensoativos ALE 23 (28 nm e -7,17 mV) e ALE 10 (10,6 nm e -9,35 mV), já o sistema com 5% de tensoativo, 1500 RPM e 90 mL/min foi melhor para o tensoativo ALE 6 (47,65 nm e -6,11 mV). Foram realizados os ensaios de ângulo de contato com gotas de salmoura (KCl a 2%) utilizando rochas de reservatórios da Bacia do Paraná, Potiguar e do planalto de Edward, tratadas com petróleo e alteradas superficialmente pelas nanoemulsões. O tratamento realizado utilizou nanoemulsões com ALE 23, 10 e 6 com 2% de tensoativo, 500 RPM e 90 mL/min, visando a isonomia de condições. Os resultados obtidos mostraram que, após o tratamento com a nanoemulsão, houve aumento da variação do ângulo de contato entre 1,65 e 5,25 para as rochas alteradas em comparação com a rochas tratadas.

Palavras-chave: Nanoemulsões, estabilidade, petróleo, rochas de reservatório, molhabilidade.

FREIRE, João Vinícius de Andrade – Obtaining meta-stable nanoemulsions and their application in altering the wettability of reservoir rocks. Final Coursework, UFRN, Department of Chemical Engineering. Field of Concentration: Chemical Engineering. Research Lines: Science and Technology of Surfactants, Petroleum, Gas, and Renewable Energies. 2023, Natal/RN, Brazil.

Advisor: Prof. Dsc. Katherine Carrilho de Olivera Deus

ABSTRACT: Advanced oil recovery is an important oil extraction technique aimed at increasing reservoir production. Among the advanced recovery methods, one approach is the alteration of reservoir rock wettability, which can be achieved through the use of surfactants. Nanoemulsion systems, produced through the Dilution of Microemulsion (DM) method, are an alternative for this purpose. Compared to microemulsion systems, nanoemulsions have a lower concentration of surfactants while still maintaining surface modification properties. However, they are unstable systems that tend to change their characteristics over time. To evaluate the stability of nanoemulsions, monophasic and multiphasic regions of the systems were identified using ethoxylated lauryl alcohol (ALE) with 23, 10, 7, and 6 ethoxylation units. ALE 7 did not show a favorable region for nanoemulsion formation in the composition of interest. The saturation limits of the liquid-gas interface found were favorable for nanoemulsion formation, with the limits of the three systems ranging between 0.2% and 0.5% surfactant in the nanoemulsion. In the experimental design, the individual influences and interactions of each variable were identified. The results using 2% surfactant, 500 RPM, and 90 mL/min were better for ALE 23 (28 nm and -7.17 mV) and ALE 10 (10.6 nm and -9.35 mV), while the system with 5% surfactant, 1500 RPM, and 90 mL/min was better for ALE 6 (47.65 nm and -6.11 mV). Contact angle tests were performed with brine droplets (2% KCl) using reservoir rocks from the Paraná Basin, Potiguar Basin, and the Edward Plateau, treated with oil and surface-altered by the nanoemulsions. The treatment employed nanoemulsions with ALE 23, 10, and 6 with 2% surfactant, 500 RPM, and 90 mL/min, aiming for condition uniformity. The results showed that after treatment with the nanoemulsion, there was an increase in the contact angle variation between 1.65 and 5.25 for the altered rocks compared to the treated rocks.

Keywords: Nanoemulsions, stability, petroleum, reservoir rocks, wettability.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Classificação dos tensoativos de acordo com a carga iônica.....	13
Figura 2 – Classificação estrutural dos tensoativos.....	16
Figura 3 – Sinal x Concentração de tensoativo.....	17
Figura 4 – Ponto de Krafft.....	17
Figura 5 – Ponto de turbidez.....	18
Figura 6 – Representação ilustrativa do sistema Winsor.....	19
Figura 7 – Representação de um diagrama ternário.....	20
Figura 8 – Representação de um diagrama quaternário.....	20
Figura 9 – Representação de um diagrama pseudoternário.....	21
Figura 10 – Ilustração de diagrama pseudoternário.....	26
Figura 11 – Ilustração do gráfico de saturação da interface.....	27
Figura 12 – Ilustração do controle de tensão.....	29
Figura 13 – Pastilhas não-tratadas(esquerda) e tratada(direita).....	31
Figura 14 – Diagramas pseudoternários combinados.....	33
Figura 15 – c.m.c. combinados.....	34
Figura 16 – Curva de calibração da bureta da vazão em função da tensão aplicada.....	35
Figura 17 – Gráficos de Pareto para DG (acima) e PZ (abaixo) - ALE 23.....	37
Figura 18 – Gráficos de Pareto para DG (acima) e PZ (abaixo) - ALE 10.....	38
Figura 19 – Gráficos de Pareto para DG (acima) e PZ (abaixo) - ALE 6.....	39
Figura 20 – Formações rochosas.....	41
Figura 21 – θ_c de RB-885(a), RB-880(b), AÇ-02(c), AÇ-01(d) e DP-15(e) com salmoura.....	43
Figura 22 – Gráficos de ângulo de contato no tempo com ajuste linear.....	44

Lista de tabelas

Tabela 1 – BHL e características de tensoativos e emulsões.	15
Tabela 2 – Tensão superficial e Diâmetro de micelas em SE, SM e SN.	23
Tabela 3 – Matriz do planejamento 2^3 com triplicata no ponto central.	28
Tabela 4 – Classificação da qualidade de reservatórios, aplicada à geologia do petróleo e gás, de acordo com a porosidade.	30
Tabela 5 – Resultados obtidos no planejamento experimental para o DG.	35
Tabela 6 – Resultados obtidos no planejamento experimental para o PZ.	36
Tabela 7 – Relação das amostras a suas porosidades.	42
Tabela 8 – Aumento da taxa de decréscimo do ângulo e do delta do ângulo.	45

Sumário

1. Introdução	11
2. Aspectos teóricos	13
2.1. Tensoativos	13
2.1.1. Classificação	13
2.1.1.1. Pelo grupo polar	13
2.1.1.2. Pelo balanço hidrofílico-lipofílico	14
2.1.1.3. Pela estrutura química	15
2.1.2. Propriedades	16
2.1.2.1. Adsorção nas interfaces	16
2.1.2.2. Micelas e concentração micelar crítica (c.m.c.)	16
2.1.2.3. Ponto Krafft e ponto de turbidez	17
2.2. Microemulsões	18
2.2.1. Definição e formação	18
2.2.2. Estrutura	18
2.2.3. Sistema Winsor	19
2.2.4.1. Diagramas ternários	19
2.2.5. Fatores que influenciam o comportamento das microemulsões	21
2.2.5.1. Propriedades do Tensoativo e cotensoativo	21
2.2.5.2. Razão Cotensoativo/tensoativo (C/T)	21
2.2.5.3. Temperatura	21
2.2.5.4. Salinidade	21
2.2.5.5. Natureza do óleo	22
2.3. Nanoemulsões	22
2.3.1. Definição e formação	22
2.3.2. Estrutura	22
2.3.3. Formação por baixa energia	22

2.3.3.1. Sistema de diluição	23
2.3.4. Estabilidade	23
2.3.4.1. Termodinâmica	23
2.3.4.2. Cinética	24
2.4. Recuperação avançada de petróleo	24
2.4.1. Alteração da molhabilidade	24
3. Materiais e Métodos	26
3.1. Caracterização dos sistemas	26
3.1.1. Diagramas pseudoternários	26
3.1.2. Estudo da concentração micelar crítica	27
3.1.3. Estudo do ponto ótimo	27
3.2. Caracterização das rochas de reservatório	29
3.2.1. Classificação quanto a formação	29
3.2.2. Caracterização quanto a porosidade	29
3.2.3. Classificação e caracterização quanto a composição	30
3.3. Ensaio de molhabilidade	30
3.3.1. Preparo das rochas e fluidos	30
3.3.2. Medidas de ângulo de contato	31
4. Resultados e Discussões	33
4.1. Diagramas pseudoternários e LM	33
4.2. Concentração micelar crítica	34
4.3. Calibração da bureta automática	34
4.4. Planejamentos experimentais de DG e PZ	35
4.5. Caracterização das rochas	40
4.6. Alteração da molhabilidade	42
5. Conclusões	47
Referências	49

CAPÍTULO 1

Introdução

1. Introdução

Considerando a instabilidade do preço de mercado internacional do petróleo e sua forte tendência de aumento, métodos, técnicas e ferramentas que favoreçam sua extração, tratamento e distribuição de derivados a menor custo auxilia toda a cadeia comercial. Países como o Brasil, em que se exporta a matéria prima e se compra os derivados e que tem um transporte de cargas maioritariamente rodoviário, sente essa variação de preço de forma ainda mais latente.

A recuperação avançada de petróleo é uma técnica importante que visa aumentar a produção dos reservatórios. Dentre as modalidades de recuperação avançada tem-se a alteração da molhabilidade das rochas de reservatório (DANTAS et al., 2021). Desta forma, alternativas como a utilização de nanoemulsões na recuperação avançada de petróleo podem auxiliar na redução do custo da extração de petróleo. Nanoemulsões produzidas pelo método de Diluição de microemulsão (FENG et al., 2018; QADIR et al., 2016; SAFAYA; ROTLIWALA, 2020; WANG et al., 2007) tem a possibilidade de conter mais de 90% de água no sistema, sendo assim favorável à redução de custos e impacto ambiental.

Entretanto, nanoemulsões são sistemas coloidais termodinamicamente instáveis, sendo assim acabam alterando suas características com o tempo, desta forma faz-se necessário estudar esta estabilidade. Os principais fatores que influenciam a estabilidade cinética das nanoemulsões são o fenômeno de transporte de massa e as barreiras energéticas, desta forma para obter nanoemulsões com estabilidade cinética de longo prazo é necessário utilizar uma fase apolar com baixíssima solubilidade na fase polar, evitando o efeito de *Ostwald ripening* (CHEBIL et al., 2013; REYES; HAMZEHLU; LEIZA, 2021), assim como deve-se minimizar o diâmetro de gotícula, para evitar cremação (MCCLEMENTS, 2012). Da mesma forma faz-se necessário avaliar alterações de temperatura, salinidade e o tempo de estocagem, fatores que serão constantes na recuperação avançada de petróleo. Além da estabilidade, também é necessário verificar se os sistemas são funcionais às finalidades a serem empregadas, para isso será avaliada a capacidade de alteração da molhabilidade em rochas de reservatório.

CAPÍTULO 2

Aspectos teóricos

2. Aspectos teóricos

2.1. Tensoativos

Os tensoativos são moléculas com capacidade de diminuir as tensões interfacial e superficial de interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido. São moléculas anfifílicas que consistem em uma parte não polar (hidrofóbica), podendo ser um hidrocarboneto de cadeia normal ou ramificado, ligado a uma outra parte polar (hidrofílica), que pode ser gerada, ou não, por cargas elétricas (HOLMBERG et al., 2002; HUNTER, 1995; ROSSI et al., 2006).

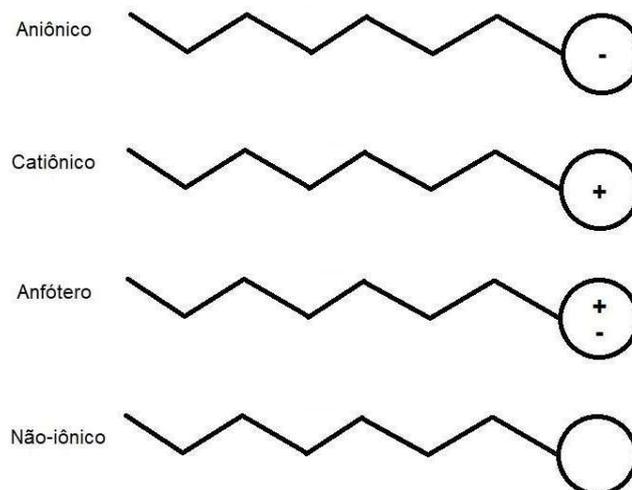
2.1.1. Classificação

Os tensoativos podem ser classificados pelo grupo polar, tendo em vista sua carga (MYERS, 2005), pelo balanço hidrofílico-lipofílico (BHL), que se dá pelo cálculo baseado no número de grupos lipofílicos e hidrofílicos do tensoativo (DAVIES, 1957), e pela estrutura química, número de caudas, quiralidade entre outros (ESUMI; UENO, 2003).

2.1.1.1. Pelo grupo polar

Uma usual classificação para os tensoativos se dá pela diversidade do grupo polar (cabeça), podendo este ser aniônico, catiônico, anfótero ou não iônico, como representado na Figura 1.

Figura 1 – Classificação dos tensoativos de acordo com a carga iônica.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

- Tensoativos aniônicos

Tensoativos aniônicos liberam íons carregados negativamente em solução aquosa. Este tipo de tensoativo é o mais utilizado em todo o mundo, cuja diversidade existe, principalmente, devido a elevada quantidade existente de grupos hidrofóbicos, que podem ser modificados com a adição de espécies aniônicas. Alguns exemplos são: estearato de sódio e dodecilbenzenosulfonato de sódio (MYERS, 2005).

- Tensoativos catiônicos

Os tensoativos catiônicos possuem um ou mais grupos que ao entrar em contato com a água liberam íons carregados positivamente. Estes tensoativos estão presentes em muitos produtos comerciais, entretanto não se aproximam dos aniônicos em variedade de aplicações ou valor, alguns exemplos são: cloreto de cetilpiridino, brometo de dodeciltrimetil amônio (MYERS, 2005).

- Tensoativos anfóteros.

