



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
ENGENHARIA DE PETRÓLEO



ERIVANIO SILVA BATINGA DOS SANTOS

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS PESQUEIROS PARA PRODUÇÃO DE
NANOFLUIDOS VOLTADOS À RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO**

MACEIÓ

2021

ERIVANIO SILVA BATINGA DOS SANTOS

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS PESQUEIROS PARA PRODUÇÃO DE
NANOFLUIDOS VOLTADOS À RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO**

Plano de TCC apresentado ao curso de Engenharia de Petróleo da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para o grau de Engenheiro de Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira.

Coorientador: José Leandro da Silva Duarte

MACEIÓ

2021

Catlogação na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S237r Santos, Erivânio Silva Batinga dos.
Reaproveitamento de resíduos pesqueiros para produção de nanofluidos voltados à recuperação avançada de petróleo / Erivânio Silva Batinga dos Santos. – Maceió, 2021.
46 f. : il., grafs. e tabs. color.

Orientador: Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira.
Co-orientador: José Leandro da Silva Duarte.
Monografia (Trabalho de conclusão de curso em Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 44-46.

1. Nanopartículas. 2. Molhabilidade. 3. Calcita. 4. Recuperação secundária do petróleo. I. Título.

CDU: 62-63

Dedico este trabalho a minha família e aos meus amigos por todo apoio, compreensão nos momentos de ausência e companheirismo nessa caminhada.

RESUMO

A indústria do petróleo vem constantemente buscando soluções que maximizem sua produção a fim de suprir a alta demanda energética mundial. Por outro lado, há ainda a preocupação ambiental despertada pela grande e recorrente geração de resíduos, aumentando o interesse de pesquisas voltadas à sustentabilidade de modo a procurarem soluções que venham a minimizar o efeito negativo da ação do homem ao meio ambiente. Para potencializar a produção de petróleo, técnicas de recuperação são necessárias a fim de intervir na repressurização do reservatório ou na alteração de propriedades do sistema fluido-formação. Os nanofluidos, nanopartículas estáveis dispersas em fluido, foram recentemente investigados na recuperação avançada de reservatórios devido a sua habilidade na alteração preferencial de molhabilidade da formação através de ação na interface dos fluido-formação. Ao que pode parecer um impasse sobre maximização da produção na industrial de óleo e a preocupação na minimização da geração de resíduos, o presente trabalho propõe a reutilização de conchas de sururu, das quais são geradas toneladas de resíduos nas atividades pesqueiras desenvolvidas na orla lagunar da cidade Maceió, para a extração de carbonato de cálcio (CaCO_3) e com isso produzir nanofluidos oriundos desses componentes. O trabalho avaliou a eficiência de recuperação de óleo comparada com a injeção de água, caracterizando os materiais através Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Óptica (MO) e Espectroscopia por energia dispersiva de Raio-X (EDX) de modo a obter informações que auxiliem na validação deste método de recuperação. Todos com os nanofluidos avaliados apresentaram fator de recuperação médio superior ao da recuperação secundária com destaque para os tratados termicamente a 300°C que apresentaram fator de recuperação superior a 40%.

Palavras-chave: Nanopartículas, alteração de molhabilidade, CaCO_3 , interface, EOR.

ABSTRACT

The oil industry is constantly looking for solutions that maximize its production in order to meet the high energy demand worldwide. On the other hand, there is also an environmental issue, a large and recurring generation of waste, arousing the interest in research aimed at sustainability in order to seek solutions that will minimize the negative effect of human action on the environment. To enhance oil production, recovery techniques are required in order to intervene in the reservoir's repressurization or in the alteration of the fluid-rock formation system's properties. Nanofluids, stable nanoparticles dispersed in fluid, are a recent resource investigated in advanced reservoir recovery due to their ability to preferentially alter the formation's wettability through action at the fluid-rock interface. It may probably seem like a stalemate on maximizing production in the oil industry and the concern to minimize the generation of waste, however this paper proposes the reuse of shells from sururu, from which tons of waste are generated in fishing activities developed on the lagoon shore from the Maceió city, to extract calcium carbonate (CaCO_3) and thus produce nanofluids from these components. The work evaluated the efficiency of oil recovery compared to water injection, characterizing the materials through Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Optical Microscopy (OM) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) in order to obtain information to help in the validation of the method. recovery. All of the nanofluids evaluated presented an average recovery factor higher than that of the secondary recovery, with emphasis on those thermally treated at 300°C , which presented a recovery factor greater than 40%.

Keywords: Nanoparticles, wettability change, CaCO_3 , interface, EOR.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Rocha molhável à água (azul) e ao óleo (verde).....	13
Figura 2: Ação das nanopartículas na interfacerocha-fluido.....	14
Figura 3: Fluxograma da metodologia de desenvolvimento do trabalho.	16
Figura 4: Cadinho com amostra de conchas de sururu para tratamento térmico em forno mufla.	17
Figura 5: Esquema do procedimento de fabricação das nanopartículas.....	18
Figura 6: Método dos Dois Passos para a produção de nanofluido.....	19
Figura 7: Estrutura da combinação entre os diferentes fluidos base e as nanopartículas.....	19
Figura 8: Nanofluidos de base em água destilada postos para agitação ultrassônica.....	20
Figura 9: Nanofluidos de base em água do mar postos para agitação ultrassônica.....	20
Figura 10: Aparato de leito cilíndrico para experimento com nanofluido.	21
Figura 11: Amostra de concha de sururu após cominuição e peneiração.....	23
Figura 12: Microscopia óptica da concha de sururu <i>in natura</i> após preparo.	23
Figura 13: FTIR da concha de sururu <i>in natura</i>	24
Figura 14: Análise qualitativa do EDX na amostra <i>in natura</i>	24
Figura 15: Amostras antes de depois dos tratamentos térmicos.....	25
Figura 16: Amostras durante e após o processo de moagem.....	26
Figura 17: Capturas de microscopia óptica em amostra tratada a 300°C.....	26
Figura 18: Capturas de microscopia óptica da amostra tratada a 400°C.....	27
Figura 19: Capturas de microscopia óptica da amostra tratada a 500°C.....	27
Figura 20: FTIR das amostras após tratamento térmico e moagem.	28
Figura 21: Análise qualitativa do EDX na amostra tratada termicamente a 300°C.....	28
Figura 22: Análise qualitativa do EDX na amostra tratada termicamente a 400°C.....	29
Figura 23: Análise qualitativa do EDX na amostra tratada termicamente a 500°C.....	30
Figura 24: Agitação ultrassônica dos nanofluidos em (a) base de água destilada e (b) base de água do mar	31
Figura 25: Nanofluidos após agitação ultrassônica em (a) base de água destilada e (b) base de água do mar.	31
Figura 26: Nanofluido com partículas tratadas a 300 ° C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minuto e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista frontal.	32

Figura 27: Nanofluido com partículas tratadas a 300 ° C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minuto e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista em perspectiva frontal-inferior.	32
Figura 28: Nanofluido com partículas tratadas a 400 ° C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minuto e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista frontal.	32
Figura 29: Nanofluido com partículas tratadas a 400 ° C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minuto e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista em perspectiva frontal-inferior.	33
Figura 30: Nanofluido com partículas tratadas a 500 ° C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minuto e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista frontal.	33
Figura 31: Nanofluido com partículas tratadas a 500 ° C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minuto e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista em perspectiva frontal-inferior.	33
Figura 32: Nanofluido com partículas tratadas a 300 ° C em base de água do mar em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minuto e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista frontal.	34
Figura 33: Nanofluido com partículas tratadas a 300 ° C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minuto e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista em perspectiva frontal-inferior.	34
Figura 34: Nanofluido com partículas tratadas a 400 ° C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minuto e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista frontal.	34
Figura 35: Nanofluido com partículas tratadas a 400 ° C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minuto e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista em perspectiva frontal-inferior.	35
Figura 36: Nanofluido com partículas tratadas a 500 ° C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minuto e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista frontal.	35
Figura 37: Nanofluido com partículas tratadas a 500 ° C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minuto e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista em perspectiva frontal-inferior.	35

Figura 38: Montagem da coluna de teste de recuperação de óleo (a) sem coluna de areia, (b) com coluna de areia, (c) impregnação da coluna de areia com óleo.	36
Figura 39: Teste de eficiência com água destilada nas etapas de (a) impregnação da areia com o óleo em estado inicial, (b) geração de coluna com fluido injetado, (c) fluidos recuperados no funil de decantação.	36
Figura 40: Teste de eficiência com Fluido 1 nas etapas de (a) impregnação da areia com o óleo em estado inicial, (b) geração de coluna com fluido injetado, (c) fluidos recuperados no funil de decantação.....	37
Figura 41: Teste de eficiência com Fluido 2 nas etapas de (a) impregnação da areia com o óleo em estado inicial, (b) geração de coluna com fluido injetado, (c) fluidos recuperados no funil de decantação.....	37
Figura 42: Teste de eficiência com Fluido 3 nas etapas de (a) impregnação da areia com o óleo em estado inicial, (b) geração de coluna com fluido injetado, (c) fluidos recuperados no funil de decantação.....	38
Figura 43: Teste de eficiência com Fluido 4 nas etapas de (a) impregnação da areia com o óleo em estado inicial, (b) geração de coluna com fluido injetado, (c) fluidos recuperados no funil de decantação.....	38
Figura 44: Teste de eficiência com Fluido 5 nas etapas de (a) impregnação da areia com o óleo em estado inicial, (b) geração de coluna com fluido injetado, (c) fluidos recuperados no funil de decantação.....	39
Figura 45: Teste de eficiência com Fluido 6 nas etapas de (a) impregnação da areia com o óleo em estado inicial, (b) geração de coluna com fluido injetado, (c) fluidos recuperados no funil de decantação.....	39
Figura 46: Gráfico do fator de recuperação médio dos nanofluidos em comparação com a injeção de água destilada.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Temperaturas de tratamento térmico tratamento térmico para as amostras de concha de sururu.	17
Tabela 2: Propriedades do óleo.	22
Tabela 3: Análise quantitativa do EDX na amostra <i>in natura</i>	24
Tabela 4: Análise quantitativa do EDX na amostra tratada termicamente a 300°C.....	29
Tabela 5: Análise quantitativa do EDX na amostra tratada termicamente a 400°C.....	29
Tabela 6: Análise quantitativa do EDX na amostra tratada termicamente a 500°C.....	30
Tabela 7: Valores dos testes de eficiência para os fluidos injetados.	40
Tabela 8: Recuperação incremental em comparação a injeção de apenas água destilada.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CEOR	Chemical Enhanced Oil Recovery
EOR	Enhanced Oil Recovery
ASP	Álcali-Surfactante-Polímero
MO	Microscopia Óptica
EDX	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raio-X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difração de Raio-X
NP	Nanopartícula

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
2. OBJETIVOS.....	9
2.1 Objetivo geral	9
2.2 Objetivos específicos.....	9
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	10
3.1 Recuperação de reservatórios	10
3.2 Métodos químicos	10
3.2.1 Injeção de polímeros.....	11
3.2.2 Injeção de surfactantes.....	11
3.2.3 Injeção de Álcali-Surfactante-Polímero (ASP)	11
3.3 Nanofluidos	11
3.3.1 Histórico	11
3.3.2 Aplicações na indústria de óleo e gás.....	12
3.3.3 Mecanismo de ação	12
3.3.4 Cenários de aplicação de nanofluidos na recuperação avançada de petróleo.....	14
3.3.5 Preparação de nanofluidos.....	15
4. METODOLOGIA	16
4.1 Preparo e caracterização das amostras.....	16
4.2 Preparo e caracterização das nanopartículas	17
4.3 Produção do nanofluido e avaliação de estabilidade	18
4.4 Testes de eficiência de deslocamento e avaliação de desempenho	20
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
5.1 Preparo e caracterização das amostras.....	23
5.2 Produção e caracterização das nanopartículas.....	25
5.3 Produção dos nanofluidos e avaliação de estabilidade.....	30

5.4	Preparação de aparato de teste e avaliação de eficiência de recuperação de óleo.....	35
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	42
6.1	Conclusões.....	42
6.2	Recomendações para trabalhos futuros	43
	REFERÊNCIAS	44

1. INTRODUÇÃO

O consumo de energia tem aumentado ao longo dos anos e por outro lado, muitos campos de petróleo encontram-se em fase de declínio. Reservas de óleo leve a intermediário estão cada dia mais escassas e aproximadamente 60% a 70 % do total de óleo permanece no reservatório após a aplicação de técnicas convencionais. Portanto, o desenvolvimento de métodos para melhorar o fator de recuperação tem sido avidamente demandado. Desse modo, a recuperação convencional e avançada aparecem como técnicas necessárias para promover o melhoramento da produção de óleo. (JALIL e HUSSEIN, 2020; LASHARI e GANAT, 2020; SANTOS et al., 2021; MOLINA et al., 2019).

Enquanto a recuperação primária utiliza a energia natural do reservatório, a recuperação convencional atua na mitigação da depleção da pressão causada pela produção. As técnicas de recuperação avançada ou *Improved Oil Recovery* (IOR) injetam fluido, água ou gás imiscível com a função de deslocar mecanicamente a fase óleo com eficiência de recuperação em torno de 30 a 50% (DU, 2019).

Na recuperação avançada, também conhecidos como *Enhanced Oil Recovery* (EOR), são utilizados métodos de interação do fluido injetado com a rocha ou com os demais fluidos presentes no reservatório. Com fator de aproveitamento próximo a 70%, tais técnicas são variadas e classificadas em termos de sua ação térmica, miscível, química, dentre outras (VENANCIO, 2018).

Os métodos químicos ou *Chemical Enhanced Oil Recovery* (CEOR) visam alguma interação físico-química entre o material injetado, a rocha e seus fluidos. A CEOR inclui métodos como injeção de polímeros, ácidos, gases e solventes com habilidade de alterar propriedades de forma que o óleo possa ser extraído mais facilmente. Os polímeros são capazes de aumentar a viscosidade da água injetada, com capacidade obstruir regiões com menos óleo e promover direcionamento da água para regiões com maior volume de óleo. Os ácidos podem ser utilizados para elevar a permeabilidade na rede de poros. Gases e solventes podem promover redução de viscosidade do óleo, favorecendo o fluxo e elevando a pressão no reservatório. Porém estes métodos possuem elevado custo e podem ser danosos ao meio ambiente (ROSA, 2019).

A indústria de óleo e gás tem recentemente despertado seu interesse na utilização da nanotecnologia. O tema tem sido explorado nas pesquisas de EOR, fluidos de perfuração, fraturamento hidráulico, cimentação, entre outros e os resultados indicam potencial para mudança no melhoramento da produção. A tecnologia propõe sanar problemas comuns de produção como segregação gravitacional, geração de *fingers* na injeção de CO₂, estabilização no controle de mobilidade de espumas em soluções de surfactantes e redução de tensão interfacial (RAMANATHAN, ABDELWAHAB e NASR-EL-DIN, 2021).

Há uma enorme variedade de nanomateriais para diversos interesses e ambientes. As pesquisas recentes estudam o potencial de transferência de calor com Cu, Al, Zn, ZnO, Al₂O₃, entre outros. Na recuperação avançada de petróleo (EOR), nanopartículas de CaCO₃, SiO₂, ZrO₂, NiO, SO₄²⁻, Ca²⁺, nanotubos de carbono, são os principais exemplos utilizados na alteração da molhabilidade ou estabilidade de surfactantes (ALI et al.; SOLEIMANI et al., 2018; SUN et al., 2020).

