



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

***APLICAÇÃO DE MICROEMULSÕES NA SOLUBILIZAÇÃO
DE FRAÇÕES PESADAS DE PETRÓLEO***

Diego Angelo de Araújo Gomes

Orientadora: *Prof^a. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas (DQ/UFRN)*

Coorientador: *Prof^o. Dr. Alexandre Gurgel (DQ/UFV)*

Natal/RN
Março/2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Diego Angelo de Araújo Gomes

***APLICAÇÃO DE MICROEMULSÕES NA SOLUBILIZAÇÃO
DE FRAÇÕES PESADAS DE PETRÓLEO***

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da
Universidade Federal do Rio Grande
do Norte - UFRN, em cumprimento
às exigências para obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas (DQ/UFRN)

Coorientador: Prof^o. Dr. Alexandre Gurgel (DQ/UFV)

Natal/RN
Março/2009

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Gomes, Diego Angelo de Araújo.

Aplicação de microemulsões na solubilização de frações pesadas de petróleo / Diego Angelo de Araújo Gomes. – Natal, RN, 2009.

124 f.

Orientadora: Tereza Neuma de Castro Dantas.

Co-orientador: Alexandre Gurgel.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Microemulsão – Dissertação. 2. Adsorção – Dissertação. 3. Arenito – Dissertação. 4. Óleo bruto. 5. Solubilização – Dissertação. 6. Isotermas – Dissertação. I. Dantas, Tereza Neuma de Castro. II. Gurgel, Alexandre. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 665.614(043.3)

Aos meus pais, aos quais devo minha existência e ensinamentos,

Maria Erione Frutuoso de Araújo Gomes

Hermilson Gomes do Nascimento

A minha noiva que sempre me apoio na realização dessa dissertação,

Geraldine Angélica Silva da Nóbrega

A minha irmã,

Thaissa Thatiana de Araújo Gomes

AGRADECIMENTOS

Aos orientadores pela orientação, apoio e compreensão

Prof^ª Tereza Neuma de Castro Dantas (UFRN) e Prof^º Alexandre Gurgel (UFV)

A pesquisadora Dra. Cátia Guaraciara pelo apoio na realização do trabalho

Ao Prof^º Eduardo Lins de Barros Neto pela orientação no tratamento dos dados experimentais.

Aos bolsistas do Laboratório de Tecnologia de Tenssoativos (UFRN) pela ajuda na realização dos experimentos: **Alex, Carlos, Flávia, Pedro, Pedro Tupã, Cláudio, Renato e Paula**

A todos aqueles que de alguma forma colaboraram com a realização deste trabalho.

Aos colegas do curso de mestrado.

Ao PRH-ANP 14 pela bolsa concedida durante um ano.

Ao Laboratório de Tecnologia de Tenssoativos pelo espaço cedido para a realização dos experimentos.

GOMES, Diego Angelo de Araújo - Aplicação de microemulsões na solubilização de frações pesadas de petróleo. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia de Processos em Planta de Petróleo e Gás Natural, Natal – RN, Brasil.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Coorientador: Prof^º. Dr. Alexandre Gurgel

Resumo: No presente trabalho foi avaliado o desempenho das microemulsões na solubilização de frações pesadas do petróleo, responsáveis pela formação de depósitos. A primeira fase do trabalho foi direcionada à construção dos diagramas de fases, com o intuito de determinar a região na qual a microemulsão é formada. Os seguintes sistemas foram estudados: UNITOL L 90 – n-Butanol – Água – Querosene (sistema 1); Unitol L 90 – n-Butanol – Água – Xileno (sistema 2); Unitol L 90 – n-Butanol – Água – Querosene/Xileno 10% (sistema 3); Unitol L 90 – Sec-Butanol – Água – Xileno (sistema 4). Em paralelo foram conduzidos experimentos de adsorção física pelo método estático, com o intuito de simular condições naturais de reservatório. Utilizou-se óleo bruto do campo de Fazenda Belém, (Petrobras - Rio Grande do Norte), xileno como solvente, arenito Assu (Rio Grande do Norte, Brasil) e arenito Botucatu (Paraná, Brasil) como rochas reservatório. As curvas de adsorção foram enquadradas no formato “S”, de acordo com a classificação proposta por Giles, Smith & Huitson (1974). O processo de solubilização foi realizado em regime de batelada, variando o tempo de agitação, as microemulsões e a razão arenito/microemulsão. Ensaio mostraram que os sistemas apresentaram alta eficiência na solubilização do óleo bruto adsorvido sobre os arenitos. O sistema 2 apresentou uma eficiência de 99% para o arenito Assu e 97% para o arenito Botucatu.

Palavras Chaves

Microemulsão

Adsorção

Arenito

Óleo Bruto

Solubilização

Isotermas

Diego Ângelo de Araújo Gomes

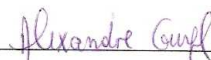
***APLICAÇÃO DE MICROEMULSÕES NA SOLUBILIZAÇÃO DE
FRAÇÕES PESADAS DE PETRÓLEO***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado(a) em 06 de março de 2009



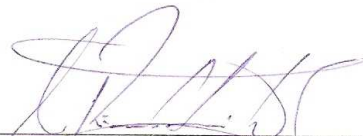
Profª. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas
Orientadora – UFRN



Prof. Dr. Alexandre Gurgel
Coorientador – UFV



Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Membro Interno – UFRN



Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite
Membro Externo – UFRSA



Dra. Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura
Membro Interno – UFRN

ABSTRACT

This work presents studies related to the use of microemulsions in the solubilization of heavy crude oil fractions responsible by the formation of deposits. The first stage of the work was addressed to the construction of phases diagrams, with the intention of determining the area within which the microemulsion is formed. The following systems were studied: UNITOL L 90 – n-Butanol - Water - Kerosene (system 1); UNITOL L 90 - n-Butanol - Water - Xylene (system 2); UNITOL L 90 – n-Butanol - Water - Kerosene/Xylene 10% (system 3); UNITOL L 90 - Sec-Butanol - Water - Xylene (system 4). In parallel experiments of physical adsorption were carried out by the static method, with the intention of simulating natural conditions of reservoirs. Crude oil of the Fazenda Belém field (Rio Grande do Norte), was used as solute, xylene as solvent and the Assu sandstone (Rio Grande do Norte, Brazil) and Botucatu sandstone (Paraná, Brazil) as rock reservoirs. The curves of adsorption presented the “S” format type, in agreement with the classification proposed by Giles, Smith and Huitson (1974). The solubilization process was accomplished in the batch method, by varying the time of agitation, the microemulsions and the solid/solution ratio. The experiments showed that the microemulsions presented high efficiency in the solubilization of the crude oil adsorbed on the sandstones. System 2 presented an efficiency of 99% for the Assu sandstone and 97% for the Botucatu sandstone.

Key-words:

Microemulsion

Adsorption

Sandstone

Crude Oil

Solubilization

Isotherms

Índice

Capítulo I.....	14
1. Introdução.....	2
Capítulo II.....	4
2. Aspectos Teóricos	5
2.1. Tensoativos.....	5
2.1.1. Carga dos tensoativos	6
2.1.2. Tensoativos aniônicos.....	6
2.1.3. Tensoativos catiônicos.....	6
2.1.4. Tensoativos não-iônicos	7
2.1.5. Tensoativos anfóteros	7
2.1.6. Micelas	8
2.1.7. Microemulsões	10
2.1.7.1. Formação das microemulsões.....	11
2.1.7.2. Estrutura das microemulsões	11
2.1.8. Diagrama de fases.....	12
2.1.8.1. Sistemas ternários	12
2.1.8.2. Sistemas pseudoternários.....	12
2.1.8.3. Sistemas de Winsor	13
2.1.8.4. Parâmetros que influenciam a estabilidade das microemulsões	14
2.1.8.4.1. Influência do tensoativo.....	15
2.1.8.4.2. Influência da temperatura	15
2.1.8.4.3. Natureza do composto apolar	15
2.1.8.4.4. Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL).....	15
2.2. Teoria da formação e quebra das emulsões	17
2.3. Teoria da precipitação e deposição de asfaltenos	18
2.3.1. Introdução.....	18
2.3.2. Definição de asfaltenos.....	18
2.3.3. Comportamento coloidal dos asfaltenos no óleo cru	19
2.4. Tensoativos preventores de formação de borras.....	21
2.4.1. Introdução.....	21
2.4.2. Separação de frações asfálticas.....	21
2.4.3. Estabilização das frações polares mediante tensoativos	24
2.5. Aspectos gerais sobre o processo de adsorção.....	25
2.5.1. Definição	25
2.5.2. Adsorção física e adsorção química	26
2.5.3. Fatores que afetam o processo de adsorção	26
2.5.3.1. Temperatura.....	26
2.5.3.2. Natureza do solvente	27
2.5.3.3. Velocidade de adsorção	27
2.5.3.4. Natureza do adsorvente	27
2.5.3.5. Estrutura do poro	28
2.5.3.6. Área superficial do adsorvente	28
2.5.3.7. Tipos de Adsorventes	28
2.5.3.8. Superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas	30
2.5.4. Métodos experimentais.....	30
2.5.4.1. Razão sólido/solução	30
2.5.4.2. Ensaios em batelada.....	31
2.6. Classificação e modelagem das isotermas	32
2.6.1. Os quatro tipos principais de isotermas	32
2.6.1.1. A isoterma “C”	33
2.6.1.2. A isoterma “L”	33
2.6.1.3. Isoterma “H”	34
2.6.1.4. Isoterma “S”	34
2.6.1.5. Modelo BET (Brunauer, Emmett & Teller).....	34
2.7. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo	35

2.7.1. Ajuste das curvas de SAXS	37
2.7.2. Técnicas de espalhamento	38
Capítulo III	39
3. Estado da Arte	40
3.1. Prevenção de Formação das Borrás	40
3.1.1. Utilização de solventes aromáticos como colchões espaçadores	40
3.1.2. Uso de emulsões de ácido e solventes aromáticos	40
3.1.3. Uso de aditivos químicos	41
3.2. Adsorção de asfaltenos sobre a superfície de minerais	41
3.3. Remediação de solos contaminados por compostos orgânicos utilizando-se microemulsão	42
3.4. Prevenção de danos causados pela deposição de asfaltenos	43
3.5. Mecanismo de remoção dos asfaltenos	44
Capítulo IV	45
4. Materiais e métodos	46
4.1. Materiais	46
4.1.2. Tensoativos etoxilados	46
4.1.2.1. Unitol [®] L	46
4.1.2.2. Óleo bruto	46
4.1.2.3. Solventes	46
4.1.2.4. Sólidos	47
4.2. Metodologia	47
4.2.1. Obtenção dos Sistemas Microemulsionados	47
4.2.2. Experimentos de adsorção	48
4.2.2.1. Construção da curva de calibração	48
4.2.2.2. Determinação da quantidade de óleo adsorvido	49
4.2.3. Experimentos de remediação	50
4.2.4. Descrição da linha de SAXS	50
Capítulo V	52
5. Resultados e Discussão	53
5.1. Sistemas microemulsionados	53
5.1.1. Caracterização das microemulsões	56
5.1.1.1 SAXS	57
5.2. Ensaio de adsorção	58
5.2.1. Determinação da Curva de Calibração	58
5.2.2. Caracterização dos arenitos	59
5.2.2.1. Isoterma BET	59
5.2.2.2. Análise de Fluorescência dos Arenitos	64
5.2.2.3. Fotografia por microscópio eletrônico	65
5.2.3. Isoterma de Adsorção do óleo bruto sobre a superfície dos arenitos	65
5.3. Ensaios de remediação	67
Capítulo VI	77
6. Conclusão	78
7. Referências Bibliográficas	80

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema ilustrativo de uma molécula de tensoativo.	5
Figura 2. Formação do agregado micelar.	8
Figura 3. Gráfico da tensão superficial versus o Log da concentração de tensoativo para determinação da CMC.	9
Figura 4. Estrutura micelar direta (O/A) e inversa (A/O).	10
Figura 5. Estrutura de microemulsão direta (O/A) e inversa (A/O).	11
Figura 6. (a) representação de diagrama ternário, (b) representação de diagrama pseudoternário em 3 dimensões e (c) representação de diagrama pseudoternário em 2 dimensões.	13
Figura 7. Estruturas de microemulsão em um diagrama pseudoternário.	13
Figura 8. Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados (Holmberg, 2003).	14
Figura 9. Mecanismos envolvidos na formação e quebra de emulsões.	17
Figura 10. Representação do comportamento dos asfaltenos em solução e atividade superficial (Sullivan & Kilpatrick, 2002).	19
Figura 11. Medidas de tensão superficial em função da concentração, em tolueno, de diferentes frações de asfaltenos de petróleo brasileiro insolúveis em pentano e heptano.	20
Figura 12. Esquema de um modelo de agregação de asfaltenos (Lino & Takanohashi, 1998).	21
Figura 13. Precipitação de asfaltenos por pentano, heptano e nonano.	22
Figura 14. Isoterma de adsorção de asfaltenos sobre quartzo brasileiro (círculos brancos) comparados com a isoterma GF-K (linha sólida), em coordenadas a x c e log-log. A linha pontilhada corresponde à isoterma de Freundlich ajustada para os pontos experimentais, em baixas concentrações (Marczewski & Szymula, 2002).	23
Figura 15. Isoterma de adsorção de asfaltenos sobre calcita (com círculos brancos e linhas sólidas) em coordenadas a x c e log-log. A linha pontilhada corresponde à isoterma de Freundlich ajustada para os pontos experimentais, em baixas concentrações (Marczewski & Szymula, 2002).	24
Figura 16. Representação esquemática de uma partícula de asfalto peptizada por tensoativos preventores de borra.	25
Figura 17. Ensaio em batelada.	31
Figura 18. Isoterma de adsorção.	32
Figura 19. Os quatro tipos principais de isotermas.	33
Figura 20. Relações geométricas em um experimento SAXS.	36
Figura 21. Representação esquemática dos fatores de forma, $P(Q)$, e estrutura, $S(Q)$, para esferas homogêneas com interações repulsivas [$S_{hs}(Q)$] e atrativas [$S_{att}(Q)$], e a intensidade de espalhamento resultante, $I(Q)$	37
Figura 22. (a) Representação gráfica da distribuição de pontos na construção de diagrama pseudoternários, (b) diagrama de fase genérico com as regiões de Winsor. ...	48

Figura 23. Absorção de um feixe de luz atravessando uma cubeta de comprimento l ...	49
Figura 24. Diagrama de fase para o sistema UNITOL L 90 – n-Butanol – ADT – Querosene (sistema 1).	53
Figura 25. Diagrama de fase para o sistema UNITOL L 90 – n-Butanol – ADT – Xileno (sistema 2).	54
Figura 26. Diagrama de fase para o sistema UNITOL L 90 – Butanol – ADT – Querosene/10% Xileno (sistema 3).	55
Figura 27. Diagrama de fase para o sistema Unitol L 90 – Sec-Butanol – ADT – Xileno (sistema 4).	56
Figura 28. Intensidade I versus q para o sistema UNITOL L 90; n-Butanol; ADT; Querosene/Xileno 10%.	58
Figura 29. Curva de calibração do óleo bruto em xileno por UV/visível, no intervalo de concentração entre 10 e 73 mg/L.	59
Figura 30. Linearização da isoterma BET para o arenito Assu.	60
Figura 31. Isoterma BET para o arenito Assu.	61
Figura 32. Linearização da isoterma BET para o Arenito Botucatu.	62
Figura 33. Isoterma BET para o arenito Botucatu.	63
Figura 34. Gráficos da isoterma BET para diferentes valores de c . (Atkins, 1994.).....	64
Figura 35. Fotografia no microscópio óptico da superfície do arenito Assu na escala de 50x.	65
Figura 36. Fotografia no microscópio óptico da superfície do arenito Botucatu na escala de 50x.	65
Figura 37. Isoterma de adsorção do óleo bruto sobre o Arenito da formação Botucatu. 66	
Figura 38. Isoterma de adsorção do óleo bruto sobre o Arenito da formação Assu.....	67
Figura 39. Ensaio de remediação do óleo bruto da superfície dos arenitos pelo sistema Unitol L 90 + Butanol + ADT + Querosene.	69
Figura 40. Ensaio de remediação do óleo bruto da superfície dos arenitos pelo sistema Unitol L 90 + n-Butanol + ADT + Xileno.	70
Figura 41. Ensaio de remediação do óleo bruto da superfície dos arenitos pelo sistema Unitol L 90 + n-Butanol + ADT + Querosene/Xileno 10%.	71
Figura 42. Figura. Ensaio de remediação para o sistema UNITOL L 90 + Sec-Butanol + ADT + Xileno.	72
Figura 43. Mecanismo de solubilização do óleo bruto adsorvido sobre o arenito pela microemulsão.	74
Figura 44. Espectro de UV-visível do óleo bruto em xileno para os pontos do ensaio de solubilização da superfície do arenito Assu.	75
Figura 45. Espectro de UV-visível do óleo bruto em xileno para o ensaio de solubilização da superfície do arenito Botucatu.	76
Figura 46. Curvas de absorbância do asfalteno em heptano/tolueno (50:50, vol%) a 22 °C.	76

Lista de Tabelas

Tabela 1. Aplicação dos tensoativos de acordo com os valores de BHL.	16
Tabela 2. Concentração de asfalto no óleo cru.	22
Tabela 3. Caracterização dos sistemas microemulsionados.	57
Tabela 4. Dados da Isoterma BET para o arenito da formação Assu.	60
Tabela 5. Dados da isoterma BET para o arenito Assu.	61
Tabela 6. Dados da Isoterma BET para o arenito Botucatu.	62
Tabela 7. Dados da isoterma BET para arenito Botucatu.	63
Tabela 8. Análise mineralógica do arenito.	64
Tabela 9. Sistemas microemulsionados selecionados para os ensaios de remediação... 68	
Tabela 10. Eficiência das microemulsões (40% C/T; 55% F.A; 5% F.O) na solubilização das frações pesadas do petróleo.	72
Tabela 11. Eficiência de solubilização do óleo bruto para o sistema 1 na concentração de 20% C/T; 75% F.A ; 5% F.O e 30% C/T; 65% F.A; 5% F.O	73
Tabela 12. Sistemas microemulsionados testados	85

Capítulo I

INTRODUÇÃO

1. Introdução

Nos campos de petróleo, os asfaltenos são conhecidos por provocarem entupimento dos poços, tubulações e estabilizarem emulsões. Análises laboratoriais e intervenção em campos ajudam os produtores a evitar ou remediar a deposição de asfaltenos. Novas tecnologias estão encontrando maneiras de usar essa classe de hidrocarbonetos para um melhor entendimento dos reservatórios.

Variações nas propriedades dos fluidos que normalmente ocorrem durante a produção de óleo, como as mudanças de pressão, temperatura e composição, podem precipitar asfaltenos. Pequenas quantidades de asfaltenos podem aderir aos grãos da formação, em bombas, tubulações e válvulas de segurança, sem perturbar o fluxo, mas uma grossa camada de depósitos pode parar a produção (Amin *et al.*, 2005).

Apesar dos asfaltenos apresentarem usos práticos, como na construção de estradas e na inibição da corrosão, eles são considerados uma ameaça no campo de petróleo. O potencial dos asfaltenos em provocar entupimentos continua nas operações de *downstream*, incluindo as refinarias, que processam quantidades significativas de óleos pesados. Asfaltenos também exercem uma função importante na estabilização de emulsões água-óleo e na molhabilidade.

Através de uma série de definições, a separação das frações pesadas do petróleo geralmente se refere à incompatibilidade. Quando a incompatibilidade entre os compostos que constituem o petróleo ocorre, os constituintes (geralmente os asfaltenos e resinas) que formam a fase separada são relacionados com o precipitado, o sedimento e a formação de borra dependendo da natureza do material e das causas da separação (Speight, 1999).

Em muitos casos esse fenômeno de deposição provoca a redução da produtividade dos poços, problemas associados ao transporte, sérios danos aos tanques de armazenamento e aos equipamentos de processamento. A solução de muitos problemas relacionados à deposição requer um bom entendimento do comportamento multi-fásico das espécies que constituem o precipitado. Também é necessário entender as interações entre estas várias espécies no ambiente onde ocorre a segregação da fase (Vazquez & Mansoori, 2000).

As microemulsões são sistemas de alta estabilidade, baixa viscosidade, de formação espontânea, límpidas, com grande poder de solubilização. Estas propriedades, dentre outras, tornam as microemulsões sistemas altamente versáteis e de interesse em diferentes domínios de aplicação.

As microemulsões são conhecidas como excelentes solventes para contaminantes polares e apolares ampliando em muito as vantagens de aplicação de tensoativos em solução; porém, trabalhos de aplicação de microemulsões para remover frações pesadas do petróleo, solubilização de resinas e asfaltenos ainda são necessários para otimizar o processo, justificando-se, assim, a realização deste trabalho.

Os fenômenos de formação de emulsões e/ou deposição de asfaltenos associados aos processos de completação e estimulação de poços de petróleo, quando acontecem dentro da formação produtora, podem vir a representar um problema importante, já que resultam em uma redução considerável da produção. A experiência indica que uma vez formadas as emulsões e a floculação de asfaltenos sua remoção do reservatório, com o objetivo de recuperar os níveis originais de produção do poço, apresenta grandes dificuldades. Por essa razão é recomendável manter, durante as operações de produção, condições desfavoráveis à ocorrência de emulsões e depósitos. O presente trabalho torna-se relevante por desenvolver uma metodologia capaz de solucionar problemas relacionados aos fenômenos citados, utilizando um método economicamente viável em comparação com os praticados atualmente na indústria do petróleo.

Esta dissertação foi dividida em seis capítulos. No Capítulo I foi apresentada uma introdução geral, bem como o objetivo da dissertação.

O Capítulo II abrange a revisão da literatura, compreendendo tópicos teóricos relativos à tensoativos, teoria da formação e quebra de emulsão, teoria da deposição de asfaltenos e adsorção.

O Capítulo III contempla uma descrição detalhada dos estudos que foram realizados no campo da prevenção e solubilização da deposição de frações pesadas de petróleo e adsorção de asfaltenos sobre a superfície de minerais.

O Capítulo IV descreve a metodologia experimental que inclui os materiais, os equipamentos, as condições, as técnicas e os procedimentos experimentais empregados nesta dissertação.

Os resultados e discussões referentes ao estudo estão mostrados no Capítulo V e, finalmente, no Capítulo VI, são apresentadas as conclusões.

Capítulo II

ASPECTOS TEÓRICOS

2. Aspectos Teóricos

2.1. Tensioativos

Os tensioativos podem ser usados na indústria de petróleo na recuperação terciária de petróleo e em outros processos, como, por exemplo, na preparação de fluidos de perfuração e na separação de emulsões água-óleo. Processos que envolvem a desestabilização de emulsões são muito importantes, já que a formação ocorre durante a consequente produção de petróleo devido à presença de óleo, água e sistemas de gás, (Mansur *et al.*, 2004).

Os tensioativos são moléculas anfifílicas, as quais têm a característica de possuírem grupos com solubilidades diferentes em meio aquoso. Por serem anfifílicos, os tensioativos sempre contêm pelo menos dois grupos funcionais, um grupo hidrofílico (com afinidade por componente polar) ligado a um grupo hidrofóbico (com afinidade por componente apolar) como esquematizado na Figura 1 (Lange, 1999).

Esses grupos se comportam de maneira distinta e são usados para modificar o meio reacional, permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade. Ainda podem promover um novo meio e modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e em alguns casos sua estereoquímica, dependendo da natureza da reação, do tipo de reativo (eletrofílico, nucleofílico, etc) e da forma dos agregados de tensioativos (Pelizzetti & Pramauro, 1985).

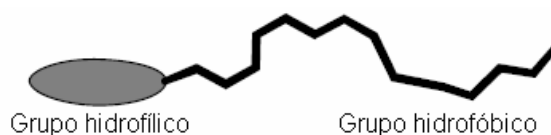


Figura 1. Esquema ilustrativo de uma molécula de tensoativo.

Presentes em baixas concentrações em um sistema têm a propriedade de se adsorverem nas superfícies ou interfaces e de modificarem de forma significativa a energia livre superficial ou interfacial. Em concentrações mais elevadas formam as estruturas chamadas micelas que serão explicadas posteriormente.

2.1.1. Carga dos tensoativos

A carga dos tensoativos induz importantes forças eletrostáticas e causa interações iônicas. Quando dissolvidos em solução, agregam-se como micelas ou se adsorvem na interface líquido-gás. A afinidade química dos íons tensoativos com vários contra-íons representa um papel significativo na determinação da solubilização (Lange, 1999). Os tensoativos são classificados de acordo com a carga do grupo polar da molécula e, por isso, são divididos em quatro classes: aniônicos, catiônicos, anfóteros e não-iônicos.

2.1.2. Tensoativos aniônicos

São tensoativos aniônicos aqueles que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizarem em solução aquosa, fornecem íons carregados negativamente. Os tensoativos mais importantes deste grupo são os sabões, compostos sulfonados e os sulfatados (Moura, 1997), como o dodecilbenzeno sulfonato de sódio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-\text{Na}^+]$ e o dodecilsulfato de sódio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{-OSO}_3^-\text{Na}^+]$.

2.1.3. Tensoativos catiônicos

São classificados como catiônicos aqueles tensoativos que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizarem em solução aquosa, fornecem íons carregados positivamente na superfície ativa (parte polar). Os tensoativos catiônicos mais importantes são formados por nitrogênio quaternário. Haletos de alquilamônio e haletos de tetra-alquilamônio são os mais numerosos nesta classe. Assim como o brometo de dodecilamônio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{Br}^-]$, são excelentes doadores para formar ligações de hidrogênio e podem interagir fortemente com água.

Em geral sua fórmula estrutural é dada por $\text{R}_n\text{X}^+\text{Y}^-$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra-íon. Em sua cadeia polar quase sempre estão presentes cadeias alifáticas, lineares ou ramificadas. Em princípio, X pode ser N, P, As, Te, Sb, Bi e os halogênios (Attwood, Elworthy & Kayne, 1971). Devido ao fato de possuírem ação microbiológica, são usados em tratamentos de água, na formulação de desinfetantes, cosméticos, amaciantes, etc.

2.1.4. Tensoativos não-iônicos

Muitos tensoativos não-iônicos têm estrutura análoga aos aniônicos e catiônicos. Contudo, quando em soluções aquosas, não formam íons. Na ausência de carga eletrostática, as interações entre as cabeças dos tensoativos não-iônicos são dominadas por impedimento estérico. Sua solubilização pode ser promovida por contribuições de uma cadeia de grupos de óxido de etileno, por exemplo, e uma cadeia geralmente lipofílica (Lange, 1999), como no caso do Triton[®] X-100, cuja estrutura é dada por $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9,5}\text{H}]$.

Segundo Viana (1994), este tipo de tensoativo possui poder hidrofílico devido à presença de grupos polares do tipo éter, álcool, carbonila e amina. Os tensoativos não-iônicos são derivados do polioxietileno e polioxipropileno (de compostos com alquil fenol e álcool, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou polialcoóis, ésteres de carboidratos, amidas de alcoóis graxos e óxidos de amidas graxas (Fendler, Day & Fendler, 1972). Porém, devido a sua pobre biodegradabilidade, os tensoativos não-iônicos com fenol em sua cadeia são frequentemente substituídos por tensoativos etoxilados de álcool (AES) (Matthijs & Hennes, 1991).