Estes tensoativos possuem na mesma molécula grupos positivo e negativo. Quando em solução aquosa o tensoativo libera, de acordo com as condições de pH, caráter aniônico ou catiônico, íons positivos ou negativos. Alguns exemplos são: fosfolipídios e dodecildimetil amônio propano (MYERS, 2005).

- Tensoativos não iônicos

Quando estão em solução, os tensoativos não iônicos não conseguem se dissociar. Geralmente, esses tensoativos são derivados do polioxietileno ou polioxipropileno, alguns exemplos são: polioxietileno (23) dodecanol, polioxietileno (9-10) p-tercotil fenol (SOUSA; NETO; NETO, 2005).

2.1.1.2. Pelo balanço hidrofílico-lipofílico

O balanço hidrofílico-lipofílico, ou BHL, ajuda a indicar a melhor aplicação para o tensoativo em diferentes situações (GADHAVE, 2014), possíveis aplicações são apresentadas na Tabela 1. Tensoativos com alto BHL possuem maior concentração de carga na região polar, sendo assim possuem maior afinidade pela água, o que favorece a formação de emulsões de óleo em água. No caso contrário, tensoativos com BHL baixos, favorecem a formação de emulsões água em óleo (JIN et al., 2008).

Tabela 1 – BHL e características de tensoativos e emulsões.

Comportamento característico relacionado a água	BHL	Razão		Função
		Parte hidrofílica	Parte Lipofílica	
Não dispersante	0	0	100	Agente antiespuma
	2	10	90	Emulsificação A/O
Levemente dispersante	4	20	80	
	6	30	70	Agente molhante
Dispersão leitosa	8	40	60	
Dispersão leitosa estável	10	50	50	Emulsificação O/A
Dispersão transparente	12	60	40	
	14	70	30	Agente limpante
Solução coloidal	16	80	20	Agente solubilizante
	18	90	10	
	20	100	0	

Fonte: Gadhavé(2014).

O cálculo do BHL foi descrito por Davies (1957) e baseia-se na fórmula química dos tensoativos utilizando a contribuição dos grupos lipofílicos e hidrofílicos. A equação para o cálculo do BHL pode ser escrita de acordo com a equação 1 (DAVIES, 1957).

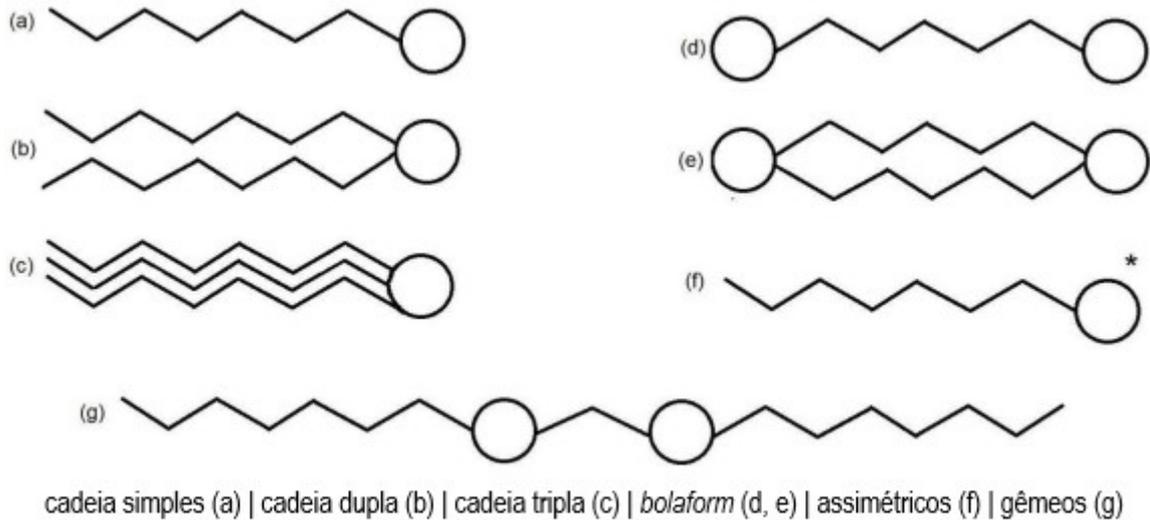
$$BHL = 7 + \sum n \text{ de grupos hidrofílicos} - \sum n \text{ de grupos lipofílicos} \quad (1)$$

2.1.1.3. Pela estrutura química

Os tensoativos podem ser classificados em: cadeia simples (a), cadeia dupla (b), cadeia tripla (c), *bolaform* (d, e), assimétricos (f) e gêmeos (g), identificação apresentada na Figura 2 (ESUMI; UENO, 2003).

- Os tensoativos de cadeia simples, duplas e tripla possuem uma, duas ou três cadeias hidrocarbônicas, respectivamente.
- Os *bolaform* tem duas cabeças polares ligadas entre si por uma ou duas cadeias hidrocarbônicas.
- Os assimétricos apresentam um ou mais centros quirais na cabeça polar
- Os gêmeos tem duas cabeças polares ligadas por uma cadeia hidrocarbônica, possuindo também outra cadeia hidrocarbônica cada.

Figura 2 – Classificação estrutural dos tensoativos.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

2.1.2. Propriedades

As moléculas de tensoativo possuem propriedades as quais regem sua utilidade, como adsorção em interfaces, ponto de Krafft, ponto de turbidez (SCHRAMM, 2000) e a concentração micelar crítica (c.m.c.) (DALTIM, 2011).

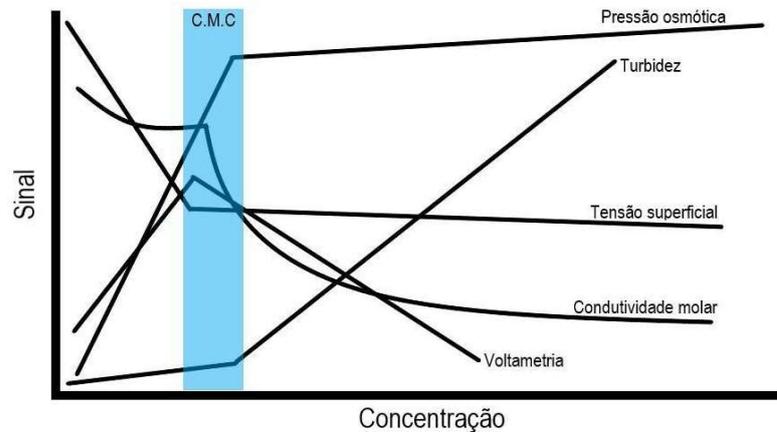
2.1.2.1. Adsorção nas interfaces

O processo de adsorção é o acúmulo de tensoativos em uma interface a concentrações emulsionáveis, para que haja a dispersão espontânea na diluição. A interface mais simples é a do ar/líquido, no qual o tensoativo irá se adsorver com o grupo hidrofílico direcionado ao líquido polar, deixando o grupo lipofílico orientado na direção do ar e assim diminuindo a tensão superficial do líquido (TADROS, 2005).

2.1.2.2. Micelas e concentração micelar crítica (c.m.c.)

Os tensoativos apresentam a capacidade de formar agregados, chamados de micelas, quando em soluções aquosas ou oleosas. A concentração de tensoativos em que se inicia a formação de micelas é denominada de concentração micelar crítica (c.m.c.), que pode ser vista ao analisar a Figura 3, no qual a área de c.m.c. se dá exatamente onde há uma notável variação nas propriedades da mistura. Esses agregados possuem a característica de se adsorver nas interfaces ou superfícies de um dado sistema (DALTIM, 2011; DAVIES, 1963).

Figura 3 – Sinal x Concentração de tensoativo.



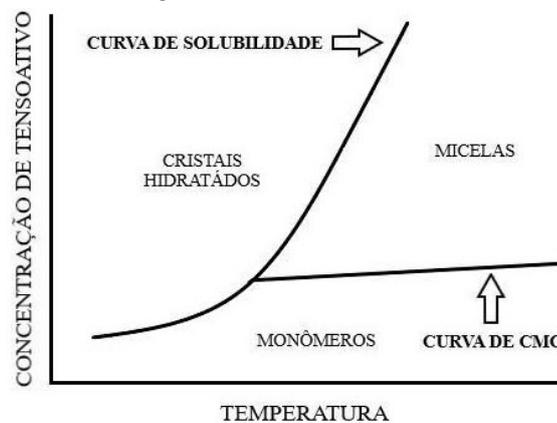
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Há diversos tipos de micelas, como as diretas e as inversas. A diferenciação dependerá do tensoativo e do meio no qual o tensoativo está presente. Se o meio for polar, então a parte polar do tensoativo estará em contato com o meio, enquanto a parte apolar, estará voltada para o centro da micela, formando a micela direta. No caso da micela inversa, o meio é apolar. Desta forma, a parte polar estará voltada ao centro da micela, enquanto a parte apolar estará voltada ao meio (ROSSI et al., 2006).

2.1.2.3. Ponto Krafft e ponto de turbidez

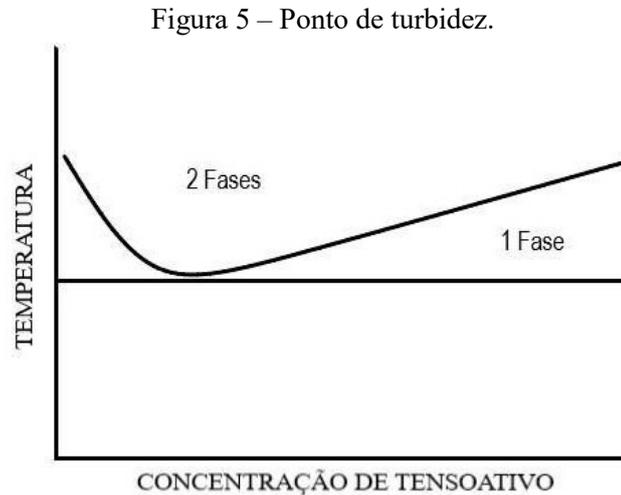
Para os tensoativos iônicos, após uma determinada temperatura, a curva de solubilidade cresce exponencialmente e, apenas a partir deste valor, se inicia o processo de micelização. Este ponto é conhecido como ponto de Krafft e encontra-se exemplificado na Figura 3 (KRAFFT; STERN, 1894).

Figura 4 – Ponto de Krafft.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Para os tensoativos não iônicos, após uma determinada temperatura e concentração, são formadas duas fases na solução, uma abundante em tensoativos e outra carente. Este ponto é chamado de ponto de turbidez e encontra-se apresentado na Figura 5 (SCHRAMM, 2000).



2.2. Microemulsões

2.2.1. Definição e formação

Microemulsões são sistemas dispersos, termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos, monofásicos, formados a partir de uma aparente solubilidade espontânea de dois líquidos, geralmente imiscíveis, na presença de tensoativo e, na maioria dos casos, um cotensoativo (ROBB, 1982; ROSSI et al., 2006).

2.2.2. Estrutura

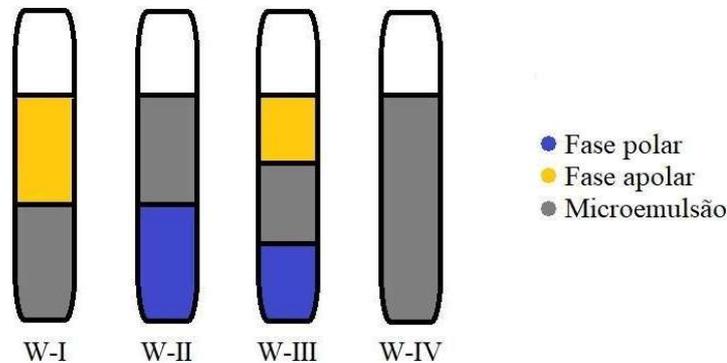
As microemulsões são constituídas por nanogotículas dispersas com um diâmetro variando entre 1 e 100 nm (MCCLEMENTS, 2012; ROBB, 1982) e apresentam uma camada monomolecular de tensoativo e cotensoativo envolvendo-as como uma membrana. Assim como nas emulsões e nanoemulsões, nas microemulsões do tipo óleo em água (O/A) as nanogotículas são ditas diretas, já nas microemulsões do tipo água em óleo (A/O) as nanogotículas são do tipo inversas. Desta forma, as moléculas dos tensoativos mantém suas cabeças polares voltadas para a fase polar e suas caudas apolares voltadas para a fase apolar.

2.2.3. Sistema Winsor

Em 1948, Winsor descreveu sistemas que definem os vários equilíbrios entre a microemulsão e suas diferentes fases, as quais podem estar em equilíbrio, seja com excesso de fase aquosa e/ou fase oleosa (WINSOR, 1948). Foram classificados quatro sistemas apresentados a seguir e ilustrados na Figura 6:

- Winsor I: É o equilíbrio entre a fase microemulsionada com a fase oleosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da emulsão, a fase oleosa posiciona-se acima da emulsão.
- Winsor II: É o equilíbrio entre a fase microemulsionada e a fase aquosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da fase aquosa, a emulsão posiciona-se na parte superior à fase aquosa.
- Winsor III: É o equilíbrio entre as três fases, óleo, microemulsão e água, em que o óleo é a fase superior, a microemulsão é a fase intermediária e a água é a fase inferior.
- Winsor IV: É um sistema em que apenas existe a fase microemulsão, isto é, um sistema visualmente monofásico.