Em virtude do resultado muitas vezes danoso ao meio ambiente promovido por ações industriais, como poluição ambiental, uso desordenado de matéria-prima, descarte inapropriado, entre outros, faz-se necessária a busca de alternativas para o uso sustentável de recursos naturais, bem como da geração de resíduos. Com isso, tem-se as conchas de sururu (*Mytella falcata*), um resíduo sólido, constituído principalmente de carbonato de cálcio (CaCO₃) e abundante na região lagunar do município de Maceió/AL. Por ano, por volta de duas mil toneladas de conchas de sururu são descartadas. Muito desse resíduo é destinado a aterros sanitários, mas estudos apontam outras soluções para a destinação do material como na produção de cimento (FERRO, NETTO e AMORIM, 2021; LUZ, 2018).

Neste contexto, considerando a grande disponibilidade de CaCO₃ na forma de biomassa oriunda de conchas de sururu na cidade de Maceió, este trabalho tenciona o desenvolvimento e aplicação em escala de bancada de nanofluidos de CaCO₃ a partir das desses resíduos coletados na Lagoa Mundaú/AL. A viabilidade de aplicação dessa tecnologia com recursos locais, pode alavancar o interesse por reaproveitamento e melhoria da eficiência da recuperação dos diversos campos maduros da região.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir nanofluidos de CaCO_3 a partir da concha de sururu da Lagoa Mundaú/AL e aplicá-lo, em escala de bancada, na avaliação de método de recuperação melhorada de óleo (EOR).

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar as conchas da biomassa de sururu em Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Óptica (MO) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX).
- Produzir nanopartículas de CaCO_3 a partir da biomassa de sururu.
- Caracterizar as nanopartículas produzidas em Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Óptica (MO) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX).
- Produzir nanofluido a partir dos resíduos sob concentração de 0.05 % (m/m) em nanopartículas.
- Testar a eficiência de recuperação de óleo do nanofluido comparando-o com o método de injeção de água.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Recuperação de reservatórios

Muitos reservatórios possuem energia capaz de elevar o petróleo à superfície através de um poço, esse recurso é chamado de energia primária, compreendida pela pressão do interior do reservatório sobre o fluido e o volume de óleo recuperado através dela é chamado de recuperação primária (MATHIAS, 2019).

Segundo Santos (2018), os mecanismos responsáveis pela produção primária são pouco eficientes e para dar continuidade a produção, é necessário intervir a fim de suplementar a energia do reservatório. Essa suplementação de energia é conhecida como recuperação secundária, que consiste na injeção de fluido – geralmente água ou gás – que deve ocorrer de forma imiscível, sem alterações físico-químicas entre o fluido e a rocha, com a finalidade de deslocar o óleo no meio poroso.

A fim de aumentar a produtividade quando os métodos de recuperação convencionais não são mais eficientes, os métodos especiais de recuperação ou *Enhanced Oil Recovery* (EOR) são uma alternativa recorrida. A utilização de métodos especiais fornece energia para ao reservatório e o material injetado interage com o sistema óleo/rocha, alterando as propriedades e conseqüentemente, facilitando as condições de produção. São utilizados principalmente em campos com queda na produtividade, altas viscosidades ou altas tensões interfaciais. Os métodos especiais de recuperação podem ser classificados como térmicos, miscíveis, químicos ou combinados. Os métodos térmicos propõem-se aquecer o óleo com o objetivo de reduzir sua viscosidade e gerar dilatação dos fluidos confinados no reservatório. Já nos métodos miscíveis, ocorre a incorporação do fluido injetado ao óleo objetivando eliminar tensões superficiais. Os métodos químicos objetivam aumento da viscosidade do fluido de injeção, redução das forças interfaciais e capilares através da injeção de agentes químicos. Além desses citados, técnicas com auxílio de bactérias, aquecimento eletromagnético e nanotecnologia estão sendo estudados em escala e aplicados em menor escala (RIOS, 2018; SANTOS, 2019; SANTOS, 2018).

3.2 Métodos químicos

Os métodos químicos utilizam-se da injeção de polímeros surfactantes, Álcali-Surfactante-Polímero (ASP), reduzindo tensões interfaciais e forças capilares, elevando a eficiência de deslocamento da injeção e melhorando a mobilidade do óleo (CALEMBO, 2017).

Estes métodos apresentam uma interação química entre o fluido injetado, o óleo no reservatório ou a formação. São aplicados, por exemplo, quando a mobilidade do óleo encontra-se prejudicada e é necessária intervenção para o controle da mesma (MATHIAS, 2019).

3.2.1 Injeção de polímeros

Polímeros são macromoléculas com alto peso molecular, sua injeção é uma das técnicas mais rentáveis, permitindo recuperação de 5 a 15% do óleo residual. A técnica se baseia no aumento da viscosidade da solução aquosa acrescida de polímeros, a maior viscosidade permite alterar e controlar a mobilidade entre os fluidos da formação. Seu uso mais comum é na formação de tampões de polímero, melhorando a razão de mobilidade água-óleo e melhorado seu deslocamento (VILLARROEL e CHALACAN, 2020).

3.2.2 Injeção de surfactantes

A injeção de surfactantes ou também chamado de tensoativos, são agentes químicos usados para alterar a molhabilidade, diminuir forças superficiais e reduzir a saturação residual de petróleo. Os surfatantes se propagam pelas interfaces e são adsorvidos, promovendo a redução da tensão interfacial (DANTAS, 2018; VILLARROEL e CHALACAN, 2020).

3.2.3 Injeção de Álcali-Surfactante-Polímero (ASP)

O método consiste na aplicação de um único banco de fluido composto por álcali, surfatante e polímero atuando em conjunto com os benefícios atribuídos a cada componente no aumento da recuperação de óleo e em um menor custo devido a menor concentração dos componentes. O objetivo principal deste método é o uso de substancias é reduzir a tensão interfacial entre o óleo ainda presente na formação e o fluido injetado, com isso, melhorando a eficiência de deslocamento. O uso de polímeros acarreta na redução da razão de mobilidade e aumento da eficiência de varrido. (VIANA, 2018).

3.3 Nanofluidos

3.3.1 Histórico

Há mais de 120 anos, Maxwell, em seu estudo teórico, introduziu a ideia de dispersar sólidos em fluidos. Essa ideia foi base para dispersões de partículas milimétricas e até nanométricas em fluidos em pesquisas no século XX. O termo nanofluido foi inferido por Choi no final do século XX, em seu estudo de fluidos de transferência de calor. (ALI et al., 2018).

Em 1984, com a descoberta dos nanomateriais, surgiu uma ramificação da ciência dos materiais denominada nanotecnologia. A nanotecnologia tornou-se tendência em pesquisas nas indústrias de biomedicina, alimentação, têxtil, eletrônicos e maquinário, química e indústria de petróleo. Nanopartículas são partículas sólidas de dimensão nanométrica (0.1 a 100nm) no espaço tridimensional. Podem ser usadas em forma seca ou molhada, onde a forma seca utiliza diretamente as nanopartículas, já a forma molhada, utiliza-as de forma estabilizada dispersas em fluido. (AHMADI, FARMANI e OSFOURI, 2019; LI, et al., 2018; SUN, et. al, 2020).

3.3.2 Aplicações na indústria de óleo e gás

Especificamente na indústria de petróleo, a nanotecnologia apresenta-se revolucionária no campo *upstream* e nos últimos anos tem recebido enorme atenção. Entretanto, várias conquistas têm sido obtidas nas áreas de perfuração, monitoramento de reservatório e recuperação avançada (EOR). A nano-EOR ainda apresenta dados escassos sobre como a composição do óleo e aspectos mineralógicos podem influenciar na recepção e máximo benefício da técnica (LI et al, 2018; NEUBAUER et al., 2020; SOLEIMANI et al, 2018).

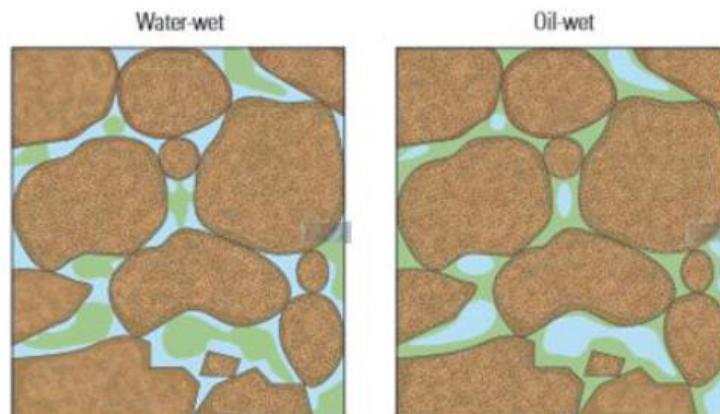
Os nanofluidos (fluidos contendo nanopartículas estáveis) são um novo recurso para melhorar a produção de óleo. Muitos trabalhos relatam o sucesso de sua aplicação e alto potencial na recuperação de óleo. Testes estáticos (medição de ângulo de contato) e de inundação (em testemunhos, pacotes de areia e micromodelos 2D) estão sendo usados para investigar a recuperação de óleo por nanofluidos (RASHIDI et al., 2020).

Os principais estudos de nanotecnologia na recuperação avançada utilizam nanopartículas na estabilização de espumas em reservatórios em condições severas, ou seja, altas temperaturas e altas pressões (ALMOBARKY e SHECHTER, 2017), sequestro de CO₂ (AIYOUSEF, 2017), controle de migração de finos em formações de arenito inconsolidado (ZHAO e QIU, 2021), nanocarregadores de surfactantes (VENANCIO, 2018), alteração da tensão interfacial, mudança de molhabilidade na superfície de rocha, mudança na interface óleo-água e aumento da razão de viscosidade entre fluidos. Em comparação com a recuperação convencional e avançada, apesar do ainda baixo número de aplicações em campo devido ao recente interesse em seu estudo, os nanofluidos apresentam vantagens em termo de alta recuperação de óleo, flutuação estável, alta capacidade de avanço e baixo dano à formação (SUN et al., 2020).

3.3.3 Mecanismo de ação

A molhabilidade da formação é um fator importante na recuperação de reservatório, pois afeta diretamente o descolamento do óleo e conseqüentemente sua recuperação, ela descreve a preferência de um sólido de ser molhado por um determinado fluido em relação a outro. A rocha pode ser molhável à óleo ou a água, o que acarreta em uma eficiência de deslocamento de um fluido no interior da formação, devido ao fato de que o fluido não molhável à rocha possui maior liberdade de movimentação, como é visualizado na Figura 1.

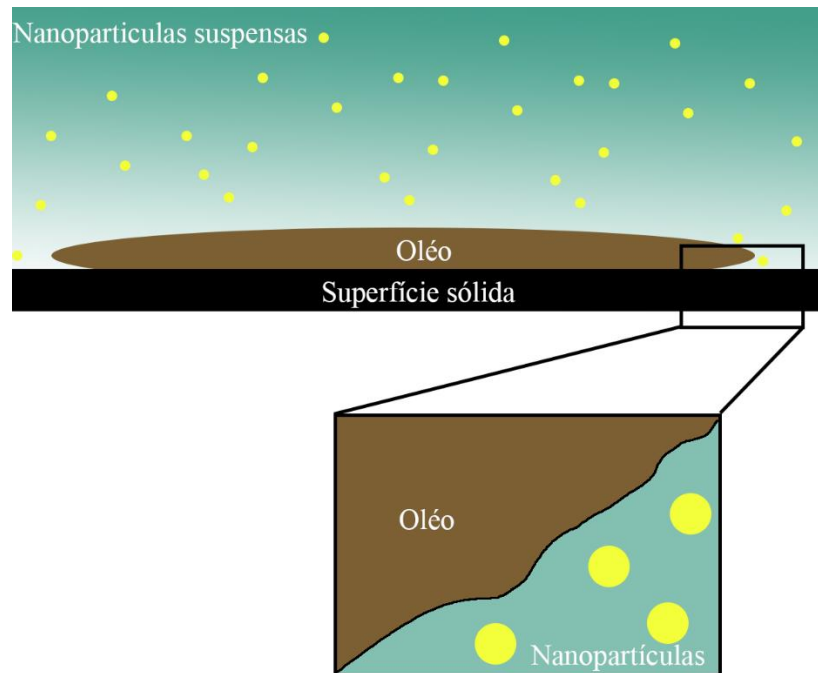
Figura 1: Rocha molhável à água (azul) e ao óleo (verde).



Fonte: Henrique (2014).

Segundo Li et al. (2018), a injeção de nanopartículas tem a capacidade de alterar o sistema de molhabilidade rocha-óleo-água criando uma estrutura de película na área de contato das três fases promovendo o espalhamento do nanofluido fazendo o sistema mais molhável a água. Segundo Lashari e Ganat (2020), as teorias disponíveis a respeito dos fenômenos do uso de nanopartículas na EOR não são completas. A pressão de separação é o mecanismo primário para a mudança da molhabilidade rocha-fluido. As nanopartículas arranjam-se de forma semelhante a uma cunha e forçam entrada à superfície da rocha como apresentada na Figura 2, essa força é conhecida como *structural disjoined pressure* capaz de desengatar o óleo da superfície rochosa.

Figura 2: Ação das nanopartículas na interfacerocha-fluido.



Fonte: Adaptado de LASHARI e GANAT, 2020.

3.3.4 Cenários de aplicação de nanofluidos na recuperação avançada de petróleo

Neubauer et al. (2020) avaliaram soluções de nanopartículas de dióxido de silício com superfície modificada na recuperação avançada de petróleo. Examinando alteração da molhabilidade e recuperação com óleo de baixa e alta acidez, a mineralogia da amostra de rocha e composição do nanofluido. Os resultados apresentaram alteração de molhabilidade para os testemunhos com 5% de argila e recuperação incremental de 10% e em testemunhos com 10% de argila, a recuperação foi de aproximadamente 70% independentemente do tipo de óleo.

Ahmadi et al. (2019) avaliaram o desempenho de nanopartículas de CaCO_3 contendo quitina na alteração da molhabilidade em reservatórios de gás com bloqueio por condensado através de testes de injeção em pacotes de areia e medição de ângulo de contato. Os resultados indicaram aumento do ângulo de contato após tratamento com nanofluido, confirmaram a ação do uso de nanopartículas de CaCO_3 na alteração da molhabilidade e estabeleceram as condições de concentração ideal de 0,05% em peso do nanomaterial.

Youssif et al. (2018) realizaram estudo experimental do uso de nanopartículas de sílica e efeito na recuperação de óleo em amostras de arenitos após recuperação secundária. Foram avaliados nanofluidos em concentrações de 0.01 a 0.5 wt%. A concentração ótima para a

recuperação foi obtida a 0.1 wt%. O estudo apresentou recuperação incremental final de 13.28% quando comparada a recuperação secundária aplicada.

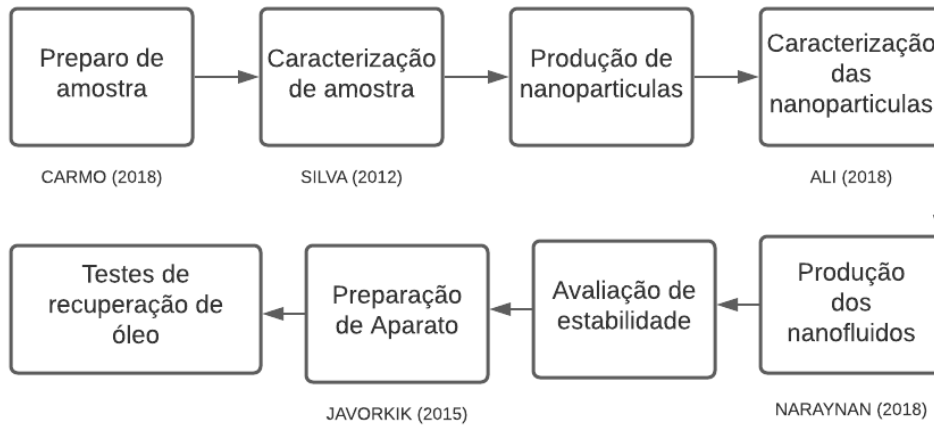
3.3.5 Preparação de nanofluidos

Na preparação de um nanofluido o principal problema é a aglomeração, não se trata apenas de uma mistura sólido-líquido. É necessário atender alguns requisitos como suspensão estável, durável e uniforme, aglomeração insignificante e que não haja mudança no fluido. Existem muitas técnicas de preparo de nanofluidos, como por exemplo vacuum-SANSS (*submerged bend nanoparticle combination framework*) ocorre é um único passo utilizando líquidos dielétricos, porém a técnica não permite síntese em grande escala e é um processo caro. Outra técnica é Método do Dois Passos que não possui as limitações do Método de Único Passo (FILHO, 2017; GAKARE, 2019).