Este tipo de tensoativo é usado mundialmente como detergente, emulsificador e em algumas formulações de pesticidas (Aranda & Burk, 1998). Por não formar íons em solução, os tensoativos não-iônicos geralmente não apresentam repulsões fortes entre as cabeças polares, e assim a presença do cotensoativo (geralmente um álcool), que tem por finalidade conferir estabilidade ao tensoativo nas microemulsões, é facultativa.

2.1.5. Tensoativos anfóteros

São tensoativos que contêm em sua estrutura tanto o radical ácido como o básico. Esses compostos quando em solução aquosa exibem características aniônicas ou catiônicas dependendo das condições de pH da solução. A combinação de qualquer grupo aniônico e catiônico agrupados em uma única molécula anfifílica confere-lhes caráter anfótero, permitindo classificá-los como moléculas *zwitteriônicas* (Lange, 1999).

Geralmente, para valores de pH inferiores a 4, tais tensoativos atuam como catiônicos. Para valores de pH entre 4 e 9, eles atuam como não-iônicos, e para valores de pH entre 9 e 10, eles funcionam como tensoativos aniônicos.

O verdadeiro tensoativo anfótero pode ser ionizado pela transferência protônica intramolecular, como é o caso de α -aminoácidos. As betaínas representam uma classe muito importante de tensoativos anfóteros, citando-se as alquilbetaínas, de estrutura genérica $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2-COO^-$, as amidoalquilbetaínas e as betaínas heterocíclicas, bem como alcoóis e ácidos do tipo aminofosfatidil (Kurz, 1962).

2.1.6. Micelas

As principais características dos tensoativos estão relacionadas à formação de ambientes organizados, também conhecidos como ambientes micelares (Weest & Harwell, 1992). As micelas são agregados moleculares, possuindo ambas as regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica, que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa, a partir de certa concentração, denominada concentração micelar crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais, chamados micelas. São as micelas responsáveis pela catálise micelar e pela solubilização de gorduras. Abaixo da CMC, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros; quando a concentração está abaixo, porém próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas (Figura 2).

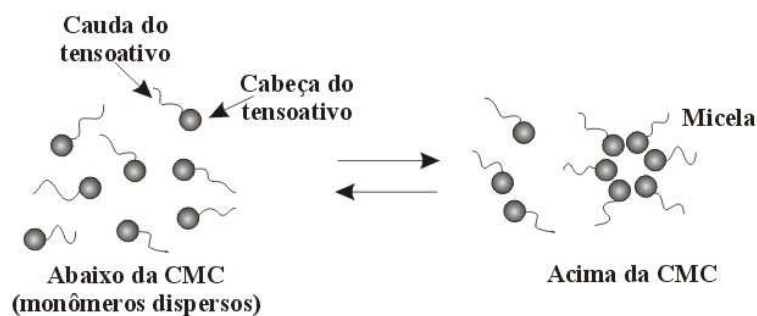


Figura 2. Formação do agregado micelar.

O processo de micelização em água resulta em um delicado balanço de forças intermoleculares, impedimento estérico, ligações de hidrogênio, e interações de van der Waals. A principal força de atração é o resultado do efeito hidrofóbico associado à cauda apolar do tensoativo, e a força repulsiva principal é resultado do efeito estérico e interações eletrostáticas (no caso de tensoativo iônico e anfótero) entre as cabeças polares dos tensoativos. A micelização acontece quando as forças de atração e repulsão se equilibram (Israelachvili, 1991; Tanford, 1980).

As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis, são destruídas pela diluição com água quando a concentração do tensoativo atingir valores abaixo da CMC (Pelizzetti & Pramauro, 1985). A concentração na qual a micelização começa e a solubilidade das micelas são os dois maiores parâmetros de caracterização da fase isotrópica em misturas binárias de tensoativo e solvente. A CMC pode ser determinada por diferentes técnicas. Apenas usando as propriedades sensíveis ao estado de agregação do tensoativo é possível determinar os valores da CMC. A formação de micelas é acompanhada por mudanças distintas em várias propriedades físicas tais como espalhamento de luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos (Akhter, 1997). Quase todas estas técnicas envolvem medidas a serem traçadas em função da concentração do tensoativo ou em função do logaritmo da concentração do tensoativo (Lange, 1999). A CMC é então deduzida pelo ponto de quebra, como mostrado na Figura 3.

Três fatores principais influenciam a CMC: a natureza do tensoativo, temperatura e a força iônica. Um aumento da parte hidrofóbica da molécula diminui fortemente este valor, enquanto a natureza da parte hidrofílica tem uma menor influência, quer para os tensoativos iônicos ou não-iônicos (Moura, 1997).

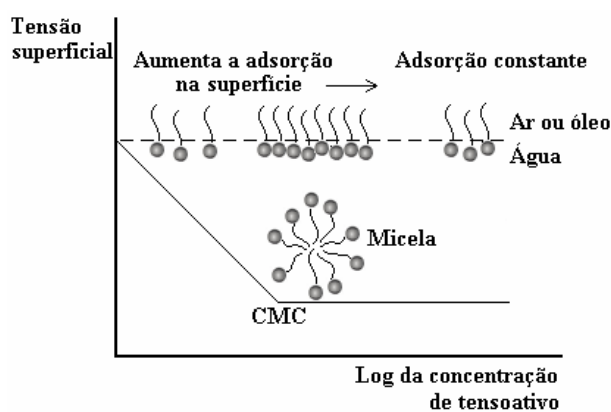


Figura 3. Gráfico da tensão superficial versus o Log da concentração de tensoativo para determinação da CMC.

Esses sistemas podem se organizar segundo duas estruturas distintas: as micelas diretas e inversas, como mostrado na Figura 4. As micelas diretas são arranjadas de modo que os grupos polares se direcionam para o solvente e a cadeia apolar fique isolada no agregado. Isto explica a capacidade das soluções micelares de solubilizar diversas substâncias insolúveis na água. As micelas inversas se formam quando os

tensoativos são dissolvidos dentro de líquidos não polares; as partes hidrófilas constituem agora o interior das micelas e as partes lipófilas a parte exterior, em contato com o solvente (Barros Neto, 1999).

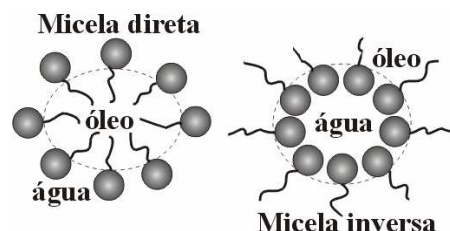


Figura 4. Estrutura micelar direta (O/A) e inversa (A/O).

Pode-se destacar o emprego de ambientes micelares principalmente sob dois aspectos. O primeiro se refere à exploração das características do ambiente micelar, formado no meio reacional para a melhoria da sensibilidade e/ou seletividade, com ênfase a reações catalíticas, e o segundo se relaciona às etapas de concentração e/ou separação, empregando tensoativos em substituição às metodologias tradicionais (extração líquido-líquido, gás-líquido, troca iônica) pela separação em duas fases isotrópicas, fenômeno este denominado “*cloud point*” – ponto de turbidez (Quina & Hinze, 1999).

2.1.7. Microemulsões

O antigo conceito de que água e óleo não se misturam passou por uma reformulação com o surgimento dos tensoativos, que por apresentarem a propriedade de diminuir a tensão interfacial produzem interações entre a água e o óleo. As microemulsões são dispersões isotrópicas, termodinamicamente estáveis, transparentes e geralmente compostas por quatro componentes: tensoativo, cotensoativo, composto polar e apolar. Segundo Holt (1980) a fase dispersa consiste em gotículas com diâmetros de tamanho de 10 a 100 nm, esta faixa de valores não é rígida (Moulik e Paul, 1998).

As emulsões são fisicamente diferenciadas das microemulsões pelo tamanho das partículas, sendo estas maiores que 0,1 μm nas emulsões, o que lhes confere a cor branco-leitosa e ausência de transparência.

2.1.7.1. Formação das microemulsões

Schulman e Montague (1961) concluíram que a microemulsão é formada por tensoativo, contendo ou não cotensoativo na correta proporção, na presença das fases apolar e polar, formando assim um filme misto que reduz a tensão interfacial a valores muito baixos. O cotensoativo é uma molécula não-iônica associada ao tensoativo iônico e sua presença é facultativa, pois seu papel é ajudar na estabilização do sistema quando o tensoativo possui uma grande parte polar. Na maioria dos casos, pode-se utilizar um álcool, apesar de aminas e ácidos orgânicos desempenharem o mesmo papel (Moura, 2001).

2.1.7.2. Estrutura das microemulsões

As microemulsões podem ser formadas com várias configurações, dependendo de sua composição.

Nas microemulsões ricas em óleo, a água é solubilizada sob a forma de gotículas envolvidas por uma membrana constituída pelas moléculas do tensoativo e do cotensoativo, como pode ser observado através da Figura 5. Estas estruturas são conhecidas como microemulsões água em óleo (A/O) e neste domínio ocorrem as gotículas inversas, em que as moléculas anfifílicas nas membranas são orientadas com a parte lipofílica voltada para o óleo e a parte hidrofílica voltada para a água.

Uma estrutura análoga é encontrada nas microemulsões óleo em água (O/A), sendo que neste caso ocorrem gotículas do tipo direta, onde a cabeça polar do tensoativo é voltada para a fase contínua aquosa e a cauda apolar se dirige para o interior hidrófobo da micela. A Figura 5 representa estes tipos de estrutura.

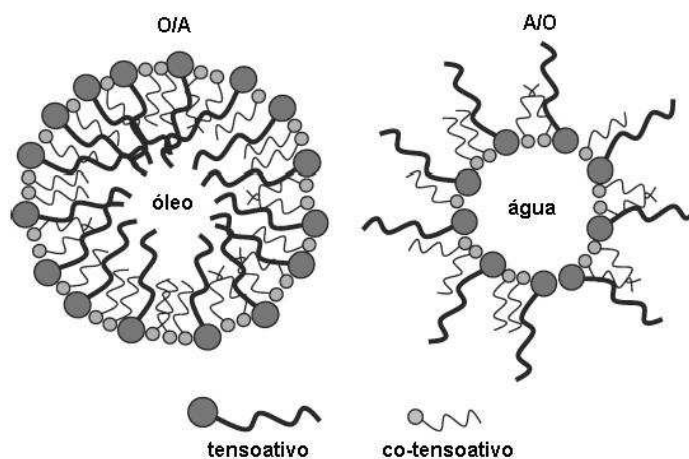


Figura 5. Estrutura de microemulsão direta (O/A) e inversa (A/O).

O modelo de bicamadas contínuas e dinâmicas, proposto por Scriven (1976), é constituído por camadas de óleo e água intercaladas. A função do tensoativo é separar as partes contínuas em óleo e água em um caminho termodinamicamente estável. Em microemulsões com altas concentrações de tensoativos pode-se observar uma estrutura do tipo bicontínua ou lamelar.

2.1.8. Diagrama de fases

2.1.8.1. Sistemas ternários

Os diagramas de fases são utilizados para representar sistemas formados por três constituintes, de modo que as regiões de miscibilidade possam ser delimitadas e visualizadas (Duarte, 2001).

Sua representação é feita em um diagrama triangular onde cada constituinte puro ocupa um vértice do triângulo, como mostrado na Figura 6(a), que representa um diagrama com região de microemulsão formada por tensoativo, água e óleo. O diagrama triangular é uma maneira de representar graficamente os sistemas ternários microemulsionados, formados sob temperatura e pressão definidas com a variação da composição. Cada lado representa uma mistura binária e um ponto no interior do triângulo é formado por um mistura ternária em proporções específicas de cada um dos componentes.

2.1.8.2. Sistemas pseudoternários

Sistemas com quatro constituintes necessitam de uma representação tridimensional do tipo tetraédrica, assim como a representação da Figura 6(b). Contudo esta representação oferece uma difícil construção, visualização e interpretação ao estudo de sistemas de quatro constituintes. Para facilitar a representação destes sistemas microemulsionados (água, óleo, tensoativo e cotensoativo), agrupam-se dois constituintes que são representados como um só e diz-se que estes formam um “pseudoconstituente” puro, exemplificado na Figura 6(c).

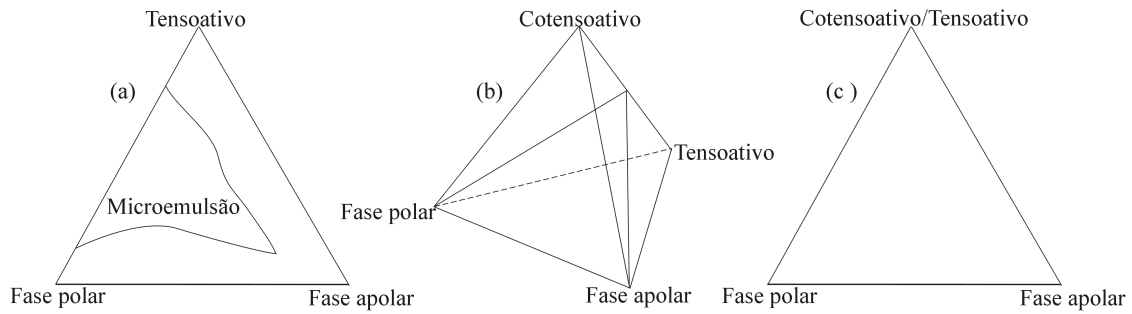


Figura 6. (a) representação de diagrama ternário, (b) representação de diagrama pseudoternário em 3 dimensões e (c) representação de diagrama pseudoternário em 2 dimensões.

A região de microemulsão dentro de um diagrama pseudoternário apresenta estruturas diferentes em determinadas posições do diagrama. De acordo com a Figura 7 podemos verificar estas estruturas.

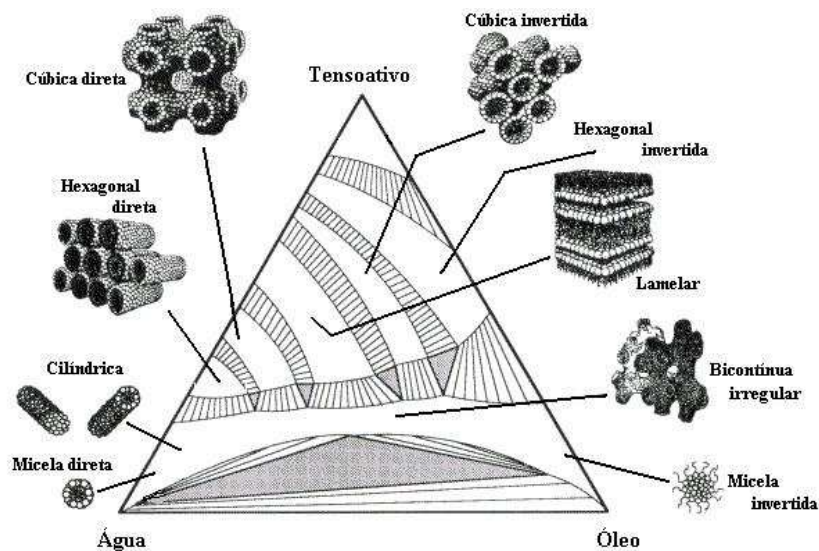


Figura 7. Estruturas de microemulsão em um diagrama pseudoternário.

2.1.8.3. Sistemas de Winsor

O pesquisador Winsor (1948) descreveu sistemas multifásicos contendo microemulsões que em equilíbrio apresentam três configurações dependendo da composição, temperatura e salinidade. As microemulsões podem permanecer em equilíbrio com uma fase aquosa e/ou oleosa em excesso, formando compostos multifásicos.

Os sistemas bifásicos, chamados Winsor I e Winsor II correspondem, respectivamente, a uma microemulsão O/A coexistindo com uma fase óleo em excesso

e a uma microemulsão A/O em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso. O sistema Winsor III é formado quando o tensoativo concentra-se em uma fase intermediária, a qual coexiste com uma fase aquosa e uma oleosa. Os sistemas Winsor III e Winsor II têm sido empregados como meio de extração por solvente de íons metálicos e substâncias biológicas (Watarai, 1997). Na Figura 8 estão descritos os sistemas classificados por Winsor.

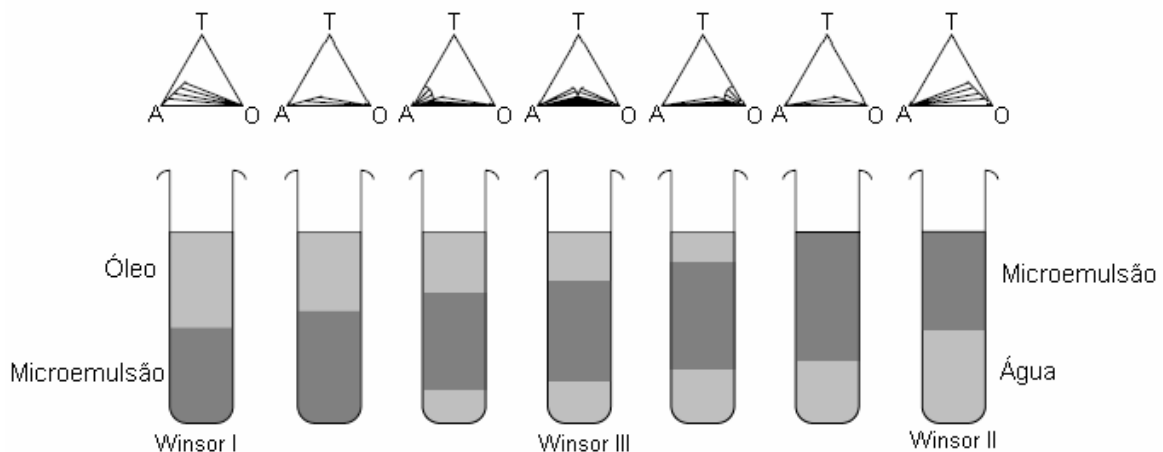


Figura 8. Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados (Holmberg, 2003).

Sendo:

Winsor I (WI): corresponde a um estado bifásico para uma microemulsão em equilíbrio com uma fase orgânica.

Winsor II (WII): corresponde a um estado bifásico para uma microemulsão em equilíbrio com uma fase aquosa.

Winsor III (WIII): corresponde a um sistema trifásico com uma fase microemulsão intermediária em equilíbrio com uma fase superior oleosa e uma fase inferior aquosa.

Winsor IV (WIV): corresponde a um sistema monofásico, em escala macroscópica, constituído por uma fase única.

2.1.8.4. Parâmetros que influenciam a estabilidade das microemulsões

As microemulsões sofrem interferência pelos seguintes fatores: influência do tensoativo, temperatura, salinidade, razão cotensoativo/tensoativo (C/T), natureza do composto apolar, natureza e concentração do cotensoativo.

2.1.8.4.1. Influência do tensoativo

Para obtenção de sistemas microemulsionados do tipo A/O, utiliza-se tensoativo com características hidrofóbicas ao passo que para a obtenção de uma microemulsão do tipo O/A utiliza-se tensoativo mais hidrofílico (Duarte, 2001).

2.1.8.4.2. Influência da temperatura

O aumento da temperatura favorece o aparecimento da fase óleo no sistema ao mesmo tempo em que diminui a fase aquosa. Isto pode ser explicado, pelo fato de o tensoativo contido no meio, com o aumento da temperatura, ter sua capacidade hidrofóbica reduzida e a hidrofílica aumentada. Isto faz com que o tensoativo solubilize mais facilmente à água, dissolvendo-a cada vez mais na microemulsão (Barros Neto, 1996).

2.1.8.4.3. Natureza do composto apolar

De acordo com Barros Neto (1996), o aumento da cadeia hidrofóbica promove a diminuição da região de microemulsão, devido às interações entre a molécula do óleo e a cadeia do tensoativo afetando a curvatura da interface óleo-água.

2.1.8.4.4. Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL)

O conceito de balanço hidrofílico-lipofílico foi introduzido por Griffin em 1949, e foi empiricamente derivado para prover uma descrição semiquantitativa da eficácia do tensoativo com respeito à emulsificação de sistemas com água e óleo. Esta escala foi introduzida para caracterizar tensoativos não-iônicos utilizando oligômeros de óxido de etileno como grupo hidrofílico. O BHL de uma mistura de tensoativo é calculado por uma regra linear baseada na porcentagem em peso de cada tensoativo. Esta escala empírica do BHL, que é baseada no desempenho do tensoativo não-iônico, tem sido estendida a tensoativos iônicos.

Um tensoativo não-iônico com BHL igual a 1 tem a mesma fração de óxido de etileno e cadeia lipofílica, por isso considera-se que tem afinidade aproximadamente igual por óleo e água. Emulsificadores A/O têm BHL na faixa de 4 a 8, enquanto que em emulsificadores de O/A a faixa de BHL é de 12 a 16. Davies e Rideal (1963) propuseram a seguinte aproximação;

$$BHL = \sum_i H_i - \sum_i L_i + 7 \quad (01)$$

sendo H_i e L_i os números de grupos hidrofílico e lipofílico, respectivamente. Enquanto que o modelo de Griffin restringe os números de BHL a uma escala de 0 a 20, os números calculados por Davies e Rideal podem ser menores que zero e são relacionados à energia livre de transferência do tensoativo da água ao óleo.

Um outro modelo para determinação do número de BHL foi proposto por Mashall & Cruickshank (1973), com uma escala logarítmica baseada nas frações em peso de grupos hidrofílico (w_h) e lipofílico (w_l) do tensoativo, como mostrado pela equação 2

$$BHL = 11,7 \cdot \log \frac{w_h}{w_l} + 7 \quad (02)$$

Becher (1984) sugeriu que o número de BHL fosse relacionado linearmente com a energia livre de micelização. Uma aproximação é relacionada com a equação de Davies e Rideal, onde as contribuições excedentes do grupo hidrofílico são obtidas como um meio geométrico. A contribuição do grupo lipofílico é computada de forma semelhante à equação de Davies e Rideal.

$$BHL = \left(\sum_i H_i^2 \right)^{1/2} - \sum_i L_i + 7 \quad (03)$$

O BHL é característico de cada tensoativo e determina a região de aplicação. A Tabela 1 mostra algumas aplicações dos tensoativos com base nos seus valores de BHL.

Tabela 1. Aplicação dos tensoativos de acordo com os valores de BHL.

Comportamento da Solubilidade do Tensoativo em Água	Número do BHL	Aplicação
	0	Solubilizante A/O, mas em
Sem Dispersibilidade	2	pequenas quantidades de água.
	4	
Pouca Dispersibilidade	6	Emulsificante A/O
Disperção Leitosa; instável.	8	
Dispersão Leitosa; estável.	10	Agente de Molhamento
Solução Translúcida à transparente	12	
	14	Detergente
Solução Transparente	16	Emulsificante
	18	O/A
		Solubilizante

2.2. Teoria da formação e quebra das emulsões

Quando dois líquidos imiscíveis entram em contato, quatro processos podem ocorrer. Para obter a dispersão de uma fase líquida em outra, geralmente é preciso incorporar energia ao sistema por meio de agitação. Às vezes, também se torna necessário o aquecimento, caso uma das fases apresente alta viscosidade.

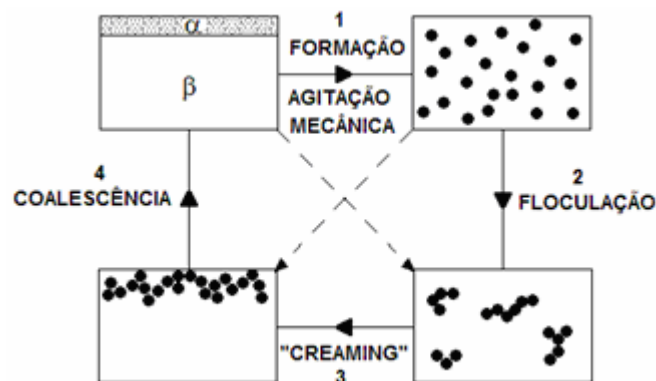


Figura 9. Mecanismos envolvidos na formação e quebra de emulsões.

A experiência diária indica que o processo de quebra de uma emulsão formada por simples agitação mecânica, sem uso de aditivos, é espontâneo e que a estabilidade de uma dispersão assim formada, será, no máximo, de alguns segundos. Isto se relaciona com o fato de que a associação das gotículas do sistema disperso para formar duas fases líquidas macroscópicas resulta em diminuição da energia livre do sistema. Conseqüentemente, esta associação deve ser termodinamicamente espontânea. Assim, para a formação de uma emulsão, são necessários outros componentes que impeçam o contato direto entre as gotas do líquido da fase dispersa, evitando a coalescência das mesmas e estabilizando a emulsão. Tais substâncias são geralmente tensoativos e denominam-se “emulsificantes”. Por sua vez, as substâncias adicionadas para desestabilizar e quebrar uma emulsão são denominadas “desemulsificantes”. A ação dos emulsificantes ou desemulsificantes se dá por meio de vários mecanismos que, vinculados a fenômenos físico-químicos que ocorrem na região interfacial, comumente agem de forma conjunta, estabilizando ou desestabilizando as emulsões (Holmberg, 2003).

2.3. Teoria da precipitação e deposição de asfaltenos

2.3.1. Introdução

Os asfaltenos presentes no óleo cru apresentam comportamento clássico de colóides, com tendência de formar aglomerados e modificar as propriedades interfaciais da solução. Sua solubilidade é afetada não somente pela composição do solvente, mas também por parâmetros como pressão e temperatura, produzindo fenômenos complexos que provocam sua agregação, floculação e deposição. Dependendo dessas condições a formação de depósitos de asfaltenos pode impedir a produção e o transporte do petróleo.

Em alguns casos os depósitos diminuem a permeabilidade das rochas reservatórios, limitando, assim, a produção de petróleo. Em outros casos, eles obstruem as tubulações e se acumulam no fundo dos tanques, exigindo manutenção periódica para manter o sistema funcionando. Por essas razões existe um grande interesse no melhor entendimento dessas frações do petróleo e no desenvolvimento de métodos para resolver os problemas causados pela deposição de asfaltenos (Watson, Rahoma, Mohamed, 2007).

2.3.2. Definição de asfaltenos

Os asfaltenos presentes no óleo cru são definidos como uma fração do óleo que é insolúvel em hidrocarbonetos de baixo peso molecular, os n-alcenos, e solúveis em tolueno, benzeno, xileno, clorofórmio e outros solventes clorados. Tipicamente, a definição de frações de asfaltenos do petróleo tem sido restrita para materiais insolúveis em n-pentano ou n-heptano, que são solúveis em tolueno e benzeno, com essas frações sendo identificadas como C5I ou C7I. A fração de óleo que é solúvel na presença desses alcanos são às vezes referidos como maltenos e frequentemente denominados como C5S ou C7S, respectivamente.

Os asfaltenos podem ser representados por uma série de espécies químicas, incluindo as frações pesadas de petróleo e moléculas polares do óleo cru, consistindo de uma mistura complexa de várias moléculas distintas em que suas propriedades e estruturas são relacionadas com as frações isoladas nos métodos de fracionamento utilizados para separar os asfaltenos do petróleo (Watson, Rahoma, Mohamed, 2007).

2.3.3. Comportamento coloidal dos asfaltenos no óleo cru

Devido as suas propriedades químicas, os asfaltenos mostram características polares e não polares associadas principalmente com o caráter aromático e alifático que a molécula apresenta. Deste modo, quando dissolvidas em solventes seletivos, os asfaltenos apresentam um comportamento anfifílico, semelhante ao que é observado por tensoativos normais (Sheu, 2002). De fato, o comportamento interfacial dos asfaltenos é crítico para a variedade dos fenômenos observados após a dissolução dos asfaltenos em solventes orgânicos no óleo cru. Esse fenômeno inclui atividade superficial e interfacial com uma conseqüente estabilização de emulsões e formação de agregados que provocam a deposição de sólidos.