Figura 6 – Representação ilustrativa do sistema Winsor.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

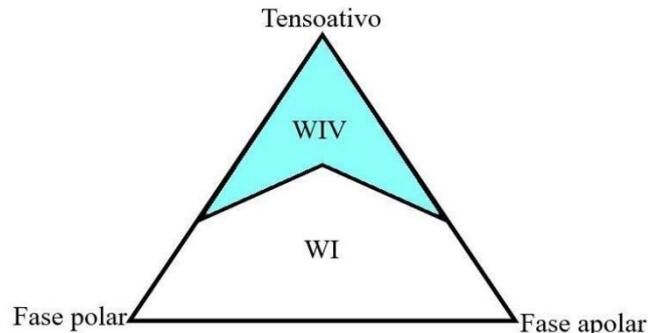
2.2.4. Diagrama de fases

2.2.4.1. Diagramas ternários

Quando três componentes estão em solução estes diagramas de fases ternários podem ser usados para a identificação da composição de diferentes pontos do sistema. Cada vértice do triângulo representa o ponto de 100% do componente de cada segmento de reta (ROSEN, 2004).

Associado às microemulsões os diagramas ternários, ilustrados na Figura 7, proporcionam o mapeamento da presença de diferentes estruturas como classificado por Winsor (1948): Winsor I (O/W), Winsor II (W/O), Winsor III (fase secundária ou microemulsão bicontínua) e sistemas de Winsor IV.

Figura 7 – Representação de um diagrama ternário.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Os diagramas quaternários, apresentado na Figura 8, utilizam quatro eixos para representar a região de microemulsão de sistemas formados por quatro constituintes (água, óleo, tensoativo e cotensoativo), no qual cada vértice representa o ponto de 100% de cada componente.

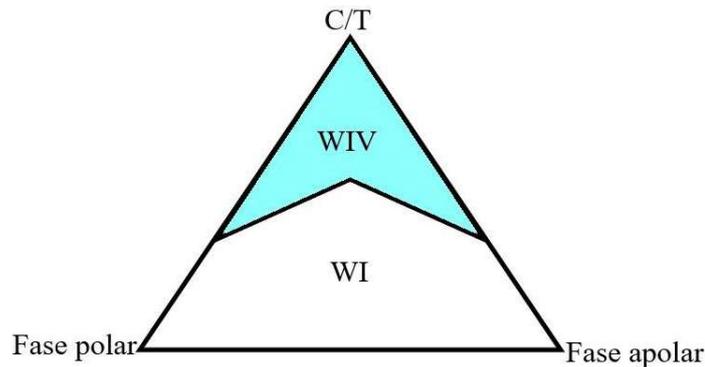
Figura 8 – Representação de um diagrama quaternário.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Assim, temos os diagramas pseudoternários, ilustrado na Figura 9, os quais conseguem representar quatro componentes utilizando três eixos, estabelecendo uma relação fixa entre dois componentes (PAUL; MOULIK, 1997; ZHANG et al., 2020).

Figura 9 – Representação de um diagrama pseudoternário.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

2.2.5. Fatores que influenciam o comportamento das microemulsões

As microemulsões podem sofrer influência de diversos fatores, como: temperatura, salinidade, propriedades do tensoativo e do cotensoativo, razão cotensoativo/tensoativo (C/T) e composição do óleo (MYERS, 2005).

2.2.5.1. Propriedades do Tensoativo e cotensoativo

Quando se deseja uma microemulsão O/A é necessário usar um tensoativo mais hidrofílico (com maior BHL), já no caso das microemulsões A/O é preciso usar um tensoativo mais hidrofóbico (com menor BHL).

O cotensoativo é uma molécula não iônica que ao ser associada a um tensoativo, ajuda na estabilização do sistema que possui um tensoativo com uma grande parte polar. Na maioria dos casos, pode-se utilizar um álcool ou ácidos orgânicos, como cotensoativo (ESUMI; UENO, 2003).

2.2.5.2. Razão Cotensoativo/tensoativo (C/T)

A razão C/T representa a relação entre a massa do cotensoativo e a massa do tensoativo, a qual é um fator fundamental para o aumento da solubilização do sistema. A área de microemulsões nos diagramas ternários aumenta com o aumento da presença da mistura C/T (ESCUADERO, 1987). À medida que se aumenta a razão C/T, se desenvolve uma transição dos sistemas de WI para WIII e WII (ESUMI; UENO, 2003).

2.2.5.3. Temperatura

A elevação da temperatura faz o volume do sistema aumentar, pelo afastamento das moléculas, para gerar uma melhor estabilidade, entretanto demonstra o surgimento de uma fase óleo no sistema, ao mesmo tempo que se tem uma redução da fase aquosa. Isto pode ser explicado pelo fato do tensoativo contido no meio ter sua capacidade lipofílica reduzida e a hidrofília elevada devido ao aumento de temperatura (MYERS, 2005).

2.2.5.4. Salinidade

O aumento da salinidade em sistemas microemulsionados constituídos por tensoativo, cotensoativo, água e óleo causa uma transição entre as fases de Winsor. A presença de sais no

sistema diminui a área da fase microemulsionada, em razão do aparecimento das regiões de WII e WIII (GUO et al., 2020; WATT; TUNALEY; BIGGS, 1998).

2.2.5.5. Natureza do óleo

O aumento da cadeia do óleo ou a substituição por um grupo aromático provoca uma diminuição da região de WIV (ROSSI et al., 2006). Alcanos de cadeia curta são mais fortemente atraídos pelos tensoativo do que alcanos de cadeia longa, sendo assim, quanto menor a cadeia dos alcanos, mais facilmente se posicionam junto aos agregados (CEGLIE; DAS; LINDMAN, 1987).

2.3. Nanoemulsões

2.3.1. Definição e formação

Nanoemulsões são sistemas dispersos, termodinamicamente instáveis, transparentes ou levemente turvos, monofásicos, formados a partir da aplicação de energia externa em microemulsões ou emulsões, na presença de tensoativo e, na maioria dos casos, de um cotensoativo (HASSANNEJAD; BARATI; NOURI, 2019).

Os mesmos fatores que influenciam as microemulsões e emulsões, como razão C/T e a natureza do óleo, também influenciam as nanoemulsões, uma vez que as nanoemulsões podem ser originárias tanto de emulsões quanto de microemulsões. Metodologias como o Sistema Winsor e diagramas ternários também se aplicam em análises de nanoemulsões, porém as nanoemulsões se estabelecem nas áreas de fases dispersas, WI, WII e WIII, encontradas nos diagramas ternários.

2.3.2. Estrutura

As nanoemulsões são constituídas de microgotículas dispersas com um diâmetro variando entre 10 e 200 nm (MCCLEMENTS, 2012) e apresentam uma camada monomolecular de tensoativo e cotensoativo envolvendo-as como membrana. Assim como nas emulsões e microemulsões, nas nanoemulsões do tipo óleo em água (O/A) as microgotículas são ditas diretas, já nas nanoemulsões do tipo água em óleo (A/O) as microgotículas são do tipo inversas (HONG et al., 2020). Desta forma, as moléculas dos tensoativos mantém suas cabeças polares voltadas para a fase polar e suas caudas apolares voltadas para a fase apolar.

2.3.3. Formação por baixa energia

Há diversas maneiras de formar nanoemulsões com baixa aplicação de energia, como as denominadas de inversão de temperatura das fases (RAO; MCCLEMENTS, 2011) (ITF), inversão de composição das fases (SOLE` et al., 2010) (ICF) e diluição de microemulsão (FENG et al., 2018; QADIR et al., 2016; SAFAYA; ROTLIWALA, 2020; WANG et al., 2007). O método ITF baseia-se em manter a composição da microemulsão constante e alterar

sua temperatura, já o ICF mantém a temperatura constante e altera a composição, transformando um sistema A/O em O/A. Do mesmo modo a diluição de microemulsão (DM) mantém a temperatura constante e altera a composição, porém mantém o sistema em sua organização original, A/O ou O/A. No presente trabalho a abordagem utilizada será pelo método DM, no qual uma microemulsão matriz será diluída com fase polar e receberá energia por meio da agitação do fluido.

2.3.3.1. Sistema de diluição

O método de diluição de microemulsão necessita de agitação e vazão controlada para ser realizado e avaliado, portanto é necessária a utilização de um sistema de agitação com controle de rotação. De mesmo modo é necessário o controle da vazão, onde é aplicável a utilização de buretas automáticas a nível laboratorial.

2.3.4. Estabilidade

Com a necessidade da aplicação de energia externa em microemulsões ou emulsões para formar uma nanoemulsão, é notável que haja instabilidade no sistema nanoemulsionado, pois há perda de energia ao longo do tempo, por meio de aglutinação de micelas e transporte de massas (SARHEED et al., 2020).

2.3.4.1. Termodinâmica

Estabilidade termodinâmica está associada à energia livre de Gibbs (MCCLEMENTS, 2012), a qual reina sobre tensão superficial e diâmetro de micelas, características as quais são intrínsecas a sistemas coloidais emulsionados. Alta energia livre de Gibbs é resultado de menores diâmetros de micelas e menores tensões superficiais, assim ao comparar sistemas emulsionados (SIVA et al., 2019) (SE), microemulsionados (F. MONZER, 2008; MCCLEMENTS, 2012) (SM) e nanoemulsionados (SN) (PÁEZ-HERNÁNDEZ; MONDRAGÓN-CORTEZ; ESPINOSA-ANDREWS, 2019; QADIR et al., 2016), tem-se a seguinte relação, com valores aproximados, apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Tensão superficial e Diâmetro de micelas em SE, SM e SN.

Característica	Emulsão¹	Microemulsão²	Nanoemulsão³
Diâmetro de micela(nm)	>200	1-100	10-200
Tensão Superficial	Alta	Baixa	Baixa

Fonte: Siva (2019)¹, F. Monzer (2008) e McClements (2012)², Páez-Hernandez; Mondragón-Cortez; Espinosa-Andrews, (2019) e Qadir et al. (2016)³.

Além disso, tem-se que sistemas com alta energia tendem a perder essa energia para estabilizar-se em sistemas menos energéticos, considerando composições e condições constantes para ambos os sistemas.

Com essas afirmações é possível concluir que sistemas nanoemulsionados são instáveis e tendem a perder energia para estabilizar-se em emulsões, assim o diâmetro de micela e tensão superficial aumentam com o tempo.

2.3.4.2. Cinética

Os mesmos parâmetros que afetam a estabilidade termodinâmica estão presentes na estabilidade cinética, porém em vez de indicar se o sistema é estável ou instável a estabilidade cinética indica o quão rápido o sistema sairá do ponto de instabilidade para a estabilidade.

Assim quanto maior for a diferença entre a tensão superficial e o diâmetro de micela (variação da energia livre de Gibbs, ΔG), entre a nanoemulsão e o estado com fases separadas, em mesma composição e condições, maior será sua estabilidade cinética.

2.4. Recuperação avançada de petróleo

A recuperação avançada de petróleo é um método utilizado para se ter um acréscimo na quantidade de petróleo recuperada do poço. Para isso são utilizados diferentes métodos que se baseiam na injeção de fluidos nos reservatórios, os fluidos utilizados podem ser vapor de água aquecido, gases pressurizados, água, soluções ácidas e micelares.

2.4.1. Alteração da molhabilidade

A modalidade de recuperação avançada a ser estudada será a alteração da molhabilidade das rochas de reservatório, essa abordagem tem como objetivo diminuir ao máximo a adsorção do óleo às rochas, tendo em vista que o óleo se encontra aderido nas superfícies rochosas (DANTAS et al., 2021).

Ao aplicar sistemas micelares os tensoativos aderem à superfície rochosas, alterando assim sua molhabilidade e diminuindo a adsorção no óleo nessas rochas, por fim facilitando a remoção do óleo dessas regiões porosas.

CAPÍTULO 3

Materiais e métodos

3. Materiais e Métodos

Foram utilizados tensoativos não-iônicos diferentes com o intuito de formar um gradiente de etoxilação como Alkonat L 230 (ALE 23), Alkonat L 100 (ALE 10), Alkonat L 70 (ALE 7), Alkonat L 60 (ALE 6), Alkonat L 50 (ALE 5) e Alkonat L 30 (ALE 3). Os componentes utilizados na formação dos sistemas foram: querosene (OQ), como fase apolar, água destilada (AD), como fase polar, butanol (BT), como co-tensoativo e os tensoativos já apresentados.

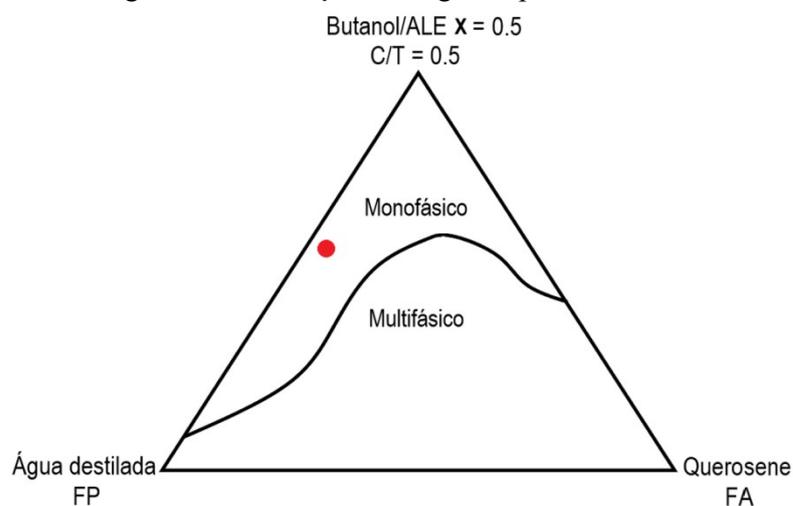
Além disso foram utilizados diagramas pseudoternários para obter o limite de miscibilidade, o método de pressão máxima de bolha para identificar a concentração micelar crítica e o estudo do ponto ótimo para identificar os efeitos da variação do método DM nas características das SN.