4. METODOLOGIA

A Figura 3 apresenta o fluxograma com as etapas para o desenvolvimento do trabalho.

Figura 3: Fluxograma da metodologia de desenvolvimento do trabalho.



Fonte: Autor (2021).

4.1 Preparo e caracterização das amostras

O processo iniciou-se com a aquisição das conchas de sururu *in natura* coletadas na comunidade Sururu de Capote, às margens da Lagoa Mundaú em Maceió, Alagoas. Em seguida, as conchas passaram por um procedimento de lavagem com água e solução de diluída de hipoclorito de sódio, submetendo-as então à secagem a 105 °C para que sejam retirados quaisquer resquícios de material orgânico e água. Na etapa seguinte, as conchas foram submetidas ao processo de cominuição, para a redução granulométrica através liquidificador industrial e a posteriori, com uso de peneiras da série Tyler, foram selecionadas as partículas de diâmetro 0,212 a 0,300 mm (CARMO et al., 2018, HENRIQUE et al. 2019).

No processo de caracterização foi realizada a Microscopia Óptica (MO), utilizando-se um microscópio óptico Digilab, modelo DI-136B para avaliação morfológica, granulométrica e de organização dos grãos, a análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) em espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier Shimadzu, modelo FTIR IR-Prestige, com varredura de 400 a 4000 cm^{-1} para identificação de grupos funcionais presentes no material e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X em espectrômetro por energia dispersiva Shimadzu, modelo EDX-7000 para análise química

qualitativa das amostras, detectando os elementos químicos presentes e análise quantitativa, identificando a percentual de cada elementos na composição do material.

4.2 Preparo e caracterização das nanopartículas

Para a produção das nanopartículas, foram separadas três amostras de 25 g das conchas de sururu *in natura*, previamente triturada, depositadas em cadinhos e subsequentemente submetidas tratamento térmico. O tratamento térmico foi realizado em forno mufla modelo SP Labor SP-1200 para a fragilização de sua estrutura e ligações, conforme Figura 4, em diferentes temperaturas para avaliação da influência desse parâmetro na produção quanto à morfologia e granulometria. A Tabela 1 apresenta as temperaturas adotadas.

Figura 4: Cadinho com amostra de conchas de sururu para tratamento térmico em forno mufla.



Fonte: Autor (2021).

Tabela 1: Temperaturas de tratamento térmico para as amostras de concha de sururu.

Amostra	Temperatura de tratamento térmico
Amostra 1	300°C
Amostra 2	400°C
Amostra 3	500°C

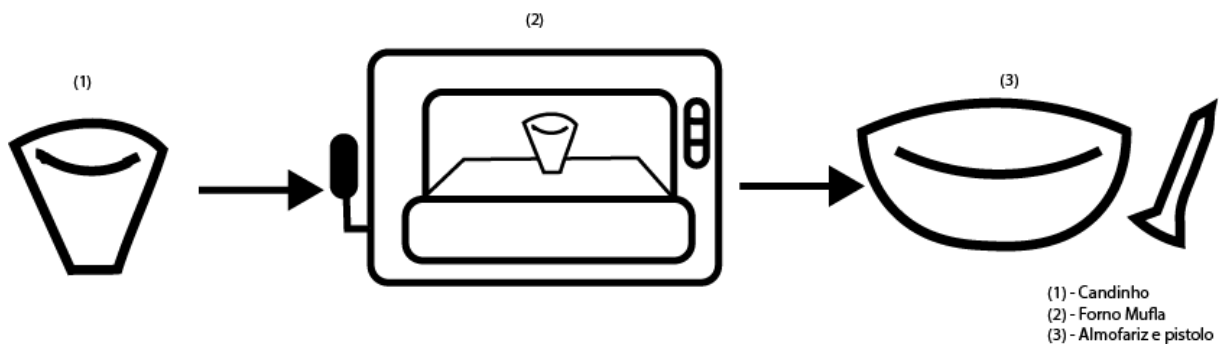
Fonte: Autor (2021).

Cada amostra permaneceu em processo tratamento térmico por 2 horas conforme a temperatura estabelecida. Após esse período, a mufla foi desligada e o material permaneceu em seu interior até que a temperatura interna atingisse 150 °C (procedimento adotado para que não ocorra choque térmico ao cadinho e danifique sua integridade). Em seguida, o material foi retirado e cada amostra foi resfriada até atingir a temperatura ambiente.

Na etapa seguinte, as amostras foram transferidas para um almofariz e com o auxílio de um pistilo cada amostra passou por um processo de moagem manual pelo período de 1 hora.

A Figura 5 ilustra o procedimento de fabricação das nanopartículas a partir da concha de sururu.

Figura 5: Esquema do procedimento de fabricação das nanopartículas.



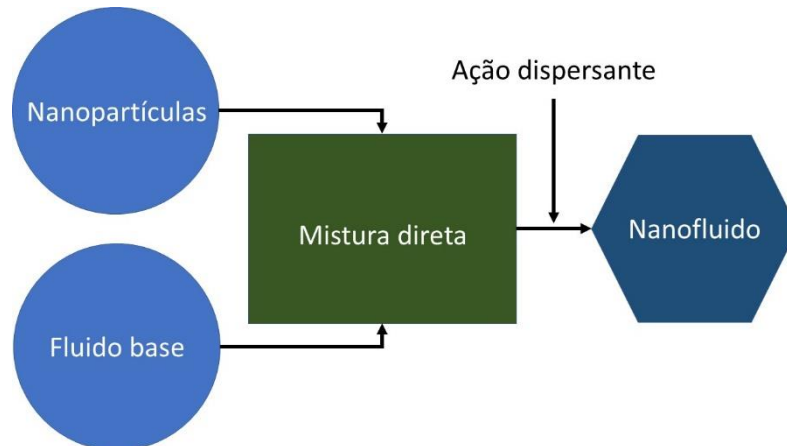
Fonte: Autor (2021).

Após essa etapa, uma amostra do produto de cada processo de preparo foi encaminhada à caracterização por ensaio de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Óptica (MO) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raio-X (EDX).

4.3 Produção do nanofluido e avaliação de estabilidade

Para a preparação do nanofluido, o método dos dois passos é a técnica mais amplamente usada. Trata-se da mistura das nanopartículas em um fluido base, por exemplo, água ou etanol, e a utilização de agitador magnético para a etapa da de mistura direta e agitação ultrassônica na etapa de ação dispersante para promover a dispersão. A Figura 6 apresenta o processo de produção (NARAYNAN, 2018).

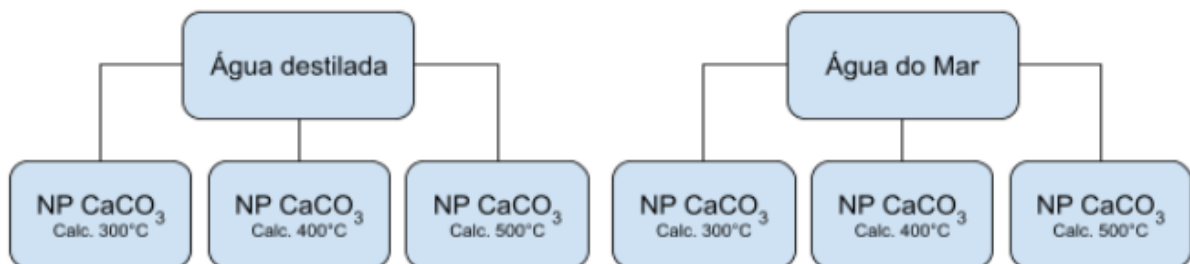
Figura 6: Método dos Dois Passos para a produção de nanofluido.



Fonte: Adaptado de GAKARE, (2019).

A produção dos nanofluidos foi realizada considerando dois tipos de fluido base (água destilada e água do mar) combinadas com as nanopartículas sob as diferentes temperaturas de tratamento térmico (tratamento térmico a 300°C, 400°C e 500°C). A Figura 7 apresenta a estrutura de combinação citada.

Figura 7: Estrutura da combinação entre os diferentes fluidos base e as nanopartículas.



Fonte: Autor (2021).

Cada nanofluido foi identificado conforme indicado:

- Fluido 1 – NP CaCO₃ (tratamento térmico a 300°C) em água destilada
- Fluido 2 – NP CaCO₃ (tratamento térmico a 400°C) em água destilada
- Fluido 3 – NP CaCO₃ (tratamento térmico a 500°C) em água destilada
- Fluido 4 – NP CaCO₃ (tratamento térmico a 300°C) em água do mar
- Fluido 5 – NP CaCO₃ (tratamento térmico a 400°C) em água do mar
- Fluido 6 – NP CaCO₃ (tratamento térmico a 500°C) em água do mar

Os nanofluidos foram produzidos com concentração de 0,05% (m/m) de nanopartículas. As massas de fluido base e de nanopartículas foram pesadas em balança de precisão. Posteriormente foi iniciada a mistura direta em um agitador magnético a 900 rpm e

em seguida, a mistura foi levada à cuba ultrassônica *UNIQUE UltraSonic Cleaner* modelo USC-2850A, na qual permaneceu sob ultrassom por duas horas. A Figura 8 e Figura 9 apresentam as amostras de nanofluidos em base de água destilada e em base de água do mar, respectivamente.

Figura 8: Nanofluidos de base em água destilada postos para agitação ultrassônica.



Fonte: Autor (2021).

Figura 9: Nanofluidos de base em água do mar postos para agitação ultrassônica.



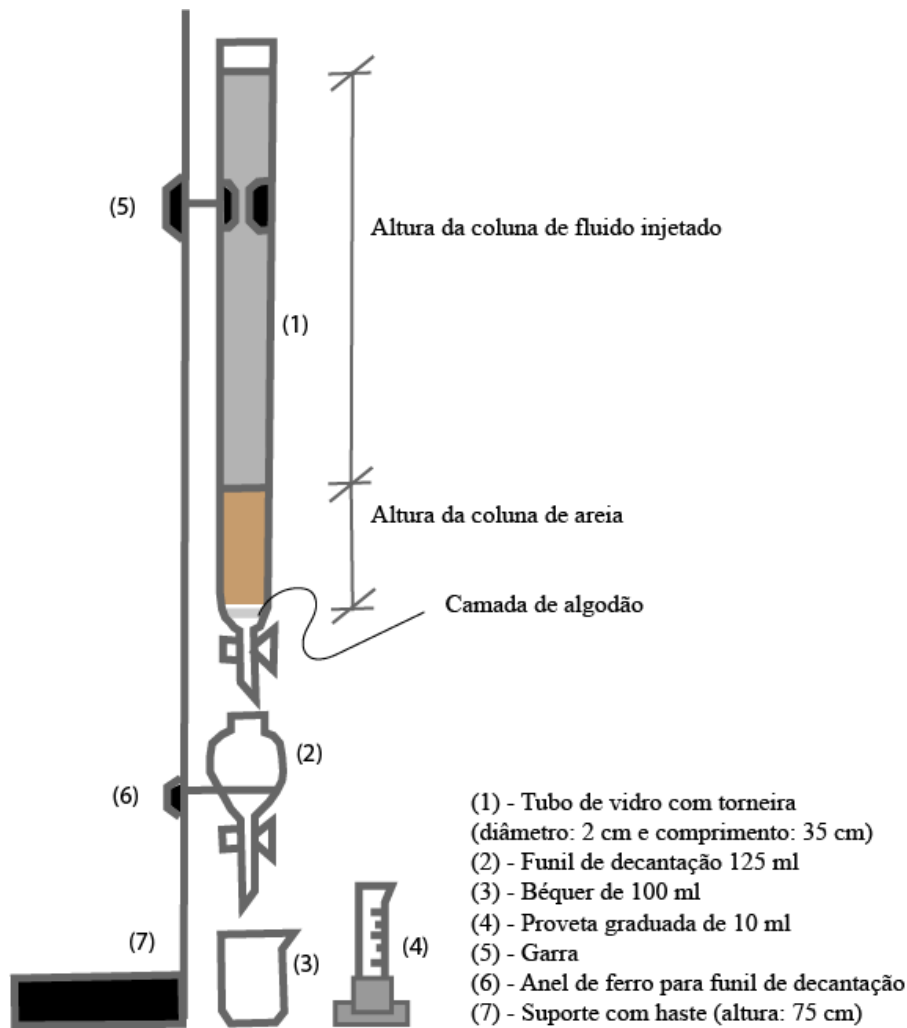
Fonte: Autor (2021).

Após o processo de agitação ultrassônica, os nanofluidos foram avaliados quanto a estabilidade da suspensão por 3 horas com registros de estado a cada 30 minutos.

4.4 Testes de eficiência de deslocamento e avaliação de desempenho

Nessa etapa, conforme indicado na Figura 10, realizou-se a montagem do aparato para teste de deslocamento. O aparato consiste em um tubo de vidro atuando como leito cilíndrico em posição vertical, acoplado com um funil de decantação na região inferior. NO tubo de vidro foi inserida uma determinada altura de areia de granulometria padronizada, a qual, em seguida, foi saturada com óleo. Uma coluna de fluido (água ou nanofluido) foi então aplicada acima da areia com o propósito promover a recuperação de óleo via gravidade e simular o processo de deslocamento que ocorre em reservatórios.

Figura 10: Aparato de leito cilíndrico para experimento com nanofluido.



Fonte: Autor (2021).

Para a avaliação da remoção de óleo, uma camada de algodão foi posicionada na parte inferior do leito para evitar o arraste e produção de areia, e em seguida tubo de vidro foi preenchida com um volume de aproximadamente 22 ml de areia, gerando uma coluna de 7 cm de altura. A areia foi previamente selecionada, com granulometria de categoria grossa à média (grãos maiores que 0,5 mm). A posteriori, com a torneira do tubo de vidro fechada, o bloco de

areia foi impregnado com 12 ml de óleo. Foi utilizado óleo lubrificante multiviscoso para motores Lubrax Essencial SL 20W-50 API SL. A Tabela 2 apresenta as especificações técnicas do óleo.

Tabela 2: Propriedades do óleo.

Propriedade	Valor
Densidade a 20/4°C	0,8833
Ponto de Fluidez (°C)	-15
Viscosidade a 40°C (cSt)	143,1
Viscosidade a 100°C (cSt)	18,8
Índice de Viscosidade	149

Fonte: Autor (2021).

Em seguida, realizaram-se os testes de recuperação secundária com a injeção 80 ml de água destilada, proporcionando uma coluna de fluido de aproximadamente 25,5 cm de altura e pressão hidrostática inicial de aproximadamente 2,5kPa. Todos os ensaios foram feitos em duplicata.