Uma das primeiras definições sobre o comportamento coloidal dos asfaltenos, proposta por Pfeiffer and Saal em 1940, diz que os asfaltenos presentes no óleo cru são partículas compostas por um núcleo contendo moléculas com forte caráter aromático rodeadas de outras moléculas com menor aromaticidade em uma gradual transição entre a fase dispersa e óleo. As resinas são moléculas que adsorvem sobre essas partículas em um processo chamado de peptização. Esse modelo é representado na Figura 10.

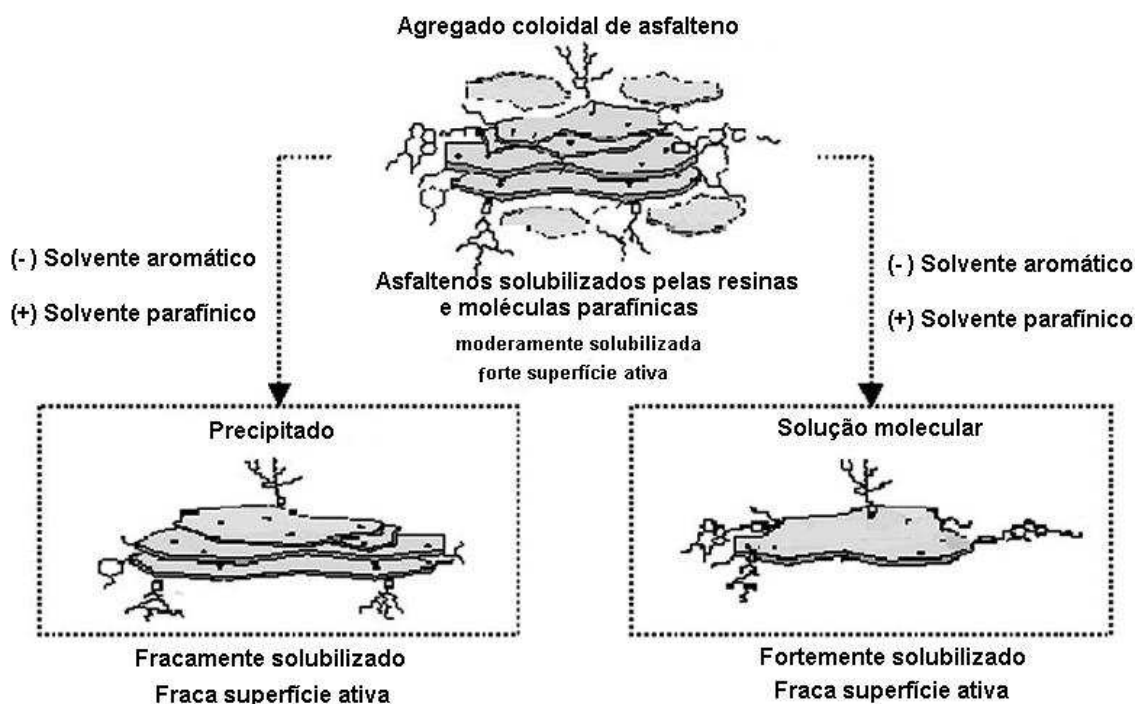


Figura 10. Representação do comportamento dos asfaltenos em solução e atividade superficial (Sullivan & Kilpatrick, 2002).

Mais tarde em 1960, Yen and coworkers utilizaram medidas de raios x de sólidos de asfaltenos e confirmaram sua tendência de formar agregados moleculares. A formação de agregados de asfaltenos tem sido verificada por uma grande variedade de técnicas experimentais, como medidas de tensão superficial, técnicas de espalhamentos de raios x a baixo ângulo, viscosimetria, dentre outras. Uma típica curva de tensão superficial para frações de asfaltenos diferentes é mostrada na Figura 11.

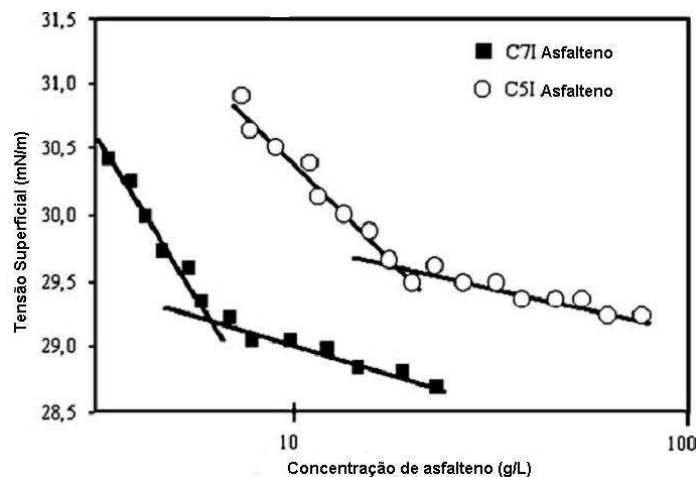


Figura 11. Medidas de tensão superficial em função da concentração, em tolueno, de diferentes frações de asfaltenos de petróleo brasileiro insolúveis em pentano e heptano.

Agregados de asfaltenos são às vezes chamados de micelas. Contudo, o uso desse termo implica dizer que os agregados exibem propriedades constantes (tamanho, forma, por exemplo), sob certas condições de concentração, temperatura e pressão. Esse não é o caso dos asfaltenos, cujos agregados são conhecidos por desenvolverem outros agregados (como esquematizado na Figura 12), através de uma variedade de técnicas.

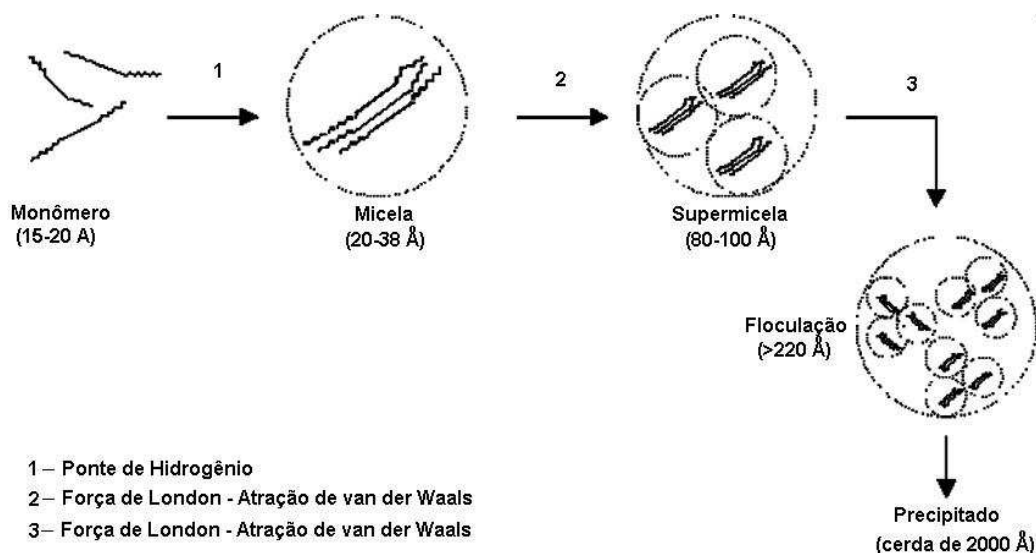


Figura 12. Esquema de um modelo de agregação de asfaltenos (Lino & Takanohashi, 1998).

2.4. Tensoativos preventores de formação de borras

2.4.1. Introdução

No petróleo cru, as frações de elevado peso molecular e de tipo altamente aromático e polar encontram-se dispersas (peptizadas) ou dissolvidas em um meio de peso molecular menor, formado pelos compostos denominados “maltenos”. Os asfaltenos e as resinas ou “fração polar do petróleo” desempenham um papel fundamental na manutenção da estabilidade do sistema coloidal que constitui o petróleo. Assim, quanto mais polares forem os asfaltenos, mais polar deve ser o meio para dissolvê-los, ou alternativamente, maior deve ser o número de compostos polares presentes para manter as moléculas de asfalteno solvatadas no meio líquido.

2.4.2. Separação de frações asfálticas

A precipitação de asfaltenos pode dar-se em qualquer operação, já que, devido a seu peso molecular e polaridade, estas moléculas tendem a precipitar e/ou se adsorver às interfaces.

Conforme já discutido, a adição de solventes parafínicos, como pentano e heptano, provoca a separação do material asfáltico, porém a adição de um solvente aromático permite prevenir esta precipitação. Na Figura 13 são mostrados, esquematicamente, os resultados obtidos por Vazquez e Mansoori (2000). O valor exato da quantidade total

de asfaltenos contido no óleo cru não pode ser medido por um processo de precipitação, já que não existe um procedimento que consiga precipitar completamente as frações pesadas do petróleo. Contudo, os asfaltenos que precipitam a partir da utilização de solventes parafínicos podem ser medidos. Então, através da utilização de um modelo de deposição de asfaltenos, é possível determinar a verdadeira concentração de asfaltenos no óleo cru (Kawanaka *et al.*, 1991).

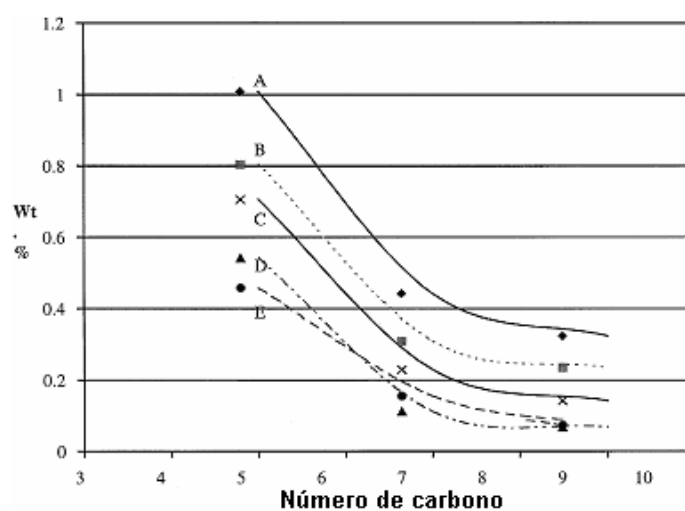


Figura 13. Precipitação de asfaltenos por pentano, heptano e nonano.

O procedimento experimental utilizado neste trabalho está baseado no IPI143/90. A quantidade de asfalto contida no óleo cru foi medida de acordo com esse método, utilizando como solvente o pentano, heptano e nonano. Os resultados estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2. Concentração de asfalto no óleo cru.

Solvente parafínico	% peso asfalto
n-Pentano	1,0833 +/- 0,0050
n-Heptano	0,5167 +/- 0,0059
n-Nonano	0,3982 +/- N/A

A Figura 13 mostra ainda a concentração de asfalto no óleo cru, obtida pela utilização de pentano, heptano e nonano na precipitação. Foram utilizados cinco tipos de óleo (A, B, C, D e E) e, foi possível observar que o pentano precipitou uma maior quantidade de asfalto.

Um mecanismo adicional que possibilita aos asfaltenos se separarem do sistema disperso é a sua tendência de se adsorverem às interfaces. Estudos experimentais permitem concluir que tanto asfaltenos como resinas se adsorvem à interface rocha-solução, sendo que a adsorção dos asfaltenos é muito maior que a das resinas. Nas Figuras 14 e 15, são apresentados os resultados obtidos por Marczewski e Szymula, (2002) para a adsorção de asfaltenos e resinas provenientes de petróleo do campo de Swidnik (Polônia) sobre quartzo e calcita, respectivamente. Resultados similares foram obtidos para feldspato, um aluminossilicato comum em formações do tipo arenitos. Vale ressaltar que, embora asfaltenos e resinas se encontrem dissolvidos em tolueno, considerado um bom solvente, a adsorção ainda acontece. Resultados similares aos descritos na Figura 14 e 15 têm sido publicados para argilas como esmectita e illita, indicando que a adsorção deve ocorrer sobre todas as espécies minerais da formação (Marczewski & Szymula, 2002).

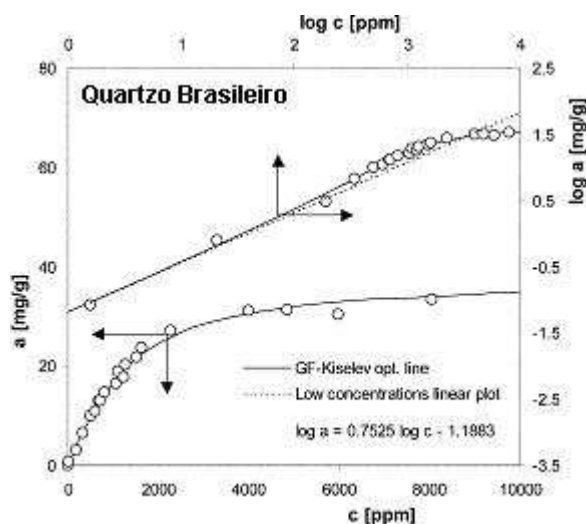


Figura 14. Isotherma de adsorção de asfaltenos sobre quartzo brasileiro (círculos brancos) comparados com a isoterma GF-K (linha sólida), em coordenadas a x c e log-log. A linha pontilhada corresponde à isoterma de Freundlich ajustada para os pontos experimentais, em baixas concentrações (Marczewski & Szymula, 2002).

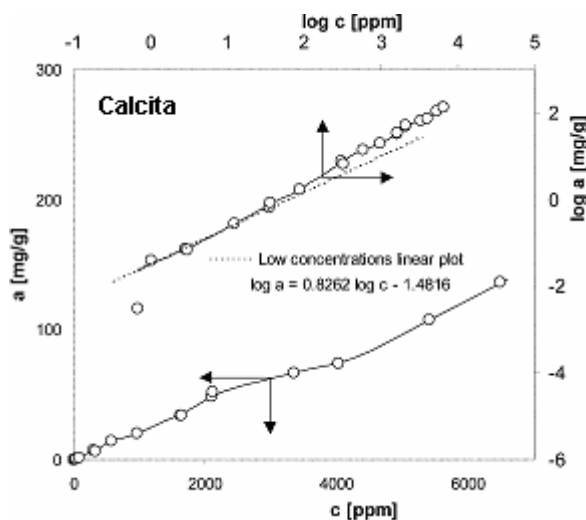


Figura 15. Isotherma de adsorção de asfaltenos sobre calcita (com círculos brancos e linhas sólidas) em coordenadas $a \times c$ e log-log. A linha pontilhada corresponde à isoterma de Freundlich ajustada para os pontos experimentais, em baixas concentrações (Marczewski & Szymula, 2002).

2.4.3. Estabilização das frações polares mediante tensoativos

Alguns compostos tensoativos, em que o grupo polar possui a capacidade de interagir com os grupos polares dos asfaltenos e seu grupo não-polar é capaz de manter a molécula dissolvida em um solvente não-polar, apresentam boas propriedades peptizantes para os asfaltenos. Este tipo de tensoativo tem a designação de “agentes antiborra”. Tais produtos são capazes de estabilizar as frações polares do petróleo e melhorar o efeito dispersante dos maltenos. Diferenciam-se dos solventes aromáticos por serem efetivos em baixas concentrações.

Supondo-se que, para manter uma partícula de asfalto dispersa, é necessário determinado número de moléculas de tensoativo, pode-se representar esquematicamente a situação física da peptização dos asfaltenos como no diagrama da Figura 16. A presença de tensoativos preventores de borra deve melhorar a solubilidade dos asfaltenos. Os resultados apresentados nas Figuras 17 e 18 confirmam esta hipótese, uma vez que se observa uma redução considerável da adsorção sobre quartzo quando compostos do tipo nonil-fenol etoxilado são adicionados a soluções de resinas ou asfaltenos. A queda da adsorção é fortemente dependente do grau de etoxilação do grupo polar do tensoativo: o Renex 1000, que apresenta 100 grupos oxietilênicos, é bem mais eficiente que o Renex 40, que tem somente quatro grupos. Quando a polaridade do solvente é reduzida pela presença de frações parafínicas, a adsorção dos asfaltenos é

muito maior, e a solubilidade dos tensoativos é reduzida; por esta razão, moléculas que contêm de quatro a oito grupos oxietilênicos são as mais utilizadas como agentes antiborra.

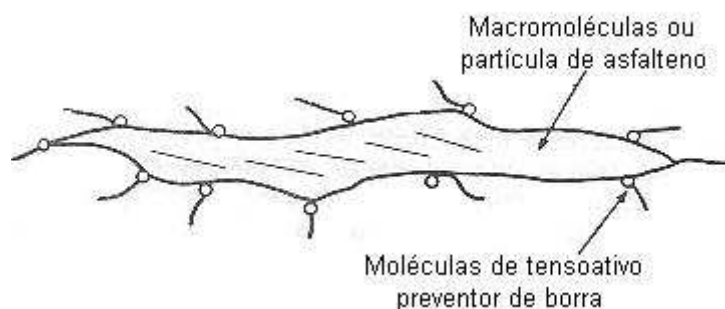


Figura 16. Representação esquemática de uma partícula de asfalto peptizada por tensoativos preventores de borra.

Dependendo de suas características, o tensoativo preventor de borra pode permitir a dissolução (ou peptização) dos asfaltos em solventes parafínicos por um mecanismo semelhante ao esquematizado na Figura 16.

2.5. Aspectos gerais sobre o processo de adsorção

2.5.1. Definição

A adsorção é uma operação de transferência de massa, onde moléculas de uma fase fluida (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície, geralmente sólida, sem passar por uma reação química. Esta é uma propriedade fundamental da matéria, tendo sua origem nas forças atrativas entre as moléculas (Cavalcante Jr., 1998; Latourrette & Pombeiro, 1991; Ruthven, 1984, 1991; Gomide, 1988).

De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), a adsorção pode ser definida como o enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial, podendo ocorrer tanto a fisissorção quanto a quimissorção (Airoldi & Farias, 2000).

Denomina-se adsorvente a substância em cuja superfície se produz o fenômeno da adsorção; adsortivo, o fluido em contato com o adsorvente; e adsorbato as espécies químicas retidas pelo adsorvente.

2.5.2. Adsorção física e adsorção química

As moléculas e átomos podem se ligar de duas maneiras a uma superfície sólida. Na adsorção física (também chamada fisissorção) há uma interação de Van der Waals (interação de dispersão, ou interação dipolo-dipolo, por exemplo) entre o adsorvato e o adsorvente. As interações de Van der Waals são de longo alcance mais fracas, e a energia libertada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação. Esta energia pode ser absorvida como vibrações da rede do adsorvente e dissipada como movimento térmico. Uma molécula que se desloque sobre a superfície perde gradualmente energia e termina por ser adsorvida; este processo é a acomodação. A entalpia da adsorção física pode ser medida pela determinação da elevação da temperatura de amostra cuja capacidade calorífica seja conhecida. Valores típicos estão na faixa de 20 kJ/mol.

Na adsorção química (também chamada de quimissorção) as moléculas (ou átomos) unem-se a superfície do adsorvente por ligações químicas (usualmente covalentes) e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato. A entalpia da adsorção química é muito maior do que a adsorção física, e os valores representativos estão na faixa de 200 kJ/mol. A distância entre a superfície do adsorvente e o átomo mais próximo do adsorvato é menor na adsorção química do que a mesma distância na adsorção física. Uma molécula quimicamente adsorvida pode ser decomposta em virtude de forças de valência dos átomos da superfície e é a existência de fragmentos moleculares adsorvidos que responde, em parte, pelo efeito catalítico das superfícies sólidas.

2.5.3. Fatores que afetam o processo de adsorção

Vários fatores podem afetar a extensão na qual um dado composto irá adsorver sobre uma superfície porosa. A seguir será feito um breve resumo de alguns destes fatores.

2.5.3.1. Temperatura

Normalmente com a elevação da temperatura há uma redução na adsorção, o que se deve, em parte, ao fato de as moléculas adsorvidas terem maiores energias vibracionais, podendo, conseqüentemente, ser desorvidas da superfície. Contudo, deve-se considerar que alguns sistemas podem ter esta capacidade elevada (Cooney, 1999).

Gupta (1998) estudou o processo de adsorção do Cu^{+2} e Ni^{+2} em escória de alto-forno ativada e observou que a capacidade do adsorvente aumentava com a temperatura. Ele atribuiu este fato às mudanças no tamanho do poro do adsorvente e ao aumento do número de sítios de adsorção devido à quebra de algumas ligações internas próximas à superfície da partícula. Outro fator que deve ser considerado é que há uma elevação na difusão intrapartícula dos metais, por ser a difusão um processo endotérmico, contribuindo para o aumento da capacidade de adsorção.

2.5.3.2. Natureza do solvente

Tendo em vista que a principal função do solvente, ou adsorvente, é criar uma interface líquido-sólido importante, a influência desse componente tem um efeito bastante relevante, não podendo o mesmo competir com a superfície do sólido em atrair o soluto. Temos, como exemplo, que a adsorção de um soluto orgânico presente em um solvente orgânico é muito menor que quando o mesmo está presente em solução aquosa (Cooney, 1999).

A taxa de adsorção é determinada principalmente pela tensão interfacial sólido-líquido e, sendo esta uma medida difícil de ser obtida, normalmente faz-se uma aproximação deste valor à tensão superficial do líquido com o ar.

2.5.3.3. Velocidade de adsorção

Embora a adsorção física de gases ou vapores sobre adsorventes sólidos seja extremamente rápida, a adsorção em fase líquida ocorre de maneira bem mais lenta. A viscosidade da solução é um fator ativo sobre a velocidade de adsorção, sendo possível que, diminuindo a viscosidade por aquecimento, haja um aumento na velocidade. Esta é uma das razões pelas quais a descoloração de soluções viscosas (óleos, xaropes, etc) por adsorventes sólidos são efetuadas a temperaturas elevadas (Robert, 1989).

2.5.3.4. Natureza do adsorvente

Tendo em vista que a substância a ser adsorvida deve mover-se dentro de um solvente com certa viscosidade, o adsorvente a ser utilizado em fase líquida tem, em geral, características diferentes daqueles que são utilizados em fase gasosa.

Nos adsorventes empregados em fase gasosa, uma elevada capacidade de adsorção está ligada a uma superfície interna bastante desenvolvida e, o diâmetro dos

capilares que produzem esta área, deve ter abertura suficiente para permitir a penetração das moléculas de adsorbato.

Quando os adsorventes trabalham em meio líquido, sofrem ação inicialmente na superfície externa. Quanto à superfície interna, esta deve ser acessível através de poros ou capilares com diâmetros superiores aos necessários para uma adsorção rápida de gás. A difusão do adsorbato em direção à superfície interna se opera lentamente no solvente e deve ser ainda mais lenta dentro de capilares menores (Robert, 1989).

2.5.3.5. Estrutura do poro

A estrutura do poro é importante devido ao seu diâmetro, que pode agir como agente controlador no processo de adsorção, permitindo que partículas de diâmetros menores penetrem no interior do sólido, excluindo aquelas com diâmetro superior.

2.5.3.6. Área superficial do adsorvente

Normalmente imagina-se que a quantidade de adsorbato que pode ser adsorvida é diretamente proporcional à área superficial interna, o que nem sempre é verdadeiro. Deve-se ter em mente que a medida da área superficial é normalmente obtida através da quantidade de N₂, que é uma molécula pequena, que pode ser adsorvida a -196 °C (ponto de ebulição do N₂). Quando o processo visa à adsorção de uma molécula maior, grande parte desta área superficial interna torna-se inacessível.

A superfície de alguns adsorventes e, portanto, suas capacidades adsorptivas, podem ser alteradas se algumas espécies são adsorvidas ou alguns tratamentos são efetuados visando modificar drasticamente suas propriedades e carga superficial (Cooney, 1999).

2.5.3.7. Tipos de Adsorventes

Para alcançar uma significativa capacidade de adsorção, um adsorvente deve ter uma alta área específica, o que implica em uma estrutura altamente porosa, com predominância de microporos. Tais microporos podem ser produzidos de várias formas.

Segundo Guerasimov *et al.* (1977), a eficiência de extração do adsorvente depende do desenvolvimento da sua superfície. A superfície que corresponde a 1 g de adsorvente é denominada “superfície específica”, sendo esta grandeza normalmente

medida em m^2/g . Os adsorventes ativos, ou seja, os que têm capacidade de adsorção elevada por modificações na superfície, possuem superfície específica bastante elevada

Muitos sólidos possuem habilidade de adsorver espécies de gases e líquidos. Contudo, somente poucos possuem seletividade e capacidade suficientes para torná-los candidatos à adsorventes comerciais. De considerável importância são uma grande área superficial específica (área por unidade de volume), a qual é atingida por técnicas de produção de adsorventes que resultam em sólidos com uma estrutura microporosa (Seader & Henley, 1998).

As propriedades adsorptivas dependem da natureza da superfície sólida e do tamanho e distribuição do poro. Pela definição da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), o microporo tem menos de 20 \AA ($2,0 \text{ nm}$), um mesoporo tem de 20 a 500 \AA e um macroporo é maior que 500 \AA (50 nm). Adsorventes típicos comerciais podem ser adquiridos em forma de grânulos, esféricos, pellets cilíndricos, flocos e/ou pós, de tamanho variando de $50 \mu\text{m}$ a $1,2 \text{ cm}$, com áreas superficiais específicas de 300 a $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ (Seader e Henley, 1998).

Esta divisão é um pouco arbitrária levando-se em consideração que o tamanho do poro é relativo ao tamanho da molécula de sorbato a ser adsorvida.

Nos microporos (poros que são ligeiramente maiores do que a molécula de adsorbato) a molécula nunca escapa do campo de forças da superfície sólida, mesmo quando está no centro do poro; desta forma considera-se que todas as moléculas encontram-se na fase adsorvida.

Os mesoporos contribuem para a capacidade adsorptiva, porém seu principal papel é como canais para fornecer acesso aos microporos menores. A difusão nos mesoporos pode ocorrer por muitos mecanismos diferentes.

Os macroporos pouco contribuem para a capacidade adsorptiva. Seu principal papel é facilitar o transporte das substâncias ao longo dos adsorventes até o sítio propriamente dito. Seu papel é análogo ao de “auto-estradas”, permitindo que as moléculas de adsorbato se difundam mais longe dentro da partícula, com um mínimo de resistência difusional (Ruthven, 1991).

Nos adsorventes cristalinos (zeólitas e análogos de zeólitas) as dimensões dos microporos são determinadas pela estrutura da rede cristalina, não havendo distribuição no tamanho do microporo. Embora estruturalmente bem diferentes dos adsorventes cristalinos as peneiras moleculares de carbono também têm uma estreita distribuição do tamanho do poro.

2.5.3.8. Superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas

A água é uma molécula pequena e altamente polar sendo, como resultado da contribuição das forças eletrostáticas, fortemente adsorvida sobre uma superfície polar. Adsorventes polares tais como muitas zeólitas, sílica gel ou alumina ativada adsorvem água mais vigorosamente do que espécies orgânicas e, como resultado, tais adsorventes são denominados hidrofílicos. Por outro lado, sobre uma superfície não polar, onde não há interação eletrostática, a água é fracamente retida e facilmente deslocada por compostos orgânicos. Tais adsorventes, que são a única escolha prática para adsorção de orgânicos de soluções aquosas, são denominados hidrofóbicos (Ruthven, 1991).

2.5.4. Métodos experimentais

A isoterma de adsorção não tem nenhuma definição termodinâmica intrínseca. Isso significa que a mesma só depende das condições experimentais em que são obtidas. Desta forma, o método de medida exerce forte influência sobre os resultados e uma descrição cuidadosa dos dados obtidos sempre deve ser feita. Dependendo dos dados que se deseja obter, podem ser realizados ensaios em leito fixo ou em batelada, conforme descrição a seguir.