3.1. Caracterização dos sistemas

3.1.1. Diagramas pseudoternários

A construção dos diagramas pseudoternários baseia-se na titulação do componente polar e apolar, nas respectivas soluções produzidas em sua ausência, a fim de encontrar o limite de miscibilidade (LM). Foi utilizada razão $C/T=0,5$ para todos os sistemas, essa escolha se dá pela necessidade de equilibrar leves variações nas cargas da parte polar dos tensoativos, assim como evita a alta viscosidade dos sistemas (ESCUADERO, 1987; ESUMI; UENO, 2003). Com os diagramas construídos deve ser escolhida a microemulsão matriz (MM) para serem conduzidos os estudos posteriores.

Figura 10 – Ilustração de diagrama pseudoternário.

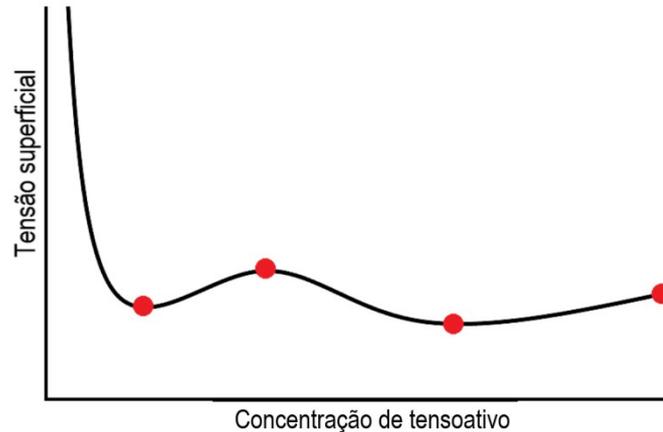


Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

3.1.2. Estudo da concentração micelar crítica

O estudo da concentração micelar crítica (c.m.c.) consiste em medir a tensão superficial da MM, diluí-la com uma fração específica de água destilada e medir a tensão superficial, esse procedimento é repetido até a tensão superficial ser igual à da água destilada, sendo esse o método de pressão máxima de bolha, no equipamento SensaDyne - QC6000.

Figura 11 – Ilustração do gráfico de saturação da interface.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

3.1.3. Estudo do ponto ótimo

O estudo do ponto ótimo consiste em produzir nanoemulsões pelo método DM, variando o fornecimento de energia, agitação (A_R (RPM)), diluição da microemulsão, vazão de AD adicionada (V_{AD} (mL/min)), e concentração final de tensoativo (C_T (%)). O planejamento utilizado foi um planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central, dispondo de ponto máximo, mínimo e médio, resultando em onze experimentos diferentes.

Através do planejamento, será identificada a relação entre as variáveis com o diâmetro de gotícula (DG) e com o potencial zeta (PZ), utilizando o Brookhaven – ZetaPlus Zeta Potential Analyzer, assim indicando qual configuração gera a nanoemulsão mais estável.

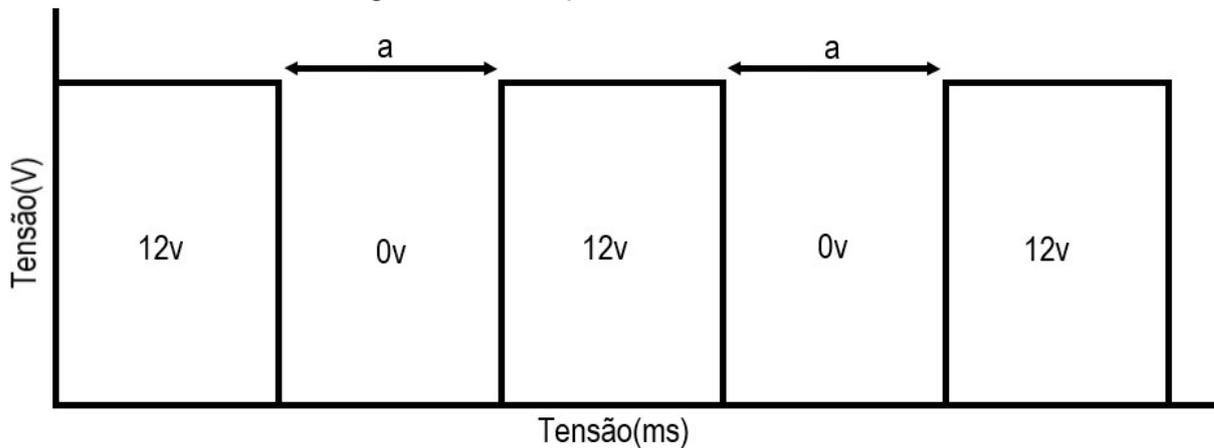
Tabela 3 – Matriz do planejamento 2^3 com triplicata no ponto central.

Configuração	C_T (%)	A_R (RPM)	V_{AD} (mL/min)
1	2	500	60
2	5	500	60
3	2	1500	60
4	5	1500	60
5	2	500	90
6	5	500	90
7	2	1500	90
8	5	1500	90
9-10-11	3,5	1000	75

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Contudo é possível desenvolver um sistema de vazão controlada utilizando equipamentos como uma bomba peristáltica, Arduino e MOSFET. Arduino é uma placa de desenvolvimento eletrônico com um microcontrolador integrado, que permite a criação de projetos interativos e controlados por software. Com uma comunidade ativa e uma linguagem de programação simplificada, é acessível para iniciantes e possui uma vasta gama de aplicações, desde projetos simples até sistemas complexos. Possui diversos pinos de entrada e saída que permitem a conexão com sensores, atuadores e outros dispositivos, facilitando a prototipagem rápida e a experimentação. É uma plataforma versátil, popular e amplamente utilizada na criação de dispositivos eletrônicos personalizados e projetos de automação residencial. O MOSFET, ou Transistor de Efeito de Campo de Metal-Oxido-Semicondutor, é um dispositivo semicondutor utilizado para controlar e amplificar sinais elétricos. Ele opera com base no princípio do campo elétrico formado em sua estrutura. O MOSFET possui três terminais: o dreno, a fonte e a porta. É amplamente utilizado na eletrônica de potência devido à sua alta eficiência e capacidade de suportar altas correntes e tensões. Assim, montado o sistema, o Arduino junto ao mosfet funcionam como um atuador, de modo que o Arduino emite o sinal ao mosfet, fazendo com que sejam gerados pulsos de tensão contrários a tensão da bomba, com isso a amplitude do pulso negativo diminui a tensão média da bomba, variando sua vazão, como apresentado na Figura 12, onde a amplitude do pulso é representada por 'a' e a tensão máxima da bomba é de 12v.

Figura 12 – Ilustração do controle de tensão.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Como é necessário o controle da vazão de AD ao sistema, foi construído um sistema de controle de gotejamento com Arduino, mosfet e bomba peristáltica, onde o arduino e mosfet atuam como controlador da bomba, variando a tensão a aplicada e gerando variação da tensão média na bomba, resultando em variação de vazão.

3.2. Caracterização das rochas de reservatório

3.2.1. Classificação quanto a formação

A classificação das rochas quanto a localidade de sua formação é necessária pois cada formação tem sua característica intrínseca de composição, podendo ser diferenciadas em dois grandes grupos, sendo esses os grupos das rochas carbonáticas e arenosas. Essa diferenciação é necessária e importante pois formações carbonáticas têm maior afinidade à fluidos apolares, já formações arenosas tem maior afinidade com fluidos polares. Assim essa caracterização é essencial para o entendimento da molhabilidade e sua alteração, visto o uso de sistemas majoritariamente composto por um fluido polar e variações de BHL quanto aos tensoativos.

3.2.2. Caracterização quanto a porosidade

A quantificação da porosidade das rochas demonstra o espaço livre, poroso, acessível presente nessas formações. Demonstrando tanto a capacidade de armazenamento no meio interno dessas rochas, quanto a dificuldade de escoamento de fluidos nesse meio poroso, o que pode ser potencializado considerando a característica de composição da formação, a porosidade pode ser classificada como apresentado na Tabela 4[TIAB & DONALDSON, 2015]. A realização da apuração da porosidade será efetuada utilizando o equipamento da Vinci Technologies – Helium Porosimeter.

Tabela 4 – Classificação da qualidade de reservatórios, aplicada à geologia do petróleo e gás, de acordo com a porosidade.

Qualidade	Porosidade
Insignificante	0-5%
Pobre	5-10%
Razoável	10-15%
Boa	15-20%
Muito boa	>20%

Fonte: Tiab & Donaldson (2015).

3.2.3. Classificação e caracterização quanto a composição

Apesar do conhecimento sobre a origem da rocha faz-se necessária uma maior compreensão quanto a sua composição, visto que as camadas rochosas não são homogêneas. Assim, em uma mesma formação é possível haver variações significativas nas características da rocha, o que pode afetar o escoamento e a molhabilidade nessas rochas.

3.3. Ensaio de molhabilidade

O procedimento realizado para a determinação do ângulo de contato das rochas baseia-se na metodologia já utilizada na literatura [STANDNES & AUSTED, 2000, SOARES, 2016; FIRMINO, 2016] e adaptada para o corrente trabalho.

3.3.1. Preparo das rochas e fluidos

Foram realizados cortes nos plugs de reservatório com jatos de água pressurizada, gerando pastilhas com aproximadamente 0,5 cm de espessura, mostradas na Figura 13. As pastilhas úmidas foram levadas à estufa à 80°C por 24 horas. Em seguida, após resfriarem a temperatura ambiente, essas foram embebidas em petróleo da Bacia potiguar/RN na estufa a 50°C por 48 horas, assim em sequência foram levadas a capela para resfriar e passar por uma rápida lavagem em tolueno e n-heptano, respectivamente, com o intuito de retirar o excesso de óleo das pastilhas. Após a secarem, 24 horas, as pastilhas foram embebidas nas soluções nanoemulsionadas por 30 minutos e deixadas para secar por 72 horas a temperatura ambiente. Assim foram obtidas as rochas tratadas, embebidas apenas com petróleo, e as rochas alteradas, embebidas também com as nanoemulsões.

Figura 13 – Pastilhas não-tratadas(esquerda) e tratada(direita).



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

3.3.2. Medidas de ângulo de contato

Para as medidas de ângulo de contato(θ_C) foi depositada uma gota de salmoura (KCl 2%) na superfície das rochas tratadas e das alteradas, onde o ângulo de contato foi coletado durante três minutos, procedimento realizado em triplicata no equipamento Kruss Goniometer - DSA100.

CAPÍTULO 4

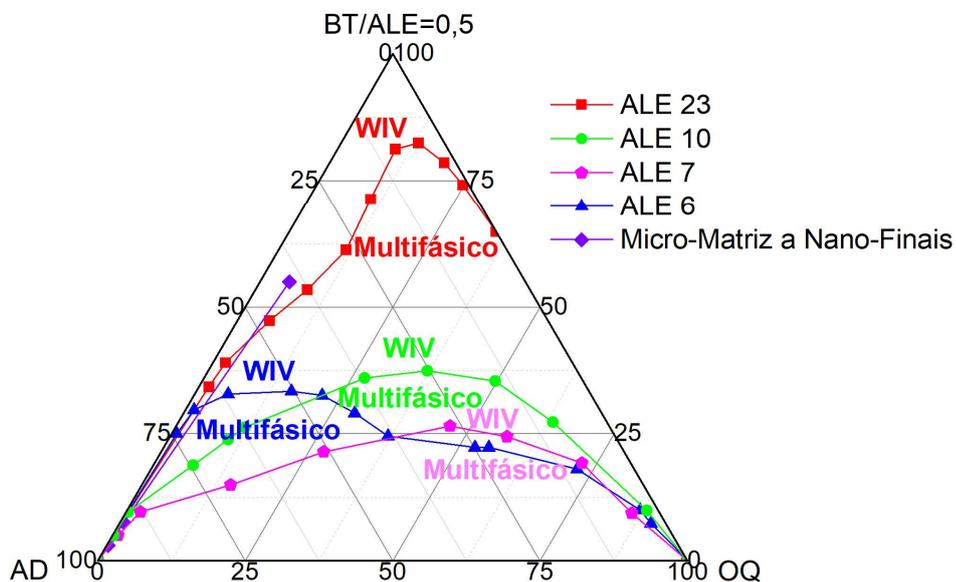
Resultados e Discussões

4. Resultados e Discussões

4.1. Diagramas pseudoternários e LM

Foram construídos os diagramas pseudoternários e identificado o LM, assim como foi escolhido o ponto da MM e destacados os pontos de nanoemulsão em roxo na Figura 14, apresentando alta diversidade de regiões monofásicas e multifásicas, devido aos diferentes valores de BHL. Como é necessário que a MM esteja na região monofásica foi necessário escolher um ponto em comum a todos os diagramas na região monofásica O/A.

Figura 14 – Diagramas pseudoternários combinados.