O fluido injetado, juntamente com o óleo recuperado foram direcionados para o funil de decantação, que esteve com a válvula fechada durante o processo de direcionamento. O fluido injetado, por apresentar maior densidade aloca-se na região inferior, enquanto o óleo aloca-se na região superior. Após cessar a transferência dos fluidos, a válvula do funil de decantação foi aberta e realizada a separação das fases. O fluido injetado foi transferido para um béquer de 100 ml, e subsequentemente o óleo recuperado foi transferido para uma proveta graduada de 10 ml. Posteriormente, foi realizado o mesmo procedimento para cada nanofluido produzido, também em duplicata, como método de recuperação terciária.

Por fim, foi calculado o fator de recuperação (FR) e fator de recuperação médio associado a cada método conforme a Equação 1 e Equação 2, respectivamente.

$$FR(\%) = \frac{\text{Volume de óleo recuperado}}{\text{Volume de óleo existente}} * 100 \quad (1)$$

$$FR \text{ Médio } (\%) = \frac{FR 1 + FR 2}{2} \quad (2)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Preparo e caracterização das amostras

Após o processo de coleta, lavagem, secagem, cominuição e peneiração das conchas de sururu *in natura*, obteve-se um material de granulometria entre 0,212 mm a 0,300 mm. A Figura 11 apresenta o resultado desta etapa.

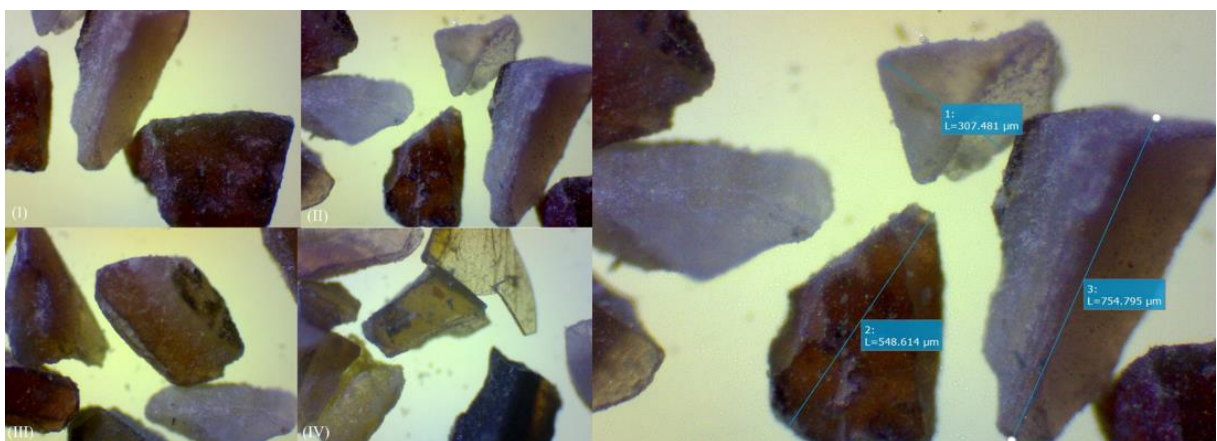
Figura 11: Amostra de concha de sururu após cominuição e peneiração.



Fonte: Autor (2021).

Na caracterização desse material, a análise em microscopia óptica expôs com maior resolução, a morfologia e tamanho dos grãos. A Figura 12 apresenta os grãos das conchas de sururu *in natura*.

Figura 12: Microscopia óptica da concha de sururu *in natura* após preparo.

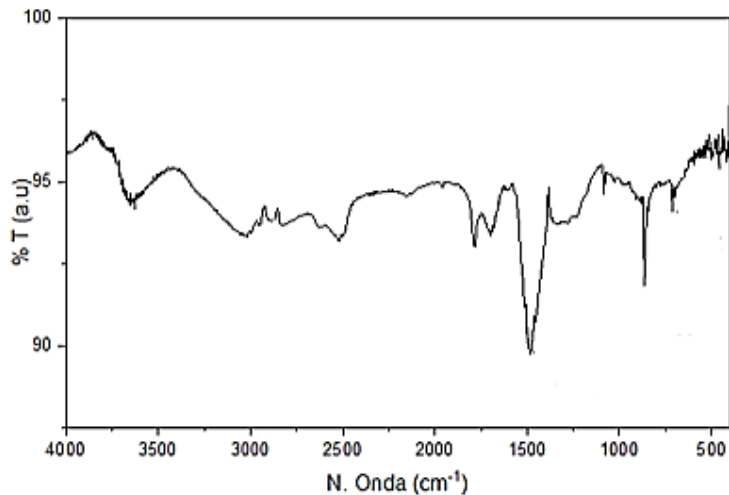


Fonte: Autor (2021).

A morfologia dos grãos apresenta irregularidade de forma e cor, aparência sólida, com bordas bem definidas, apresentando angulosidade e aspecto cristalino. Quanto granulometria, a microscopia óptica revelou grãos de tamanhos variados, com grãos de 754µm de comprimento em uma das direções.

A partir do espectro FTIR da concha de sururu *in natura* ilustrado na Figura 13, pode-se ver que o material possui bandas de transmitância na faixa $3000 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$ refere-se a presença da ligação C-H do ácido esteárico na molécula, e também em 713 cm^{-1} , referente ao plano assimétrico (OCO), bandas vibracionais em 864 cm^{-1} , referente a molécula CO_3 fora do plano e 1500 cm^{-1} , referente a estiramento assimétrico de CO. A banda de transmitância na faixa de $1700 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$ com picos intensos corresponde ao grupo carbonila (C=O). Todos eles são picos característicos, por exemplo, da calcita (CaCO_3) (ABDOLMOHAMMADI et al., 2012, JUNIOR et al., 2016, PAVIA et al., 2015).

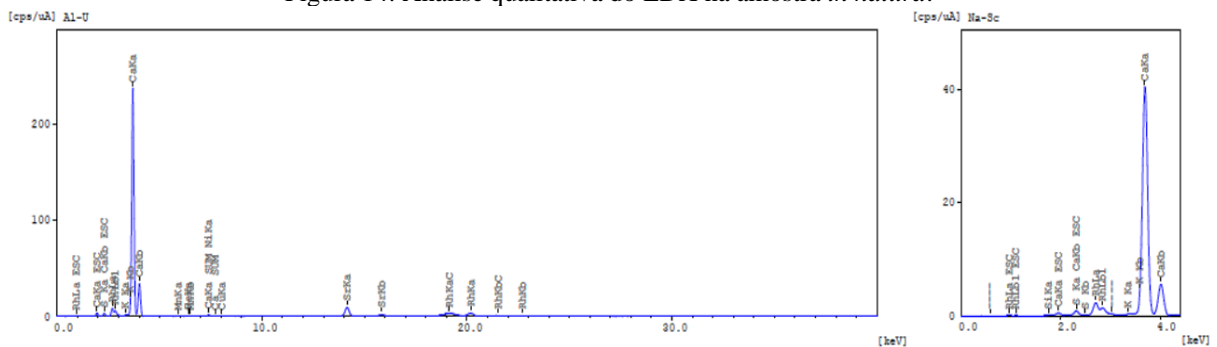
Figura 13: FTIR da concha de sururu *in natura*.



Fonte: Autor (2021).

Na caracterização de espectroscopia por energia dispersiva de raio-x (EDX), foram identificados os principais componentes presentes na concha de sururu, a Figura 14 apresenta os gráficos com a análise qualitativa. É possível observar picos com a identificação de alguns elementos como cálcio (Ca), estrôncio (Sr) e enxofre (S).

Figura 14: Análise qualitativa do EDX na amostra *in natura*.



Fonte: Autor (2021).

A Tabela 3 apresenta dos dados quantitativos da amostra. Observa-se o cálcio representa majoritariamente a composição elementar da concha de sururu com aproximadamente 98% de sua composição.

Tabela 3: Análise quantitativa do EDX na amostra *in natura*.

Elemento	% Composição
Ca	97.869

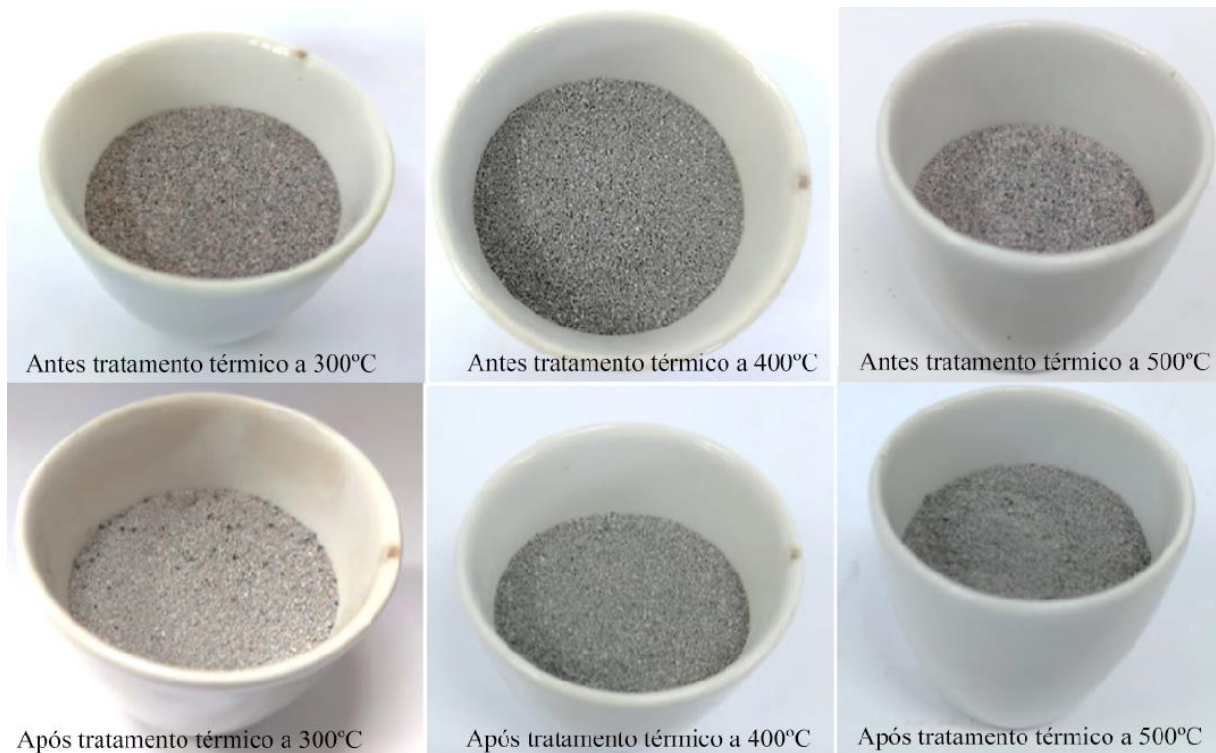
Sr	0.773
S	0.616
Si	0.311
K	0.191
Fe	0.126
Cu	0.048

Fonte: Autor (2021).

5.2 Produção e caracterização das nanopartículas

Nas amostras submetidas a tratamento térmico, observou-se alteração de tonalidade para todos os exemplares. A Figura 15 apresenta as amostras antes de depois do tratamento térmico.

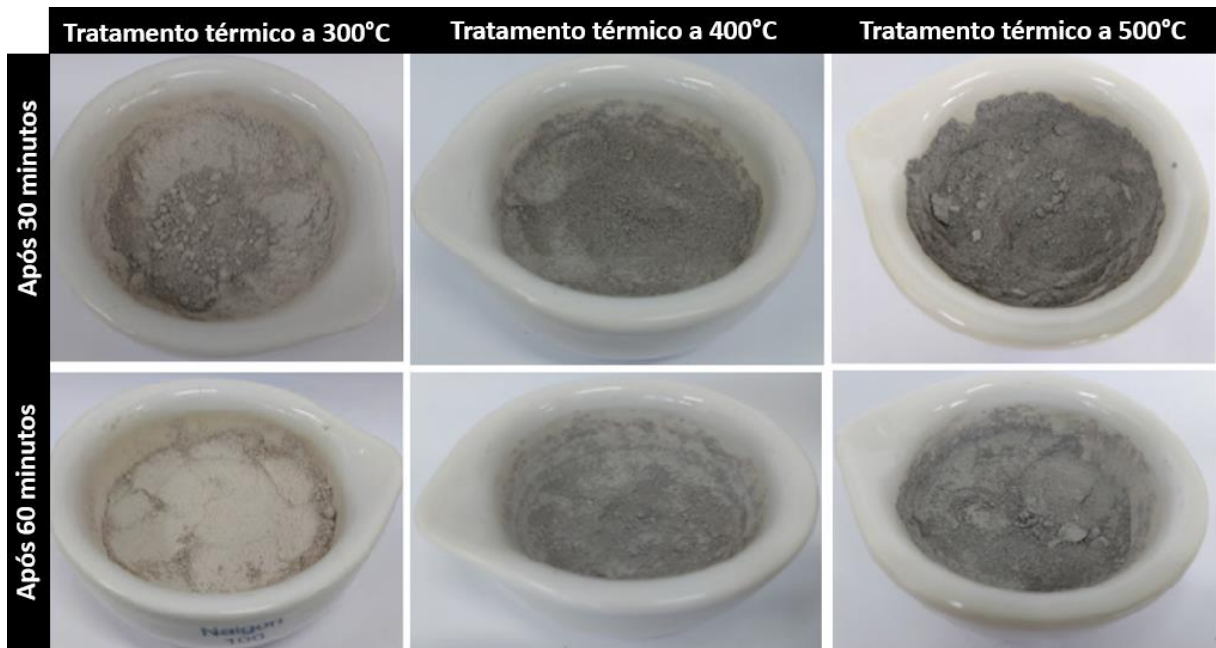
Figura 15: Amostras antes de depois dos tratamentos térmicos.



Fonte: Autor (2021).

Na etapa de moagem, observou-se a redução do tamanho dos grãos, gerando como produto, em todas as amostras, um pó fino com aglomerações de frágeis. A Figura 16 apresenta o resultado da moagem das amostras.

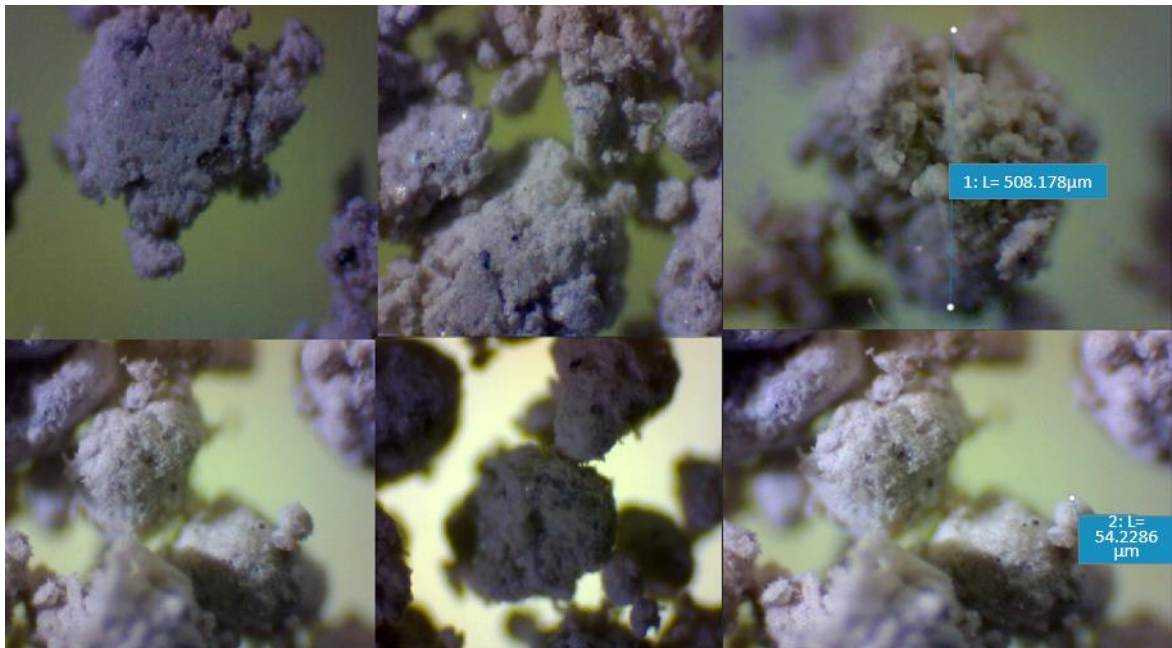
Figura 16: Amostras durante e após o processo de moagem



Fonte: Autor (2021).