2.5.4.1. Razão sólido/solução

Em muitos casos, a taxa de sólido versus o volume de solução teoricamente não deveria influenciar na proporção de soluto adsorvido. Muitas vezes esse parâmetro não exerce influência na forma da isoterma, se a solução remanescente for da mesma ordem de magnitude. Contudo, numerosos autores observaram uma significativa dependência não linear da taxa sólido/solução sobre a quantidade de soluto adsorvido (Aston & Duursma, 1973; Di Toro *et al.*, 1985; Porro, Newman & Dunnivant, 2000). Apesar de poucos estudos contraditórios (Koss & Kim, 1990), a quantidade de soluto adsorvido diminui com a concentração de sólido. Esse fenômeno é chamado de efeito sólido. As principais razões propostas são (i) o volume ocupado das partículas suspensas (Celorie *et al.*, 1989) e (ii) sua agregação (Voice, Rice & Weber, 1983; Di Toro *et al.*, 1986), o que impediria uma boa adsorção do soluto. A escolha da melhor forma para se realizar os experimentos é aquela em que a taxa sólido/solução representa as condições naturais. No caso de água com partículas suspensas, a concentração do sólido é frequentemente duas vezes mais baixa no método em batelada. Por outro lado, a taxa solução/sólido de

argilas e outros materiais geológicos é também alta para ser usada em batelada por exemplo; considerando a taxa de aquíferos perto de 3:1, os materiais argilosos apresentam uma taxa solução/sólido mais elevada, em torno de 10:1. No entanto, tal patamar, pode ser alcançado em experimentos em coluna. Para experimentos em batelada com esse tipo de material, a faixa deverá estar compreendida entre 1 g de sólido para 2 mL de solução e 1 g de sólido para 4 mL de solução (Porro, Newman & Dunnivant; 2000). Entretanto, para compostos que se adsorvem fortemente, a taxa ideal de solução/sólido é às vezes também alta para detectar soluto remanescente na solução sobrenadante. De fato, a escolha da taxa sólido/solução mais adequada consiste em um valor intermediário entre as condições experimentais e as condições representativas.

2.5.4.2. Ensaio em batelada

Quando uma quantidade de adsorvente é colocada em contato com um fluido contendo o adsorbato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja atingido. Nos ensaios em batelada (Figura 17) uma determinada quantidade de adsorvente (W) é misturada com um certo volume (V) de uma solução de soluto com uma concentração inicial (C_i).

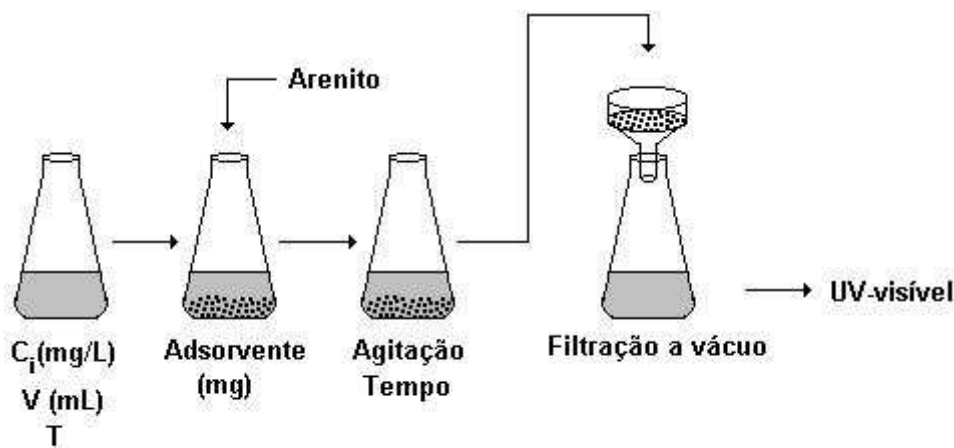


Figura 17. Ensaio em batelada.

A mistura adsorvente-solução é agitada e, após certo tempo de contato, à uma dada temperatura, o equilíbrio é estabelecido. Diz-se que o equilíbrio é estabelecido quando a quantidade de adsorbato retida sobre o adsorvente está em equilíbrio com o restante livre na solução. A concentração final de soluto na solução é C_e e a massa de

soluto adsorvida sobre a superfície do adsorvente por unidade de massa de adsorvente é q (Cooney, 1999), denotando a “capacidade de adsorção”, normalmente em mg/g.

Um balanço de massa mostra que a quantidade de soluto adsorvida sobre o sólido deve ser igual à quantidade de soluto removida da solução ou, em termos matemáticos (equação 04).

$$q = \frac{V (C_i - C_e)}{W} \quad (04)$$

Se vários experimentos são realizados, variando a concentração da solução ou a massa de adsorvente, a uma temperatura constante, um gráfico da carga de soluto sobre o adsorvente (q) versus a concentração (C_e) ou pressão parcial (p/p_0) no fluido pode ser obtido. Esta representação gráfica é denominada isoterma de adsorção (Figura 18).

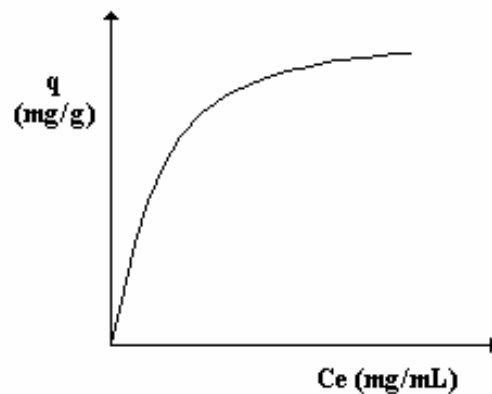


Figura 18. Isotherma de adsorção.

2.6. Classificação e modelagem das isotermas

2.6.1. Os quatro tipos principais de isotermas

Giles, Smith & Huitson (1974) propuseram uma modelagem geral para isotermas de adsorção, em que quatro casos particulares são utilizados como as quatro principais formas de isotermas comumente observadas (Figura 19).

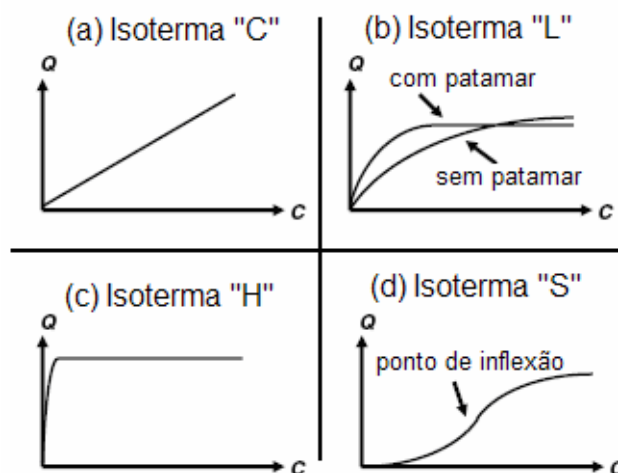


Figura 19. Os quatro tipos principais de isoterma.

2.6.1.1. A isoterma “C”

A curva é a linha do zero na origem (Figura 19a). É observado que a taxa entre a concentração de composto remanescente na solução e adsorvido sobre o sólido é a mesma em qualquer concentração. Essa taxa é geralmente chamada de “coeficiente de distribuição” ou “coeficiente de partição”, K_d ou K_p ($L\ kg^{-1}$). A isoterma “C” é frequentemente utilizada como uma aproximação fácil de usar (para uma estreita faixa de concentração ou concentrações muito baixas, como observado para traços de poluentes) em lugar de uma descrição precisa. No entanto, a simplicidade dessa isoterma não deve justificar seu uso sem verificação, caso contrário ela poderia conduzir a conclusões errôneas. Por exemplo, se o sólido tem um limite de quantidade de locais de adsorção, a isoterma poderia ser não-linear devido à possível saturação do patamar.

2.6.1.2. A isoterma “L”

A taxa entre a concentração de compostos remanescentes na solução e adsorvido sobre o sólido diminui quando a concentração de soluto aumenta, provendo a curva côncava (Figura 19b). Ela sugere a saturação progressiva do sólido e forma geralmente dois subgrupos: (i) a curva alcança uma “strict asymptotic plateau” (o sólido tem um limite de capacidade de adsorção), e (ii) a curva não alcança nenhum “plateau” (o sólido não tem mostrado claramente um limite de capacidade de adsorção). Mas, é difícil saber se a isoterma pertence ao primeiro ou ao segundo subgrupo.

2.6.1.3. Isoterma “H”

Esse é somente um caso particular da isoterma “L” onde a inclinação inicial é muita alta (Figura 19c) porque os compostos exibem às vezes uma alta afinidade com o sólido.

2.6.1.4. Isoterma “S”

A curva é sigmoideal e, portanto, tem um ponto de inflexão (Figura 19d). Esse tipo de isoterma é sempre resultado de no mínimo dois mecanismos opostos. Compostos orgânicos não polares são um caso típico: eles têm baixa afinidade com argilas. Mas assim que a superfície de argila é coberta por esses compostos, outras moléculas orgânicas podem ser adsorvidas mais facilmente. (Karimi-Lotfabad, Pickard & Gray, 1996; Pignatello, 2000). Esse fenômeno é chamado de “adsorção cooperativa” (Hinz, 2001) e é também observado para tensoativos (Groisman *et al.*, 2004). A presença de ligações solúveis pode também prover a isoterma sigmoideal para espécies metálicas. Em baixas concentrações de metal, a adsorção é limitada pela presença do ligante. O ligante deve ser saturado para que a adsorção ocorra normalmente (Sposito, 1984). O ponto de inflexão ilustra a concentração em que a adsorção supera a complexação.

2.6.1.5. Modelo BET (Brunauer, Emmett & Teller)

Se a monocamada da adsorção inicial puder operar como substrato para adsorção de outras camadas (por exemplo, adsorção física), é de se esperar que em lugar de a isoterma exibir saturação a uma pressão elevada, a quantidade de adsorvente aumente indefinidamente. A isoterma mais comumente adotada para descrever a adsorção em multicamadas é a deduzida por Stephen Brunauer, Paul Emmett & Edward Teller, conhecida como a isoterma BET.

O modelo BET é baseado nas seguintes suposições:

- 1- Cada molécula na primeira camada adsorvida é considerada como fornecedora de um “sítio” para a segunda e subseqüentes camadas;
- 2- As moléculas na segunda e subseqüentes camadas, que estão em contato com outras moléculas de sorbato, comportam-se essencialmente como líquido saturado;
- 3- A entalpia da primeira camada é a entalpia de adsorção;

- 4- A entalpia das camadas subsequentes é considerada igual à própria entalpia de vaporização.

A isoterma de equilíbrio BET, é representada pela equação 05.

$$\frac{q}{q_m} = \frac{V}{V_{mon}} = \frac{c z}{(1-z) \cdot [1 - (1-c) \cdot z]} \quad \text{com} \quad z = \frac{p}{p_0} \quad (05)$$

Onde: V é o volume adsorvido a uma pressão p , q_m representa a cobertura da primeira camada, p_0 é a pressão de saturação do sorbato na temperatura do sistema, V_{mon} é o volume correspondente à cobertura monocamada e “ c ” é uma constante que é grande quando a entalpia de dessorção para uma monocamada é grande comparada com a entalpia de vaporização do adsorbato líquido.

A isoterma de BET eleva-se, indefinidamente, com o aumento de pressão porque não há limite à quantidade de material que pode ser condensado na adsorção em multicamadas.

A equação de BET na forma linearizada é dada pela equação 06.

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{c V_{mon}} + \frac{(c-1)z}{c V_{mon}} \quad (06)$$

Se for traçada uma curva de $\frac{z}{(1-z)V}$ versus z obtemos uma linha reta onde a declividade é $\frac{(c-1)}{c V_{mon}}$ e o ponto de interseção com o eixo das ordenadas fornece $\frac{1}{c \cdot V_{mon}}$. Conhecendo o valor de V_{mon} a superfície do sólido pode ser calculada através da equação 07.

$$S = \frac{V_{mon} \cdot a \cdot N}{M} \quad (07)$$

Onde: a é a área de uma molécula adsorvida, N é o número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23}$) e M é o volume molar.

2.7. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo

O espalhamento de raio X a baixo ângulo é um processo de espalhamento elástico que ocorre quando o feixe de raio X atravessa a amostra e interage com os elétrons do

material. A radiação reemitida pelos elétrons de cada átomo é espalhada isotropicamente e as ondas espalhadas interferem umas com as outras se cancelando totalmente em algumas direções. A curva de espalhamento em função do ângulo tem um máximo em zero, onde todas as ondas estão exatamente em fase, e é afetada suavemente à medida que o ângulo aumenta como mostra a Figura 20.

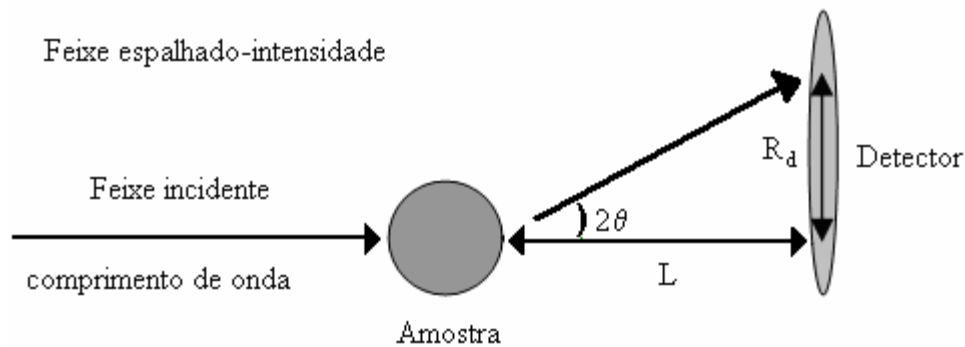


Figura 20. Relações geométricas em um experimento SAXS

Na configuração do instrumento e no processamento dos dados experimentais, o conceito de vetor de espalhamento ou transferência de momento, denotado por Q , é frequentemente usado no lugar do ângulo de espalhamento, e é definido pela equação 08.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (08)$$

Dessa forma, resultados experimentais podem ser, convenientemente, apresentados como pares de dados que relacionam a intensidade da radiação espalhada, $I(q)$, contra o vetor de espalhamento, q .

Supondo que os centros espalhados estão no vácuo, a amplitude de espalhamento é proporcional ao número de moles de elétrons por unidade de volume, que é a densidade eletrônica. Se os centros espalhados estão imersos em outro meio, apenas a diferença de densidade eletrônica será relevante no espalhamento dos raios. Nesse caso, os centros espalhadores são vistos como inhomogeneidades, ou seja, flutuações na densidade eletrônica da amostra.

A técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo fornece informações estruturais sobre inhomogeneidades de densidade eletrônica com dimensões características de dez a algumas centenas de Angstrom. Exemplos de tais inhomogeneidades são poros de um sólido, nanocristais de uma matriz amorfa, micelas e vesículas em solução.

Para partículas em suspensão em um solvente, o espalhamento surge do contraste de densidade eletrônica entre a partícula e o solvente. Esse contraste pode ser muito fraco para alguns sistemas como, por exemplo, as soluções aquosas de macromoléculas biológicas, sendo essa essencialmente composta de átomos leves, tais como H, C, N, O e P. A utilização da radiação síncrotron para os experimentos de espalhamento de raios-X a baixo ângulo torna possível registrar esses casos de contraste fraco com maior eficiência devido ao alto fluxo do feixe que incide sobre a amostra.

2.7.1. Ajuste das curvas de SAXS

No ajuste das curvas de SAXS, é importante considerar os tipos de interações existentes entre as partículas de determinado sistema disperso. Isto é feito através dos conceitos de parâmetros de forma ($P(Q)$) e estrutura ($S(Q)$). A influência desses parâmetros pode ser bem compreendida a partir de perfis típicos de espalhamento ilustrados na Figura 23, para os casos padrões de forças de repulsão e atração entre esferas homogêneas interativas.

A Figura 21 mostra como os parâmetros $P(Q)$ e $S(Q)$ podem ser combinados para fornecer a intensidade global de espalhamento, $I(Q)$. Diversos autores (Cosgrove *et al*, 1999; Cotton, 1991; Eastoe, 1995; King, 1999) apresentam descrições mais completas sobre os fatores de forma e estrutura em seus trabalhos.

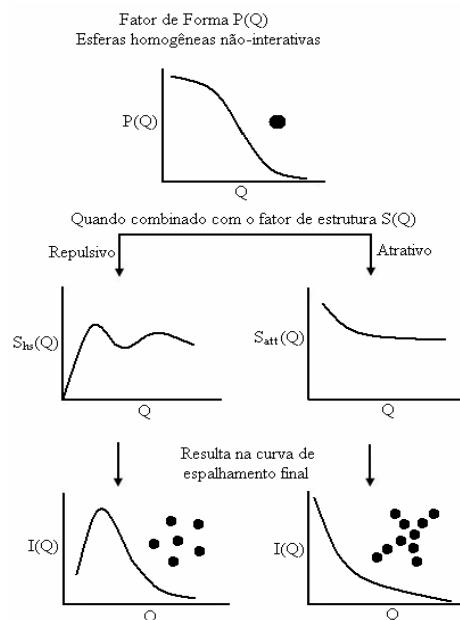


Figura 21. Representação esquemática dos fatores de forma, $P(Q)$, e estrutura, $S(Q)$, para esferas homogêneas com interações repulsivas [$S_{hs}(Q)$] e atrativas [$S_{att}(Q)$], e a intensidade de espalhamento resultante, $I(Q)$.

2.7.2. Técnicas de espalhamento

O fator de contraste é o único elemento que distingue as técnicas de espalhamento de luz, nêutrons e raios X. No espalhamento de luz a interação da radiação com a matéria se dá pela interação do campo elétrico da luz com as cargas presentes nos átomos e moléculas. O campo elétrico oscilante deforma a nuvem eletrônica dos átomos que oscila na mesma frequência da radiação. Os átomos podem, portanto, ser vistos como dipolos elétricos oscilantes que atuam como fontes de radiação de mesma frequência da radiação incidente. No caso da luz, o fator de contraste relaciona-se com a constante dielétrica dos meios ou ainda com os seus índices de refração (Dhont, 1996).

Quando a radiação incidente consiste em raios X, a interação com a matéria segue o mesmo princípio que no caso da luz. Porém a energia dos fótons de raios X é maior que a energia de ionização dos átomos de modo que todos os elétrons passam a se comportar como se estivessem livres e todos eles são envolvidos no processo de espalhamento. A capacidade do material de espalhar raios X é dada pela densidade eletrônica, definida como o número total de elétrons dos átomos dividido pelo volume ocupado pelos mesmos.

Nêutrons são usados em técnicas de espalhamento devido ao caráter dual onda-partícula: eles difratam como ondas, e são detectados em um ponto do espaço como partículas. As equações de espalhamento para nêutrons são desenvolvidas usando a mecânica quântica. Os nêutrons interagem com os núcleos dos átomos e a energia que descreve a interação é chamada de pseudopotencial de Fermi (Higgins & Benoit, 1994) que, por ser importante em distâncias muito pequenas (10–14 m), é tratada como uma função δ (equação 09).

$$V(r) = -\frac{2\pi\hbar}{m} l\delta(r) \quad (09)$$

Na equação, h é a constante de Planck, m a massa do nêutron e l o comprimento de espalhamento, no qual seu valor pode ser positivo ou negativo. Para espalhamento de nêutrons a amplitude de espalhamento é dada pela densidade de espalhamento calculada pela soma dos comprimentos de espalhamento de cada núcleo da molécula dividido pelo volume total. O valor de l é específico para cada isótopo de cada átomo.

Capítulo III

ESTADO DA ARTE

3. Estado da Arte

3.1. Prevenção de Formação das Borrás

Uma vez formadas, as borras asfálticas são de difícil remoção, razão pela qual se deve prevenir sua formação. Destacam-se a seguir os métodos preventivos mais eficientes.

3.1.1. Utilização de solventes aromáticos como colchões espaçadores

O uso de colchões à base de tolueno, xileno, etc., além de evitar o contato do petróleo com a solução ácida, promove a dissolução dos asfaltenos, afina o petróleo, reduz a possibilidade de formação das emulsões e, ainda, permite melhor exposição da rocha-reservatório à ação do ácido, por remoção do filme de óleo remanescente. Nesse método, deve ser considerada a possibilidade de o ácido ultrapassar o colchão, entrando em contato direto com o óleo da formação, o que ocasiona a precipitação do material asfáltico. Este problema pode ser minimizado injetando-se, em paralelo ao ácido, o solvente aromático, na proporção de 10 a 30% em volume (Franco *et al.*, 1987).

3.1.2. Uso de emulsões de ácido e solventes aromáticos

Outra possibilidade é usar emulsões de solventes aromáticos, como xileno, tolueno, etc., em ácido. Neste caso, embora aconteça o contato direto entre o petróleo e o ácido, a precipitação da borra é prevenida pela presença das gotas de solventes dispersas no ácido, que não permitem a progressão das reações de precipitação. Sistemas deste tipo são fornecidos pelas companhias de serviço, a exemplo dos denominados “*Dowell acid dispersion*” (DAD) e “*Paragon acid dispersion*” (PAD) (manuais Dowell e Halliburton) (Franco *et al.*, 1987).

Emulsões que contêm ácido como fase dispersa em solventes aromáticos podem também ser usadas, registrando-se na literatura trabalhos que preconizam seu uso. Neste tipo de sistema, o solvente aromático é o primeiro a entrar em contato com o óleo da formação, prevenindo assim a precipitação dos materiais asfálticos quando do contato da fase dispersa (ácido) com o petróleo. Uma provável desvantagem deste método é a presença de um agente emulsificante para a estabilização da emulsão do tipo água em óleo, que poderia vir a formar emulsões indesejáveis no reservatório. Além disso, estando o solvente aromático na fase externa, devem ser tomadas precauções especiais durante o preparo e bombeio, devido à inflamabilidade destes produtos.

Com o objetivo de reduzir custos, 30 a 50% em volume de hidrocarbonetos leves (como querosene, óleo diesel ou gasolina) podem ser adicionados aos solventes aromáticos. Nestes casos, devem-se tomar cuidados especiais com a segurança operacional (Franco, *et al.*, 1987).

3.1.3. Uso de aditivos químicos

Os aditivos preventores de formação de borras normalmente utilizados na indústria do petróleo são produtos compostos à base de alquil-fenóis, ácidos graxos, certos agentes tensoativos solúveis em hidrocarbonetos e tensoativos não-iônicos, como alquil-fenóis etoxilados. Estes compostos agem como estabilizadores ou dispersantes do material coloidal presente no óleo, fornecendo ao sistema uma estabilidade adicional que impede a formação de borra. Diversas companhias dispõem de produtos com esta finalidade, porém nenhum deles é capaz de solucionar o problema para qualquer tipo de óleo. Por isso, a escolha deve basear-se nos resultados obtidos em testes de laboratório com amostras do óleo em questão (Franco, *et al.*, 1987).

Dos métodos mencionados anteriormente, a princípio os aditivos dispersantes são os mais efetivos, de acordo com várias publicações da literatura especializada. Porém, o uso de solventes aromáticos em conjunto com aditivos químicos parece ser a solução mais adequada. No entanto, os fenômenos que acompanham a formação de borras asfálticas e os mecanismos que poderiam inibir sua formação são os tópicos que menos atenção têm recebido, e a literatura sobre o assunto é muito limitada. Acredita-se que estudos mais aprofundados são necessários, especialmente quando se pretende desenvolver tecnologia para a exploração de jazidas que contenham petróleos pesados ou semipesados, como as de Xaréu (CE), Carmópolis (SE) ou até mesmo petróleos leves, em que, provavelmente, ocorrerão problemas decorrentes da formação de borras asfálticas.

3.2. Adsorção de asfaltenos sobre a superfície de minerais

A adsorção de asfaltenos sobre minerais de rochas vem sendo estudada. Asfaltenos são importantes componentes do óleo cru, que atuam como tensoativos naturais estabilizando as emulsões água/óleo. Devido a sua estrutura química, os asfaltenos são capazes de se associar, formando micelas e criando uma camada na interface. Os asfaltenos podem ser adsorvidos sobre a superfície de rochas que

funcionam como reservatórios a partir de solventes orgânicos em óleo cru. Quando se comportam como uma mistura coloidal, podem também adsorver íons de eletrólitos contidos em soluções aquosas. Em 2002, Marczewski & Szymula estudaram o fenômeno de adsorção das moléculas de asfaltenos. Com o intuito de simular condições naturais, eles utilizaram asfaltenos de locais de perfuração, tolueno como solvente e vários tipos de óxidos e componentes de rochas carbonáticas ou minerais como adsorvente. Seus estudos incluíram o quartzo brasileiro, a dolomita, calcita e caolin, bem como óxidos puros: Fe_2O_3 e TiO_2 . As formas típicas de isotermas de adsorção de asfaltenos foram obtidas para todos os sistemas estudados com a característica “steps” que indica a mudança no estado das moléculas de asfaltenos na solução e na superfície do mineral. Essas mudanças são relacionadas com a associação de asfaltenos e posteriormente com a formação de hemimicelas e micelas.

3.3. Remediação de solos contaminados por compostos orgânicos utilizando-se microemulsão

Oliveira, em 2004, avaliou o desempenho de microemulsão como processo alternativo para a remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos, especialmente as frações pesadas do petróleo. Foram estudadas microemulsões do tipo óleo em água, formadas por tensoativos não iônicos, cotensoativos e fase óleo, que se apresentam límpidas e como fase única e se destacam por sua tensão interfacial ultra-baixa. Estudos adicionais foram desenvolvidos visando uma melhor compreensão dos mecanismos associados à formação e solubilização da fase orgânica por produtos tensoativos e hidrótropos. A avaliação dos fatores que influenciam na formação das microemulsões e a seleção das composições das microemulsões empregadas na remoção do contaminante foram realizadas com base nos diagramas de fases. Devido a elevada estabilidade e capacidade de solubilização, as microemulsões avaliadas foram capazes de remover mais que 95% do contaminante pesado retido na fase sólida. Os ensaios em coluna revelaram que a formação de microemulsão ocorre espontaneamente pelo contato do precursor de microemulsão com o contaminante leve (mistura de hidrocarbonetos) e que é importante a presença da fase óleo da microemulsão na remoção do contaminante pesado. Microemulsões tendo solventes naturais como fase óleo também se mostraram eficientes na remoção de contaminante asfáltico, sendo assim bastante promissoras para a aplicação em campo. Finalmente, ficou evidenciado o

grande potencial de aplicação de microemulsões na remoção de hidrocarbonetos pesados retidos em solos e na solubilização de resíduos de processo da indústria de petróleo.

3.4. Prevenção de danos causados pela deposição de asfaltenos

Os asfaltenos podem se depositar em qualquer lugar do sistema de produção, mas talvez o local em que causa mais dano é na região próxima ao poço, onde os asfaltenos bloqueiam os poros e acabam dificultando o acesso para remediação. O tratamento convencional consiste na utilização de um inibidor da floculação dos asfaltenos e envolve uma intervenção periódica com um solvente ou uma injeção contínua de produtos químicos dentro do poço. Esses métodos são efetivos na prevenção da aglomeração e deposição dos asfaltenos nas tubulações, mas eles não fazem a proteção da formação produtora, porque a interação dos produtos químicos com o óleo depois de ter deixado a formação deixa asfaltenos para trás.