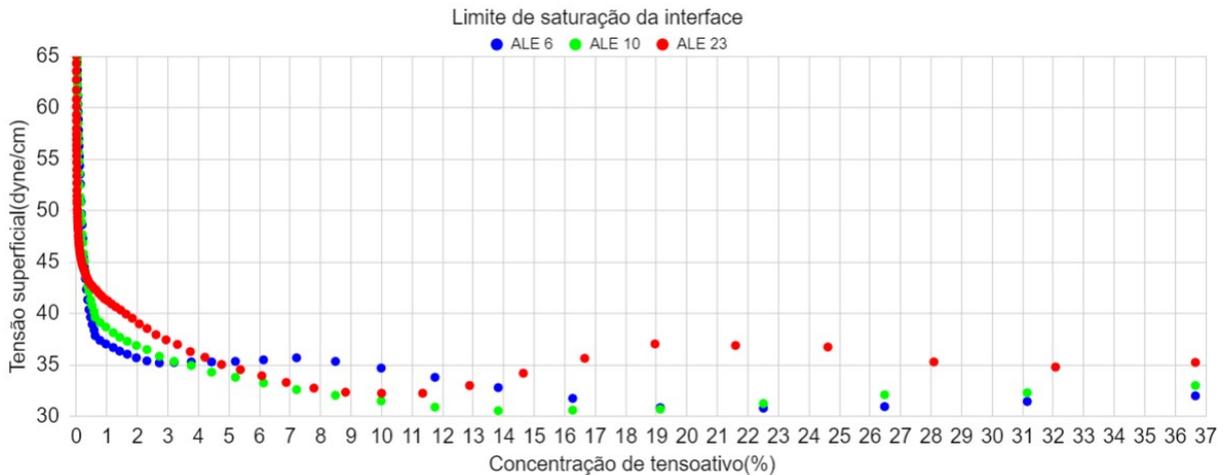
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Analisando a Figura 14 observa-se que o diagrama do sistema ALE 6, apresenta a região monofásica como predominante e sua transição de fases encontra-se distante das concentrações de nanoemulsão utilizadas. O sistema com ALE 7 apresentou vasta região monofásica de modo que sua transição de fases se situa abaixo do ponto de nanoemulsão menos diluída, inviabilizando sua utilização. Já o diagrama do sistema ALE 10 tem como região predominante a monofásica, contudo sua transição de fases é situada próxima às concentrações das nanoemulsões. O diagrama do sistema ALE 23 teve como região predominante a multifásica, sendo assim o mais limitante para escolha do ponto de MM, com transição de fases distante dos pontos de nanoemulsão.

4.2. Concentração micelar crítica

Por sequência, partindo da MM, os gráficos de c.m.c. foram construídos, como apresentado na Figura 15.

Figura 15 – c.m.c. combinados.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

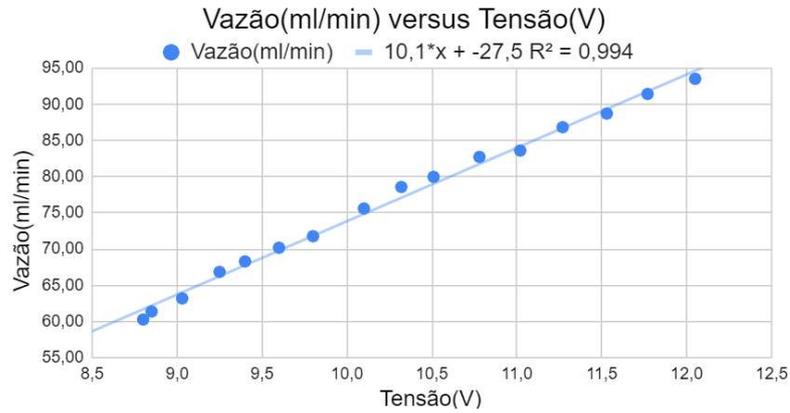
Observa-se, através da Figura 15 que todos os sistemas apresentaram variações de tensão superficial não-comuns, nas quais estas variações apresentam diversas tendências de queda e alta de tensão, que podem ser atribuídas à mudança no formato das micelas (ACHARYA et al., 2006; FOGANG; SULTAN; KAMAL, 2018; FORGIARINI et al., 2001; HOFFMANN; ULBRICHT, 1989; KUMARS et al., 2007; MOLCHANOV et al., 2005; SATO et al., 2007; SHIBAEV et al., 2014), transacionando entre micelas lamelares, cilíndricas e esféricas. Já todos as c.m.c. encontram-se por volta de 0,5% a 0,2% de tensoativo, característica favorável a uma maior diluição do sistema microemulsionado. Deste modo foram definidos os pontos de nanoemulsão objetivo no diagrama combinado, sendo necessariamente superiores em concentração de tensoativo em relação ao c.m.c., resultando em 2% como mínimo, e possuindo um delta de 3% para se manter dentro da maioria das regiões multifásicas e cobrir maior faixa de concentração, resultando no ponto máximo de 5%.

4.3. Calibração da bureta automática

Como pode ser observada na curva de calibração na Figura 16, foi possível encontrar uma boa correlação para os valores de vazão ajustados com a tensão aplicada ao sistema.

Dessa forma é possível obter um valor específico de vazão informando ao sistema qual a tensão que deve ser aplicada.

Figura 16 – Curva de calibração da bureta da vazão em função da tensão aplicada.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.4. Planejamento experimental de diâmetro de goítcula e potencial zeta

Através do planejamento experimental serão identificadas as influências de cada variável e suas proporções no diâmetro de goítcula (DG) e potencial zeta (PZ). Os resultados do planejamento experimental para o DG foram compilados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados obtidos no planejamento experimental para o DG.

Configuração	C _T (%)	A _R (RPM)	V _{AD} (mL/min)	DG ALE 23 (nm)	DG ALE 10 (nm)	DG ALE 6 (nm)
1	2	500	60	32,15	11,25	216,57
2	5	500	60	36,70	10,95	54,80
3	2	1500	60	32,35	12,00	230,75
4	5	1500	60	39,15	11,35	55,75
5	2	500	90	28,65	10,60	204,35
6	5	500	90	33,85	11,00	52,85
7	2	1500	90	30,35	12,25	193,40
8	5	1500	90	37,85	10,95	47,65
9-10-11	3,5	1000	75	32,40	11,50	270,20

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Através dos resultados apresentados na Tabela 5, é possível notar que o ALE 6 foi o sistema que apresentou os maiores DG dentre os três sistemas utilizados, explicitando a instabilidade das gotículas envoltas por um tensoativo lipofílico num sistema composto predominantemente por AD. O ALE 23, por sua vez apresentou valores de DG intermediários, demonstrando uma boa relação do sistema à alta razão AD/OQ, quanto a capacidade de emulsificação do tensoativo. Ainda o ALE 10, o qual dentre os três sistemas apresentou menores valores para o DG, pode ser entendido como mais estável pelo seu BHL intermediário estabilizando a mistura saturada com AD e apresentando uma região de maior região monofásica comparado aos outros tensoativos.

Do mesmo modo ao compilar os resultados do planejamento experimental para o PZ, estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados obtidos no planejamento experimental para o PZ.

Configuração	C_T (%)	A_R (RPM)	V_{AD} (mL/min)	PZ ALE 23 (mV)	PZ ALE 10 (mV)	PZ ALE 6 (mV)
1	2	500	60	-2,81	-2,24	-5,09
2	5	500	60	-1,62	-2,09	-2,76
3	2	1500	60	-3,70	-8,26	-4,70
4	5	1500	60	-1,60	-2,02	-2,09
5	2	500	90	-7,17	-9,35	-6,11
6	5	500	90	-4,58	-3,78	-4,89
7	2	1500	90	-4,24	-2,76	-3,93
8	5	1500	90	-3,25	-3,93	-2,79
9-10-11	3,5	1000	75	-1,46	-3,74	-4,10

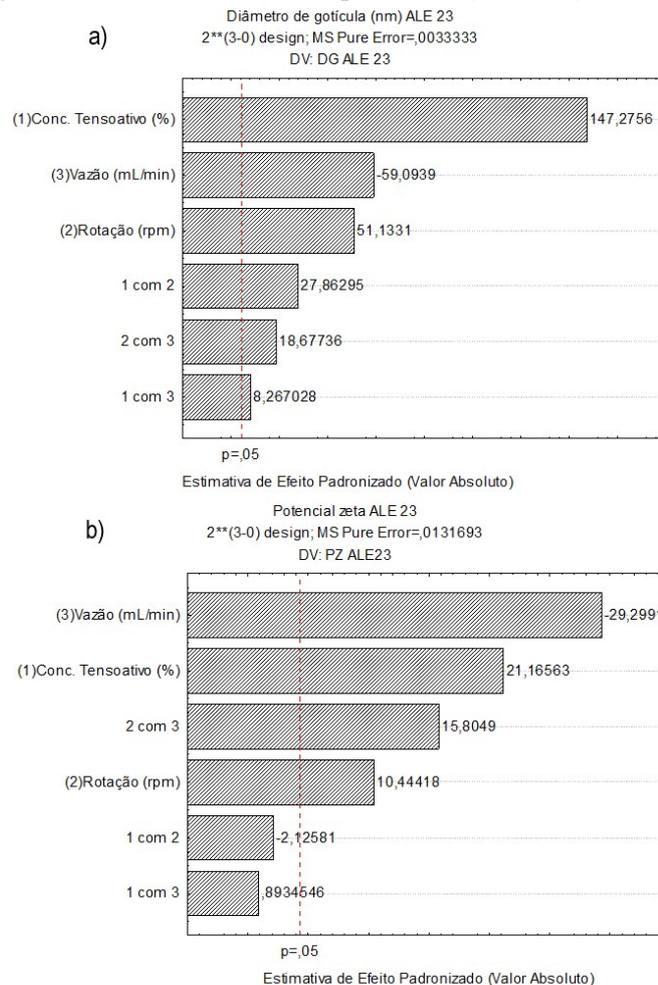
Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Analisando a Tabela 6, observa-se que todos os sistemas apresentaram valores de PZ entre -1 e -10 mV, demonstrando a instabilidade desses sistemas. Também foi possível notar uma evidente correlação diretamente proporcional entre a concentração de tensoativo e a magnitude do PZ. Ainda é notável que essa relação se estende ao DG, sendo diretamente proporcional para os sistemas com ALE 23 e 10, porém inversamente proporcional para com ALE 6.

Considerando as tabelas 5 e 6, faz-se necessário identificar a contribuição das variáveis nas características observadas, que podem ser vistas nas figuras 17 a 19 (diagramas de Pareto).

Observando os efeitos das variáveis sobre o DG vem-se que todas elas têm influência significativa para um intervalo de confiança de 95%, porém o mesmo não ocorre com o PZ onde as interações entre a C_T com V_{AD} e A_R não trouxeram contribuições significativas. Apesar de todas as variáveis e suas interações serem significativas para o DG, as variáveis C_T e V_{AD} são dominantes em sua influência, o que também é visto para o PZ. C_T tem relação direta ao DG e PZ, na qual é a variável que mais contribui para a modificação dos valores de DG e é a segunda maior contribuinte ao PZ, já V_{AD} é a segunda maior contribuinte para o DG e a maior contribuinte para o PZ, com relação direta ao considerar o PZ em módulo.

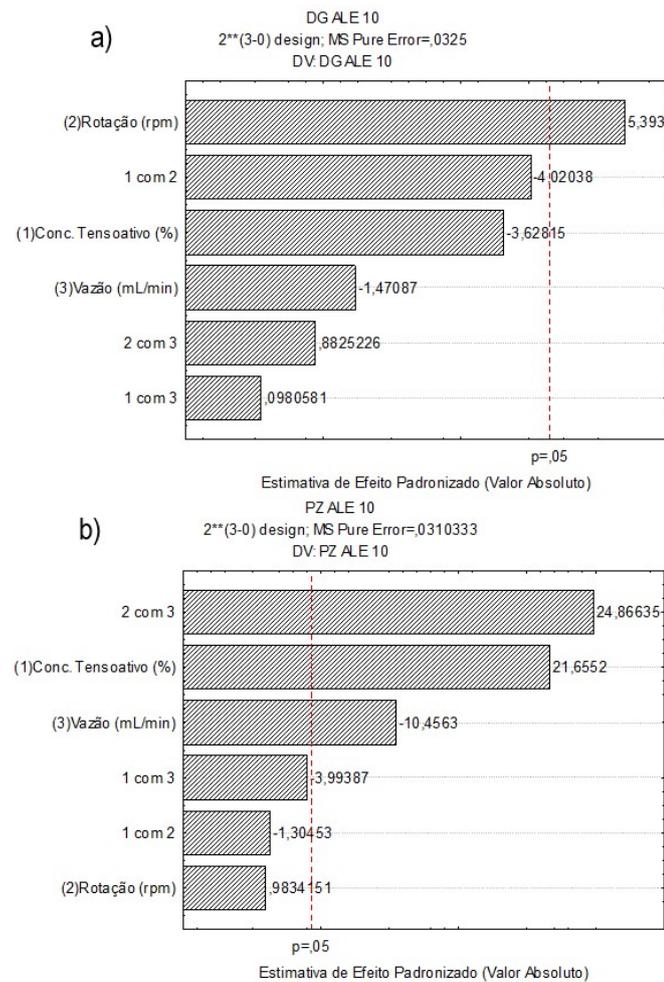
Figura 17 – Gráficos de Pareto para DG (a) e PZ (b) - ALE 23.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Diferente do sistema com ALE 23, os efeitos sobre o DG no sistema com ALE 10 tem apenas a A_R como variável significativa, com relação direta ao DG, porém para o PZ houve três variáveis significativas, a interação de A_R com a V_{AD} , relação direta, a C_T , relação direta, e a própria V_{AD} , relação inversa.