Na caracterização das nanopartículas, a microscopia óptica revelou a morfologia dos grãos e das aglomerações de grãos. A Figura 16 apresenta uma coleção de captura de imagens obtidas da microscopia óptica e medições de grãos e aglomeração na amostra tratada a 300°C.

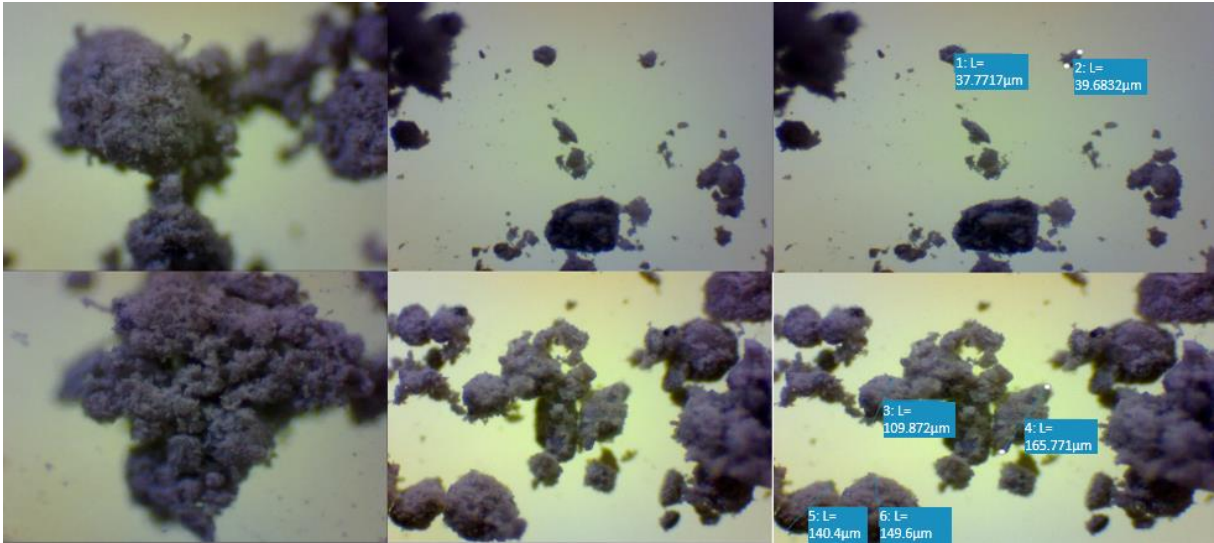
Figura 17: Capturas de microscopia óptica em amostra tratada a 300°C.



Fonte: Autor (2021).

A Figura 18 apresenta uma coleção de captura de imagens obtidas da microscopia óptica e as medições de grãos e aglomeração na amostra tratada a 400°C.

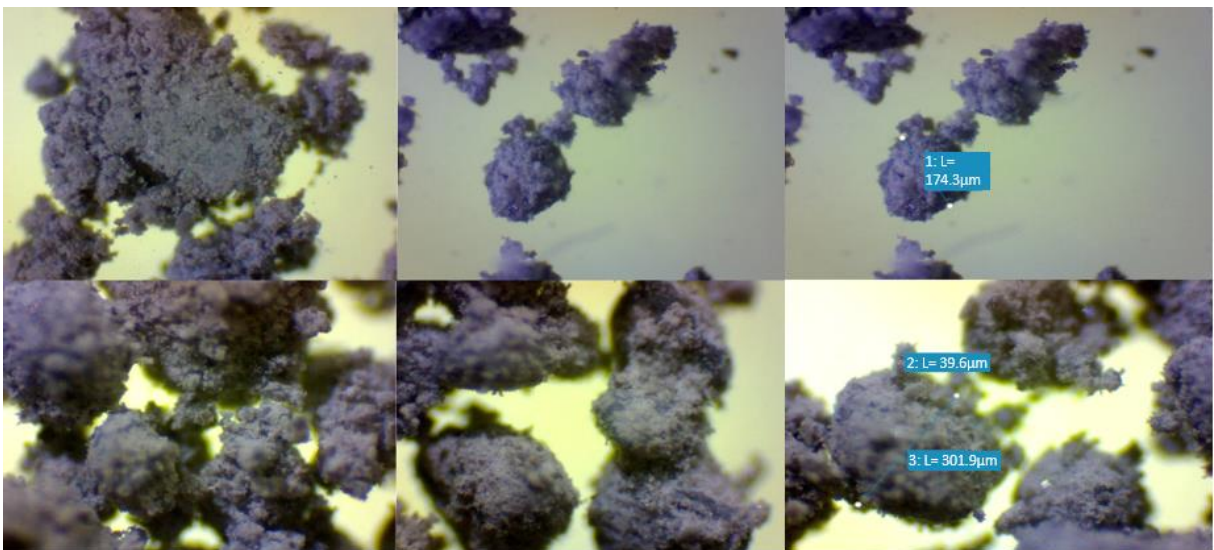
Figura 18: Capturas de microscopia óptica da amostra tratada a 400°C.



Fonte: Autor (2021).

A Figura 19 apresenta uma coleção de captura de imagens obtidas da microscopia óptica e as medições de grãos e aglomeração na amostra tratada a 500°C.

Figura 19: Capturas de microscopia óptica da amostra tratada a 500°C.



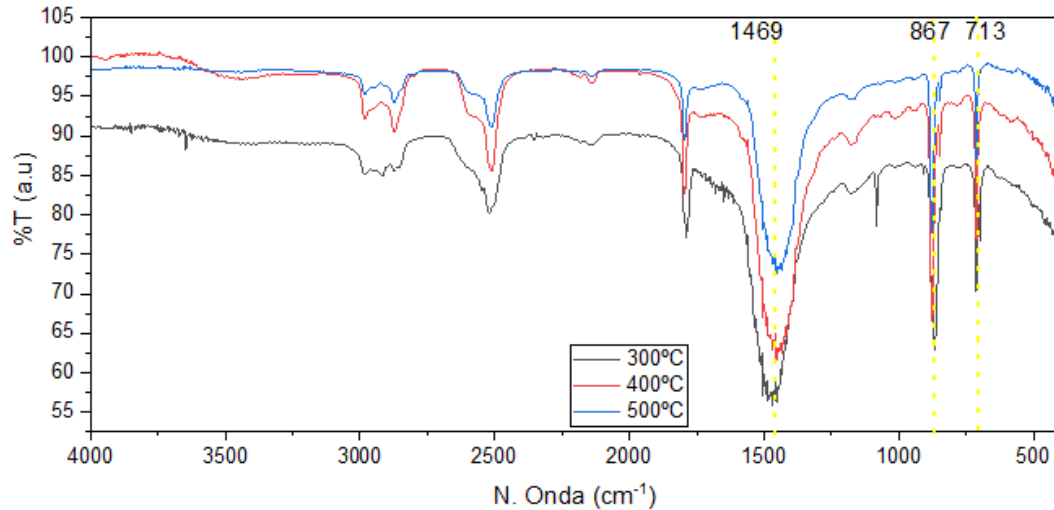
Fonte: Autor (2021).

Quanto a morfologia e granulometria, as amostras submetidas às diferentes temperaturas de tratamento térmico não apresentaram, visualmente, diferenças.

Para a espectroscopia FTIR das amostras de concha de sururu, após tratamento térmico e moagem, ilustrada na Figura 20, é possível observar que as bandas apresentadas no FTIR da concha de sururu mantiveram-se, bandas de transmitância na faixa $3000 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$ refere-se a presença da ligação C-H do ácido esteárico, bem como, em 713 cm^{-1} , referente ao plano

assimétrico (OCO), bandas vibracionais em 867 cm^{-1} , referente a molécula CO_3 fora do plano e 1500 cm^{-1} , referente a estiramento assimétrico de CO e a banda na faixa de $1700 \pm 150\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao grupo carbonila (C=O) não se degradaram, indicando que os tratamentos térmicos nas temperaturas adotadas não degeneraram os grupos funcionais de interesse para o estudo (ABDOLMOHAMMADI et al., 2012, JUNIOR et al., 2016, PAVIA et al., 2015).

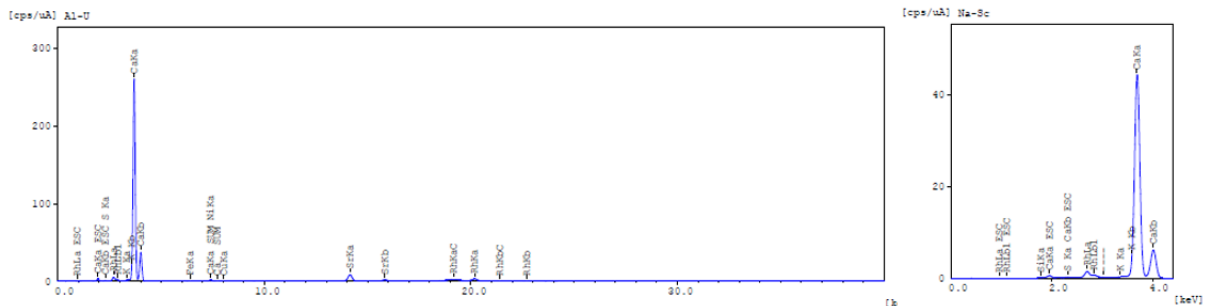
Figura 20: FTIR das amostras após tratamento térmico e moagem.



Fonte: Autor (2021).

Na caracterização de espectroscopia por energia dispersiva (EDX) das amostras tratadas termicamente foi possível observar a alta presença de cálcio (Ca) assim como na amostra *in natura* indicando que o tratamento térmico com as temperaturas adotadas não degenerou a composição dos elementos das amostras. A Figura 21 apresenta o gráfico com análise qualitativa e a Tabela 4 apresenta a análise quantitativa da amostra tratada termicamente a 300°C .

Figura 21: Análise qualitativa do EDX na amostra tratada termicamente a 300°C .



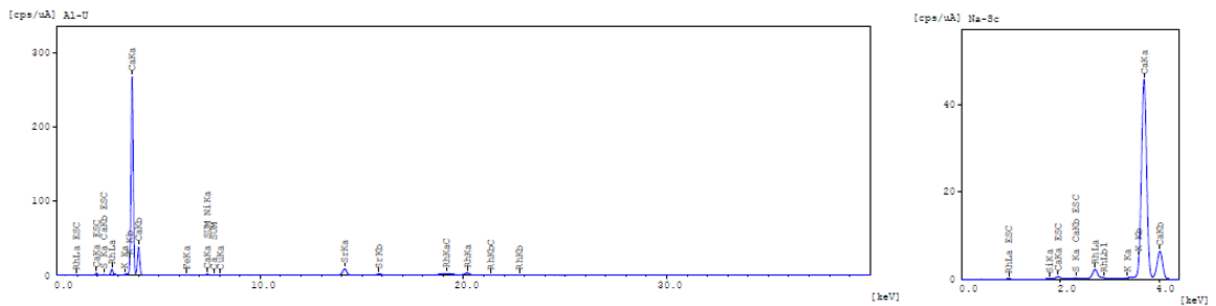
Fonte: Autor (2021).

Tabela 4: Análise quantitativa do EDX na amostra tratada termicamente a 300°C.

Elemento	% Composição
Ca	98.557
Sr	0.644
K	0.291
Si	0.245
S	0.111
Ni	0.065
Fe	0.044

Fonte: Autor (2021).

Observa-se na Tabela 4 que o cálcio representa mais de 98% da composição elementar da amostra. A Figura 22 apresenta o gráfico com análise qualitativa e a Tabela 5 apresenta a análise quantitativa da amostra tratada termicamente a 400°C.

Figura 22: Análise qualitativa do EDX na amostra tratada termicamente a 400°C.

Fonte: Autor (2021).

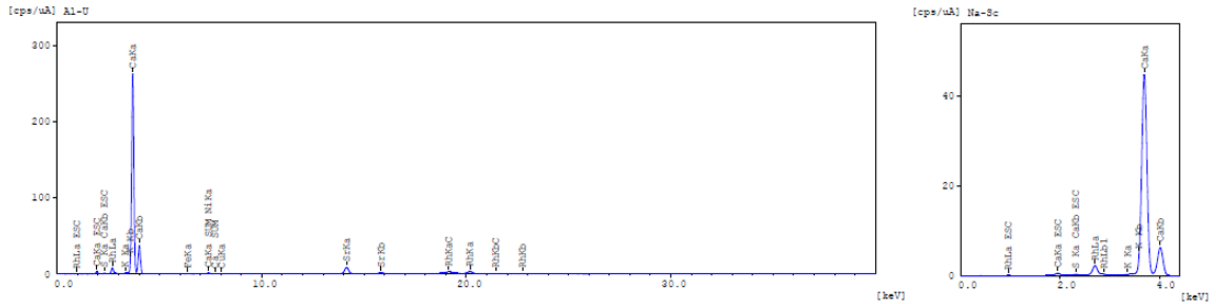
Tabela 5: Análise quantitativa do EDX na amostra tratada termicamente a 400°C.

Elemento	% Composição
Ca	98.446
Sr	0.656
K	0.314
Si	0.252
S	0.171
Ni	0.054
Fe	0.047

Fonte: Autor (2021).

Observa-se, assim como na amostra anterior, que o cálcio representa mais de 98% da composição elementar da amostra. A Figura 23 apresenta o gráfico com análise qualitativa e a Tabela 6 apresenta a análise quantitativa da amostra tratada termicamente a 500°C. Observa-se na Tabela 6 que, como nas amostras anteriores, o cálcio é o elemento mais abundante e que a soma dos demais elementos representa menos de 2% da composição elementar da amostra.

Figura 23: Análise qualitativa do EDX na amostra tratada termicamente a 500°C.



Fonte: Autor (2021).

Tabela 6: Análise quantitativa do EDX na amostra tratada termicamente a 500°C.

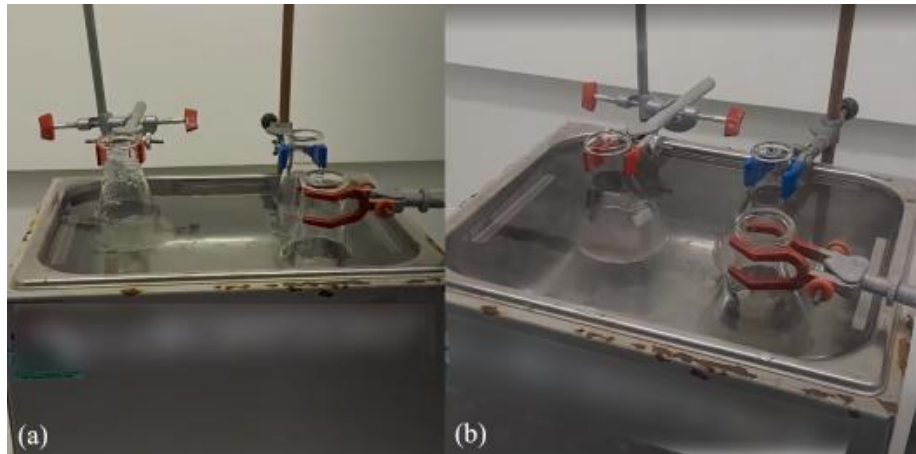
Elemento	% Composição
Ca	98.742
Sr	0.678
K	0.308
S	0.129
Cu	0.050
Ni	0.049
Fe	0.044

Fonte: Autor (2021).