Um método desenvolvido pela Nalco Energy Services adiciona produtos químicos no óleo cru enquanto ele ainda está na formação. O método implica na compressão de um inibidor da deposição dos asfaltenos dentro da formação para estabilizar os asfaltenos antes de a floculação ocorrer. Contudo, testes têm mostrado que a compressão do inibidor sozinho não traz benefícios em longo prazo. A formação não absorve os inibidores adequadamente, permitindo que os inibidores sejam rapidamente libertados da formação quando o óleo está sendo produzido. Um pré-tratamento da formação com um produto químico ativador se faz necessário para aumentar a absorção do inibidor dentro da formação sem mudar a molhabilidade.

Primeiramente é necessário limpar o poço com um ativador e um espaçador de óleo cru. Esse procedimento visa melhorar a molhabilidade do inibidor com a formação. Essa tarefa é realizada por meio de um bombeamento do ativador, do espaçador e, finalmente, do inibidor da deposição de asfaltenos. Em seguida, o poço é fechado por um período entre 12 e 24 h antes de retomar a produção (Cenegy, 2001).

O ativador melhora o contato do inibidor com a formação e evita que o mesmo não seja dissolvido no óleo à medida que o poço está produzindo. A Nalco tem aplicado este método em áreas que apresentam sérios problemas de deposição de asfaltenos no mundo, incluindo Venezuela, Golfo Pérsico, Mar Adriático e Golfo do México.

3.5. Mecanismo de remoção dos asfaltenos

No campo do norte da província de Monagas, na Venezuela, a combinação da composição do óleo e das condições de produção provocou um severo entupimento das tubulações por asfaltenos (Torres *et al.*, 2005). Durante o tratamento da tubulação, a produção do poço foi temporariamente desviada para uma unidade de teste móvel, e a produção de óleo foi transportada por caminhão.

O teste de fluxo determinou que duas seções da tubulação totalizando 9300 m de comprimento foram completamente bloqueadas. Diversas opções de limpeza foram consideradas, incluindo vapor, injeção de xileno e unidades de PIG (*Pipping interring gagging*). Todas foram eliminadas por razões técnicas, econômicas e ambientais. Outra alternativa seria a substituição da tubulação que custaria 1,4 milhão de dólares americanos e levaria oito meses.

Um time de especialistas determinou que o coiled tubing (CT) de 2 in poderia limpar a tubulação de diâmetro externo de 8^{5/8} in. O coiled tubing entrou na tubulação em cinco pontos diferentes. Água e gel base água foram bombeados para transportar os sólidos desalojados. Por utilizar o CT ao invés de outros métodos para limpar a tubulação, o cliente economizou 1 milhão de dólares e foi capaz de retornar as operações normais mais rapidamente.

Os asfaltenos que retornaram para a superfície não se assemelham aos asfaltenos tipicamente precipitados nos testes de laboratório. Análises dos depósitos de sólidos orgânicos nos outros campos da região têm mostrado que os sólidos orgânicos não são asfaltenos puros, e que contêm grandes quantidades de outras frações. As frações SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos) de oito amostras no campo de Monagas apresentaram uma média de 16% saturados, 15% aromáticos, 25 % resinas e 44% asfaltenos.

Capítulo IV

MATERIAIS E MÉTODOS

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

4.1.2. Tensoativos etoxilados

Os tensoativos etoxilados são obtidos da reação de um álcool graxo com óxido de eteno. Em função do número de unidades de óxido de eteno (grau de etoxilação), obtêm-se produtos que exibem diferentes valores de BHL, permitindo a escolha de um produto para cada aplicação.

4.1.2.1. Unitol[®] L

Os produtos da linha Unitol[®] L são obtidos pela reação de álcool laurílico, de origem natural, com óxido de eteno. A linha Unitol[®] L é representada pela seguinte fórmula geral:



sendo : x = número médio de moles de óxido de eteno (grau de etoxilação) e R = cadeia carbônica do álcool laurílico.

Os produtos da linha Unitol[®] L apresentam em sua molécula caráter lipófilo, proveniente da cadeia carbônica do álcool de partida, e hidrófilo, resultante da cadeia de óxido de eteno. Com o aumento do grau de etoxilação, aumenta-se a hidrofília da molécula (maior BHL) alterando, como consequência, sua solubilidade em água, seu poder espumante, sua detergência e sua molhabilidade, permitindo que tais produtos sejam utilizados como emulsionantes, detergentes, solubilizantes, fixadores de essência e intermediários de síntese na obtenção de tensoativos sulfatados (Oxiten, 2004).

4.1.2.2. Óleo bruto

O óleo bruto utilizado nos experimentos de adsorção e remediação foi coletado no campo de produção da Petrobras, na fazenda Bélem no Rio Grande do Norte.

4.1.2.3. Solventes

Na preparação das microemulsões foram utilizados os seguintes solventes: n-butanol e sec-butanol como cotensoativos; querosene e xileno como fase oleosa e água de torneira (ADT) como fase aquosa. Estes últimos também foram utilizados nos ensaios de adsorção.

Todos os solventes são de qualidade PA, 99% de pureza e da marca ISOFAR Indústria e Comércio Ltda.

4.1.2.4. Sólidos

Os adsorventes utilizados nesse trabalho foram os arenitos da formação Assu (RN) e Botucatu (PR). Antes dos experimentos de adsorção, os sólidos foram calcinados e, em seguida, peneirados entre 20 e 100 mesh (Paulino, 2007).

4.2. Metodologia

4.2.1. Obtenção dos Sistemas Microemulsionados

A primeira etapa do trabalho consiste na obtenção dos sistemas microemulsionados que serão utilizados nos experimentos de solubilização de frações pesadas de petróleo. Eles devem ser formados por uma mistura de tensoativo, cotensoativo, composto polar e solvente.

A escolha do solvente pode ser determinada pelo teste de miscibilidade, que corresponde a um fator importante na preparação de sistemas microemulsionados. O teste de miscibilidade frente ao composto apolar deve ser feito à temperatura ambiente, a fim de se verificar o comportamento solúvel, parcialmente solúvel ou insolúvel do tensoativo no composto apolar. Os testes qualitativos de miscibilidade são feitos através de titulação volumétrica do tensoativo no composto apolar. O ponto de viragem (delimitação da região de miscibilidade) é determinado pelo aspecto translúcido e homogêneo que sucede ao aspecto turvo, sob agitação, ou vice-versa.

Para determinar as regiões de microemulsão, é necessária a construção de diagramas de fases. O método de construção baseia-se na titulação volumétrica com pesagem analítica das proporções volumétricas, a fim de se obter as proporções mássicas respectivas (Ramos, 1996). Para construção do diagrama utiliza-se o seguinte procedimento, descrito a seguir.

Parte-se de várias proporções no binário matéria ativa (tensoativo/cotensoativo) e fase apolar, varrendo a curva A, representada na Figura 22, cada ponto é titulado com a solução aquosa. As transições $WIV+sólido \rightarrow WIV \rightarrow WII \rightarrow WIII \rightarrow WI$ apresentam características próprias segundo a classificação de Winsor, as quais são observadas visualmente, após agitação e centrifugação dos pontos sob a curva A.

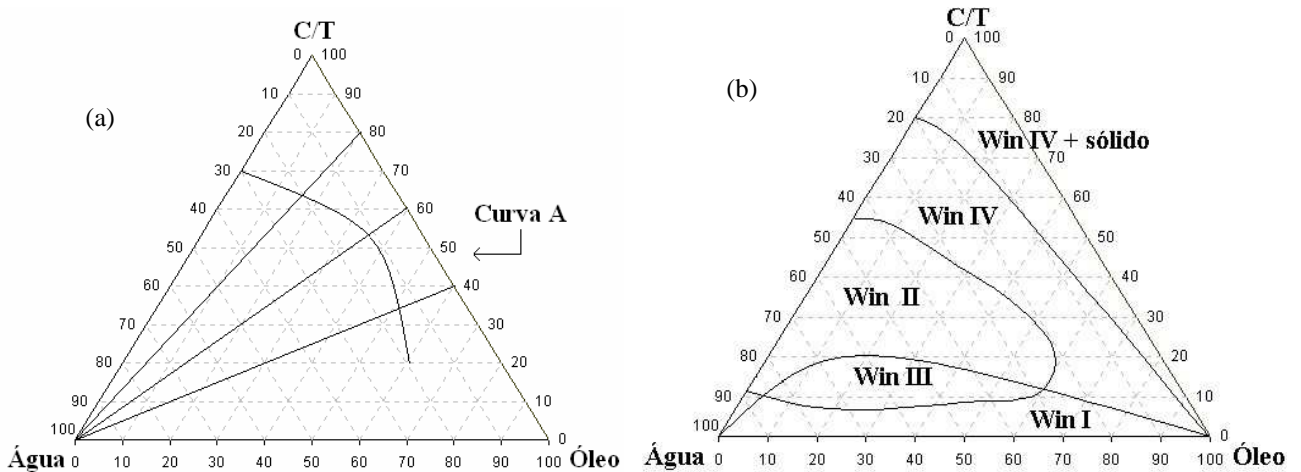


Figura 22. (a) Representação gráfica da distribuição de pontos na construção de diagrama pseudoternários, (b) diagrama de fase genérico com as regiões de Winsor.

De posse dos diagramas de fases, a próxima etapa será a aplicação desses sistemas no processo de remediação das frações do óleo adsorvidas nos arenitos.

4.2.2. Experimentos de adsorção

4.2.2.1. Construção da curva de calibração

O procedimento consiste primeiramente na construção da curva de calibração (Absorbância x Concentração). Concentrações de óleo bruto dissolvido em xileno foram preparadas e, através da espectroscopia UV/visível, as respectivas medidas de absorbância foram determinadas.

A espectroscopia UV/visível está baseada na medida da absorbância (A) de soluções contidas em células transparentes tendo um caminho ótico l fixo. A concentração c de um analito absorvente está relacionada linearmente à sua absorbância, conforme representado pela lei de Beer, equação 10, onde ϵ é a absorvidade molar (Silverstein, Bassler & Morrill, 1994).

$$A = -\log T = \epsilon lc \quad (10)$$

$$\epsilon = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (11)$$

Em que: k é o coeficiente de extinção e λ o comprimento de onda. Outra maneira de calcular a absorbância pode ser realizada por meio da equação 12.

$$A = -\log\left(\frac{I_1}{I_0}\right) \quad (12)$$

Em que I_1 é a intensidade da luz transmitida; e I_0 é a intensidade da luz incidente.

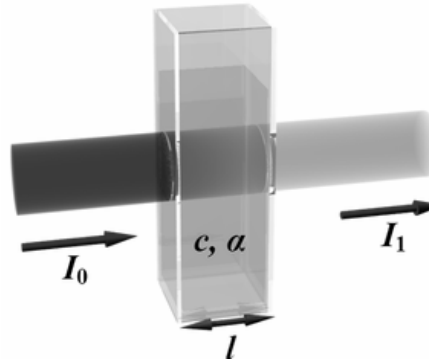


Figura 23. Absorção de um feixe de luz atravessando uma cubeta de comprimento l .

4.2.2.2. Determinação da quantidade de óleo adsorvido

Para estabelecer o procedimento de contaminação do arenito com o óleo bruto, foram realizados, preliminarmente, experimentos de adsorção física, pelo método estático, do contaminante no arenito em uma razão constante entre o arenito e a solução do óleo bruto em xileno, na proporção de 1 g de sólido para 4 mL de solução (Porro, Newman & Dunnivant, 2000). Soluções do óleo bruto em xileno foram preparadas nas concentrações de 10 a 30000 mg/L e, após 6 horas de agitação e 24 h em equilíbrio com o arenito, em temperatura ambiente, foram filtradas a vácuo e analisadas no espectrofotômetro UV/visível. O teor final de óleo bruto em cada concentração foi determinado através da curva de calibração e a quantidade de óleo bruto adsorvido na superfície do arenito, a (mg/g), foi calculada pela equação 13, segundo metodologia descrita por Dorota (2007):

$$a = \frac{(C_0 - C) * V}{m * 1000} \quad (13)$$

Em que C_0 e C correspondem à concentração inicial e concentração da solução sobrenadante (mg/L) após o equilíbrio, respectivamente, V é o volume da solução (mL) e m a massa de arenito (g).

4.2.3. Experimentos de remediação

Os experimentos de remediação foram realizados com quatro sistemas que apresentaram boa região de microemulsão. O procedimento seguiu o padrão dos experimentos de adsorção física, substituindo a solução óleo bruto/xileno por microemulsão. A primeira etapa realizada foi a contaminação do arenito conforme descrito no item 4.2.2.2. Após a impregnação, realizou-se uma extração em batelada, com microemulsão a uma razão sólido/microemulsão de 1g/2mL, variando o tempo de agitação em 1 min, 30 min, 1h e 2h. Em seguida, depois de um tempo em repouso, a mistura arenito/microemulsão foi devidamente filtrada e posteriormente lavada com água a fim de remover traços de microemulsão que não foram filtrados. Após secagem, o arenito foi lavado com xileno, com o propósito de remover o resíduo que a microemulsão não foi capaz de solubilizar. Nessa etapa foi possível medir o teor final de óleo determinado através da curva de calibração Absorbância x Concentração e por cálculos de balanço de massa, segundo metodologia descrita anteriormente.

4.2.4. Descrição da linha de SAXS

As medidas de espalhamento de raios X a baixos ângulos (*Small-Angle X-Ray Scattering* – SAXS) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas (SP), usando a nova linha SAXS2. A distância entre amostra-detector foi fixada em 707,106 mm, o que permitiu realizar ensaios com ângulos de espalhamento definidos pela equação $10 [q = 4\pi (\sin \theta)/\lambda]$, em que a amplitude do vetor de espalhamento (q) variou entre $0,018 \text{ \AA}^{-1} < q < 0,4756 \text{ \AA}^{-1}$. O comprimento de onda do feixe de raios-X utilizado foi de $1,488 \text{ \AA}$.

O experimento consistiu na exposição de cada amostra ao feixe incidente em dois ensaios seguidos de 150 s cada um, a partir do qual foi gerada uma curva experimental de espalhamento. Ensaios em branco foram também realizados em intervalos regulares para compensar o efeito de redução da intensidade do feixe ao longo do período de realização dos ensaios. Isto permitiu a correção e normalização posteriores das intensidades de espalhamento com relação a intensidade de fundo, contribuições do meio, atenuação da amostra e homogeneidade do detector. Obtêm-se, assim, curvas $I(q)$ versus q que permitem caracterizar preliminarmente as amostras obtidas, e compará-las umas com as outras.

O LNLS utiliza radiação síncrotron, ou luz síncrotron, ou seja, a radiação liberada pela aceleração de um feixe de elétrons de alta energia. Na prática os elétrons são acelerados com a aplicação de uma indução magnética B perpendicular à trajetória da corrente havendo a atuação da força de Lorentz $F = ev \times B$. O uso de elétrons de alta energia (velocidades relativísticas) é interessante uma vez que a radiação produzida nessas condições é concentrada na direção de propagação (Raoux, 1993).

Há três vantagens principais da radiação síncrotron: grande fluxo de fótons, podendo exceder 10^{10} fótons/s; baixa divergência vertical da radiação (da ordem de 0,1 mrad); e distribuição contínua de comprimentos de onda. Antes de a radiação ser usada, ou seja, antes de atingir a amostra, é necessário passar por dois processos: a focalização do feixe e a seleção do comprimento de onda desejado ou monocromatização do feixe, eliminando a radiação de comprimentos de onda diferentes.

A linha normalmente possui um monocromador de dois cristais entre dois espelhos cilíndricos de focagem. A função dos espelhos é de preparar o feixe para a monocromatização e de focalizá-lo verticalmente enquanto a função do monocromador é de selecionar o comprimento de onda e ainda de focalização horizontal. Todos os equipamentos operam em alto vácuo ($< 10^{-3}$ mbar).

Capítulo V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes à obtenção dos sistemas microemulsionados, aos ensaios de adsorção com o óleo bruto sobre a superfície dos arenitos e da isoterma BET. Finalizando, serão apresentados os experimentos de solubilização das frações pesadas de petróleo com as microemulsões selecionadas.

5.1. Sistemas microemulsionados

A primeira etapa do trabalho foi direcionada à construção dos diagramas de fases com o objetivo de selecionar sistemas que apresentassem boa região de microemulsão. Além disso, também é importante encontrar sistemas com região de microemulsão com baixa concentração de óleo, cotensoativo e tensoativo.

Foram estudados 10 sistemas microemulsionados (ANEXO), dentre os quais foram escolhidos quatro por apresentarem regiões de microemulsão favoráveis ao estudo pretendido.

A Figura 24 apresenta o diagrama de fases do sistema 1, cuja composição é: tensoativo = Unitol L 90; cotensoativo = n-Butanol; ADT (Água comum) e Querosene.

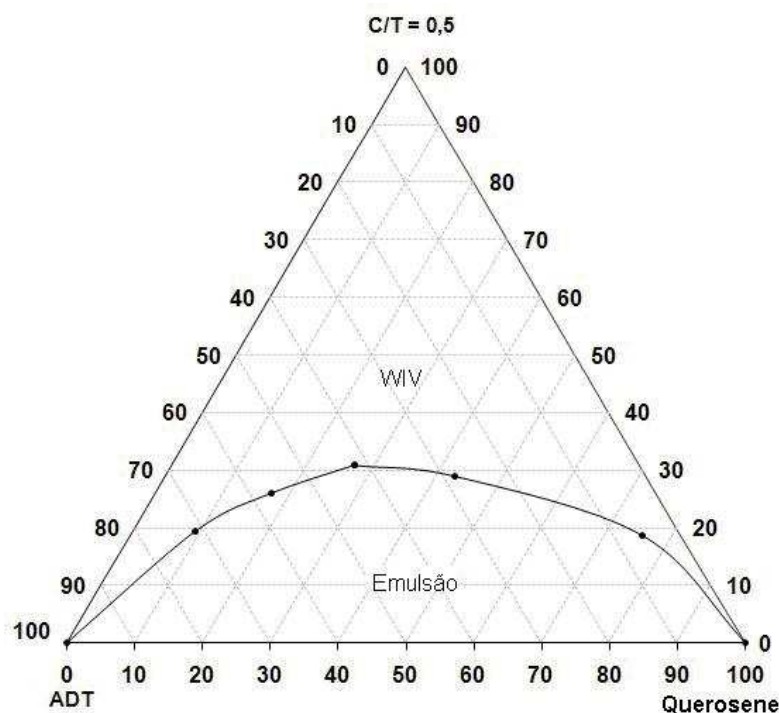


Figura 24. Diagrama de fase para o sistema UNITOL L 90 – n-Butanol – ADT – Querosene (sistema 1).

Através da análise da Figura 24, observa-se a existência de uma extensa região de sistemas monofásicos (WIV), visualmente identificados como sistemas microemulsionados, mesmo utilizando-se baixas concentrações de fase oleosa e tensoativo (região rica em água a esquerda do diagrama).

A Figura 25, por sua vez, mostra o diagrama de fases do sistema 2 composto de Unitol L 90 (tensoativo); n-Butanol (cotensoativo); ADT e Xileno. A diferença entre os sistemas 1 e 2 é que enquanto no sistema 1 utiliza-se um solvente alifático constituído por hidrocarbonetos de cadeias lineares (querosene), no sistema 2 utiliza-se um solvente aromático (xileno). A análise da Figura 25 mostra a existência de regiões de WIV e WII, além de uma importante região de emulsão. Nesse sistema, detectou-se a influência da temperatura em amostras cujas composições situam-se na região próxima à área de “emulsão” (aproximadamente entre 40-80 %, na fase rica em óleo). Tal efeito foi evidenciado pela transição no aspecto visual das amostras, as quais ora ficavam translúcidas, ora ficavam opacas, simplesmente através de contato manual direto com a amostra no tubo. Não houve registros referentes à variação de viscosidade, apenas o aparecimento de uma coloração azulada em amostras situadas próximo à região de emulsão, que significa um aumento do tamanho das gotículas de microemulsão. Observa-se ainda que o xileno diminuiu a capacidade do sistema formar microemulsão O/A.

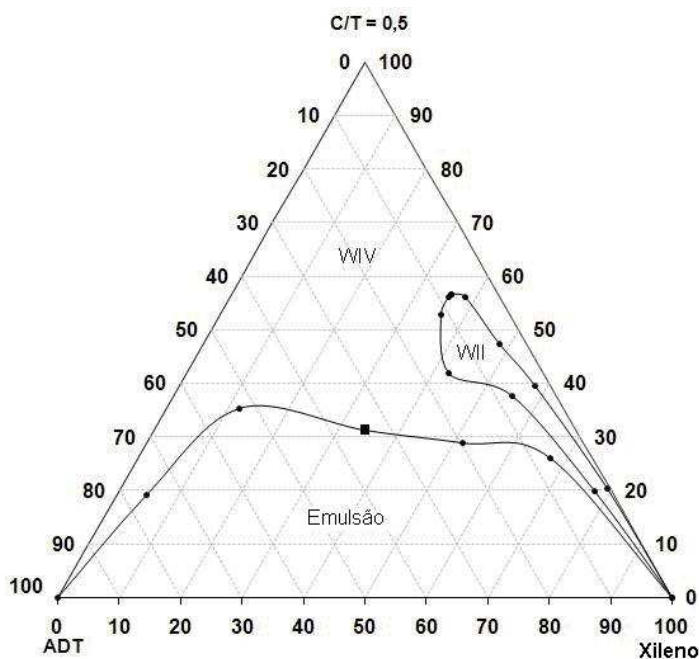


Figura 25. Diagrama de fase para o sistema UNITOL L 90 – n-Butanol – ADT – Xileno (sistema 2).

O sistema 3 composto de Unitol L 90 (tensoativo); n-Butanol (cotensoativo); ADT e Querosene/10% Xileno, mostrado na Figura 26, apresentou aumento acentuado de viscosidade na região de WIV, próxima à região de emulsão (70% de fase óleo), quando submetido a agitação. Apesar da alta viscosidade próxima a esta região rica em óleo, o sistema permaneceu translúcido e toda essa região foi classificada como WIV. Sugerem-se, nesses casos, que foram formados sistemas de cristais líquidos, com acentuado grau de empacotamento ou agregação de moléculas tensoativas, os quais devem ser diferenciados dos sistemas microemulsionados típicos. Sabe-se que microemulsões notadamente possuem viscosidade mais baixa, ou seja, maior fluidez, além de isotropia óptica (Clint, 1992). Este sistema mostrou-se de difícil separação principalmente na região de WI presente no diagrama.

Observa-se que neste sistema formou-se WI e não WII

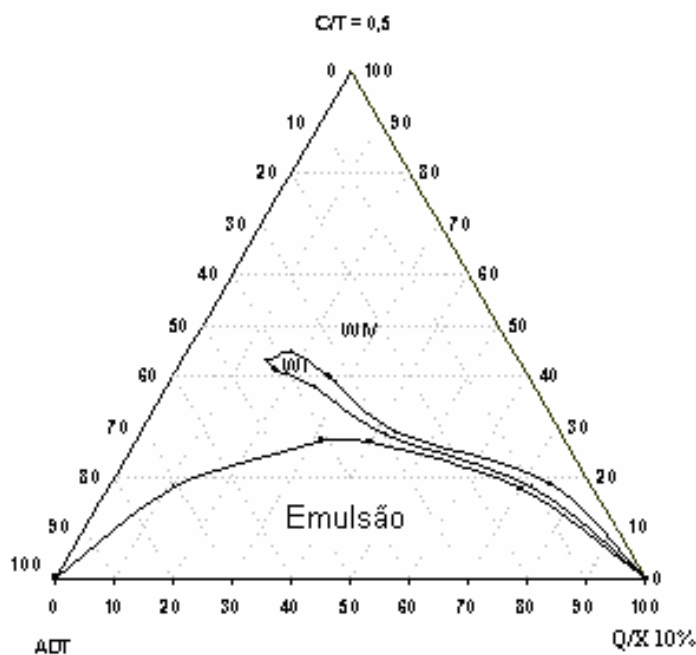


Figura 26. Diagrama de fase para o sistema UNITOL L 90 – Butanol – ADT – Querosene/10% Xileno (sistema 3).

O sistema 4, composto de Unitol L 90 (tensoativo), sec-butanol (cotensoativo), ADT e Xileno, é mostrado na Figura 27. Neste sistema foi observada uma leve redução na região de WIV em relação ao diagrama do sistema 1, preparado com n-Butanol e querosene. No entanto, observou-se maior estabilidade em relação aos sistemas 2 e 3, uma vez que não houve formação de sistemas do tipo Winsor I ou II. Pela comparação

dos diagramas, verifica-se que o sec-butanol foi mais eficiente como estabilizador do filme interfacial entre as gotículas de microemulsão e o meio contínuo, aumentando a região de micromemulsão (Winsor IV).

Pode-se observar que até 20% de tensoativo a formação de microemulsão A/O não foi evidenciada, mas acima sim. Talvez o sec-butanol mude as interações água/xileno/querosene facilitando a melhor retenção da água na microemulsão.

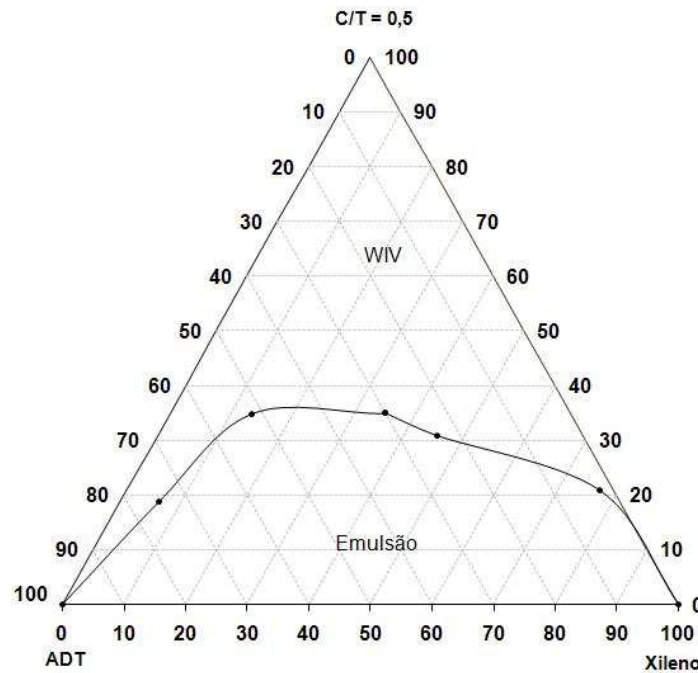


Figura 27. Diagrama de fase para o sistema Unitol L 90 – Sec-Butanol – ADT – Xileno (sistema 4).

5.1.1. Caracterização das microemulsões

A Tabela 3 apresenta a caracterização das microemulsões preparadas com 40% C/T; 55% F.A (fase aquosa); 5% F.O (fase oleosa), para os sistemas 1, 2, 3 e 4. Foram realizados ensaios de tensão superficial e de viscosidade para confirmar a existência de microemulsão.

Tabela 3. Caracterização dos sistemas microemulsionados.

Sistema	Tensão superficial (mN/m)	Viscosidade relativa a água (25° C)
1	35,5	17,4558
2	34,9	15,00965
3	35,4	16,4245
4	37,9	49,4968

Os resultados apresentados na tabela 3, baixa tensão superficial e viscosidade, são características essenciais para a confirmação da existência de microemulsões.

5.1.1.1 SAXS

Através da análise SAXS, é possível confirmar que as amostras apresentam aspecto isotrópico e que o equilíbrio é estabelecido por meio de interações predominantemente repulsivas. A Figura 28 apresenta o gráfico $I \times q$ para o sistema 3 (Unitol L 90 / n-Butanol / ADT / Querosene; Xileno 10%) na concentração de 40% C/T (Cotensoativo/Tensoativo); 55% F.A e 5% F.O. O formato da curva nos indica que não há formação de cristais líquidos e que a estrutura observada na amostra analisada é esférica, confirmando assim a existência de microemulsão. Quando a estrutura é esférica, as moléculas do contaminante são incorporadas e organizadas no interior apolar com maior facilidade, favorecendo o processo de solubilização.