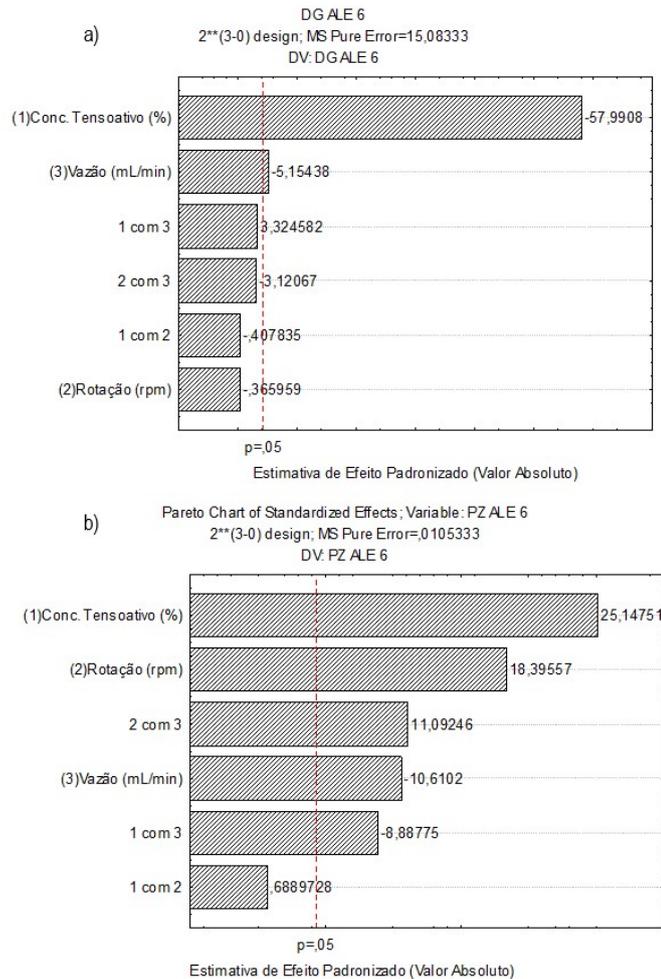
Figura 18 – Gráficos de Pareto para DG (a) e PZ (b) - ALE 10.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Semelhante ao sistema com ALE 10, no ALE 6 os efeitos sobre o DG têm apenas a C_T e V_{AD} como variáveis significativas, ambas com relação inversa ao DG, contudo a influência da V_{AD} é praticamente insignificante quando comparada com a influência da C_T . Enquanto para o PZ apenas a interação entre C_T e A_R não apresentou efeito. A C_T tem efeitos opostos nas variáveis avaliadas e ao ser exposta como a variável mais influente para ambas as características, tornam-se minimizadas as combinações de variações que auxiliam a estabilidade do sistema com ALE 6.

Figura 19 – Gráficos de Pareto para DG (a) e PZ (b) - ALE 6.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Diante dos resultados apresentados é importante afirmar que a natureza do tensoativo exerce um papel decisivo na estabilidade das nanoemulsões desenvolvidas com o método DM, visto que para o sistema de ALE 23, tensoativo altamente hidrofílico, a baixa concentração de tensoativo contribui positivamente para a formação de uma nanoemulsão com maior estabilidade, enquanto que para o ALE 6 baixas concentrações levaram a nanoemulsões mais instáveis, porém para um sistema com hidroflicidade-lipoflicidade mais balanceada, ALE 10, a concentração de tensoativo não demonstrou influência relevante no diâmetro das gotículas, o que pode ser entendido pela diferença miscibilidade em água dos tensoativos, devido a alta lipoflicidade do ALE 6 a maior presença de AD na mistura aumenta a instabilidade das micelas, aumentando seus aglomerados, já o ALE 23 não sofre da mesma complicação, visto sua alta miscibilidade em AD, sendo na verdade favorável a estabilização

das micelas, contudo o ALE 10, por ter boa miscibilidade na fase aquosa e oleosa não sofreu forte influência na variação de concentração, mas sim no potencial zeta, que é fortemente influenciado pela composição da solução, evidenciado pela presença relevante da concentração de tensoativo na modificação do potencial zeta entre todos os sistemas avaliados.

A V_{AD} representa a taxa de diluição do sistema, sendo assim relacionada ao tempo que a solução dispõe para se reorganizar, portanto relacionada à cinética da emulsificação. Portanto, é possível observar que a V_{AD} exerce uma influência sobre o PZ, uma vez que ele está relacionado aos termos de distribuição molecular da solução, ou seja, C_T e V_{AD} . Essa influência é observada em todos os sistemas estudados, e ao aumentar a V_{AD} , o PZ é favorecido. Direcionando as mesmas associações à avaliação do DG, a influência da polaridade do tensoativo é vista novamente como decisiva, uma maior polaridade do tensoativo expôs maior suscetibilidade à influência do aumento da taxa de adição do componente polar, contudo ao migrar em direção à lipofilia a influência foi completamente eliminada, como no caso do ALE 10, ou praticamente eliminado, com o ALE 6, visto que a tendência destes tensoativos é de migrar para a parte mais apolar da solução.

A velocidade de rotação está ligada ao aumento da dispersão na solução, o que pode induzir a considerar que uma alta agitação e cisalhamento estejam associados a uma melhor dispersão e conseqüentemente maior fragmentação das gotículas, contudo o oposto é observado, as menores agitações obtiveram os menores DG. A relação entre a agitação e a hidrofobicidade do sistema foi observada, sendo que sistemas mais lipofílicos apresentaram menor influência da rotação no DG, a ponto de não afetar o ALE 6. Essa associação favorável foi verificada no caso do ALE 23, uma vez que a baixa agitação favoreceu o PZ. O mesmo ocorreu com o ALE 6, mas sem afetar o DG. Porém, no caso do ALE 10, não foi observado efeito da agitação.

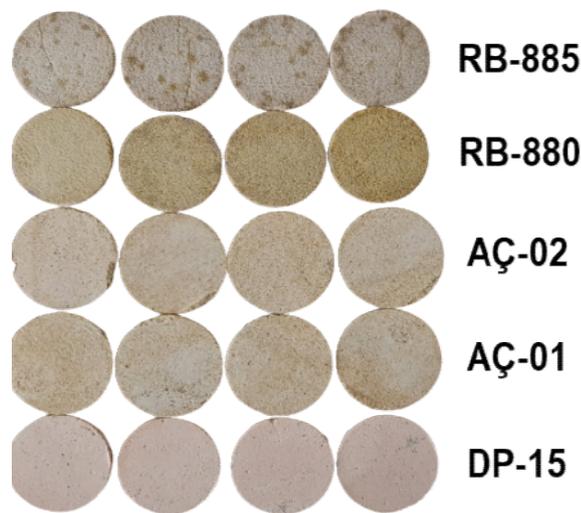
Considerando que as condições físicas do poço, como temperatura, salinidade e pressão, atingem negativamente a estabilidade dos sistemas nanoemulsionados, e considerando que menores DG e maiores PZ proporcionam uma maior estabilidade ao sistema, foi escolhida a configuração 5 para a realização dos experimentos de alteração da molhabilidade, apesar do alto DG no ALE 6 a configuração 5 foi a mais favorável para o ALE 23 e ALE 10 como um todo e obteve o maior PZ no ALE 6.

4.5. Caracterização das rochas

Para a caracterização inicial das rochas estas foram identificadas pela sua formação de origem. Foram selecionadas três formações diferentes sendo elas: Rio Bonito (RB) da Bacia

do Paraná, Açú (AÇ) da bacia potiguar e Desert Pink (DP) do planalto de Edward, as formações RB e AÇ tiveram duas sessões rochosas diferentes selecionadas para avaliar a variação quanto a composição interna da formação, Figura 20. A formação DP é composta por rochas carbonáticas, já as formações RB e AÇ são compostas predominantemente por arenito (OLIVEIRA, 2013; SANTOS, 2013; HEIDEN, 2020; AZEVEDO, 2005; MAAHS, 2019), contudo a formação AÇ, diferentemente da RB, tem a presença de cimento carbonático (OLIVEIRA, 2013; SANTOS, 2013; MARTINS, 2014).

Figura 20 – Formações rochosas.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

A medida da porosidade das rochas cujos resultados estão apresentados na Tabela 7, mostram que os valores de porosidade média (\bar{P}) das rochas de RB e DP apresentaram valores na faixa de “Muito bom” enquanto as rochas de AÇ apresentaram valores na faixa de “Razoável”, os valores de porosidade mostraram-se compatíveis com a literatura (AZEVEDO, 2005; MARTINS, 2014). Essa variação evidencia uma diferença estrutural na composição das formações, onde a AÇ tem em sua estrutura porosa a presença de cimento carbonático (OLIVEIRA, 2013; SANTOS, 2013; MARTINS, 2014), gerando uma diminuição dos poros das rochas, o que não é evidenciado na formação RB (HEIDEN, 2020; AZEVEDO, 2005; MAAHS, 2019).

Tabela 7 – Relação das amostras a suas porosidades.

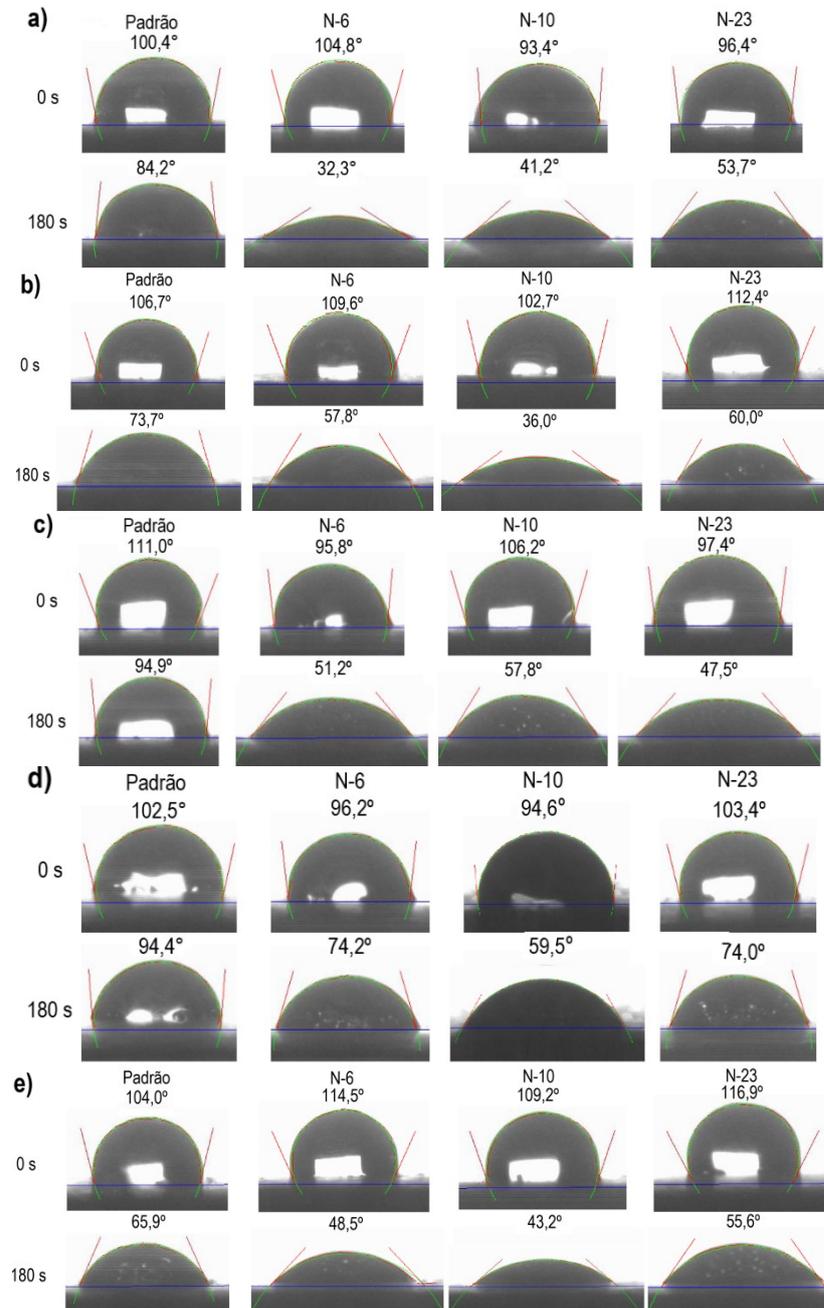
Amostra	\bar{P} (%)
RB-885	26,38
RB-880	21,61
AÇ-02	13,07
AÇ-01	12,20
DP-15	26,47

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

4.6. Alteração da molhabilidade

As rochas tratadas e alteradas passaram pelo procedimento de medida de θ_c à salmoura e os resultados obtidos do ângulo inicial, 0 segundos, e final, 180 segundos, no período analisado, estão apresentados na Figura 21.