5.3 Produção dos nanofluidos e avaliação de estabilidade

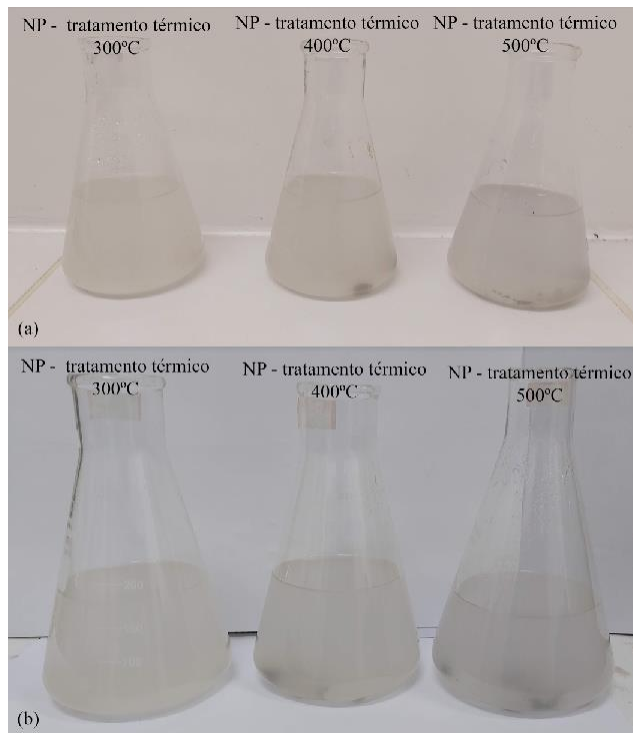
A produção dos nanofluidos seguiu duas etapas, a mistura direta, realizada em agitador magnético e ação dispersante em agitador ultrassônico. A Figura 24 apresenta os nanofluidos durante a ação dispersante e a Figura 25, imediatamente após a ação dispersante. Verifica-se na Figura 25, a suspensão das partículas menores e a decantação das partículas maiores.

Figura 24: Agitação ultrassônica dos nanofluidos em (a) base de água destilada e (b) base de água do mar



Fonte: Autor (2021).

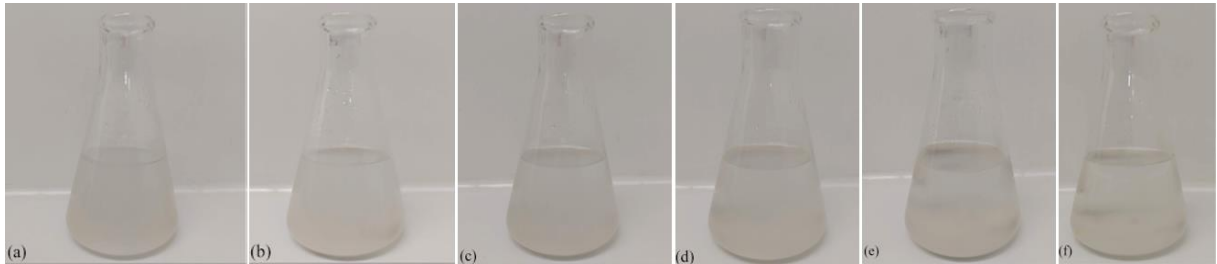
Figura 25: Nanofluidos após agitação ultrassônica em (a) base de água destilada e (b) base de água do mar.



Fonte: Autor (2021).

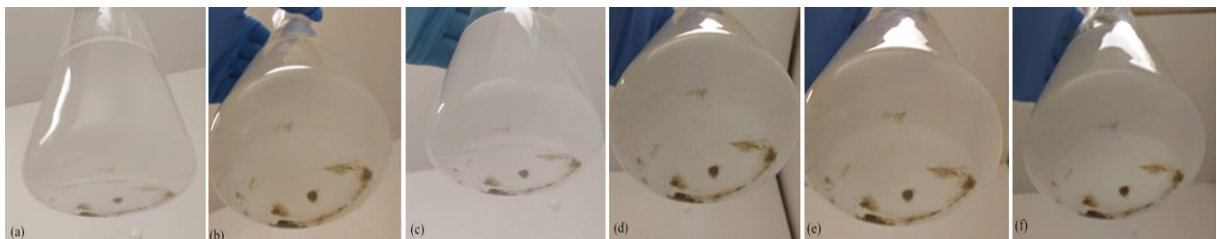
Na avaliação de estabilidade, verificou-se o estado de suspensão e decantação das partículas ou formação de aglomerações. As Figuras 26 e 27 apresentam a avaliação de estabilidade do nanofluido com partículas tratadas a 300 ° C em base de água destilada. Na Figura 26 não se observou formações de aglomerações durante toda a avaliação, na Figura 27 foi possível observar que partículas finas continuaram suspensas, entretanto, ocorreu uma crescente decantação das partículas maiores, essas por sua vez, não são nanopartículas e sendo assim, não são de interesse a sua suspensão.

Figura 26: Nanofluido com partículas tratadas a 300 ° C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minutos e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista frontal.



Fonte: Autor (2021).

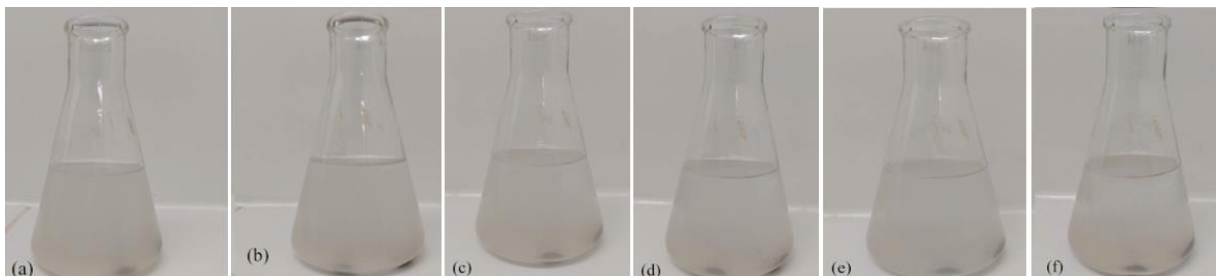
Figura 27: Nanofluido com partículas tratadas a 300 ° C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minutos e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em perspectiva frontal-inferior.



Fonte: Autor (2021).

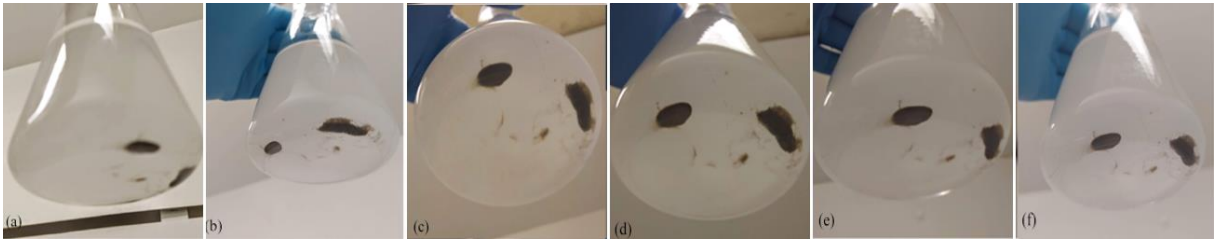
As Figuras 28 e 29 apresentam a avaliação de estabilidade do nanofluido com partículas tratadas a 400 ° C em base de água. Na Figura 28 também não se observou formações de aglomerações durante toda a avaliação e na Figura 29 foi possível observar que partículas finas continuaram suspensas, entretanto, também ocorreu uma crescente decantação das partículas maiores, essas por sua vez, não são nanopartículas e sendo assim, não são de interesse a sua suspensão.

Figura 28: Nanofluido com partículas tratadas a 400 ° C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minutos e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista frontal.



Fonte: Autor (2021).

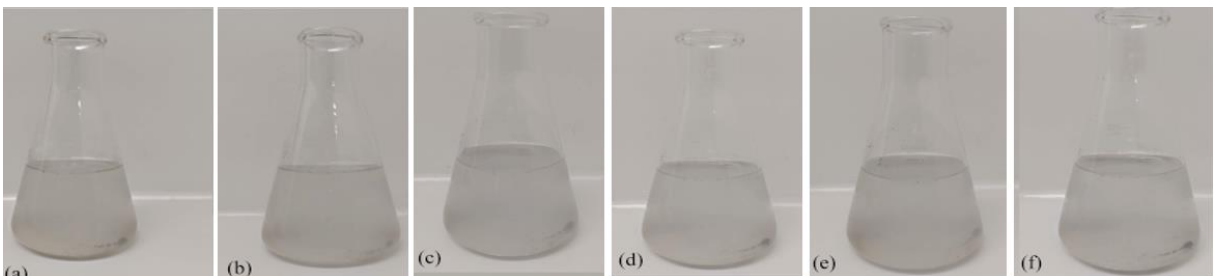
Figura 29: Nanofluido com partículas tratadas a 400 ° C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minutos e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista em perspectiva frontal-inferior.



Fonte: Autor (2021).

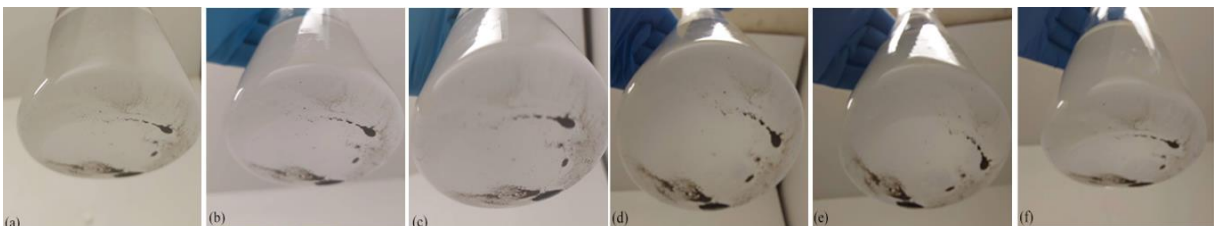
A Figura 30 e 31 apresentam a avaliação de estabilidade do nanofluido com partículas tratadas a 500 ° C em base de água destilada. Na Figura 30, como nos nanofluidos anteriores, não se observou formações de aglomerações durante toda a avaliação e na Figura 31 foi possível observar que partículas finas continuaram suspensas, porém, também ocorreu uma crescente decantação das partículas maiores, essas por sua vez, não são nanopartículas e sendo assim, não são de interesse a sua suspensão.

Figura 30: Nanofluido com partículas tratadas a 500 ° C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minutos e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista frontal.



Fonte: Autor (2021).

Figura 31: Nanofluido com partículas tratadas a 500 ° C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minutos e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista em perspectiva frontal-inferior.



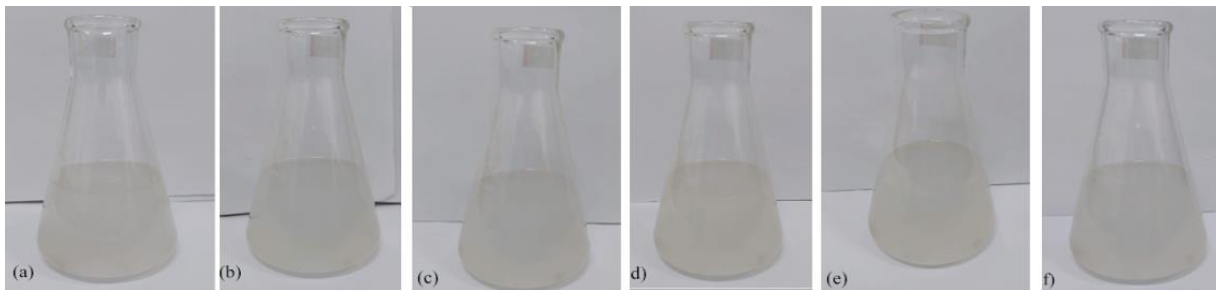
Fonte: Autor (2021).

Na avaliação dos nanofluidos produzidos em base de água do mar, não se observou, visualmente, discrepâncias quanto a estabilidade, assim como nos nanofluidos produzidos a

base de água destilada, todos os exemplares não apresentaram aglomerações, porém, houve decantação de partículas maiores e suspensão de partículas menores. A existência de partículas maiores indica que a concentração não é efetivamente de 0.05 wt% de NP para todos os exemplares de nanofluido produzido.

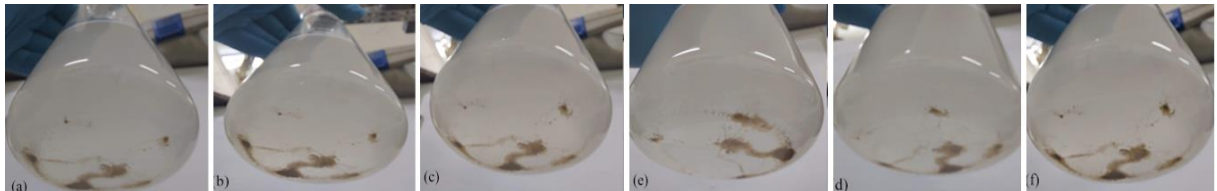
As Figuras 32 e 33 apresentam a avaliação do nanofluido com partículas tratadas a 300 °C em base de água do mar.

Figura 32: Nanofluido com partículas tratadas a 300 °C em base de água do mar em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minutos e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista frontal.



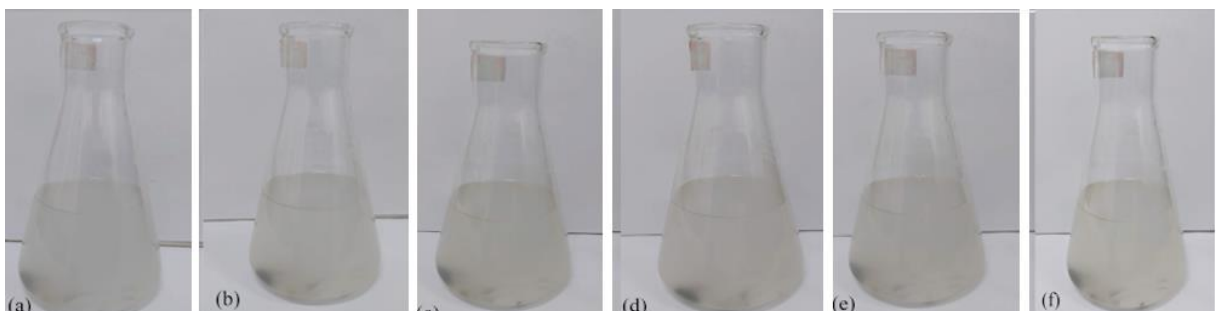
Fonte: Autor (2021).

Figura 33: Nanofluido com partículas tratadas a 300 °C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minutos e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista em perspectiva frontal-inferior.



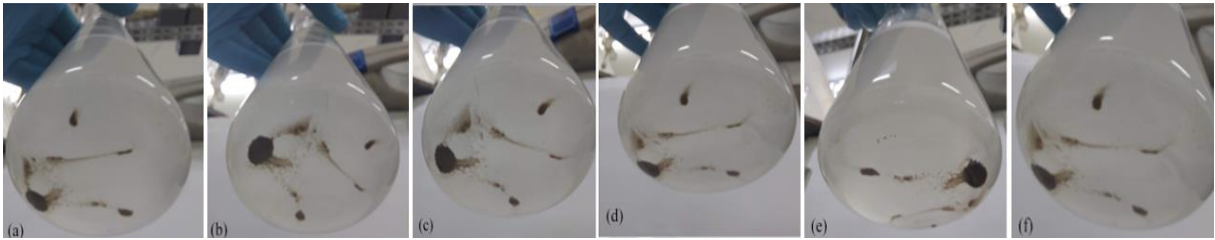
As Figuras 34 e 35 apresenta a avaliação de estabilidade do nanofluido com partículas tratadas a 400 °C em base de água do mar.