Outra informação importante extraída do gráfico é o tamanho da gotícula, que pode ser calculada por meio da equação 14.:

$$d = \frac{2\pi}{q_{máx.}} = \frac{2\pi}{0,12} = 52,4 \text{ Angstroms} \quad (14)$$

Esse valor é coerente com o padrão estabelecido para uma microemulsão (Moulik & Paul, 1998)

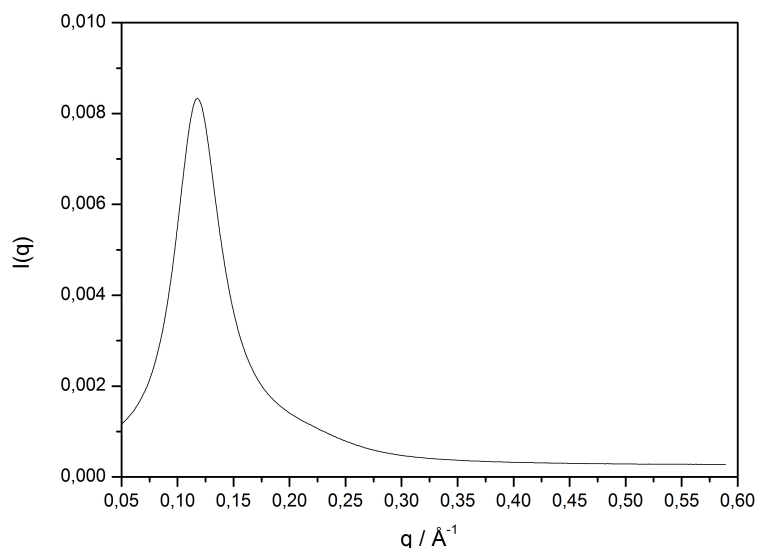


Figura 28. Intensidade I versus q para o sistema UNITOL L 90; n-Butanol; ADT; Querosene/Xileno 10%.

5.2. Ensaio de adsorção

Antes de dar início aos ensaios de contaminação dos arenitos, a curva de calibração da solução óleo bruto em xileno foi determinada. Através da medida da absorbância da solução sobrenadante e com o auxílio da curva de calibração (Absorbância x Concentração) é possível determinar a quantidade de soluto (óleo bruto) adsorvido no arenito.

5.2.1. Determinação da Curva de Calibração

A Figura 29 apresenta a curva de absorbância em função da concentração do óleo bruto em xileno no intervalo de concentração de 10 a 73 mg/L. Essas concentrações foram preparadas e analisadas por espectroscopia UV-vísivel para medir o comprimento de onda de absorção máxima e a intensidade de absorção.

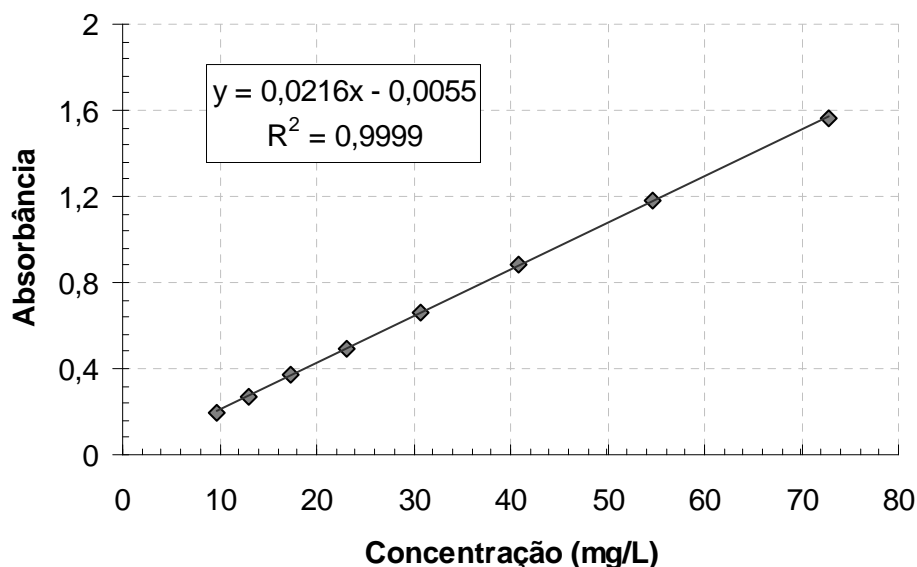


Figura 29. Curva de calibração do óleo bruto em xileno por UV/visível, no intervalo de concentração entre 10 e 73 mg/L.

As medidas foram realizadas na faixa usual da linearidade da absorção, isto é, $ABS < 1,5$. Foi observado durante as análises, que o pico máximo foi encontrado para vários comprimentos de onda do espectro. A conclusão para esse comportamento é que esse pico é conectado com alguns processos dependentes do aumento da associação dos asfaltenos na solução. O comprimento de onda máximo das amostras analisadas variou no intervalo compreendido entre 286 nm e 290 nm que, de acordo com estudos realizados por Dorota et. al. (2007), está coerente com as frações de petróleo ricas em asfaltenos.

5.2.2. Caracterização dos arenitos

Visando a caracterização dos arenitos Assu e Botucatu, foram realizados experimentos de adsorção de nitrogênio para a determinação da área superficial e análises de fluorescência para a caracterização mineralógica dessas rochas.

5.2.2.1. Isoterma BET

Realizaram-se estudos de adsorção de nitrogênio sobre as superfícies dos arenitos Assu e Botucatu. Os resultados da adsorção do nitrogênio sobre a superfície dos dois arenitos, Assu e Botucatu, estão mostrados a seguir. A Tabela 4 apresenta os dados da isoterma BET linearizada para o arenito Assu.

Tabela 4. Dados da Isoterma BET para o arenito da formação Assu.

BET (Adsorção)	
P/P ₀	1/{V*[(P ₀ /P)-1]}
0,0506	14,39
0,1530	38,99
0,2604	65,09

De acordo com os dados (Tabela 4), construiu-se o gráfico 1/{V*[(P₀/P)-1]} versus P/P₀ com o intuito de encontrar os parâmetros necessários para a construção da isoterma BET.

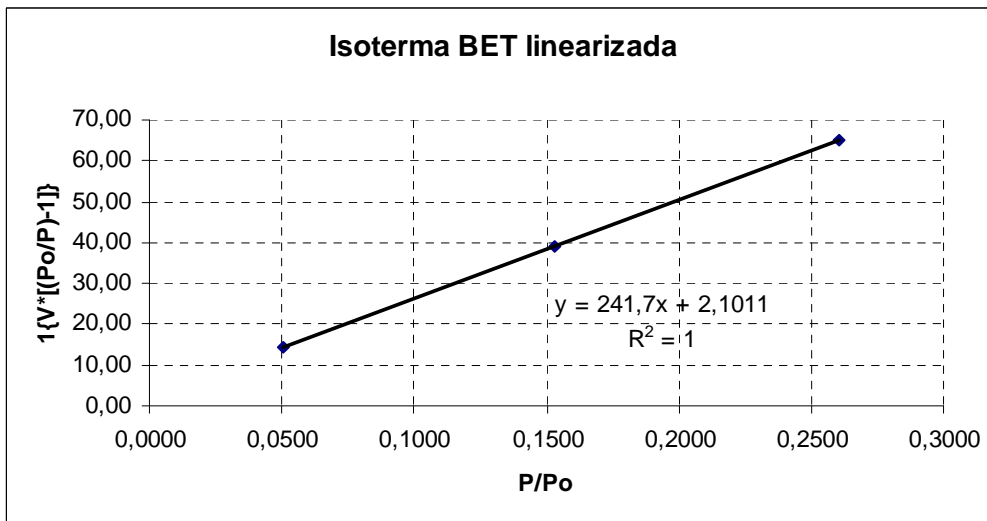


Figura 30. Linearização da isoterma BET para o arenito Assu.

Da equação da isoterma BET linearizada:

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{c V_{mon}} + \frac{(c-1)z}{c V_{mon}} \rightarrow \frac{z/z}{\left(\frac{1-z}{z}\right)*V} = \frac{1}{c V_{mon}} + \frac{(c-1)z}{c V_{mon}} \quad (15)$$

Sabendo-se que $z = P/P_0$:

$$\frac{1}{\left(\frac{P_0}{P} - 1\right)*V} = \frac{1}{c V_{mon}} + \frac{(c-1)z}{c V_{mon}} \quad (16)$$

Da equação da reta, tem-se:

$$\frac{1}{c * V_{mon}} = 2,1011 \rightarrow c * V_{mon} = 0,475941$$

$$\frac{c-1}{c * V_{mon}} = 241,7 \rightarrow c = c * V_{mon} * 241,7 + 1$$

$$c = 116$$

$$V_{mon} = 0,004102 \text{ cm}^3$$

Com esses dados foi possível calcular os valores V/V_{mon} necessários à construção da isoterma BET. Os resultados estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5. Dados da isoterma BET para o arenito Assu.

Isoterma BET					
	X				
P/Po	[1/{V[Po/P-1]}]	1/X	Po/P	V	V/Vmon
0,0506	14,39	0,06950	19,7488	0,003707	0,9037
0,1530	38,99	0,02564	6,5345	0,004634	1,1297
0,2604	65,09	0,01536	3,8404	0,005409	1,3188

Plotando $V/V_{mon} \times P/P_0$ temos a forma da isoterma BET para o arenito Assu. A área superficial específica do arenito Assu é de 14,284 m²/g. A Figura 33 apresenta a forma da isoterma BET para o arenito Assu.

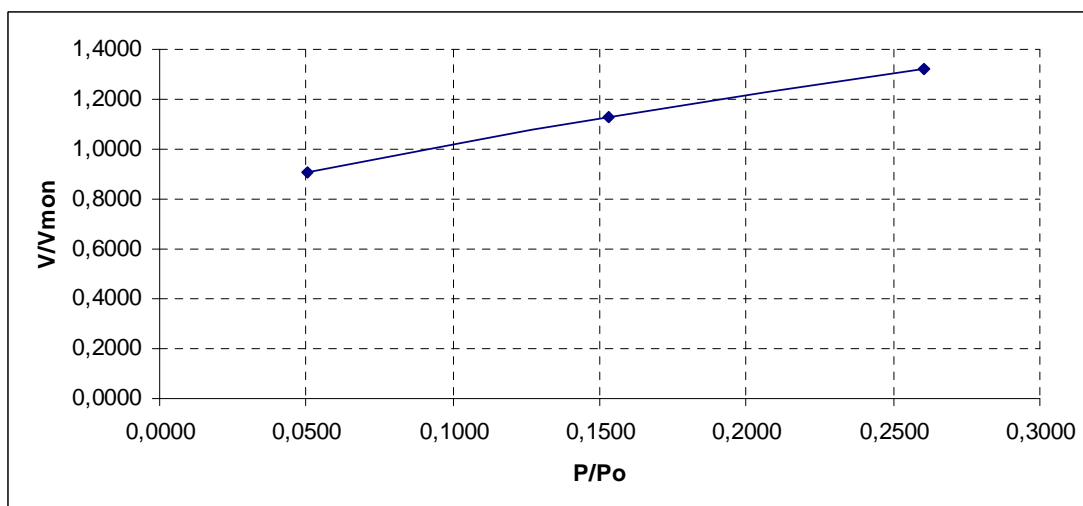


Figura 31. Isoterma BET para o arenito Assu.

Os dados do experimento de adsorção do nitrogênio sobre a superfície do arenito Botucatu, estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Dados da Isoterma BET para o arenito Botucatu.

BET (Adsorção)	
P/P_0	$1/\{V^*[(P_0/P)-1]\}$
0,0506	651,85
0,1530	1792,59
0,2604	2965,92

Através dos dados apresentados na tabela 6, gráfico $1/\{V^*[(P_0/P)-1]\}$ versus P/P_0 foi traçado para que, juntamente com a equação 15, fosse possível determinar os parâmetros c e V_{mon} .

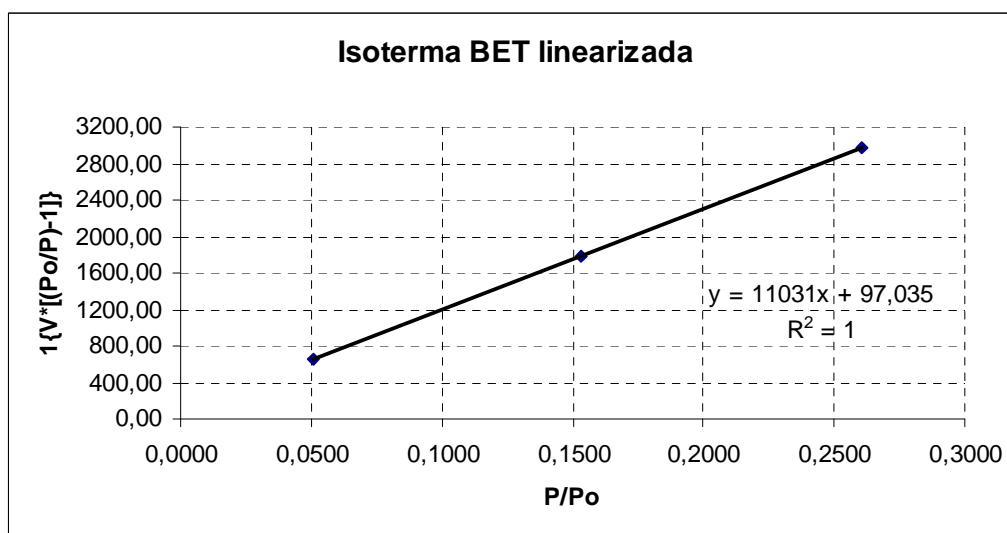


Figura 32. Linearização da isoterma BET para o Arenito Botucatu.

Realizando-se o mesmo procedimento que foi feito para o arenito Assu, os seguintes valores foram determinados: $c = 111,985$ e $V_{mon} = 0,0000899 \text{ cm}^3$. Com esses dados podemos obter a forma da isoterma BET para o arenito da formação Botucatu (figura 33).

Tabela 7. Dados da isoterma BET para arenito Botucatu.

Isoterma BET					
	x				
P/Po	$[1/\{W[Po/P-1]\}]$	1/x	Po/P	V	V/Vmon
0,0506	651,85	0,00153	19,7488	8,18E-05	0,9105
0,1530	1792,59	0,00056	6,5345	0,000101	1,1216
0,2604	2965,92	0,00034	3,8404	0,000119	1,3209

A área superficial específica do arenito Botucatu é de 0,310 m²/g.

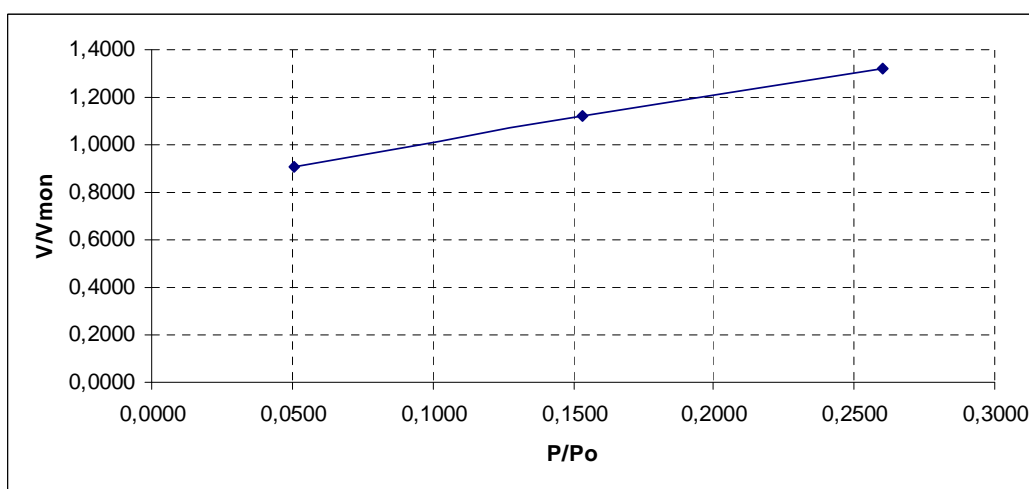


Figura 33. Isoterma BET para o arenito Botucatu.

Analisando os resultados da isoterma BET é possível observar que a forma da isoterma de adsorção apresenta tendência para o grupo das isotermas do tipo “S” (Giles, Smith & Huitson, 1974).

Se a monocamada da adsorção inicial puder operar como substrato para adsorção de outras camadas (por exemplo, adsorção física), é de se esperar que, em lugar de a isoterma exibir saturação, a quantidade de adsorvente aumente indefinidamente, como mostrado nas duas isotermas obtidas.

As formas de isotermas BET representativas estão exibidas na Figura 34, em termos de valores de *c*. As curvas elevam-se, indefinidamente, com o aumento de pressão, pois não há limite à quantidade de material que pode ser condensado na adsorção em multicamadas. Analisando as duas isotermas obtidas para o arenito Assu e Botucatu, é possível observar que as curvas apresentaram um comportamento para o valor da constante “*c*” compreendida entre 100 e 1000 do gráfico da Figura 34.

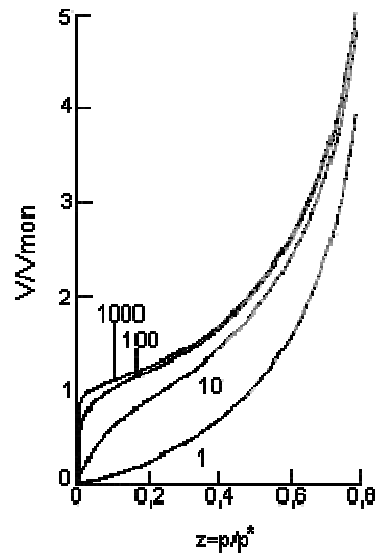


Figura 34. Gráficos da isoterma BET para diferentes valores de c . (Atkins, 1994.)

5.2.2.2. Análise de Fluorescência dos Arenitos

A composição mineralógica dos arenitos Assu e Botucatu está mostrada na Tabela 8.

Tabela 8. Análise mineralógica do arenito.

Arenito Assu		Arenito Botucatu	
Analito	Composição (%)	Analito	Composição (%)
SiO ₂	79,235	SiO ₂	85,269
Al ₂ O ₃	13,604	Al ₂ O ₃	11,520
K ₂ O	4,318	SO ₃	2,559
SO ₃	1,828	Fe ₂ O ₃	0,36
Fe ₂ O ₃	0,568	Cs ₂ O	0,094
BaO	0,249	K ₂ O	0,069
MnO	0,11	TiO ₂	0,063
TiO ₂	0,048	Cão	0,051
SrO	0,018	CuO	0,010
Rb ₂ O	0,011	GeO ₂	0,006
ZrO ₂	0,01		

A análise de fluorescência dos arenitos confirma a adsorção sobre uma superfície heterogênea em sua composição, o que evidencia o comportamento tipo “S” das isotermas obtidas.

5.2.2.3. Fotografia por microscópio eletrônico

A Figura 35 representa a fotografia realizada no microscópio óptico da superfície do arenito Assu. É possível observar que a distribuição dos poros é bastante irregular e que o tamanho dos poros são distintos.

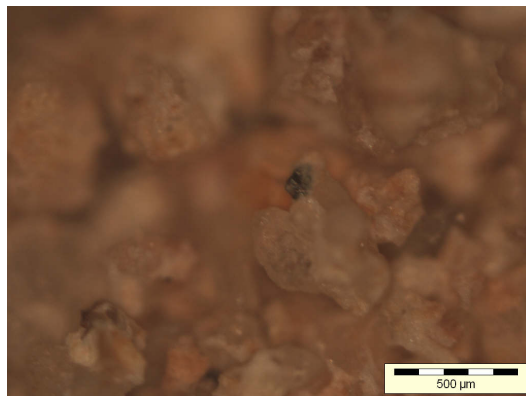


Figura 35. Fotografia no microscópio óptico da superfície do arenito Assu na escala de 50x.

A Figura 36 apresenta a fotografia realizada no microscópio óptico da superfície do arenito Botucatu. Pode-se observar que em comparação com a fotografia apresentada do arenito Assu, a distribuição e o tamanho dos poros são bem mais organizados.

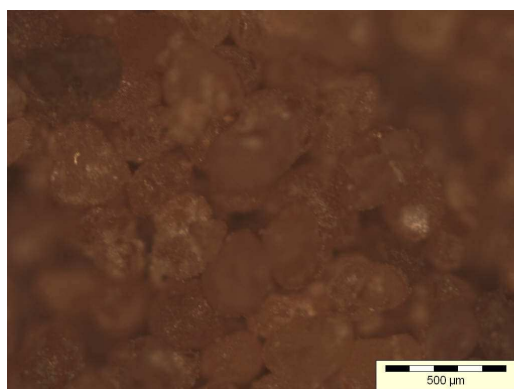


Figura 36. Fotografia no microscópio óptico da superfície do arenito Botucatu na escala de 50x.

5.2.3. Isoterma de Adsorção do óleo bruto sobre a superfície dos arenitos

Os experimentos de adsorção física foram conduzidos para uma faixa de concentração inicial de óleo bruto em xileno de 10-30000 mg/L e razão arenito/solução óleo em xileno de 5g/20mL. A Figura 37 apresenta a isoterma obtida para a adsorção do óleo bruto sobre a superfície do arenito Botucatu. O parâmetro “a” (mg de óleo bruto/g de arenito) representa a quantidade de óleo bruto que aderiu à superfície do arenito e a concentração sobrenadante (mg/L) representa a quantidade de óleo remanescente na

solução que ficou em equilíbrio com o sólido. A isoterma de adsorção representa, então, o equilíbrio entre o óleo que migrou para o sólido e o óleo que permaneceu na solução sobrenadante. Portanto, a concentração inicial de óleo em xileno, corresponde ao somatório entre a massa de óleo presente no sólido representada pelo parâmetro “a” (mg/g) e a massa de óleo presente na solução sobrenadante depois do equilíbrio.

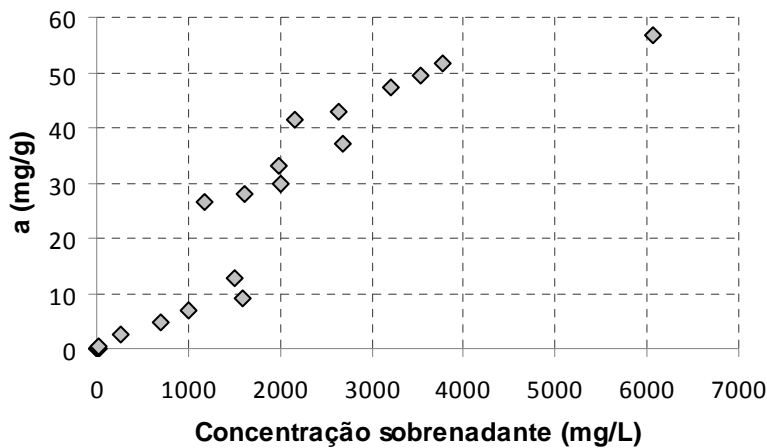


Figura 37. Isoterma de adsorção do óleo bruto sobre o Arenito da formação Botucatu.

O comportamento da curva enquadra-se no grupo das isotermas do tipo “S” (Giles, Smith & Huitson, 1974). Sabe-se que o arenito é formado por vários minerais (Tabelas 9 e 10), dentre eles argila, quartzo e feldspato. A afinidade de compostos orgânicos na superfície desses materiais é muito baixa e, por esse motivo, a adsorção até a concentração sobrenadante de aproximadamente 1500 mg/L (correspondente a uma concentração inicial de 3750 mg/L, conforme equação 19) é muito baixa. À medida que uma camada de compostos orgânicos se forma sobre a superfície do arenito, outras moléculas são adsorvidas facilmente (Karimi-Lotfabad, Pickard & Gray, 1996; Pignatello, 2000). Esse fenômeno é chamado de adsorção cooperativa.

$$-\frac{S}{F} = \frac{(C - C_0)}{(a - a_0)} \quad \text{Eq.19}$$

$$-\frac{1g}{0,004L} = \frac{(1500 - C_0) \frac{mg}{L}}{(9 - 0) \frac{mg}{g}} \rightarrow C_0 = 3750 \frac{mg}{L}$$

Em que: S/F representa razão sólido/solução, C (mg/L) a concentração de equilíbrio, C_0 (mg/L) a concentração inicial, a (mg/g) a concentração de óleo adsorvido no sólido e a_0 (mg/g) a concentração inicial de óleo adsorvido no sólido.

A Figura 38 apresenta a curva de adsorção do óleo bruto sobre a superfície do arenito Assu. É possível observar que a curva também pertence ao grupo das isotermas do tipo “S”. O fenômeno de adsorção cooperativa é observado a partir da concentração sobrenadante de aproximadamente 1000 mg/L, correspondente a uma concentração inicial de 17750 mg/L.

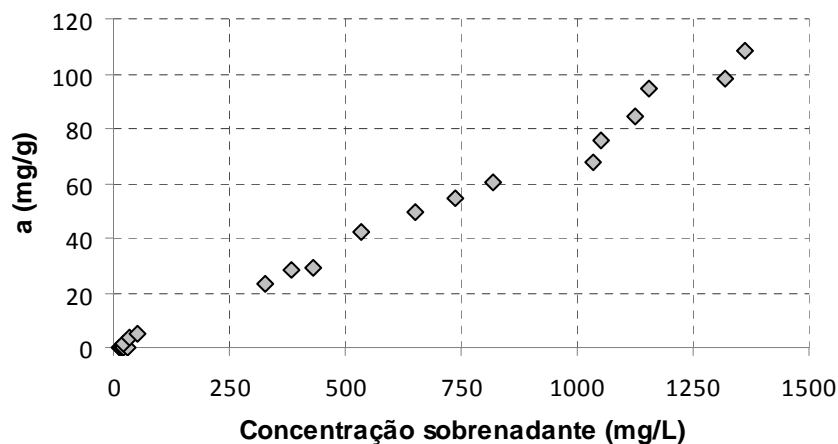


Figura 38. Isoterma de adsorção do óleo bruto sobre o Arenito da formação Assu.

5.3. Ensaio de remediação

Para realizar os ensaios de remediação, as microemulsões foram preparadas nas seguintes concentrações:

Ponto 1: 40% C/T; 55% F.A; 5% F.O

Ponto 2: 30% C/T; 65% F.A; 5% F.O

Ponto 3: 20% C/T; 75% F.A; 5% F.O

A razão arenito/microemulsão utilizada nos experimentos foi de 5 g de sólido para 10 mL de microemulsão. Os sistemas estudados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Sistemas microemulsionados selecionados para os ensaios de remediação.

Sistema	Tensoativo	Cotensoativo	Fase água	Fase óleo
1	Unitol L 90	n-butanol	ADT	Querosene
2	Unitol L 90	n-butanol	ADT	Xileno
3	Unitol L 90	n-butanol	ADT	Querosene/xileno 10%
4	Unitol L 90	Sec-butanol	ADT	Xileno

Realizou-se o estudo do tempo de remediação dos arenitos Assu e Botucatu para as microemulsões estudadas. Estes experimentos foram conduzidos a uma razão sólido/microemulsão de 5 g de arenito para 10 mL de microemulsão, variando o tempo de remediação em 1 minuto, 30 minutos, 1 hora e 2 horas (Figura 39).