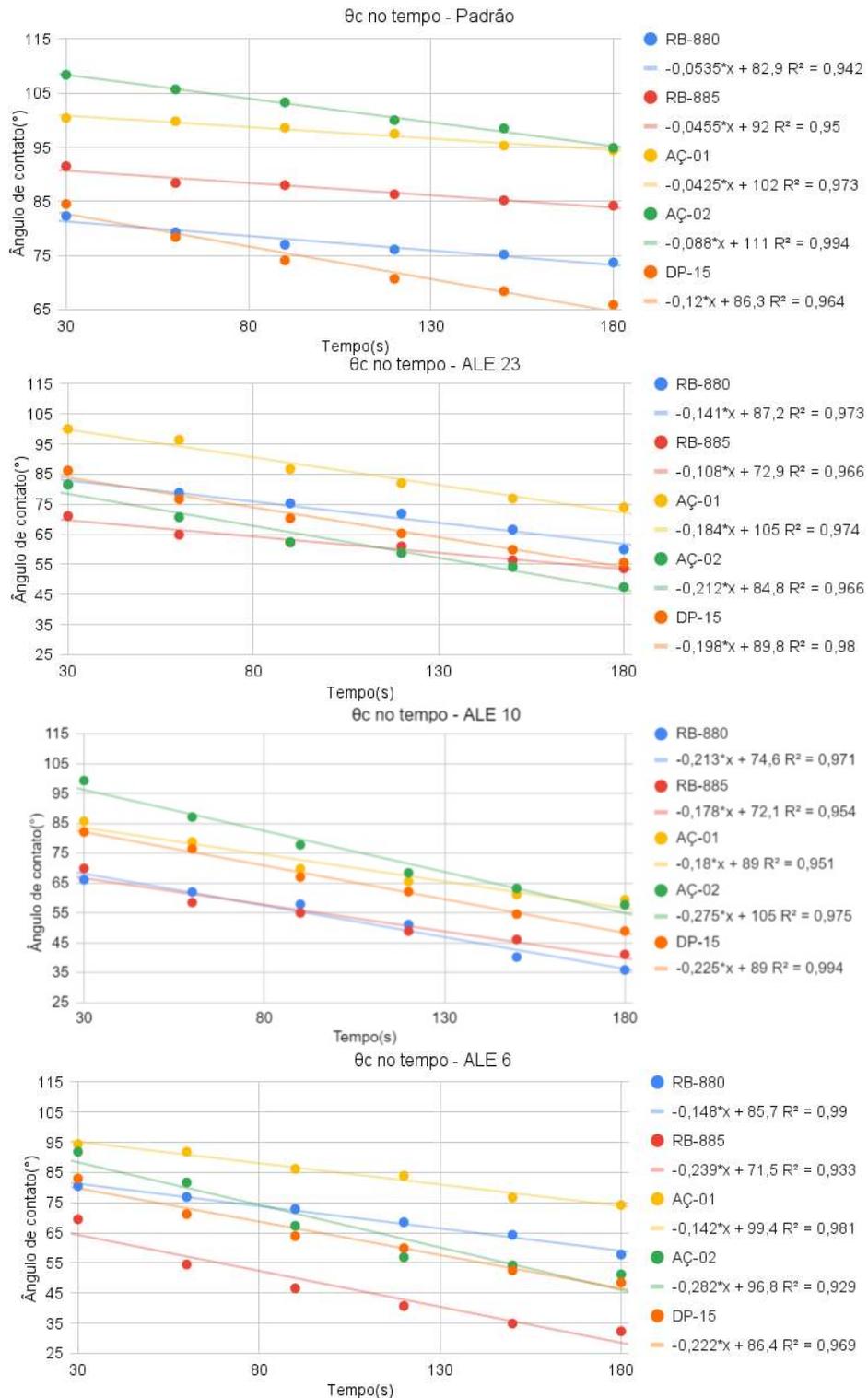
Figura 21 – θ_C de RB-885(a), RB-880(b), AÇ-02(c), AÇ-01(d) e DP-15(e) com salmoura.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Com o intuito de analisar a alteração da molhabilidade do meio poroso as medidas de θ_C até os 30 segundos não foram utilizadas na análise gráfica e no delta do ângulo, pois foi notado um comportamento logarítmico no decrescimento do ângulo considerando os 30 segundos iniciais, isso pode ser explicado pela dispersão da gota na superfície das pastilhas, o que não deve ser considerado, tendo em vista que o objetivo é analisar a alteração da molhabilidade do meio poroso das rochas. Desta forma foram gerados gráficos apresentando o decrescimento do θ_C nas pastilhas como visto na Figura 22.

Figura 22 – Gráficos de ângulo de contato no tempo com ajuste linear.



Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Com os gráficos apresentados e seus respectivos ajustes lineares, podemos obter o delta dos ângulos (Δ°). Considerando os ajustes lineares e com análise dimensional temos que o coeficiente angular (a) é a taxa de decrescimento do ângulo ($^\circ/s$).

Calculando a razão entre o delta do ângulo de contato das rochas alteradas com o delta do ângulo de contato das rochas tratadas e a razão entre a taxa de decréscimo do ângulo das rochas alteradas com a taxa de decréscimo do ângulo das rochas tratadas tem-se os resultados apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Aumento da taxa de decréscimo do ângulo e do delta do ângulo.

Amostra	ALE 6		ALE 10		ALE 23	
	$\uparrow a$	$\uparrow \Delta^\circ$	$\uparrow a$	$\uparrow \Delta^\circ$	$\uparrow a$	$\uparrow \Delta^\circ$
RB-885	5,25	5,10	3,96	3,95	2,37	2,38
RB-880	2,77	2,64	3,98	3,51	2,64	2,51
AÇ-02	3,20	3,01	3,13	3,08	2,41	2,52
AÇ-01	3,34	3,37	4,24	4,38	4,33	4,33
DP-15	1,85	1,85	1,88	1,78	1,65	1,65

Fonte: Elaborada pelo autor (2023).

Como já mencionado, as formações avaliadas apresentam diferenças entre si. A formação RB é composta por arenito, enquanto as formações AÇ são arenosas com cimento carbonático e a DP é uma rocha carbonática. No entanto, mesmo dentro da formação RB e AÇ, há variações representativas da profundidade em que foram coletadas - RB 880 e 885, AÇ 01 e 02 - o que adiciona um fator importante à análise, já que a região do reservatório é o local de interesse para alterar a molhabilidade.

Portanto, é evidente a necessidade de aplicar a nanoemulsão diretamente no setor desejado, uma vez que mesmo dentro de uma mesma formação rochosa, há variações relevantes na resposta à nanoemulsão.

Quanto às rochas arenosas, a análise mostrou um aumento na alteração do ângulo de contato, evidenciando uma alta dispersão e migração linear dos tensoativos da solução para o meio poroso da rocha. mostrados nas Figuras 21 e 22.

No entanto, ao analisar as Figuras 21 e 22 para o caso da DP, que é uma rocha carbonática e apresentou a pior performance entre as analisadas, sendo alterada por soluções com concentração de AD maior que 90%, é possível afirmar que os tensoativos não foram capazes de realizar uma boa dispersão no meio poroso da rocha. Isso ocorreu devido à alta queda nos primeiros 30 segundos, seguida por uma grande redução na taxa de alteração do ângulo de contato (θC).

CAPÍTULO 5

Conclusões

5. Conclusões

Com os diagramas observa-se que o ALE 6 tem baixa solubilidade em AD devido ao seu baixo BHL(11.5), enquanto o ALE 10 tem alta solubilidade geral atribuída ao seu intermediário BHL(13.9). O ALE 23 apresenta baixa solubilidade em OQ e BT devido ao seu alto BHL(16.9). Pela c.m.c., pode-se obter nanoemulsões com até 0,5% de tensoativo para os sistemas estudados, e as variações de tensão dos gráficos de c.m.c. indicam modificações nas micelas dos sistemas.

A bureta automática apresentou uma boa confiabilidade, a curva de calibração consistente, com $R^2=0.994$, e abre a possibilidade de ser utilizada em outros projetos em que se façam necessárias vazões controladas na mesma faixa calibrada ou mesmo desenvolvimento de buretas mais arrojadas ou mais simplificadas utilizando o conhecimento desenvolvido. O método DM se mostrou viável para formar nanoemulsões metaestáveis em sistemas com tensoativos mais hidrofílicos e com hidro/lipofilicidade intermediária, porém não com lipofílicos. O que já era esperado, visto que a microemulsão é diluída em AD que apresenta baixa miscibilização de tensoativos lipofílicos.

A configuração 5, C_T 2%, A_R 500 RPM e V_{AD} 90 mL/min, foi a que mais contribuiu para o menor DG e maior PZ, portanto uma melhor estabilidade, em ambos os sistemas ALE 23 e ALE 10, resultando em um DG de aproximadamente 28 nm e PZ de -7.17 mV para o ALE 23, e DG de 10.60 nm e PZ de -9.35 mV para o ALE 10. Para o ALE 6, não houve intersecção entre os fatores de estabilidade, com a configuração 5 apresentando valores favoráveis ao PZ, com DG de 204.35 nm e PZ de -6.11 mV, e a configuração 8, C_T 5%, A_R 1500 RPM e V_{AD} 90 mL/min, apresentando valores favoráveis ao DG, com DG de 47.65 nm e -2.79 mV de PZ.

A configuração 5 foi escolhida para alterar as rochas e medidas de ângulo de contato foram realizadas em rochas da Bacia do Paraná, Potiguar e do planalto de Edward, tratadas com petróleo da bacia potiguar e nanoemulsões da configuração 5, usando salmoura (KCl 2%). A medida do ângulo tem forte influência na dispersão na superfície da rocha nos primeiros trinta segundos de análise. A razão entre os valores de ângulo das rochas tratadas e alteradas mostrou um aumento na molhabilidade de 1,65 a 5,25, dependendo da natureza dos tensoativos e das rochas. O maior aumento foi observado nas rochas RB-885, RB-880, AÇ-02, AÇ-01 e DP-15, sendo 5,175 com ALE 6, 3,745 com ALE 10, 3,105 com ALE 6 e 10, 4,33 com ALE 23 e 1,85 com ALE 6. DP-15 teve o menor aumento, indicando que essa formulação não foi efetiva no tratamento das rochas. No entanto, para as rochas RB e AÇ,

houve um aumento expressivo na molhabilidade, demonstrando que os SN utilizados possuem um alto fator de alteração com entrega homogênea, apesar da baixa concentração de tensoativo.

Portanto o aumento da taxa de decrescimento e do delta absoluto do ângulo de contato das rochas RB-885, RB-880, AÇ-02, AÇ-01 e DP-15 somado ao baixo custo de formação do SN apresenta a possibilidade do uso em campo de nanoemulsões em EOR.

Referências

ACHARYA, Durga P.; SHARMA, Suraj Chandra; RODRIGUEZ-ABREU, Carlos; ARAMAKI, Kenji. Viscoelastic micellar solutions in nonionic fluorinated surfactant systems. **The Journal of Physical chemistry. B**, [S. l.], v. 110, n. 41, p. 20224–20234, 2006. DOI: 10.1021/JP063804V. Disponível em: <https://europemc.org/article/med/17034200>. Acesso em: 14 jul. 2022.

AZEVEDO, Flávio da Silva; Junior, Eurípedes do Amaral Vargas. **Estudo experimental das tensões na permeabilidade de rochas produtoras de petróleo**. 2016. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, [S. l.], 2005. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=6697@1>.

CEGLIE, A.; DAS, K. P.; LINDMAN, B. Microemulsion structure in four-component systems for different surfactants. **Colloids and Surfaces**, [S. l.], v. 28, n. C, p. 29–40, 1987. DOI: 10.1016/0166-6622(87)80164-6.

CHEBIL, Asma; DESBRIÈRES, Jacques; NOUVEL, Cécile; SIX, Jean Luc; DURAND, Alain. Ostwald ripening of nanoemulsions stopped by combined interfacial adsorptions of molecular and macromolecular nonionic stabilizers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 425, p. 24–30, 2013. DOI: 10.1016/J.COLSURFA.2013.02.028.

DALTIN, Decio. **Tensoativos: Química, propriedades e aplicações**. 1. ed. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.blucher.com.br/livro/detalhes/tensoativos-497>.
DANTAS, Tereza Neuma de Castro; VIANA, Flavia Freitas; SOUZA, Tamyris Thaise Costa De; DANTAS NETO, Afonso Avelino; AUM, Pedro Tupã Pandava. Study of single-phase polymer-alkaline-microemulsion flooding for enhancing oil recovery in sandstone reservoirs. **Fuel**, [S. l.], v. 302, p. 121176, 2021. DOI: 10.1016/J.FUEL.2021.121176.

DAVIES, J. T. A quantitative kinetic theory of emulsion type. I. Physical chemistry of the emulsifying agent. *In*: PROCEEDINGS OF 2ND INTERNATIONAL CONGRESS SURFACE ACTIVITY 1957, London, UK. **Anais [...]**. London, UK: J H Schulman, 1957. p. 426–438.

DAVIES, J. T. **Interfacial Phenomena**. 2. ed. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.elsevier.com/books/interfacial-phenomena/davies/978-0-12-206056-4>.

ESUMI, Kunio; UENO, Minoru. **Structure-Performance Relationships in Surfactants**. [s.l.] : CRC Press, 2003. DOI: 10.1201/9780203911518.
F. MONZER. **Microemulsions: Properties and Applications**. 1st Edition ed. [s.l.] : CRC Press, 2008. DOI: 10.1201/9781420089608. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/9780429138195>. Acesso em: 1 jul. 2020.

FENG, Jianguo; ZHANG, Qi; LIU, Qi; ZHU, Zhengxi; MCCLEMENTS, David Julian; JAFARI, Seid Mahdi. Application of Nanoemulsions in Formulation of Pesticides. **Nanoemulsions: Formulation, Applications, and Characterization**, [S. l.], p. 379–413, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-12-811838-2.00012-6.

FIRMINO, Priscilla Cibelle Oliveira de Souza; DANTAS, Tereza Neuma de Castro;

Influência de sistemas microemulsionados na molhabilidade de arenito e na recuperação avançada de petróleo. 2016. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, [S. l.], 2016.

Disponível em:

https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/21047/1/PriscillaCibelleOliveiraDeSouzaFirmino_DISSERT.pdf

FOGANG, Lionel T.; SULTAN, Abdullah S.; KAMAL, Muhammad S. Understanding viscosity reduction of a long-tail sulfobetaine viscoelastic surfactant by organic compounds. **RSC Advances**, [S. l.], v. 8, n. 8, p. 4455–4463, 2018. DOI: 10.1039/C7RA12538K.

Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2018/ra/c7ra12538k>. Acesso em: 14 jul. 2022.