Figura 34: Nanofluido com partículas tratadas a 400 °C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minutos e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista frontal.



Fonte: Autor (2021).

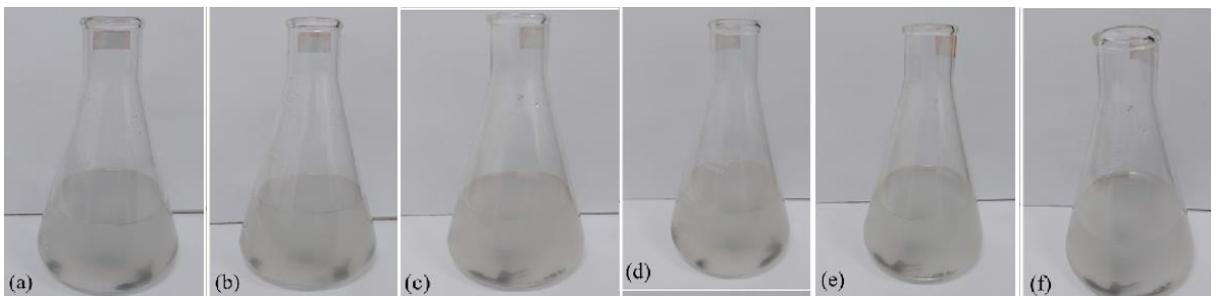
Figura 35: Nanofluido com partículas tratadas a 400 ° C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minutos e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista em perspectiva frontal-inferior.



Fonte: Autor (2021).

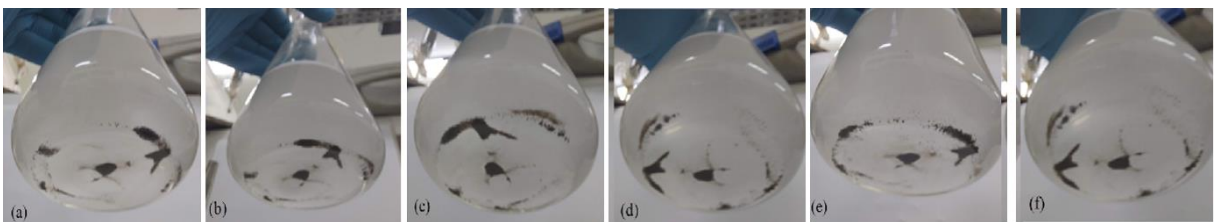
As Figuras 36 e 37 apresenta a análise de estabilidade do nanofluido com partículas tratadas a 500 ° C em base de água do mar.

Figura 36: Nanofluido com partículas tratadas a 500 ° C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minutos e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista frontal.



Fonte: Autor (2021).

Figura 37: Nanofluido com partículas tratadas a 500 ° C em base de água destilada em (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 90 minutos, (d) 120 minutos, (e) 150 minutos e (f) 180 minutos após agitação ultrassônica em vista em perspectiva frontal-inferior.

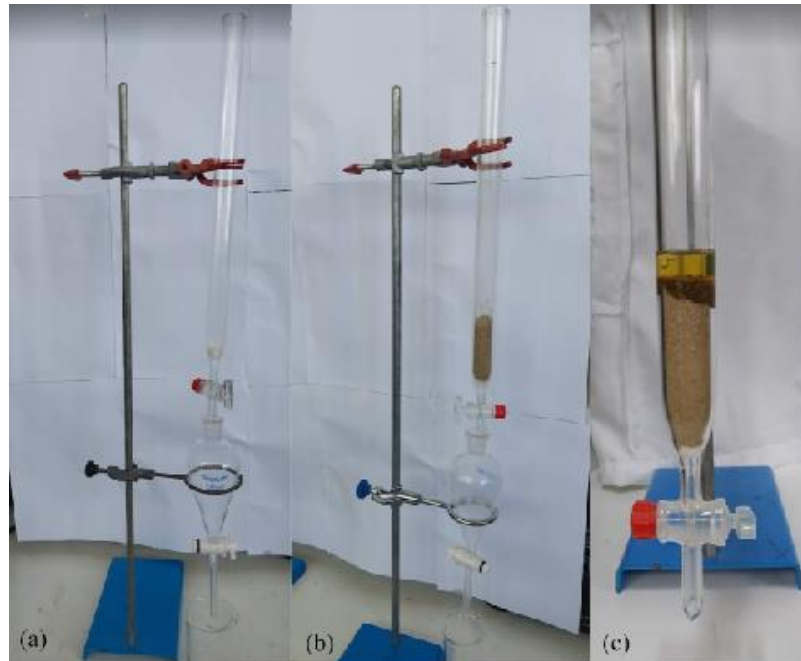


Fonte: Autor (2021).

5.4 Preparação de aparato de teste e avaliação de eficiência de recuperação de óleo

A montagem do aparato de teste seguiu a estrutura da apresentada na Figura 38 apresenta a montagem da coluna de teste.

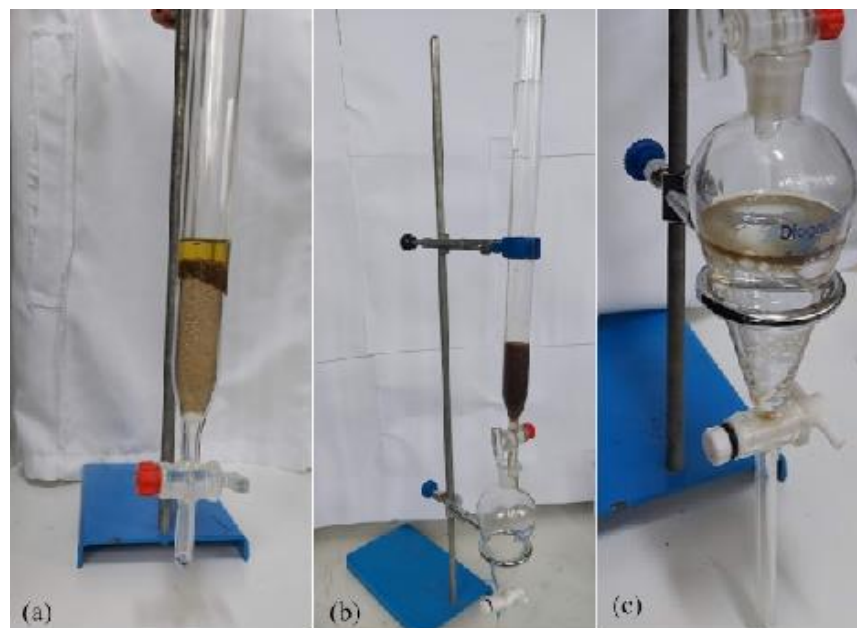
Figura 38: Montagem da coluna de teste de recuperação de óleo (a) sem coluna de areia, (b) com coluna de areia, (c) impregnação da coluna de areia com óleo.



Fonte: Autor (2021).

Primeiramente foi realizado o teste de eficiência utilizando água destilada como fluido de injeção, a Figura 39 apresenta o processo de recuperação de óleo.

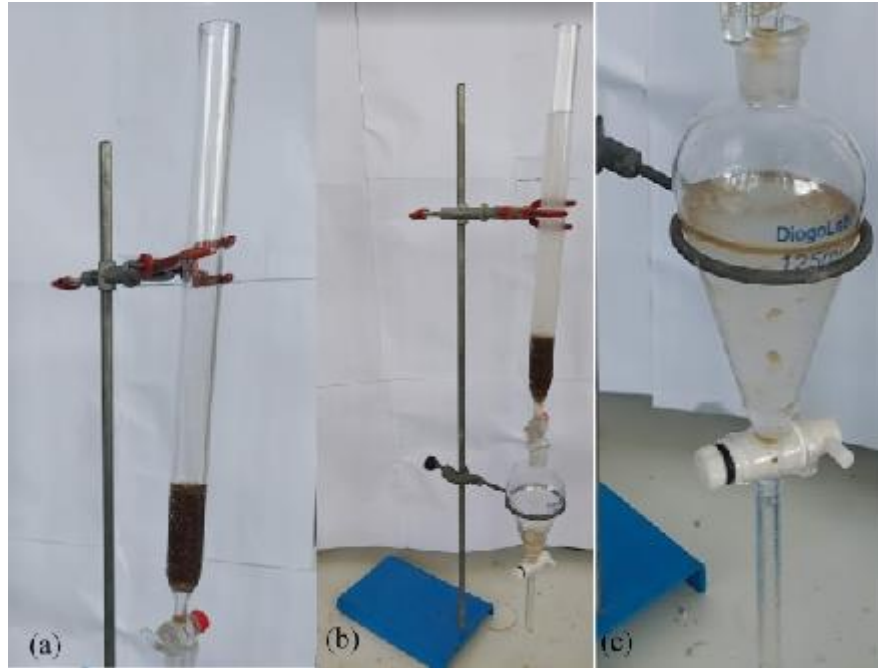
Figura 39: Teste de eficiência com água destilada nas etapas de (a) impregnação da areia com o óleo em estado inicial, (b) geração de coluna com fluido injetado, (c) fluidos recuperados no funil de decantação.



Fonte: Autor (2021).

Os testes seguiram como os nanofluidos, a Figura 40 apresenta as etapas do teste com nanofluido formado das nanopartículas tratadas a 300°C em fluido base de água destilada.

Figura 40: Teste de eficiência com Fluido 1 nas etapas de (a) impregnação da areia com o óleo em estado inicial, (b) geração de coluna com fluido injetado, (c) fluidos recuperados no funil de decantação.



Fonte: Autor (2021).

A Figura 41 apresenta as etapas do teste com nanofluido formado das nanopartículas tratadas a 400°C em fluido base de água destilada.

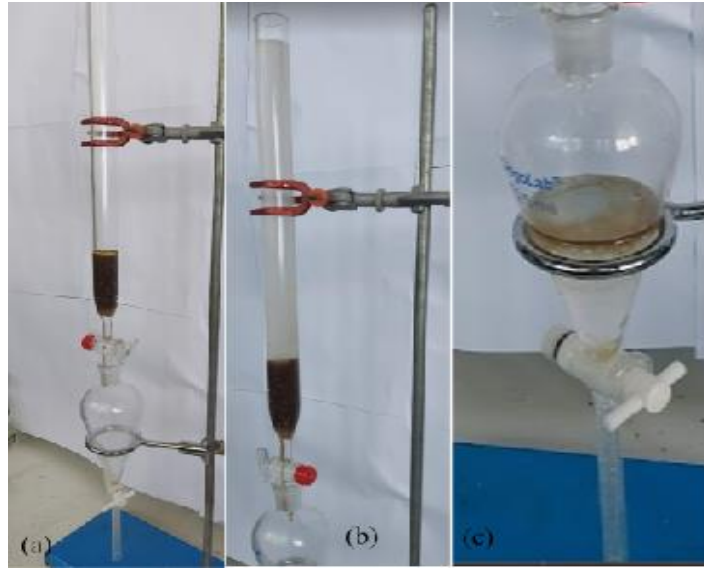
Figura 41: Teste de eficiência com Fluido 2 nas etapas de (a) impregnação da areia com o óleo em estado inicial, (b) geração de coluna com fluido injetado, (c) fluidos recuperados no funil de decantação.



Fonte: Autor (2021).

A Figura 42 apresenta as etapas do teste com nanofluido formado das nanopartículas tratadas a 500°C em fluido base de água destilada.

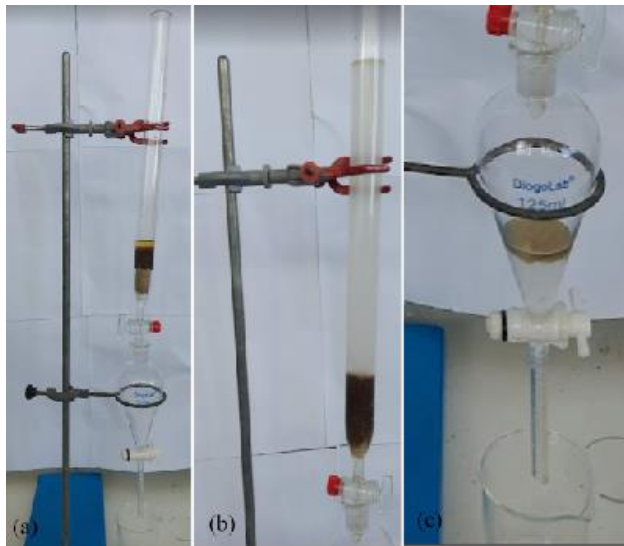
Figura 42: Teste de eficiência com Fluido 3 nas etapas de (a) impregnação da areia com o óleo em estado inicial, (b) geração de coluna com fluido injetado, (c) fluidos recuperados no funil de decantação.



Fonte: Autor (2021).

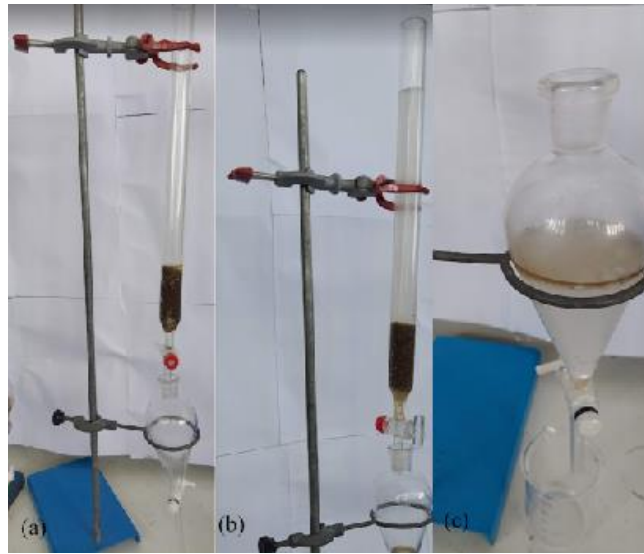
A Figura 43 apresenta as etapas do teste com nanofluido formado das nanopartículas tratadas a 300°C em fluido base de água do mar.

Figura 43: Teste de eficiência com Fluido 4 nas etapas de (a) impregnação da areia com o óleo em estado inicial, (b) geração de coluna com fluido injetado, (c) fluidos recuperados no funil de decantação.



A Figura 44 apresenta as etapas do teste com nanofluido formado das nanopartículas tratadas a 500°C em fluido base de água do mar.

Figura 44: Teste de eficiência com Fluido 5 nas etapas de (a) impregnação da areia com o óleo em estado inicial, (b) geração de coluna com fluido injetado, (c) fluidos recuperados no funil de decantação.



Fonte: Autor (2021).

A Figura 45 apresenta as etapas do teste com nanofluido formado das nanopartículas tratadas a 500°C em fluido base de água do mar.

Figura 45: Teste de eficiência com Fluido 6 nas etapas de (a) impregnação da areia com o óleo em estado inicial, (b) geração de coluna com fluido injetado, (c) fluidos recuperados no funil de decantação.



Fonte: Autor (2021).

Após a separação do fluido injetado e do óleo recuperado, a eficiência de recuperação foi avaliada através do fator de recuperação e comparando em com a recuperação secundário

utilizando água destilada como fluido injetado. A Tabela 7 apresenta os valores de volume de óleo recuperado, fator de recuperação (FR) e Fator de Recuperação médio (FR médio).

Tabela 7: Valores dos testes de eficiência para os fluidos injetados.