A Figura 39 apresenta o resultado do experimento de remediação do óleo bruto dos arenitos Assu e Botucatu pelo sistema 1, conforme a Tabela 9. Diante do gráfico é possível constatar que, a eficiência máxima de remediação foi de 99% para o arenito Assu no tempo de 2h e para o arenito Botucatu a eficiência foi de 93%, no tempo de 30 minutos. Para o arenito Assu, o tempo de 1 minuto foi suficiente para extrair praticamente todo o óleo adsorvido e a partir desse tempo, a eficiência permaneceu constante. Já para o arenito Botucatu, a eficiência de solubilização aumentou até o tempo de 30 minutos e depois atingiu um patamar. Esse comportamento é observado porque o querosene não promove uma solubilização tão rápida quanto o xileno. Tal cenário não ficou muito evidenciado no arenito Assu porque as interações entre a microemulsão e a superfície do sólido favoreceram a solubilização rápida.

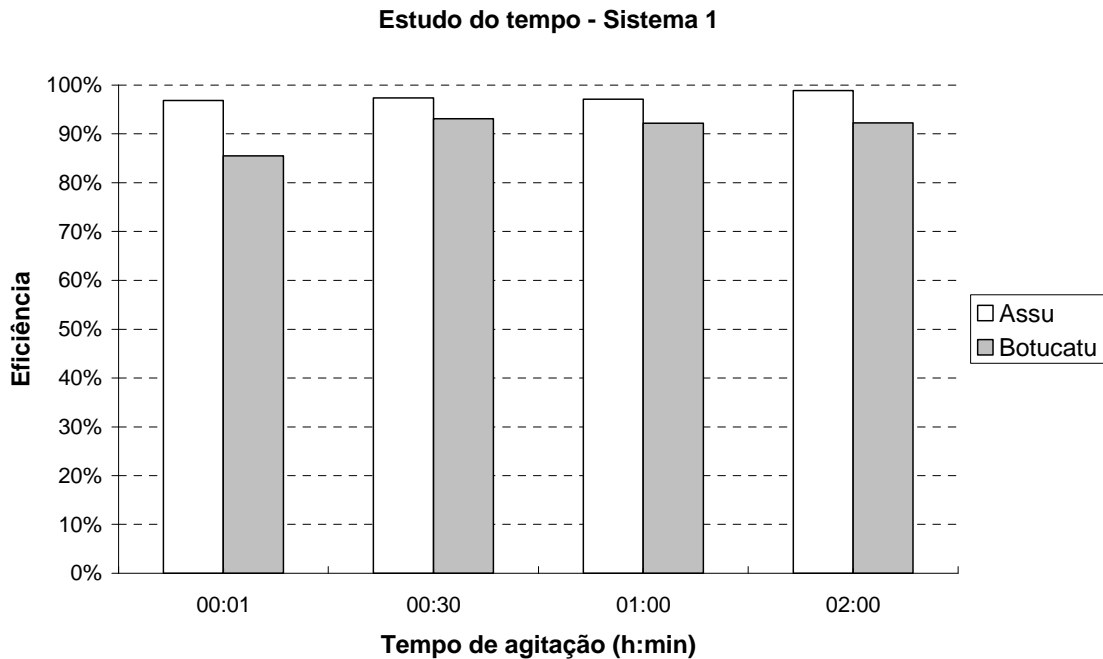


Figura 39. Ensaio de remediação do óleo bruto da superfície dos arenitos pelo sistema Unitol L 90 + Butanol + ADT + Querosene.

O ensaio de solubilização do óleo bruto nos arenitos Assu e Botucatu pelo sistema 2 está mostrado na Figura 40. O cenário apresentado é caracterizado por uma rápida solubilização logo no começo do processo. Esse comportamento está associado com o alto poder solubilizante do xileno sobre o óleo bruto adsorvido na rocha. A microemulsão é capaz de solubilizar praticamente todo o óleo logo no primeiro minuto, o que nos leva a crer que o processo é regido pela difusão. A microemulsão com xileno na formulação remove praticamente todo o asfalteno antes do equilíbrio ser atingido. Novamente, para o arenito Assu, esse comportamento não pôde ser distinguido porque as eficiências estão muito próximas. Já para o arenito Botucatu esse comportamento ficou um pouco mais evidente.

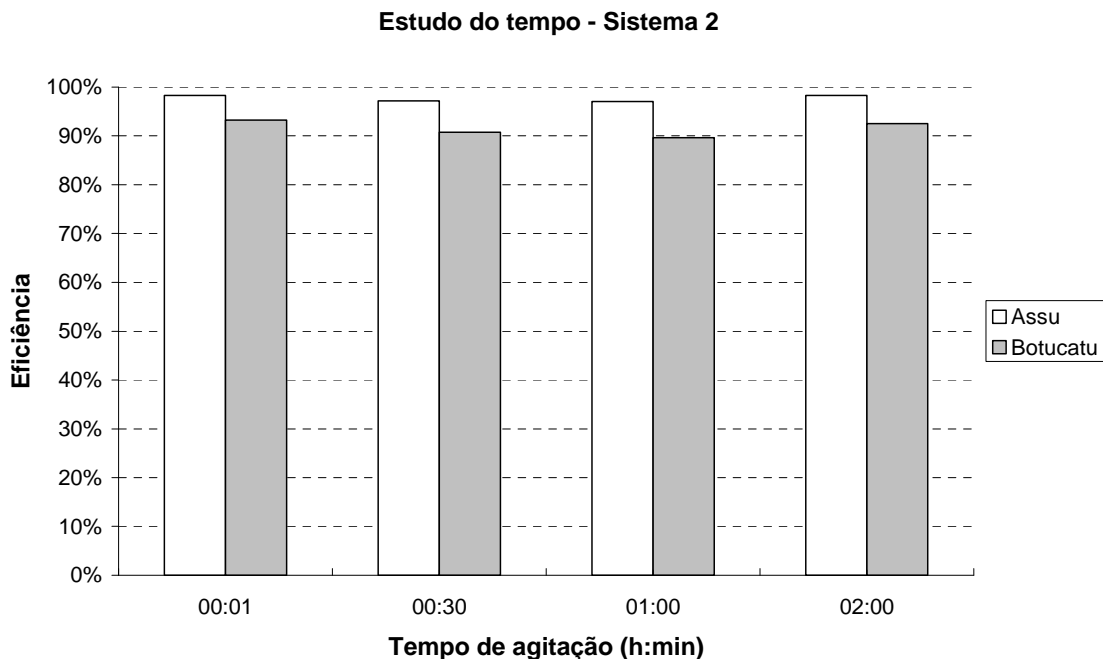


Figura 40. Ensaio de remediação do óleo bruto da superfície dos arenitos pelo sistema Unitol L 90 + n-Butanol + ADT + Xileno.

O resultado da remediação do óleo bruto pelo sistema 3 nos arenitos Assu e Botucatu está disposto nas Figura 41. Nesse experimento a fase óleo é composta pelo querosene com 10% de xileno. Nos dois arenitos, o comportamento é característico de um sistema que apresenta um bom solvente em sua constituição. A diferença está então associada, em parte, às interações entre os constituintes da fase óleo e a superfície dos arenitos. Sabe-se que a área superficial do arenito Assu é maior que a do Botucatu, como foi mostrado pela isoterma BET. Não se pode afirmar, ao certo, se esse parâmetro é suficiente para justificar tal comportamento, entretanto, é coerente afirmar que ele exerce influência sobre o resultado.

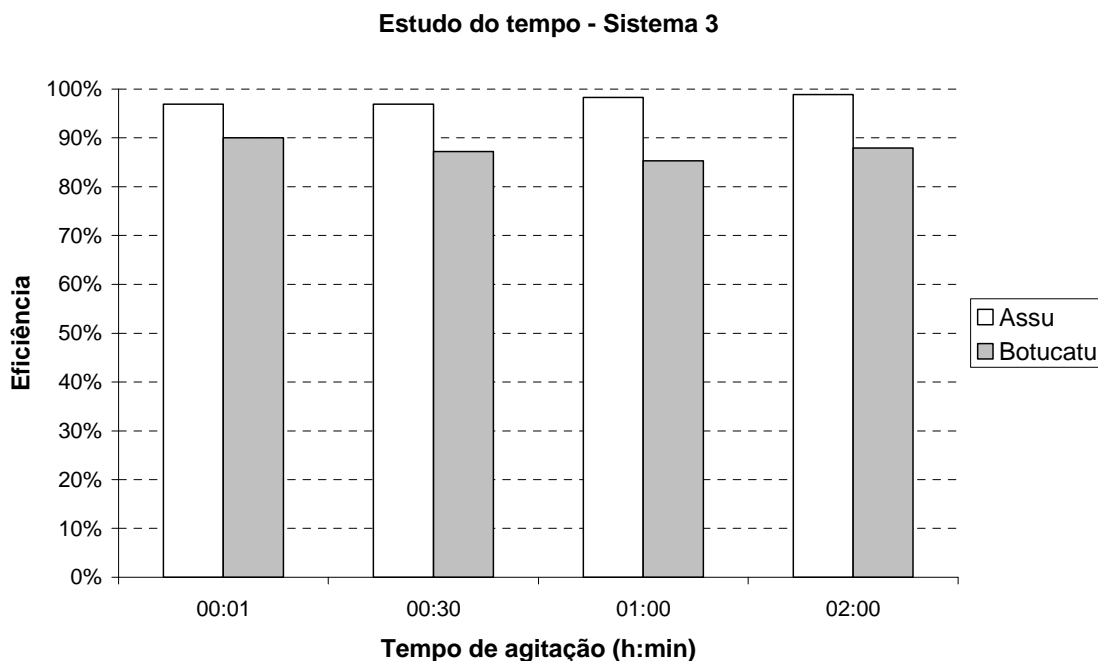


Figura 41. Ensaio de remediação do óleo bruto da superfície dos arenitos pelo sistema Unitol L 90 + n-Butanol + ADT + Querosene/Xileno 10%.

O resultado da solubilização do óleo pelo sistema 4 é apresentado na Figura 42. O gráfico mostra que uma solubilização rápida do óleo bruto não foi verificada, apesar de o xileno estar presente na formulação da microemulsão. Essa nova situação é explicada diante da presença do sec-butanol na microemulsão. A molécula do n-Butanol, pelo fato de apresentar uma cadeia linear, tem facilidade de se organizar em torno da micela e, deste modo, auxiliar a estabilização do sistema. O mesmo não acontece com a molécula do sec-butanol, devido à ramificação presente na cadeia que dificulta a organização da molécula em torno da micela. Esse impedimento estérico entre as moléculas do sec-butanol compromete a estabilização do sistema. O comportamento observado é semelhante ao de um sistema que carece de um bom solvente em sua formulação.

Isto pode também estar relacionado com a difusão de xileno para a superfície do sólido, que é dificultada pelo 2-butanol.

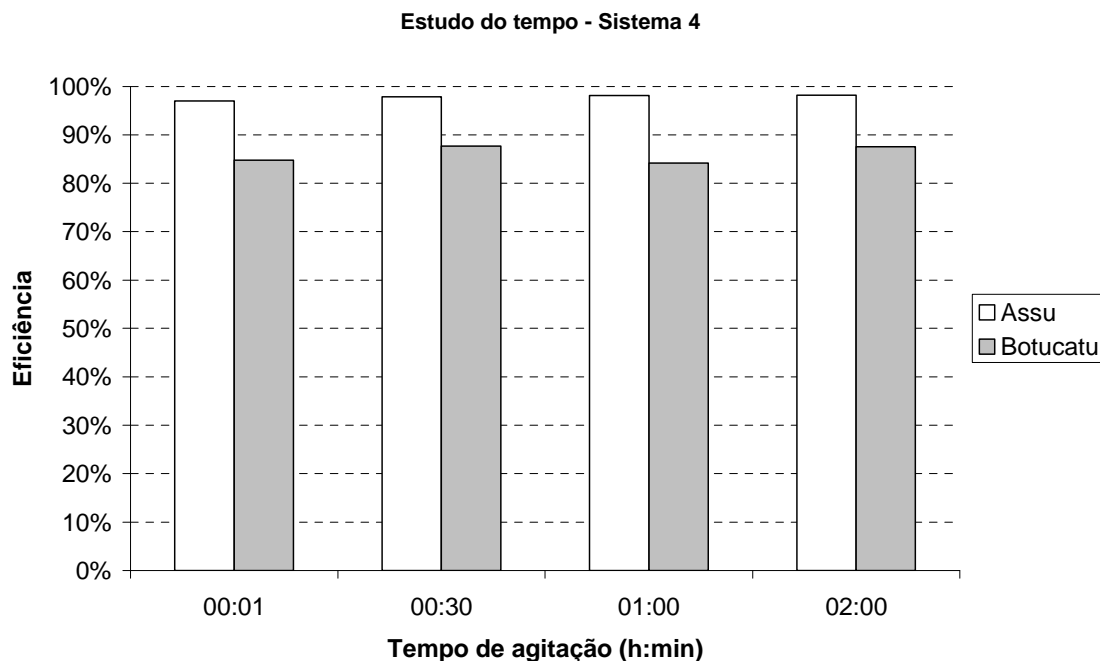


Figura 42. Figura. Ensaio de remediação para o sistema UNITOL L 90 + Sec-Butanol + ADT + Xileno.

A Tabela 10 apresenta a eficiência máxima de todos os sistemas microemulsionados na solubilização do óleo bruto adsorvido nos dois arenitos. Uma breve análise dos resultados apresentados é capaz de nos dizer que a eficiência sobre o arenito Assu foi superior. Esse comportamento é observado porque o arenito Assu apresenta uma área superficial maior que a do arenito Botucatu, conforme determinado pela isoterma BET. O Arenito Assu tem área de 3,0577 m²/g e o Botucatu, 2,3245 m²/g.

Tabela 10. Eficiência das microemulsões (40% C/T; 55% F.A; 5% F.O) na solubilização das frações pesadas do petróleo.

Sistema	Arenito	Eficiência (%)
1	Assu	99
1	Botucatu	93
2	Assu	98
2	Botucatu	93
3	Assu	99
3	Botucatu	90
4	Assu	98
4	Botucatu	88

Com o intuito de verificar se era possível reduzir a quantidade de tensoativo na formulação da microemulsão sem comprometer a eficiência de solubilização, realizou-se um teste para verificar a influência da razão C/T no processo de solubilização do óleo bruto. Esse teste foi realizado para o sistema 1, já que este apresentou o melhor resultado na remediação do óleo bruto. As condições experimentais foram mantidas constantes, ou seja, razão arenito/microemulsão de 1g/2mL e ensaios em batelada. Os resultados estão mostrados na tabela 11.

Tabela 11. Eficiência de solubilização do óleo bruto para o sistema 1 na concentração de 20% C/T; 75% F.A ; 5% F.O e 30% C/T; 65% F.A; 5% F.O

Sistema	Eficiência (%)	Arenito	Concentração
1	97,04	Assu	20% C/T; 75% F.A ; 5% F.O
1	96,52	Assu	30% C/T; 65% F.A; 5% F.O
1	94,14	Botucatu	20% C/T; 75% F.A ; 5% F.O
1	96,47	Botucatu	30% C/T; 65% F.A; 5% F.O

Uma breve análise dos resultados nos permite inferir que a redução da concentração de tensoativo na formulação da microemulsão, não comprometeu a eficiência de solubilização das frações pesadas de petróleo.

Analisando os resultados de remediação dos arenitos Assu e Botucatu, pode-se perceber a eficiência dos sistemas microemulsionados na solubilização do óleo bruto adsorvido nas rochas. Estudos anteriores comprovaram que os grupos de hidrocarbonetos presentes em maior quantidade nos agregados que aderiram ao arenito são os asfaltenos e as resinas. Hamadou et. al. (2008) analisaram a quantidade de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, asfaltenos e resinas (SARA) em uma determinada amostra de óleo e na sua solução sobrenadante, após um ensaio de adsorção. Eles comprovaram que a concentração percentual de asfaltenos aumentou de 1,56% presente no óleo cru para 11,46% na fração de óleo depositada. Os resultados de remediação revelaram uma eficiência considerável das microemulsões na solubilização dessas frações do óleo responsáveis pelos depósitos que são formados durante as diversas etapas da produção de petróleo. Diante desses resultados, pode-se inferir que os sistemas microemulsionados têm potencial para atuarem na prevenção, bem como na solubilização desses depósitos. Tendo em vista que os asfaltenos são constituídos por uma mistura de hidrocarbonetos policíclicos contendo vários grupos apolares e ionizáveis, pode-se dizer que esta característica confere aos asfaltenos algumas

propriedades interfaciais, que também colaboram com a sua dissolução na presença dos sistemas microemulsionados.

Os sistemas que apresentam xileno na formulação apresentam uma tendência de melhores resultados na remediação, devido ao poder solubilizante do solvente.

A Figura 43 apresenta o mecanismo de solubilização dos sistemas microemulsionados. A micromemulsão migra para a interface arenito/óleo e é capaz de encapsular minúsculas gotas do contaminante devido à redução da tensão superficial (Holmberg, 2002). É um resultado bastante expressivo, visto que os métodos aplicados atualmente na indústria do petróleo consistem na injeção contínua de solventes para evitar a aglomeração das frações pesadas e sua posterior deposição. Por sua vez, as microemulsões comprovaram, nesses testes, que realizam o mesmo papel com 5 % de solvente em sua formulação.

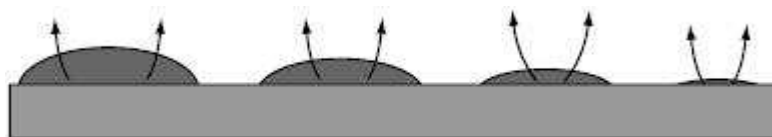


Figura 43. Mecanismo de solubilização do óleo bruto adsorvido sobre o arenito pela microemulsão.

Foi comprovado que condições experimentais, como razão arenito/microemulsão, tempo de extração e composição da microemulsão são cruciais na eficiência do processo. A baixa tensão interfacial da microemulsão altera a molhabilidade do arenito, favorecendo a dessorção e solubilização do contaminante (Oliveira, 2004).

Outro fator importante nos resultados foi o óleo bruto utilizado nos experimentos de adsorção e solubilização. Era importante trabalhar com uma amostra que apresentasse uma considerável concentração de asfaltenos e outras frações pesadas, já que a função das microemulsões seria solubilizá-las. As curvas de UV apresentadas pelas Figuras 44 e 45 comprovam que as frações de óleo adsorvidas e dessorvidas do arenito se encontravam na faixa de comprimento de onda dos asfaltenos.

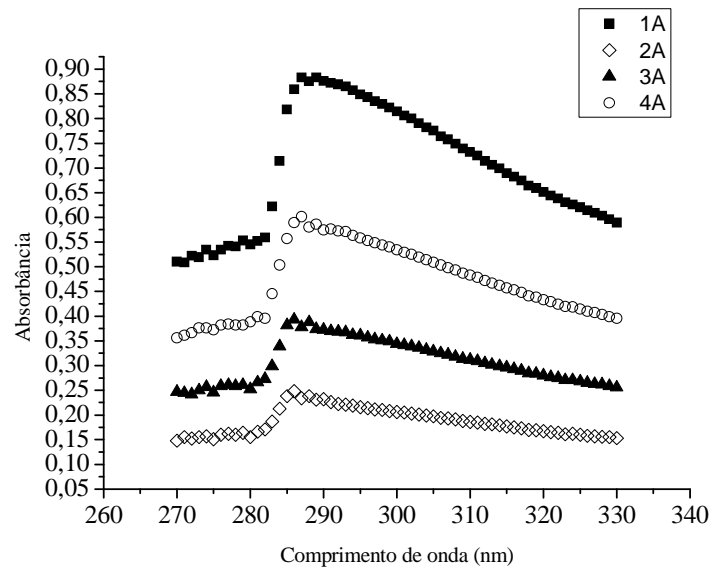


Figura 44. Espectro de UV-visível do óleo bruto em xileno para os pontos do ensaio de solubilização da superfície do arenito Assu.

Essa curva nos diz que o óleo bruto adsorvido na superfície do arenito Assu apresenta alta concentração de frações pesadas ricas em asfaltenos, já que o comprimento de onda está no intervalo de comprimento de ondas em que estes tipos de moléculas absorvem.

Um mesmo gráfico foi obtido para o arenito Botucatu e está mostrado na Figura 45.

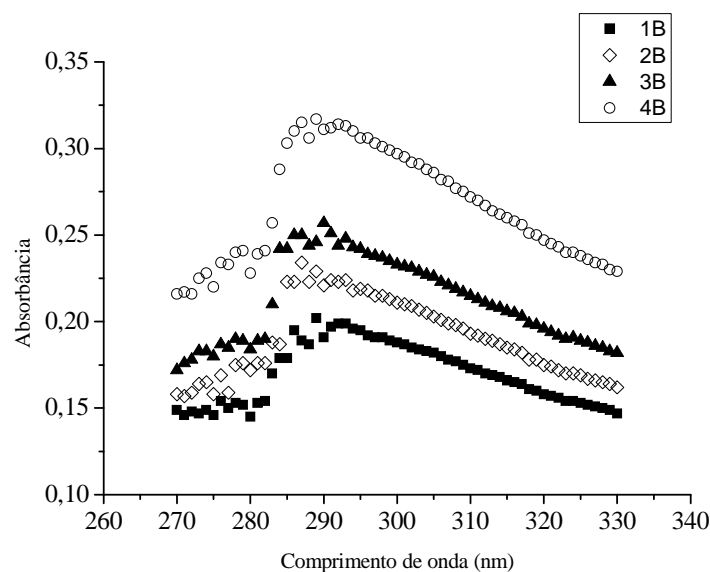


Figura 45. Espectro de UV-visível do óleo bruto em xileno para o ensaio de solubilização da superfície do arenito Botucatu.

A título comparativo, a Figura 46 apresenta o experimento realizado por Dudasova et. al., 2007.

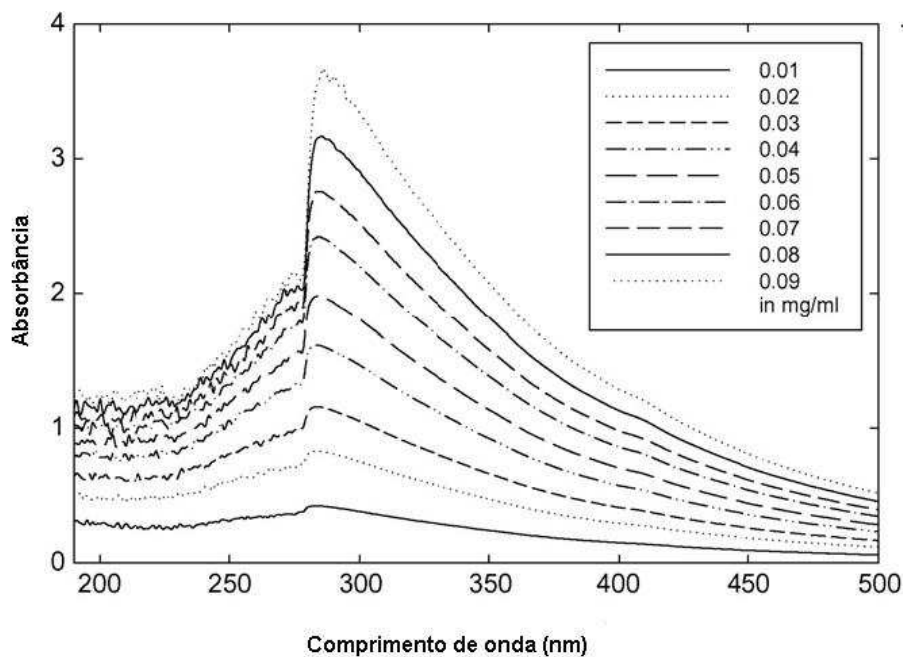


Figura 46. Curvas de absorvância do asfalto em heptano/tolueno (50:50, vol%) a 22 °C.

Os autores trabalharam com adsorção de asfalto puro sobre a superfície de vários minerais. O comprimento de onda do asfalto na solução de heptano/tolueno é em torno de 288 nm, que confirma os valores encontrados para os experimentos realizados com os arenitos Assu e Botucatu.

Capítulo VI

CONCLUSÃO

6. Conclusão

1. O estudo de comportamento de fase das microemulsões mostrou que:
 - a. Todos os sistemas estudados apresentaram boa região de microemulsão
 - b. O sistema 2 apresentou uma região de WII e o sistema 3 uma região de WI, mostrando as diferenças de polaridade entre esses dois sistemas, já que desta forma são formados agregados segundo estruturas com curvaturas opostas (positiva e negativa, respectivamente).

2. O estudo de adsorção do óleo bruto sobre a superfície dos arenitos mostrou que:
 - a. O comportamento das isotermas obtidas se enquadraram no grupo das isotermas tipo “S”, devido à baixa afinidade dos compostos orgânicos sobre a superfície dos minerais. À medida que uma camada de compostos orgânicos se forma sobre a superfície do arenito, outras moléculas são adsorvidas facilmente.
 - b. A isoterma de adsorção do nitrogênio sobre a superfície do arenito também apresentou um comportamento tipo “S”, conforme mostrado no modelo da isoterma BET. Foi possível determinar a área superficial das rochas: o arenito Assu tem área igual a 3,0577 m²/g e o Botucatu, 2,3245 m²/g.

3. Em relação ao ensaio de solubilização das frações pesadas de petróleo, os resultados mostraram que:
 - a. O estudo do tempo de agitação revelou que a solubilização envolvendo as microemulsões com xileno na fase óleo foi caracterizada por uma rápida solubilização logo nos primeiros minutos de agitação, com exceção do sistema 4 devido à presença do sec-butanol como cotensoativo.
 - b. Os sistemas com querosene na formulação apresentaram uma eficiência gradativa ao longo do tempo de agitação, devido ao baixo poder solubilizante do solvente.
 - c. Como a área superficial do arenito Assu é maior, a eficiência também apresentou essa tendência.
 - d. Os sistemas apresentaram um potencial muito grande na solubilização das frações pesadas de petróleo. Os sistemas 1 e 3 alcançaram eficiência de 99%

para o arenito Assu para o ponto 40% C/T; 55% F.A; 5% F.O e razão de 5 g de arenito para 10 mL de microemulsão.

- e. Os sistemas 1 e 3 apresentaram eficiência de 97% para o arenito Botucatu, quando a razão foi alterada para 5 g de arenito para 20 mL de microemulsão.
- f. A mudança no ponto dentro da região de microemulsão de 40% C/T; 55% F.A; 5% F.O para 30% C/T; 65% F.A; 5% F.O não ocasionou alterações significativas na eficiência, o que é importante pois possibilita menor consumo de matéria ativa.
- g. O espectro UV-visível para o óleo bruto adsorvido nos arenitos apresentou absorção no comprimento de onda em torno de 288 nm, que é um valor coerente para frações de petróleo ricas em asfaltenos.

4. O estudo do SAXS mostrou que:

- a. Foi possível confirmar que as amostras apresentam aspecto isotrópico e que o equilíbrio é estabelecido por meio de interações predominantemente repulsivas.
- b. Foi determinado também que o diâmetro médio das gotículas de microemulsão é de 52,4 angstroms para o sistema formado por Unitol L 90; n-Butanol; ADT; Querosene/Xileno 10%, na composição de 40% C/T; 55% F.A; 5% F.O).

5. Este trabalho pode ser aplicado na solubilização de depósitos formados por frações pesadas de petróleo que ocorrem durante a produção dos poços e/ou durante as operações de estimulação. O método apresentado nesse trabalho apresenta uma vantagem em relação aos métodos aplicados atualmente na indústria do petróleo, que chegam a utilizar uma formulação composta por 50% de xileno. Apresentamos aqui a solubilização das frações pesadas de petróleo com um sistema microemulsionado com 5% de xileno em sua composição.