FORGIARINI, A.; ESQUENA, J.; GONZÁLEZ, C.; SOLANS, C. Formation of Nano-emulsions by Low-Energy Emulsification Methods at Constant Temperature. **Langmuir**, [S. l.], v. 17, n. 7, p. 2076–2083, 2001. DOI: 10.1021/LA001362N. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la001362n>. Acesso em: 10 jan. 2022.

GADHAVE, Ashish. Determination of Hydrophilic-Lipophilic Balance Value. **International Journal of Science and Research**, [S. l.], v. 3, p. 573-575, 2014. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121948.

GUO, Yun; LI, Hong Yi; YUAN, Yi Heng; HUANG, Jie; DIAO, Jiang; XIE, Bing. Microemulsion extraction: An efficient way for simultaneous detoxification and resource recovery of hazardous wastewater containing V(V) and Cr(VI). **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 386, p. 121948, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121948.

HASSANNEJAD, Hossein; BARATI, Aboufazel; NOURI, Ashkan. The use of nanoemulsion-based strategies to improve corrosion inhibition efficiency of Thyme-based inhibitor. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 296, p. 112110, 2019. DOI: 10.1016/J.MOLLIQ.2019.112110.

HEIDEN, Julia Maria; NASCIMENTO, Marivaldo dos Santos; FERNANDES, Celso Peres. **Mineralogia, porosidade e permeabilidade de reservatórios análogos da formação Rio Bonito(Bacia do Paraná), Santa Catarina.** 2020. Universidade Federal de Santa Catarina, [S. l.], 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/219118>

HOFFMANN, H.; ULBRICHT, W. Transition of rodlike to globular micelles by the solubilization of additives. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 129, n. 2, p. 388–405, 1989. DOI: 10.1016/0021-9797(89)90453-0.

HOLMBERG, Krister; JÖNSSON, Bo; KRONBERG, Bengt; LINDMAN, Björn. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution.** 2. ed. [s.l.] : John Wiley & Sons, Ltd, 2002. DOI: 10.1002/0470856424. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470856424>.

HONG, Zehan; XIAO, Nan; LI, Lu; XIE, Xinan. Investigation of nanoemulsion interfacial properties: A mesoscopic simulation. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 276, p. 109877, 2020. DOI: 10.1016/J.JFOODENG.2019.109877.

HUNTER, J. Robert. Introduction to Modern Colloid Science. **Berichte der**

Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, [S. l.], v. 99, n. 3, p. 591–592, 1995. DOI: 10.1002/BBPC.19950990357. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/bbpc.19950990357>.

JIN, Xixuan; STREETT, Douglas A.; DUNLAP, Christopher A.; LYN, Margaret E. Application of hydrophilic–lipophilic balance (HLB) number to optimize a compatible non-ionic surfactant for dried aerial conidia of *Beauveria bassiana*. **Biological Control**, [S. l.], v. 46, n. 2, p. 226–233, 2008. DOI: 10.1016/J.BIOCONTROL.2008.03.008.

KRAFFT, F.; STERN, A. Ueber das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser. I. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, [S. l.], v. 27, n. 2, p. 1747–1754, 1894. DOI: 10.1002/CBER.189402702116.

KUMARS, Rakesh; KALUR, Gokul C.; ZISERMAN, Lior; DANINO, Dganit; RAGHAVAN, Srinivasa R. Wormlike micelles of a C22-tailed zwitterionic betaine surfactant: from viscoelastic solutions to elastic gels. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, [S. l.], v. 23, n. 26, p. 12849–12856, 2007. DOI: 10.1021/LA7028559. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18004899/>. Acesso em: 14 jul. 2022.

MAAHS, Ricardo; KUCHLE, Juliano; Alvarenga, Renata dos Santos. **Análise estratigráfica da formação Rio Bonito, eopermiano da bacia do Paraná, na região de São Gabriel-RS**. 2019. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [S. l.], 2019. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/189983/001089580.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

MARTINS, Rosiney Araújo; VIEIRA, Marcela Marques. **Avaliação do controle da diagênese na qualidade de reservatório siliciclástico do cenomaniano superior da formação açu, sudoeste da bacia potiguar**. 2014. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, [S. l.], 2014. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/20146/1/AvaliacaoControleDiag%C3%AAAne se_Martins_2014.pdf.

MCCLEMENTS, David Julian. Nanoemulsions versus microemulsions: Terminology, differences, and similarities. **Soft Matter**, [S. l.], v. 8, n. 6, p. 1719–1729, 2012. DOI: 10.1039/C2SM06903B.

MOLCHANOV, V. S.; SHASHKINA, Yu A.; PHILIPPOVA, O. E.; KHOKHLOV, A. R. Viscoelastic Properties of Aqueous Anionic Surfactant (Potassium Oleate) Solutions. **Colloid Journal** 2005 67:5, [S. l.], v. 67, n. 5, p. 606–609, 2005. DOI: 10.1007/S10595-005-0139-8. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10595-005-0139-8>. Acesso em: 14 jul. 2022.

MYERS, Drew. **Surfactant Science and Technology: Third Edition**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005. DOI: 10.1002/047174607X. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/047174607X>.

OLIVEIRA, Luana Rafaella de; DANTAS, Joel Carneiro de; **Caracterização estratigráfica e faciológico-diagenética da Formação Açú/Unidade Açú-4, Mesocenomaniano - Eoturoniano da Bacia Potiguar**. 2013. Universidade Estadual Paulista, [S. l.], 2013. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/190876>.

PÁEZ-HERNÁNDEZ, G.; MONDRAGÓN-CORTEZ, P.; ESPINOSA-ANDREWS, H. Developing curcumin nanoemulsions by high-intensity methods: Impact of ultrasonication and microfluidization parameters. **LWT**, [S. l.], v. 111, p. 291–300, 2019. DOI: 10.1016/J.LWT.2019.05.012.

PAUL, Bidyut Kumar; MOULIK, Satya Priya. Microemulsions : An overview. **Journal of Dispersion Science and Technology**, [S. l.], v. 18, n. 4, p. 301–367, 1997. DOI: 10.1080/01932699708943740. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01932699708943740>.

QADIR, Abdul; FAIYAZUDDIN, M. D.; TALIB HUSSAIN, M. D.; ALSHAMMARI, development of a stable nanoemulsion. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 214, p. 7–18, 2016. DOI: 10.1016/J.MOLLIQ.2015.11.050.

RAO, Jiajia; MCCLEMENTS, David Julian. Formation of Flavor Oil Microemulsions, Nanoemulsions and Emulsions: Influence of Composition and Preparation Method. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S. l.], v. 59, n. 9, p. 5026–5035, 2011. DOI: 10.1021/JF200094M. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf200094m>.

REYES, Yuri; HAMZEHLU, Shaghayegh; LEIZA, Jose Ramon. Ostwald ripening in nano/miniemulsions in the presence of two costabilizers as revealed by molecular dynamics simulations. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 335, p. 116152, 2021. DOI: 10.1016/J.MOLLIQ.2021.116152.

ROBB, I. D. **Microemulsions**. Boston, MA: Springer US, 1982. DOI: 10.1007/978-1-4757-0955-1. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4757-0955-1>.

ROSEN, Milton J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 3. ed. [s.l.] : John Wiley & Sons, Inc., 2004. DOI: 10.1002/0471670561. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0471670561>.

ROSSI, Cátia Guaraciara Fernandes Teixeira; DANTAS, Tereza Neuma de Castro; NETO, Afonso Avelino Dantas; MACIEL, Maria Aparecida Medeiros. Tensoativos: Uma Abordagem Básica e Perspectivas para Aplicabilidade Industrial. **Revista Universidade Rural. Série Ciências Exatas e da Terra**, [S. l.], v. 25, p. 59–71, 2006.

SAFAYA, M.; ROTLIWALA, Y. C. Nanoemulsions: A review on low energy formulation methods, characterization, applications and optimization technique. **Materials Today: Proceedings**, [S. l.], v. 27, p. 454–459, 2020. DOI: 10.1016/J.MATPR.2019.11.267.

SANTOS, Larissa dos; NETO. **Pirometamorfismo nos arenitos da formação açu, bacia potiguar, NE do Brasil**. 2013. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, [S. l.], 2013. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/18840/1/LarissaS_DISSERT.pdf

SARHEED, Omar; SHOUQAIR, Douha; RAMESH, K. V. R. N. S.; KHALEEL, Taha; AMIN, Muhammad; BOATENG, Joshua; DRECHSLER, Markus. Formation of stable nanoemulsions by ultrasound-assisted two-step emulsification process for topical drug delivery: Effect of oil phase composition and surfactant concentration and loratadine as

ripening inhibitor. **International Journal of Pharmaceutics**, [S. l.], v. 576, p. 118952, 2020. DOI: 10.1016/J.IJPHARM.2019.118952.

SATO, Takaaki; ACHARYA, Durga P.; KANEKO, Masaya; ARAMAKI, Kenji; SINGH, Yashveer; ISHITOBI, Masahiko; KUNIEDA, Hironobu. Oil-Induced Structural Change of Wormlike Micelles in Sugar Surfactant Systems.

<https://doi.org/10.1080/01932690600660632>, [S. l.], v. 27, n. 5, p. 611–616, 2007. DOI: 10.1080/01932690600660632. Disponível em:

<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01932690600660632>. Acesso em: 14 jul. 2022.

SCHRAMM, Laurier L. **Surfactants : Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**. 1. ed. [s.l.] : Cambridge University Press, 2000.

SHIBAEV, Andrey V.; TAMM, Mikhail V.; MOLCHANOV, Vyacheslav S.;

ROGACHEV, Andrey V.; KUKLIN, Alexander I.; DORMIDONTOVA, Elena E.;

PHILIPPOVA, Olga E. How a viscoelastic solution of wormlike micelles transforms into a microemulsion upon absorption of hydrocarbon: New insight. **Langmuir**, [S. l.], v. 30, n. 13, p. 3705–3714, 2014. DOI: 10.1021/LA500484E/SUPPL_FILE/LA500484E_SI_001.PDF.

Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la500484e>. Acesso em: 14 jul. 2022.

SIVA, Sangeetapriyva P.; KOW, Kien Woh; CHAN, Chung Hung; TANG, Siah Ying; HO, Yong Kuen. Prediction of droplet sizes for oil-in-water emulsion systems assisted by ultrasound cavitation: Transient scaling law based on dynamic breakup potential. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 55, p. 348–358, 2019. DOI: 10.1016/J.ULTSONCH.2018.12.040.

SOLÈ, Isabel; PEY, Carmen M.; MAESTRO, Alicia; GONZÁLEZ, Carmen; PORRAS, Montserrat; SOLANS, Conxita; GUTIÉRREZ, José M. Nano-emulsions prepared by the phase inversion composition method: Preparation variables and scale up. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 344, n. 2, p. 417–423, 2010. DOI: 10.1016/J.JCIS.2009.11.046.

SOARES, Ana Paula Justino; DANTAS, Tereza Neuma de Castro; NETO, Afonso Avelino D. **Influência da molhabilidade da rocha na recuperação de petróleo de reservatórios carbonáticos**. 2016. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, [S. l.], 2016. Disponível em:

https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/21609/1/AnaPaulaJustinoSoares_TESE.pdf.

SOUSA, Karla Salvana Menezes Gadelha De; NETO, Eduardo Lins de B.; NETO, Afonso Avelino D. **Estudo de Sistemas: Petróleo/Água/Tensoativo para aplicação na recuperação avançada do Petróleo**. 2005. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, [S. l.], 2005. Disponível em: <https://1library.org/document/yrdvgkjq-monografia-sistemas-petroleo-tensoativo-aplicacao-recuperacao-avancada-petroleo.html>.

STANDNES, Dag C.; Tor AUSTAD, Tor. **Wettability alteration in chalk: 2. Mechanism for wettability alteration from oil-wet to water-wet using surfactants**. , 28(3), 123–143, 2000. DOI: 10.1016/s0920-4105(00)00084-x

TADROS, Tharwat F. **Applied Surfactants: Principles and Applications**. [s.l.] : Wiley, 2005. DOI: 10.1002/3527604812. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/3527604812>. Acesso em: 24 jun. 2020.

TIAB, Djebbar; DONALDSON, Erle C.. **Petrophysics**. 4. ed. [s.l.: s.n.]. Disponível em:

<https://www.elsevier.com/books/petrophysics/tiab/978-0-12-803188-9>.

WANG, Lijuan; LI, Xuefeng; ZHANG, Gaoyong; DONG, Jinfeng; EASTOE, Julian. Oil-in-water nanoemulsions for pesticide formulations. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 314, n. 1, p. 230–235, 2007. DOI: 10.1016/J.JCIS.2007.04.079.

WATT, Sharon L.; TUNALEY, Deane; BIGGS, Simon. The formation of water-in-oil microemulsions using a concentrated saline aqueous phase. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 137, n. 1–3, p. 25–33, 1998. DOI: 10.1016/S0927-7757(97)00347-6.

WINSOR, P. A. Hydrotrophy, solubilisation and related emulsification processes. **Transactions of the Faraday Society**, [S. l.], v. 44, n. 0, p. 376–398, 1948. DOI: 10.1039/TF9484400376. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/1948/tf/tf9484400376>. Acesso em: 17 jul. 2021.

ZHANG, Xiaomin; DANG, Minyan; ZHANG, Wenzhi; LEI, Yan; ZHOU, Wentao. Sustained delivery of prilocaine and lidocaine using depot microemulsion system: in vitro, ex vivo and in vivo animal studies. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, [S. l.], v. 46, n. 2, p. 264–271, 2020. DOI: 10.1080/03639045.2020.1716377. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03639045.2020.1716377>.