Fluido Injetado	Volume de óleo recuperado (ml)		FR 1	FR 2	FR médio	Desvio Padrão
	Ensaio 1	Ensaio 2				
Água Destilada	3.6	3.5	30%	29%	30%	0.00
Fluido 1	4.8	4.8	40%	40%	40%	0.35
Fluido 2	4.4	4.9	37%	41%	39%	1.06
Fluido 3	5	3.5	42%	29%	35%	0.21
Fluido 4	5.3	5	44%	42%	43%	0.21
Fluido 5	4.2	4.5	35%	38%	36%	0.07
Fluido 6	4.2	4.1	35%	34%	35%	0.07

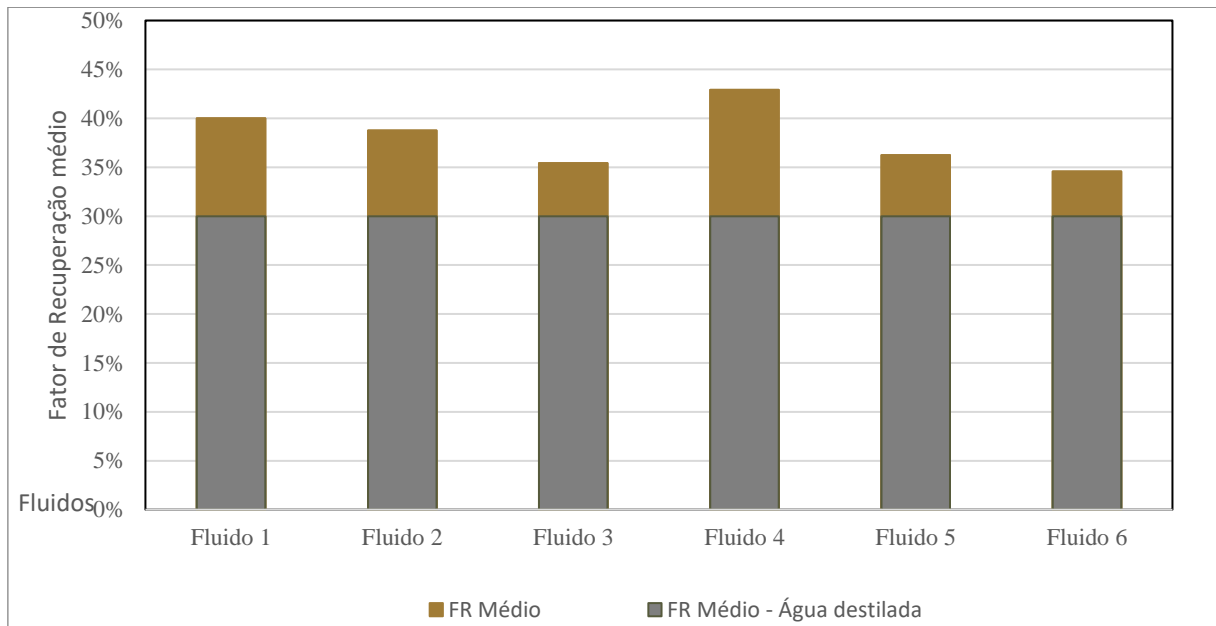
Fonte: Autor (2021).

Conforme apresentado na Tabela 7, apenas o segundo ensaio com o fluido 3 apresentou recuperação menor ou igual aos da injeção de apenas água destilada. O ensaio 1 com o fluido 3 apresentou fator de recuperação de 42%, o que poderia indicar que alguma particularidade no ensaio 2, por exemplo, a coluna de areia absorveu mais óleo, a existência de algum bloqueio na passagem do óleo, a camada de algodão absorveu mais óleo, o fluido injetado encontrou caminhos preferenciais e foi produzido em preferência ao óleo.

O maior fator de recuperação, majoritariamente associado a injeção dos fluidos 1, 2, 3, 4,5 e 6, infere maior capacidade de remoção de óleo do meio poroso que a recuperação convencional.

O fator de recuperação médio com o uso de nanofluidos foi superior para todos os exemplares, como ilustra a Figura 46, com destaque para as nanopartículas tratadas a 300°C (Fluido 1 e Fluido 3) que apresentaram fator de recuperação médio igual ou maior a 40%.

Figura 46: Gráfico do fator de recuperação médio dos nanofluidos em comparação com a injeção de água destilada.



Fonte: Autor (2021).

A Tabela 8 apresenta a recuperação incremental associada a cada fluido em comparação a injeção de apenas água destilada.

Tabela 8: Recuperação incremental em comparação a injeção de apenas água destilada.

Fluido	% Recuperação Incremental
Fluido 1	10%
Fluido 2	9%
Fluido 3	6%
Fluido 4	13%
Fluido 5	7%
Fluido 6	5%

Fonte: Autor (2021).

Diante do exposto, apesar de o estudo ser realizado em condições de laboratório, os resultados de recuperação de óleo com nanofluidos apontam aplicabilidade e acréscimo na recuperação que fomentam para uma expansão da investigação sobre o tema.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 Conclusões

Este trabalho objetivou o estudo do uso de nanofluidos de na recuperação de óleo reaproveitando as conchas de sururu como fonte de CaCO_3 para a produção de nanopartículas. A proposta vislumbra propor uma alternativa não apenas destinação desse resíduo muitas vezes descartados de forma errônea, mas agregar valor a um material de descarte e abundante no estado de alagoas, somado isso, utilizar essa fonte de CaCO_3 como matéria prima na produção de nanopartículas, tecnologia promisso na recuperação avançada de petróleo.

Apesar de tratar-se de uma investigação inicial, os resultados apresentaram-se positivos quanto a recuperação de óleo. Desta forma, é possível concluir que os tratamentos com tratamento térmico nas temperaturas trabalhas não apresentaram distinção entre si quando a maior facilidade no processor de moagem manual.

A caraterização por microscopia óptica nas amostras após tratadas e na avaliação da estabilidade revelaram presença de partículas na escala micro, aglomerados e partículas de tamanho e peso grandes o suficiente para impedir sua suspensão e com isso decantaram. Isso deve-se ao fato de que a moagem manual não é perfeita e não foi capaz de reduzir a escala nanométrica todos os grãos.

Com a caraterização por espectroscopia de FTIR, foi possível verificar os grupos de carbono e oxigênio presentes nas amostras e padrão de Infravermelho característico do CaCO_3 , o que atesta as conchas de sururu como fonte de carbonato de cálcio e também, que as temperaturas de tratamento térmico utilizadas não degradaram o componente.

No ensaio de recuperação de óleo, os exemplares de nanofluido apresentaram majoritariamente volume recuperado maior e conseqüentemente maior fator de recuperação quando comparados a recuperação secundário com apenas água destiladas. Os fatores de recuperação média considerando as duplicadas para cada fluido utilizado apresentaram todos, valores maiores ao da recuperação convencional com apenas água destilada.

Com isso, é possível inferir que a utilização dos nanofluidos de CaCO_3 são uma alternativa viável e vantajosa como método de recuperação avançada de óleo e que o sururu é uma fonte válida para a produção de CaCO_3 , matéria-prima para a produção do nanofluido e fomenta a necessidade de expansão do estudo sobre o tema.

6.2 Recomendações para trabalhos futuros

Recomenda-se para trabalhos futuros a incorporação de maior número de caracterizações como microscopia de varredura MEV para avaliar com maior resolução as partículas, Espectroscopia de raios X por dispersão em energia para ampliar a caracterização química e análise elementar entre outras caracterizações. Recomenda-se também a avaliação de outros métodos de moagem, testes de retenção das nanopartículas no meio poroso, teste de recuperação em amostras de rocha, testes de deslocamento em outras configurações de leito, como inclinado ou horizontal. Por fim, sugere-se também investigações quanto a concentração de nanopartículas e estabilidade de nanofluido e variações de tipos de óleo.

REFERÊNCIAS

- ABDOLMOHAMMADI, S., IBRAHIM, N. A., SIYAMAK, S., YUNUS, W., Enhancement of Mechanical and Thermal Properties of Polycaprolactone/Chitosan Blend by Calcium Carbonate Nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*. 2012.
- AHMADI, R., FARMANI, Z., OSFOURI, S., AZIN, R., Condensate blockage remediation in a gas reservoir through wettability alteration using natural CaCO₃ nanoparticles. *Colloids and Surfaces A* 579. 2019.
- AIYOUSEF, Z., ALMOBARKY, M., SCHECHTER, D., Surfactant and a Mixture of Surfactant and Nanoparticles Stabilized- CO₂/Brine Foam for Gas Mobility Control and Enhanced Oil Recovery. *Carbon Management Technology Conference; Texas, USA*.2017.
- ALI, N., ADDALI, A., TEIXEIRA, J., A Review on Nanofluids: Fabrication, Stability, and Thermophysical Properties. *Journal of Nanomaterials*. Hindawi. 2018.
- CALEMBO, L., *Pilotos De Produção Com Injeção Alternada De Água E Gás (Wag) Em Campos Offshore Ao Redor Do Mundo*. Monografia. Universidade Federal Fluminense. Niterói, RJ. 2017.
- CARMO, P., COSTA, A., JUNKES, J., Valorização De Resíduos Sólidos: Formulações De Tijolos Solo-Cimento Com Pós Das Cascas De Sururu. *70ª Reunião Anual da SBPC*. 2018.
- DANTAS, T. et al., Microemulsions And Nanoemulsions Applied to Well Stimulation and Enhanced Oil Recovery (EOR). *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, V. 12 N. 4, P. 251-265, 2018.
- DU, F., NOJABAEI, B., A Review of Gas Injection in Shale Reservoirs: Enhanced Oil/Gas Recovery Approaches and Greenhouse Gas Control. *Energies*. 2019.
- FERRO, L., NETTO, A., AMORIM, E., Desempenho de reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo (RAALF) utilizando conchas de sururu (*Mytella charruana*) como meio suporte para remoção de carbono e nitrificação de esgoto sanitário. *Revista GEAMA, Scientific Journal of Environmental Sciences and Biotechnology*, 7. 2021.
- GAKARE, A., A Review on Nanofluids: Preparation and Applications. *Nano Trends: A Journal of Nanotechnology and Its Applications*, Volume 21, Issue 1. 2019.
- GBADAMOSI, A. et al., Synergistic application of aluminium oxide nanoparticles and oilfield polyacrylamide for enhanced oil recovery, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Volume 182, 2019.
- HENRIQUE, D. C., QUINTELA, D. U., IDE, A. H., DUARTE, J. L., MEILI, L. Avaliação da viabilidade do uso de conchas de *mytella falcata* na adsorção do hormônio 17 α -metiltestosterona. *XXXIX Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*. 2019.
- JALIL, R., HUSSEIN, H., Alteration wettability of carbonate rocks by Nano fluids and comparison with PEG and SDS, *Journal of Petroleum Research & Studies*. 2020.

JAVORNIK, G., et al., Aplicação de Nanofluidos de Carbonato de Cálcio e Sílica na Recuperação Avançada de Petróleo. Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

JUNIOR, E. A., et al., Casca De Ovo De Galinha Caipira (*Gallus Gallus Domesticus*), Como Fonte de Carbonato de Cálcio para Produção de Biomateriais. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 06 a 10 de novembro de 2016, Natal, RN, Brasil.

LASHARI, N., GANAT, T., Emerging applications of nanomaterials in chemical enhanced oil recovery: Progress and perspective. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 28. 2020.

LI, K., WANG, D., JIANG, S., Review on enhanced oil recovery by nanofluids. *Oil & Gas Science and Technology. IFP Energies Nouvelles* 73, 37. 2018.

LUZ, J., Reaproveitamento Da Concha Do Sururu Como Insumo Em Argamassas De Alvenaria. Dissertação de Mestrado. Centro Universitário Cesmac. Programa de Pós graduação Análise de Sistemas Ambientais. 2018.

MATHIAS, V., Análise Da Injeção Alternada De Gás E Polímeros Em Um Reservatório Com Características Do Pré-Sal. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. 2019.

MOLINA, J. et al., Determinación y análisis estadístico de la composición de los gases producidos en un piloto de recobro mejorado. *Revista Ion*. 2019.

NARAYANAN, M. RAKESH, S., Nanofluids: A Review on Current Scenario and Future prospective. *Materials Science and Engineering. International Conference on Mechanical, Materials and Renewable Energy*. 2018.

NEUBAUER, E. et al., Influence of Nanofluids on Wettability Changes and Interfacial Tension Reduction. *Society of Petroleum Engineers*. 2020. SPE-200643-MS.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.. Introdução à Espectroscopia. Tradução da 5ª edição norte-americana. Cengage Learning, 2015.

RAMANATHAN, R., ABDELWAHAB, O., NASR_EL_DIN, H., A New Effective Multiwalled Carbon Nanotube-Foam System for Mobility Control. *SPE Journal*. 2021. SPE-203210.

RASHIDI, M. et al., Performance of environmental friendly water-based calcium carbonate nanofluid as enhanced recovery agent for sandstone oil reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 196. 2021.

RIOS, A., Análise Numérica do Fluxo em Reservatórios de Petróleo. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Brasília, DF. 2018.

ROSA, D., Estudos De Processos MEOR – Técnicas De Recuperação Avançada Do Petróleo Com Microrganismos. Dissertação de Mestrado. Instituto Politécnico de Setúbal. Escola Superior de Tecnologia de Barreiro. 2019.

SANTOS, D. et al. Strontium-based low salinity water as an IOR/EOR method: Oil-brine interaction, 2021. Monografia. Escola Politécnica. Rio de Janeiro. 2018.

SANTOS, E., Avaliação da Molhabilidade e das Texturas de Superfície Nanoestruturada Através da Ebulição em Piscina de Nanofluido. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Área de Concentração Térmica e Fluidos. São Carlos, SP. 2017.

SANTOS, I., Panorama de Aplicação de Métodos Microbiológicos como Recuperação Avançada de Petróleo no Brasil e no Mundo. Monografia. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia. Natal, RN. 2019.

SANTOS, N., Análise Da Utilização De Injeção Miscível De Co2 Em Métodos De Recuperação Avançada De Petróleo Através De Simulações Computacionais: Caso Unisim-I-D. Monografia. Escola Politécnica. 2018.

SILVA, B., BALZER, P., BECKER, D., Influência do carbonato de cálcio obtido da casca de mexilhão nas propriedades mecânicas do PVC. VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. São Luís, MA. 2012.

SOLEIMANI, H. et al., Impact of carbon nanotubes based nanofluid on oil recovery efficiency using core flooding. Results in Physics 9. 2018.

SUN, Y. et al., Properties of Nano-fluids and Their Applications in Enhanced Oil Recovery: a Comprehensive Review. American Chemical Society. Energy & Fuels. 2020.

VENANCIO, J., Nanopartículas de sílica modificadas com alcoxisilanos para uso como nanocarregadores de surfactantes em recuperação avançada de petróleo. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Programa de Pós-graduação em Química. Rio de Janeiro. 2018.

VIANA, F., Microemulsões e nanoemulsões com constituintes Álcali-Surfactante-Polímero aplicados na recuperação avançada de petróleo. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Química. Natal, RN. 2018.

VILLARROEL, E., CHALACAN, J., Avances Sobre El Uso De Los Surfactantes En La Recuperación Mejorada De Petróleo. Monografia. Universidade Estatal Península de Santa Elena, Facultad de Ciencias de la Ingeniería. La Libertad, Ecuador, 2020.

ZHAO, T. et al., Enhanced Oil Recovery Using a Potential Nanofluid Based on the Halloysite Nanotube/Silica Nanocomposites. Society of Petroleum Engineers. 2019. SPE-193641-MS.

ZHAO, X., QIU, Z., Mechanism and Effect of Nanoparticles on Controlling Fines Migration in Unconsolidated Sandstone Formations. Society of Petroleum Engineers. 2021. SPE-204474.