7. Referências Bibliográficas

- ATTWOOD, D.; ELWORTHY, P. H.; KAYNE, S.B. Membrane osmometry of solubilized systems. *The Journal of Pharmacy and Pharmacology*, v. 23, p.77-84, 1971.
- AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. *Química Nova: Sociedade Brasileira de Química*, v. 23, p. 496-503, 2000.
- AKHTER, M. S. Effect of acetamide on the critical micelle concentration of aqueous solutions of some surfactants. *Journal Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 121, p.103-109, 1997.
- AMIN, A.; RIDING, M.; SHEPLER R; SMEDSTAD; RATULOWSKI, J: Subsea Development from Pore to Process, *Oilfield Review* 17, nº 1: p. 4-17, 2005.
- ARANDA, R.; BURK, R.C. Determination of a non-ionic surfactant by solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography and on-line derivatization. *Journal of Chromatography A*, v. 829, p.401-406, 1998.
- ASTON, S.R., DUURSMA, E.K. Concentration effects on Cs, Zn, Co and Ru sorption by marine sediments with geochemical implications. *J. Sea Res.* v. 6-225, 1973.
- ATKINS, P. W. Physical chemistry. 5ª edição, Oxford: oxford University Press, 1994.
- BARROS NETO¹, E. L. *Extração de cobre utilizando microemulsões: otimização e modelagem*. 1996. Dissertação – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.
- BARROS NETO², E. L. *Extraction liquide-liquide a deux phases aqueuses : systemes phenol/tensio-actifs polyéthoxylés*. 1999. These (Doctor-Ingénieur), Institut National Polytechnique de Toulouse. França.
- BECHER, P. Hydrophile-lipophile balance: history and recent developments. *Journal Dispersion Science and Technology*. v.5, p.81-96, 1984 apud LANGE, K. R. *Surfactants – A practical handbook*. Munich: Hanser Publishers, 1999.
- BOURREL, M. et alii. The relation of emulsion stability to phase behavior and interfacial tension of surfactants systems. *J. Colloid Interface Sci.*, 72 (1): 161-3, 1979.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60 p, 309-19, 1938.
- CAVALCANTE JR., C. L. *Separação de misturas por adsorção; dos fundamentos ao processo em escala comercial*. Tese submetida a concurso público para professor titular, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza: DEQ, 1998.
- CELOIRE, J. A. WOODS, S.L., VISTON, T. S. ISTOK, J.D. A comparison of sorption equilibrium distribution coefficients using batch and centrifugation methods. *Journal Environmental Qual.* v. 18, p. 307-313, 1989.
- CENEGY, LM: “Survey of Success World-Wide Asphaltene Inhibitor Treatments in Oil Production Fields”, paper SPE 71542, presented at the SPE annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, September 30-October 3, 2001.
- CLINT, J.H., *Surfactant aggregation*. Chapman and Hall, New York, 1992
- COONEY, D. O. *Adsorption design for wastewater treatment*. USA: Lewis Publishers, 1999.
- COSGROVE, T.; KING, S. M.; GRIFFITHS, P. C. Small-angle neutron methods in polymer adsorption studies, In: *Colloid-polymer interactions – From fundamentals to practice*, Eds.: R. S. Farinato & P. L. Dublin, Nova York: John Wiley & Sons, 1999, p. 193-204.

- COTTON, J. P. Initial data treatment, In: Neutron, X-ray and light scattering – Introduction to an investigative tool for colloidal and polymeric systems: proceedings of the European workshop on neutron, X-ray and light scattering as an investigative tool for colloidal and polymeric systems, Bombannes, France, 27 Maio – 2 Junho 1990, Eds.: P. Lindner & Th. Zemb, Amsterdam: North-Holland, 1991, p. 19-31.
- DAVIES, J. T.; RIDEAL, E. K. *Interfacial Phenomena*. 2. ed. New York: Academic Press, 1963 apud LANGE, K. R. *Surfactants – A practical handbook*. Munich: Hanser Publishers, 1999.
- DHONT, J. K. G., *An Introduction to Dynamics of Colloids*, Elsevier, 1996.
- DI TORO, D. M. A particle interaction model reversible organic chemical sorption. *Chemosphere* 14, 1503-1538, 1985.
- DUARTE, L. J. N. Estudo de sistemas microemulsionados para evitar sais de cálcio em incrustações industriais. 2001. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.
- DOROTA DUDÁŠOVÁ □, ŠEBASTIEN SIMON, P°AL V. HEMMINGSEN1, JOHAN SJÖBLOM. Study of asphaltenes adsorption onto different minerals and clays Part 1. Experimental adsorption with UV depletion detection. Ugelstad Laboratory, Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), N-7491 Trondheim, Norway. 2007.
- EASTOE, J. Small-angle neutron scattering and neutron reflection, In: New physico-chemical techniques for the characterisation of complex food systems, Ed.: E. Dickinson, [s.l.]: Blackie, 1995, p. 268-295.
- FENDLER, E. J.; DAY, C. L.; FENDLER, J. H. Proton magnetic resonance investigation of the environment of aromatic compounds in aqueous zwitterionic micellar solutions. *Journal Physical Chemistry*, v. 76, p. 1460-1466, 1972.
- FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R.. *Catálise heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- FRANCO, Z. A., TAVARES, A. F. C., MALDONADO, G. G., DIBAI, A. J. V., PORTO, J. H. S. Emulsões e Borrás: Formação e prevenção nas operações de completação e estimulação de poços de petróleo. Superintendência de pesquisa de exploração e produção. Apostila Petrobras. Rio de Janeiro, 1987.
- GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON. A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 47, p. 755-765, 1974.
- GOMIDE, R.. *Operações Unitárias*. 1ª Ed., São Paulo: Reynaldo Gomide, v. 4, Cap. IV, 311-331, 1988.
- GRIFFIN, W. C. Classification of Surface-Active Agents by HLB. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, v. 1, p.311, 1949 apud LANGE, K. R. *Surfactants – A practical handbook*. Munich: Hanser Publishers, 1999.
- GROISMAN, L, RAV-ACHA, C., GERSTL, Z., MINGELGRIN, U. Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long and short-chain organoclay. *Appl. Clay Science*. v. 24, p. 159-166, 2004.
- GUERASIMOV, Y. A.; DREVING, V.; ERIOMIN, E.; KISELOV, A.; LEBEDEV, V.; PANCHENKOV, G.; SHLIGUIN, A. Curso de química física. 2ª Edição, Moscou Editora Mir, v.1, capítulo XVI, p. 441-466, 1977.
- GUPTA, V. K. Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent. *Industrial and Engineering Chemical Research*, USA: American Chemical Society, v. 37, p. 192-202, 1988.

- HAMADOU, R., KHODJA, M., KARTOUT M., JADA A., Permeability reduction by asphaltenes and resins deposition in porous media. *Fuel*, v. 87, p. 2178–2185, 2008.
- HIGGINS, J. S.; BENOIT, H. C., *Polymers and Neutron Scattering*, Oxford, Nova Iorque, 1994.
- HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma* 99, 225–243. 2001.
- HOLMBERG, K., JÖNSON, B., KRONBERG, B., LINDMAN, B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2. ed. England: John Wiley and Sons Ltda, 2003.
- HOLT, S. L. Microemulsions: a contemporary overview. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 4, p.423-464, 1980.
- IPI14390 or ASTM D3279-90. Asphaltene _heptane insolubles. in petroleum products. Standards for Petroleum and its Products. Institute of Petroleum, London, UK, p. 143.1–143.7, 1985
- ISRAELACHVILI, J.N. *Intermolecular and surface forces*. 2. ed. London: Academic Press, 1991 apud LANGE, K. R. *Surfactants – A practical handbook*. Munich, Hanser Publishers, 1999.
- KARIMI-LOTFABAD, S., PICKARD, M.; GRAY, M., Reactions of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Soil. *Environmental Science & Technology*, v. 30, p. 1145-1151, 1996.
- KAWANAKA, S.; PARK, S.J.; MANSOORI, G.A. Organic deposition from reservoir fluids. *Society Petroleum Engineering*, p. 185-192, 1991
- KING, S. M. Small-angle neutron scattering, In: *Modern techniques for polymer characterisation*, Eds.: R. A. Pethrick & J. V. Dawkins, Nova York: John Wiley & Sons, 1999, p. 171-232.
- KITCHENER, J.A. & MUSSELWHITE, P.R. Emulsion science. In: SHERMAN, P., ed. *The theory of stability of emulsions*. London, Academic Press, 1968. p.77.
- KOSS, V, KIM, J.I. Modeling of strontium sorption and specification in a natural sediment-groundwater system. *Journal Contaminate Hydrological*, v.6, p.267-280. 1990.
- KURZ, J. L. Effects of micellization on the kinetics of the hydrolysis of monoalkyl sulfates. *Journal Physical Chemistry*, v. 66, p. 2239-2246, 1962.
- LANGE, K. R. *Surfactants – A practical handbook*. Munich: Hanser Publishers, 1999.
- LATOURETTE, A. J.; POMBEIRO, O. *Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial*. 2ª Ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1991.
- LINO, M.; TAKANOHASHI, T. Molecular and colloidal structure of coal asphaltene and other heavy solvent soluble components. In *Structure and Dynamics of Asphaltenes*; Mullins, O.C., Sheu, E.Y., Eds., Plenum Press: New York, 1998; 145–201
- MANSUR, C. R. E.; BARBOZA, S. P.; GONZÁLEZ, G.; LUCAS, E. F. PLURONIC × TETRONIC polyols: study of their properties and performance in the destabilization of emulsions formed in the petroleum industry. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 271, p. 232-240, 2004 .
- MARCZEWSKI, A. W.; SZYMULA, M. Adsorption of asphaltenes from toluene on mineral surface. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 208, p. 259–266, 2002.
- MARSHALL, K. C., CRUICKSHANK, R. H. Cell surface hydrophobicity and the orientation of certain bacteria at interfaces. *Archives of Microbiology*, v. 91, p. 29-40, 1973.
- MATTHIJS, E., HENNES, E.C. Determination of Surfactants in Environmental Samples. *Tenside Surfactants Detergents*, v. 28, p.22–27, 1991.

- MOULIK, S. P., PAUL, B. K. Structure, dynamics and transport properties of microemulsions, *Adv. Coll. Int. Science*. v. 78, p. 99, 1998.
- MOURA, M. C. P. A. *Otimização do processo de recuperação do cromo de efluentes de curtumes por microemulsões no extrator Morris*. 1997. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.
- MOURA, M. C. P. A. *Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos*. 2001. Tese (Doutorado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.
- OLIVEIRA, M. C. K. Remediação de solos contaminados por compostos orgânicos utilizados-se microemulsão. 2004. Tese (Doutorado) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.
- OXITENO. Grupo Ultra. Disponível em: <HTTP://www.oxiteno.com.br>. Acesso em: 27 de dezembro de 2004.
- PAULINO, L. C. Estudo de sistemas microemulsionados utilizando água do mar na recuperação avançada do petróleo. 2007. Dissertação (Mestrado) – Centro de tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.
- PELIZZETTI, E; PRAMAURO, E. Analytical applications of organized molecular assemblies. *Analytica Chimica Acta*, v. 169, p.1-29, 1985.
- PFEIFFER, J.P.H.; SAAL, N.J. Asphaltic bitumen as colloid system. *J. Phys. Chem.* 1940, 44 (2), 139–148
- PIGNATELLO, J. J. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. *Advanced Agronomy*, v. 69, p. 1-73, 2000.
- PORRO, I., NEWMAN, M. E., DUNNIVANT, F.M. Comparison of batch and column methods for determining strontium distribution coefficients for unsaturated transport in basalt. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1679-1686, 2000.
- QUINA, F. H.; HINZE, W. L. Surfactant-Mediated Cloud Point Extractions: An Environmentally Benign Alternative Separation Approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 38, p.4150 – 4168, 1999.
- RAMOS, A. C. S. *Extração de Tungstênio utilizando microemulsões*. 1996. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.
- RAOUX, D. em *Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies*, vol. I, ed. by Baruchel, J.; Hodeau, J. L.; Lehmann, M. S.; Regnard, J. R.; Schlenker, C., Springer-Verlag, 1993.
- ROBERT, L. Adsorption. Editions Techniques de l'Ingénieur. Paris: v. J2, 1989.
- RUTHVEN, D. M. "Adsorption", in: *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th. Ed., New York: John Wiley & Sons Inc., 493-528, 1991.
- RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. USA: John Wiley & Sons Inc., 1984.
- SCHULMAN, J. H.; MONTAGUE, J. H. Formation of microemulsions by amino alkyl alcohols. *Academy Science*, v. 92, p.366, 1961.
- SCRIVEN, L. E. Equilibrium bicontinuous structures. Micelization, solubilization and microemulsions. v. 2. New York: Plenum Press. 1976.
- SHEU, E.Y. Petroleum asphaltenes—properties, characterization, and issues. *Energy*

Fuels 2002, 16 (1), 74–82

SILVERSTEIN, R., M., BASSLER, G., MORRILL, T., C. Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos. 5 ed. Editora Guanabara Koogan S.A. Rio de Janeiro, 1994.

SEADER, J.D.; HENLEY, E. J. *Separation process principles*. USA: Jonh Willey & Sons, Inc. Capítulo 15, p. 778-879, 1998.

SPEIGHT, J. G. The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 22, p. 3-15, 1999.

SPOSITO, G. The surface chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 1984.

SULLIVAN, A.P.; KILPATRICK, P.K. The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41 (14), 3389–3404.

TANFORD, C. The Hydrophobic Effect: Formation of micelles and biological membranes, 2. ed., New York: Wiley, 1980 apud LANGE, K. R. *Surfactants – A practical handbook*. Munich, Hanser Publishers, 1999.

TORRES, C. A, TREINT, F., ALONSO, C., MILNE, A., LECOMTE, A: “Asphaltenes Pipeline Cleanout; A Horizontal Challenge for Coiled Tubing”, paper SPE 93272, presented at the SPE/ICoTA Coiled Tubing Conference and Exhibition, The Woodlands, Texas, April, p. 12-13, 2005.

TREYBAL, R. E. *Mass transfers operations*. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1980.

VAZQUEZ, D.; MANSOORI, G. A. Identification and measurement of petroleum precipitates. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 26, p. 49-55, 2000.

VIANA, F. A. *Obtenção de novos tensoativos a partir de óleos vegetais: processo, caracterização e avaliação econômica*. 1994. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

VOICE, T. C., RICE, C. P. WEBER, W. J. Effects of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.* 17, 513-518. 1983.

VOLESKY, B. *Biosorption of Heavy Metals*. Boston: CRC Press, Inc., 1990.

WATARAI, H. Microemulsions in separation sciences. *Journal of Chromatography A*, v. 780, p.93-102, 1997.

WATSON, L., RAHOMA, S. M., RONALDO, G. S. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Second Edition. Ed. Taylor & Francis. Campinas, Brazil. 2007.

WEEST, C. C.; HARWELL, J. H. Surfactants and subsurface remediation. *Environmental Science and Technology*, v. 26, p.2324-2330, 1992.

WINSOR, P. A. Hidrotopy, solubilization and related emulsification processes I to VIII. *Transactions Faraday Society*. v. 44, p. 376, 1948.

YEN, T.F. Structure of petroleum asphaltenes and its significance. *Energy Sources*, 1(4): p. 447-63, 1974.

ANEXO

Tabela dos sistemas microemulsionados testados
 Memória de cálculo dos experimentos de adsorção
 Isoterma BET
 Análise de fluorescência dos arenitos

Tabela 12. Sistemas microemulsionados testados

Sistema	Tensoativo	Cotensoativo	Fase água	Fase óleo
1	Unitol L 90	n-butanol	ADT	Querosene
2	Unitol L 90	n-butanol	ADT	Xileno
3	Unitol L 90	n-butanol	ADT	Querosene/xileno 10%
4	Unitol L 90	Sec-butanol	ADT	Xileno
5	Unitol L 90	Sec-butanol	ADT	Querosene/xileno 10%
6	Unitol L 90	Sec-butanol	ADT	Querosene
7	Unitol L 90	n-butanol/OMS 1%	ADT (NaCl 35000ppm)	Querosene
8	Unitol L 90	Sec-butanol/OMS 1%	ADT (NaCl 35000ppm)	Querosene/xileno 10%
9	Unitol L 90	Sec-butanol/OMS 1%	ADT (NaCl 35000ppm)	Xileno
10	Unitol L 90	Sec-butanol/OMS 1%	ADT (NaCl 35000ppm)	Querosene

Experimento Adsorção - Arenito Assu

			Filtração	Diluição		ABS	C. S.(mg/L)	C. S. Real (mg/L)	a (mg/g)
Ponto	C0 (mg/L)	Massa arenito (g)	V. S. (mL)	V. Solução (mL)	V. Xileno (mL)				
5A	30	5,009	17,5			0,26	12,619	12,619	0,061
6A	50	5,001	17,5			0,362	17,476	17,476	0,114
8A	90	5,003	17,5			0,605	29,048	29,048	0,213
9A	500	5,006	17			0,403	19,429	19,429	1,632
10A	1000	5,001	17			0,75	35,952	35,952	3,277
11A	1500	5,006	17,5			1,108	53,000	53,000	5,058
12A	7000	5,0300	17,5	1	16	0,401	19,333	328,667	23,210
13A	8000	5,0250	18,5	1	16	0,471	22,667	385,333	28,034
14A	9000	5,0078	17,0	1	16	0,529	25,429	432,286	29,085
15A	30000	5,0059	19,0	1	16	1,677	80,095	1361,619	108,698
16A	28000	5,0229	18,5	1	16	1,625	77,619	1319,524	98,268
17A	26000	5,0065	19,0	1	16	1,421	67,905	1154,381	94,291
18A	24000	5,0102	18,5	1	16	1,384	66,143	1124,429	84,467
19A	22000	5,0037	18,0	1	16	1,296	61,952	1053,190	75,353
20A	20000	5,0275	18,0	1	16	1,273	60,857	1034,571	67,902
21A	18000	5,0081	17,5	1	16	1,007	48,167	818,833	60,037
22A	16000	5,0315	18,0	1	16	0,904	43,286	735,857	54,607
23A	14000	5,0100	18,5	1	16	0,801	38,381	652,476	49,287
24A	12000	5,0210	18,5	1	16	0,653	31,333	532,667	42,252

C0 Concentração inicial de óleo em xileno (mg/L)

V. S. Volume da solução sobrenadante (mL)

C. S. Concentração da solução sobrenadante diluída (mg/L)

a Concentração de óleo no arenito (mg de óleo/g de arenito)

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2007, Quantachrome Instruments
version 10.01

**Analysis**

Operator: paulino
Sample ID: assu
Sample Desc: assu sem empregnação
Sample weight: 5.5666 g
Outgas Time: 12.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 277.5 min
Cell ID: 0

Date: 2009/04/17

Filename: C:\QCdata\Physisorb\assu.qps
Comment:
Sample Volume: 0 cc
Outgas Temp: 300.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 60/60 sec (ads/des)
End of run: 2009/04/17 19:25:12

Report

Operator: Mauro Date: 4/17/2009

Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station A

Multi-Point BET**Data Reduction Parameters Data**

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K		
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²	Liquid Density:	0.808 g/cc

Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
5.06360e-02	2.9659	1.4389e+01	2.60390e-01	4.3280	6.5085e+01
1.53033e-01	3.7074	3.8994e+01			

BET summary

Slope = 241.705
Intercept = 2.101e+00
Correlation coefficient, r = 0.999995
C constant = 116.060
Surface Area = 14.284 m²/g

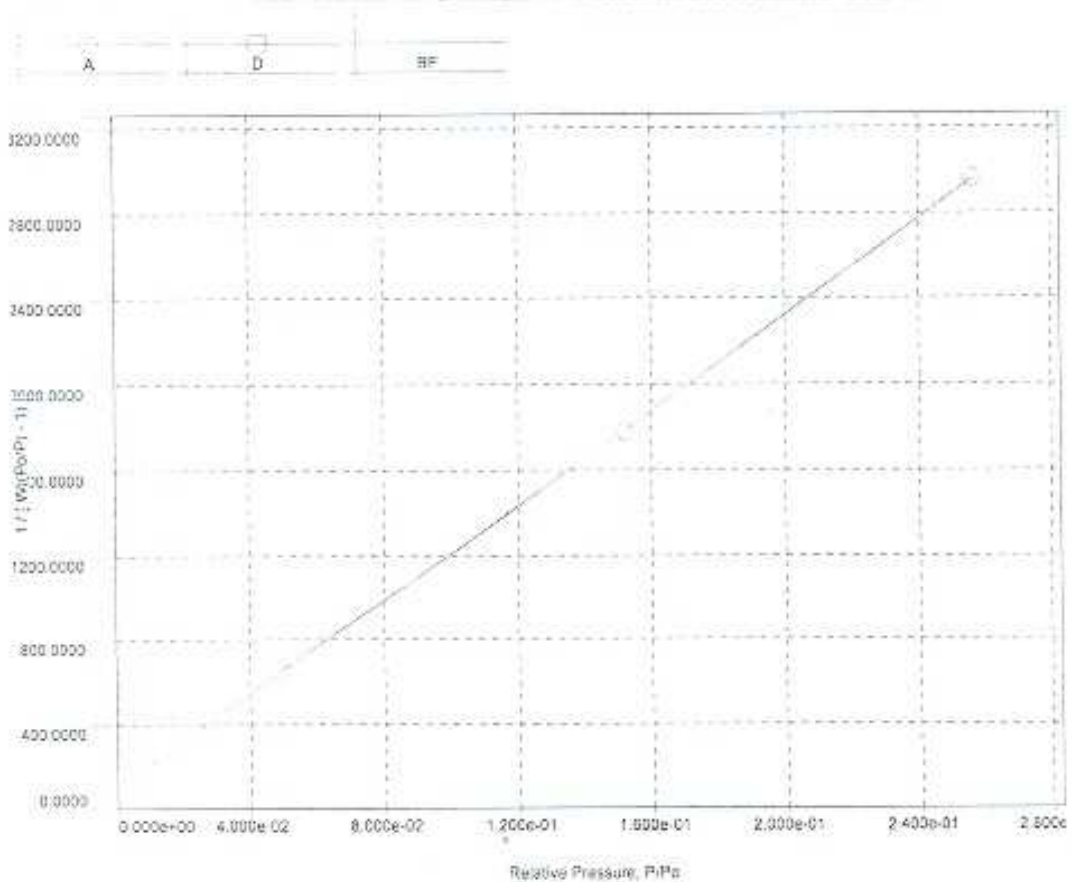
Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2007, Quantachrome Instruments
version 10.01



Analysis	Date: 2009/04/23	Report	Date: 5/19/2009
Operator: Batista	Filename: C:\QCdata\Physiscr\bbotucatu-2.qps	Operator: Batista	
Sample ID: botucatu-2	Comment: amostra botucatu limpa	Sample Volume: 0 cc	
Sample Desc: botucatu-2 limpo	OutgasTemp: 300.0 C	Bath Temp: 77.3 K	
Sample weight: 6.3768 g	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)	
Outgas Time: 3.0 hrs	End of run: 2009/04/23 11:22:57	Instrument: Nova Station A	
Analysis gas: Nitrogen			
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)			
Analysis Time: 100.7 min			
Cell ID: 0			

Multi-Point BET Plot

Adsorbate	Nitrogen	Data Reduction Parameters	
	Molec. Wt.: 28.013 g	Temperature: 77.350 K	
		Cross Section: 16.200 Å ²	Liquid Density: 0.808 g/cc



BET summary

Slope =	11116.165
Intercept =	1.002e+02
Correlation coefficient, r =	0.999344
C constant =	111.985
Surface Area =	0.310 m ² /g

Sample : Assú
 Operator: Alexandre
 Comment :
 Group : vac_oxide_test
 Date : 2008-03-28 09:37:20

Measurement Condition

```
-----
Instrument: EDX-720  Atmosphere: Vac.  Collimator: 10(mm)  Spin: Off
-----
Analyte          TG kV   uA      FI    Acq.(keV)  Anal.(keV)  Time(sec)  DT(%)
-----
Ti-U             Rh 50   51-Auto  ----  0 - 40     0.00-40.00  Live- 99    39
Na-Sc           Rh 15   694-Auto ----  0 - 20     0.00- 4.40  Live- 200   40
-----
```

Quantitative Result

```
-----
Analyte          Result          (Std.Dev.)  Proc.-Calc.  Line  Int.(cps/uA)
-----
====[No. 1 Layer]====< Layer1 >=====
Layer1          6.000 um      (-----)  Fix          -----
C10H8O4        100.000 %    (-----)  Fix          -----
====[No. 2 Layer]====< Base >=====
SiO2           79.235 %     ( 0.061)  Quan-FP     SiKa    12.0824
Al2O3          13.604 %     ( 0.054)  Quan-FP     AlKa    0.5627
K2O            4.318 %     ( 0.007)  Quan-FP     K Ka    2.9171
SO3            1.828 %     ( 0.009)  Quan-FP     S Ka    0.7134
Fe2O3          0.568 %     ( 0.003)  Quan-FP     FeKa    8.7919
BaO            0.249 %     ( 0.009)  Quan-FP     BaLa    0.4601
MnO            0.110 %     ( 0.002)  Quan-FP     MnKa    1.3811
TiO2           0.048 %     ( 0.004)  Quan-FP     TiKa    0.1803
SrO            0.018 %     ( 0.000)  Quan-FP     SrKa    2.8869
Rb2O           0.011 %     ( 0.000)  Quan-FP     RbKa    1.7014
ZrO2           0.010 %     ( 0.000)  Quan-FP     ZrKa    1.6815
-----
```

Sample : Botucatu
 Operator: Alexandre
 Comment :
 Group : vac_oxide_test
 Date : 2008-03-28 09:22:13

Measurement Condition

```
-----
Instrument: EDX-720  Atmosphere: Vac.  Collimator: 10(mm)  Spin: Off
-----
Analyte          TG kV   uA      FI   Acq.(keV)  Anal.(keV)  Time(sec)  DT(%)
-----
Ti-U             Rh 50   51-Auto  ----  0 - 40     0.00-40.00  Live- 99    40
Na-Sc           Rh 15   694-Auto ----  0 - 20     0.00- 4.40  Live-199    40
-----
```

Quantitative Result

```
-----
Analyte          Result          (Std.Dev.)  Proc.-Calc.  Line  Int.(cps/uA)
-----
====[No. 1 Layer]====< Layer1  >=====
Layer1           6.000 um       (-----)  Fix         -----
C10H8O4         100.000 %      (-----)  Fix         -----
====[No. 2 Layer]====< Base    >=====
SiO2            85.269 %      ( 0.060)  Quan-FP     SiKa    14.5708
Al2O3           11.520 %      ( 0.047)  Quan-FP     AlKa    0.5270
SO3             2.559 %      ( 0.009)  Quan-FP     S Ka    1.0641
Fe2O3           0.360 %      ( 0.002)  Quan-FP     FeKa    6.7541
Cs2O            0.094 %      ( 0.002)  Quan-FP     CsLa    0.0607
K2O             0.069 %      ( 0.002)  Quan-FP     K Ka    0.0506
TiO2            0.063 %      ( 0.003)  Quan-FP     TiKa    0.2833
CaO             0.051 %      ( 0.001)  Quan-FP     CaKa    0.0501
CuO             0.010 %      ( 0.000)  Quan-FP     CuKa    0.6191
GeO2            0.006 %      ( 0.000)  Quan-FP     GeKa    0.5652
-----
```


Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)